DOI:10.11705/j.issn.1672-643X.2015.02.02

纳米铁/活性炭新型材料的制备及其对铜离子的吸附性能研究

许智华, 张道方, 陈维芳
(上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093)

摘 要: 以活性炭为载体,采用沉淀法制备纳米铁/活性炭新型材料,对活性炭的结构变化进行 BET 和 TEM 表征分析,研究纳米铁负载前后活性炭对水中铜离子的吸附能力以及 pH 值、起始浓度、吸附时间等因素对吸附性能的影响,同时考察其再生性能。结果表明:纳米铁成功负载于活性炭上,随着 pH 值的增加,吸附容量逐渐增大,当 pH=6 时,纳米铁/活性炭的最大吸附量为 18.73 mg/g,与活性炭相比提高了 150%。新型材料对铜离子的吸附过程符合 Langmuir 和 Freundlich 吸附模型,对铜离子的吸附量随时间变化的规律符合准二级动力学模型,由于负载的纳米铁阻碍了铜离子向材料表面扩散,其吸附速率仅为 0.002 g/(mg·min),与活性炭相比下降了 60% 左右。新型材料再生效率高,具有较好的应用前景。

关键词: 纳米铁; 活性炭; 铜; 重金属; 铜离子吸附量
中图分类号:X703.1 **文献标识码**: A **文章编号**: 1672-643X(2015)02-0007-05

Research on preparation of a new material of nano-iron and activated carbon with its adsorptive properties to copper ion

XU Zhihua, ZHANG Daofang, CHEN Weifang
(*School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai* 200093, *China*)

Abstract: Nano-iron was doped into activated carbon by a simple precipitation method. The new material was characterized by BET and TEM and further it along with activated carbon were evaluated in the adsorptive capacity for different factors such as pH, initial concentrations, adsorption time and under batch tests and regenerability was also conducted. The results showed that nano-iron particles were successfully doped into activated carbon. The adsorption process of the new material was more favorable at high pH value, and when pH equals 6, the maximum adsorptive capacity of nano-iron and activated carbon achieves to 18.73 mg/g, which is higher then that of activated carbon, increases by 150 %. Adsorption isotherm fitted well Langmuir and Freundlich models. And adsorption kinetics fitted well with Pseudo-second-order models, as to the loading nano-iron may cause obstruction of copper diffusion to the active adsorptive sites, in comparing with the adsorption rate of activated carbon, that was only 0.002 g/(mg·min), decreases by 60 % . The new material has a good regenerability and better application prospect.

Key words: nano-iron; activated carbon; copper; heavy metal; adsorption of copper iron

1 研究背景

近年来,我国工业不断发展,大量地表水和地下水环境受到各种重金属(如铅,镉,铜,汞等)的污染,由于重金属具有非生物降解性、生物累积性等特征,长期通过生物链累积容易导致各种生物性的紊

收稿日期:2014-12-02; **修回日期**:2015-01-04
基金项目:上海市科学技术委员会重点科技攻关专项(13230502300); 上海市环境保护科学技术发展基金重点科研项目(沪环科 2012-03)
作者简介:许智华(1986-),男,福建人,博士研究生,主要从事新型重金属吸附材料的制备及其应用研究。
通讯作者:张道方(1963-),男,上海人,工学博士,教授,博士生导师,主要从事废水污染控制及其资源化利用、水体重金属处理技术应用研究等。

乱，当前已成为十分严重的环境问题。其中，重金属铜作为动植物和人类生存的必要微量元素，广泛存在于自然环境中[1]。然而，各种工业活动产生（如采矿、冶金、电子等）的大量含铜废水，未经处理直接排入自然水体中，对生态环境造成严重的破坏，从而导致潜在的环境和健康风险[2]。铜也被认为是对哺乳动物毒性最高的 3 种元素之一[3]，我国的《生活饮用水卫生标准（GB 5749 -2006）》中规定饮用水中重金属铜的限制为 1.0 mg/L，人体中过量的铜摄入会导致肠胃的疾病，肝脏和肾脏的损伤以及贫血症等[4]。因此，必须采取有效经济的方法处理含铜废水。

目前，去除水体中重金属的方法主要包括：化学沉淀法[5]，吸附法[6-8]，膜分离法[9]和混凝沉淀法[10]等。其中，吸附法具有操作简单，吸附剂来源广泛，运行成本低等优势，成为去除水中重金属的首选方法之一。纳米铁（主要包括零价铁，铁氧化物和水合氧化铁等）作为一种新型吸附材料，因其毒性低、尺寸小、比表面积大、表面能高及吸附容量大等优点，在去除水中重金属方面已得到广泛的重视[11]。但是，由于纳米铁颗粒呈粉末状，粒径小，表面能高，在水中易聚集和失活，难以回收再利用，固液分离困难；同时，由于机械强度低，水头损失大，无法应用在固定床等动态反应器中[12]。因此，将纳米铁负载于活性炭等多孔载体上，制备成新型吸附材料，不但可以保持纳米铁固有的高效吸附性能，增强其稳定性，同时活性炭较高的机械强度，耐酸碱等优点使其能应用于固定床等动态反应器中[13]。

本文以活性炭为载体，制备纳米铁/活性炭新型材料，对活性炭的结构变化进行 BET 和 TEM 表征分析，比较纳米铁负载前后活性炭对水中铜离子的吸附能力以及 pH 值、起始浓度、吸附时间等因素对吸附容量的影响；同时考察其再生性能，为其应用于实际工程中提供一定的理论基础和参考依据。

2 材料与方法

2.1 材料

实验用活性炭为煤质颗粒状活性炭（碘值：900 ~1 050 mg/g，表观密度：450 ±20 g/L，灰分：≤12，pH：8 ~11，粒径：12 ~40 目，国药集团化学试剂有限公司）。实验用化学试剂均为分析纯（国药集团化学试剂有限公司）。

2.2 材料制备

预处理：为去除活性炭中残留的杂质和灰粉，将一定量的活性炭放入去离子水中，在 100℃下加热 2 h 后，移入超声波清洗器中超声 2 h。最后，在 110 ℃干燥箱中干燥 24 h，保存待用。

制备方法：将 2 g 预处理后的活性炭加入 200 mL 浓度为 1 mol/L 的 NaOH 溶液中，在磁力搅拌器上充分混合 2 h 后，迅速加入 5 g $Fe_2(SO_4)_3$，继续搅拌 1 h，将混合物置于 40 ℃的恒温箱中密闭陈化 2 d。最后，用去离子水洗去未负载的纳米铁颗粒，放入 105 ℃ 真空干燥箱中干燥 24 h，保存待用。其中，活性炭和纳米铁/活性炭分别用 GAC 和 GAC - nFeO 表示。

2.3 材料表征

采用透射电子显微镜（Hitachi Model H - 800，Japan）和比表面积分析仪（Micromeritics ASAP - 2020，USA）对吸附材料的表观形貌，比表面积，平均孔径和孔容积等进行分析。

2.4 吸附实验

pH 值的影响：在温度为 25 ±1 ℃，转速为 150 rpm，投加量为 1 g/L 条件下，分别将一定量的 GAC 和 GAC - nFeO 加入 100 mL，浓度为 100 mg/L，pH =3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0 铜离子溶液中，吸附 24 h，测定其浓度，计算平衡吸附量，实验重复 3 次。其中，pH 值分别用 0.01 mol/L 的 HCl 和 NaOH 进行调节。

起始浓度的影响：在温度为 25 ±1 ℃，pH =6.0 ±0.1，转速为 150 rpm，投加量为 1 g/L 条件下，分别将一定量的 GAC 和 GAC - nFeO 加入 100 mL，浓度范围为 3 ~160 mg/L 铜离子溶液中，吸附 24 h，测定其浓度，计算平衡吸附量，实验重复 3 次。

吸附时间影响：在温度为 25 ±1 ℃，pH =6.0 ±0.1，转速为 150 rpm，投加量为 0.4 g/L 条件下，分别将一定量的 GAC 和 GAC - nFeO 加入 100 mL，浓度为 1 mg/L 铜离子溶液中，在 24 h 吸附过程中，间隔一定时间进行取样，测定其浓度，计算吸附量，实验重复 3 次。

材料再生：在温度为 25 ±1 ℃，pH =6.0 ±0.1，转速为 150 rpm，投加量为 1 g/L 条件下，将一定量的 GAC - nFeO 加入 100 mL，浓度为 100 mg/L 铜离子溶液中，吸附 24 h，测定其浓度，计算平衡吸附量。将 GAC - nFeO 加入 100 mL，浓度为 0.05 mol/L 的 EDTA - 2Na 溶液进行解吸 12 h，用去离子水洗净材料表面游离的 EDTA - 2Na，再进行吸附实验。重复 5 次解吸和吸附过程，分别测定每次解吸后的吸附量，考察 GAC - nFeO 的再生性能，同时测定水中的

铁离子浓度。

2.5　分析方法

溶液中的重金属浓度由火焰原子吸收分光光度计(PERSEE, TAS－90, China)进行测定。

3　结果与讨论

3.1　表征分析

吸附材料的比表面积、总孔容及平均孔径结果见表 1。GAC 的比表面积为 1 053 m^2/g,总孔容为 0.68 cm^3/g,平均孔径为 2.60 nm,而 GAC－nFeO 的比表面积为 963 m^2/g,总孔容为 0.49 cm^3/g,平均孔径为 2.07 nm,分别降低了 8.5%,27.9% 和 20.4%。这是由于纳米铁在活性炭的孔道和孔隙中形成,造成活性炭的孔结构发生明显变化,导致比表面积、总孔容和平均孔径都相应减小,表明纳米铁已成功负载于活性炭上。吸附材料透射电子显微镜扫描图如图 1 所示,结果表明,GAC 和 GAC－nFeO 具有相似的表观形貌,但 GAC－nFeO 的表面明显观察到有序的阴影部分,这是由于纳米铁均匀地分布在活性炭的孔道内,进一步证明纳米铁已成功负载在活性炭上。

表 1　吸附材料的比表面积、总孔容及平均孔径结果

吸附材料	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	总孔容/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	平均孔径/nm
GAC	1053	0.68	2.60
GAC－nFeO	963	0.49	2.07

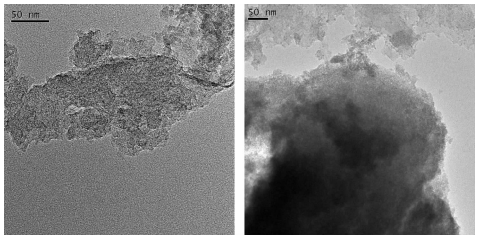

图 1　GAC(左)和 GAC－nFeO(右)透射电子显微镜扫描图

3.2　pH 值的影响

图 2 为不同 pH 值对铜离子吸附量影响图。由图 2 可知,在相同 pH 值范围内,GAC 和 GAC－nFeO 对铜离子的吸附规律相同,即随着 pH 值的增加,吸附量逐渐增大。但在相同 pH 值下,GAC 对铜离子的吸附量均小于 GAC－nFeO,当 pH＝6 时,二者的吸附量达到最大分别为 4.00 和 7.43 mg/g。与 GAC 相比,GAC－nFeO 对铜离子的吸附量明显增加,这是因为纳米铁的加入使得吸附机理发生变化,活性炭表面的活性点位大大增加,纳米铁表面发生去离子化过程,通过络合作用与铜离子发生特异性吸附,其吸附过程为[14]:

$$Fe—OH + Cu^{2+} \rightarrow Fe—O—Cu^{2+} + H^+ \quad (1)$$

随着 pH 值的增加,溶液中的 H^+ 浓度不断减小,OH^- 浓度不断增大,有利于纳米铁表面的去离子化过程,使得其对铜的吸附量不断提高。此外,当 pH＝3 时,GAC－nFeO 对铜离子的吸附量几乎为零,这是因为此时溶液中存在大量的 H^+,H^+ 与铜离子竞争纳米铁表面的活性炭点位,同时大量的 H^+ 也抑制纳米铁的去离子化过程。

3.3　起始浓度的影响

图 3 为不同起始浓度对铜离子吸附量的影响。由图 3 可知,随着起始浓度的增加,GAC 和 GAC－nFeO 对铜离子的吸附量逐渐增大,直至吸附量不再增加为止。为了研究吸附材料的表面性质及与吸附质之间的吸附作用,将实验数据用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型进行拟合,其线性形式分别为[15]:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_l C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (2)$$

式中:C_e 为平衡浓度,mg/L; q_e 和 q_m 分别为平衡时刻吸附量和最大吸附量,mg/g; K_l 为吸附能量常数,L/mg。

此外,关于 Langmuir 线性模型的一个重要无限常量分离系数 R_L[16]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_l C_0} \quad (3)$$

式中:C_0 为铜离子的初始浓度,mg/L; K_l 为吸附能量常数,L/mg; R_L 为分离系数,无量纲。

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n}\log C_e \quad (4)$$

式中:C_e 为平衡浓度,mg/L; q_e 为平衡时刻吸附量,mg/g; K_f 为吸附常数,表示其吸附性能,mg/g; $1/n$ 为异质因子,与吸附强度等有关。

表 2 给出了吸附等温线拟合参数。结果表明,GAC 对铜离子吸附过程更符合 Langmuir 吸附模型,其相关吸附 R^2 为 0.99,表明其对铜离子吸附更加符合单分子层吸附。最大吸附量 q_m ＝7.44 mg/g,吸附能量常数 K_l ＝0.28 L/mg,吸附过程 R_L 值均处于 0 ~ 1,随着铜离子浓度的增加,R_L 值降低,说明吸附过程优惠程度逐渐降低。GAC－nFeO 对铜离子的吸附过程均符合 Langmuir 和 Freundlich 吸附,其相关系数 R^2 分别为 0.99 和 0.98。这是因为纳米铁负载在活性炭后,对铜离子的吸附过程发生了一定的

变化,不再是单纯的单分子层吸附。最大吸附量 q_m =18.73 mg/g,吸附能量常数 K_l =0.11 L/mg ,吸附过程 R_L 值均处于 0~1,随着铜离子浓度的增加, R_L 值降低,说明吸附过程优惠程度逐渐降低[16]。异质因子 $1/n$ =0.22, $1/n$ 与吸附剂和吸附质之间的亲密性有关, $1/n$ 小于 1,说明其对铜离子的吸附过程属于优惠吸附。与 GAC 相比,GAC - nFeO 对铜离子的吸附量显著提高了 150% 左右,表明其对铜离子具有良好的吸附性能。

3.4 吸附时间的影响

图 4 为铜离子吸附量随时间的变化。由图 4 可知,随着吸附时间的增加,GAC 和 GAC - nFeO 对铜离子的去除率逐渐增加,直至到达吸附平衡。

从图 4 可知,GAC - nFeO 对铜的吸附过程可分为 3 个阶段:即快速吸附,中速吸附及慢速吸附阶段。不同阶段的吸附速率不同,这是因为负载的纳米铁在溶液中发生腐蚀使得其表面及内部形成活性点位:在 0~240 min,铜离子首先吸附在吸附剂表层,吸附速率最快,吸附量占总量的 56.80 %;在 240~600 min,铜离子进入到吸附剂的内层,进入内扩散阶段,其吸附速率有所降低,吸附量占总量的 36.60 %;最后,在 600~1 440 min,铜离子经过吸附剂的微孔道进入颗粒内部的微孔,由于前两个阶段有可能形成一定的化合物,导致微孔道的阻塞,影响本阶段的进行,导致速率最小,吸附量占吸附总量的 6.60 %,但该阶段却是整个吸附过程的控制步骤。

表 2 吸附等温线模型拟合参数

吸附材料	温度/℃	Langmuir Equation			Freundlich Equation		
		q_m/(mg·g^{-1})	K_l/(L·mg^{-1})	R^2	K_f/(mg·g^{-1})	$1/n$	R^2
GAC	25	7.44	0.28	0.99	2.73	0.24	0.89
GAC - nFeO	25	18.73	0.11	0.99	6.09	0.22	0.98

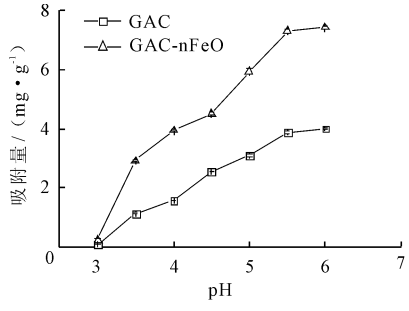

图 2 不同 pH 值对铜离子吸附量的影响

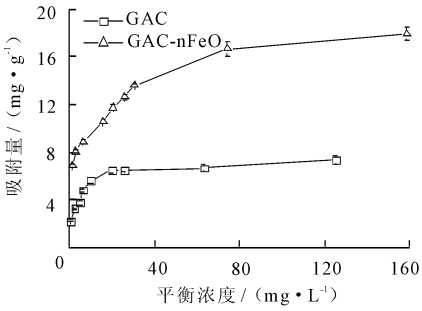

图 3 不同起始浓度对铜离子吸附量的影响

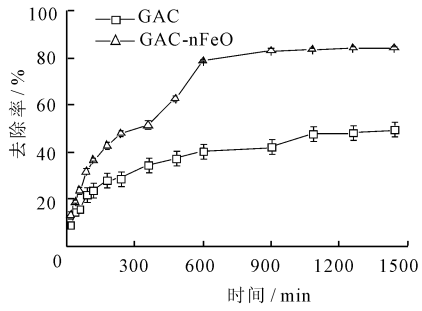

图 4 铜离子吸附量随时间的变化曲线

将实验数据分别用准一级动力学模型,准二级动力学模型和伊洛维奇模型进行拟合,其线性形式分别为[17]:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \tag{5}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{6}$$

式中: q_t、q_e 分别为任意时刻和平衡时刻的吸附量,mg/g; k_1 为准一级动力学常数,min^{-1}; k_2 为准二级动力学常数,g/(mg·min)。

$$q_t = b\ln(ab) + b\ln t \tag{7}$$

式中: q_t 为任意时刻的吸附量,mg/g; a 为初始吸附速率常数,mg/(g·min); b 为脱附速率常数,mg/g。

表 3 给出了吸附动力学模型拟合参数。结果表明,准二级动力学模型能最好地描述 GAC 和 GAC - nFeO 对铜离子的吸附量随时间变化的规律,相关系数 R^2 分别为 0.99 和 0.99,吸附速率 k_2 分别为 0.005 g/(mg·min)和 0.002 g/(mg·min),这是由于负载的纳米铁阻碍了溶液中铜离子扩散到纳米铁的活性点位上,降低吸附速率[18]。

3.5 材料再生

将吸附平衡的 GAC - nFeO 用 100 mL,浓度为 0.05 mol/L 的 EDTA - 2Na 溶液解吸 5 次。其平衡吸附量和再生后的吸附量如表 4 所示。

表 3 吸附动力学模型拟合参数

吸附材料	准一级动力学方程			准二级动力学方程			伊洛维奇方程		
	q_e/(mg·g^{-1})	k_1/min^{-1}	R^2	q_e/(mg·g^{-1})	k_2/(g·mg^{-1}·min^{-1})	R^2	a/(mg·g^{-1}·min^{-1})	b/(mg·g^{-1}·min^{-1})	R^2
GAC	1.02	0.003	0.94	1.30	0.005	0.99	0.42	0.24	0.98
GAC - nFeO	1.62	0.002	0.92	2.32	0.002	0.99	0.15	0.45	0.96

GAC – nFeO 对铜离子的吸附量随再生次数的增加未明显降低,为平衡吸附量的 94.5% ~97.3%,同时,再生解吸后,GAC – nFeO 未观察到明显的损坏,表明其具有良好的机械强度和再生性能。同时,在再生过程中对铁离子浓度进行检测,未检出铁离子,表明负载的纳米氧化铁具有良好的稳定性。

表 4　GAC – nFeO 再生吸附性能

吸附材料	吸附量/(mg·g^{-1})					
	吸附 1 次	再生 1 次	再生 2 次	再生 3 次	再生 4 次	再生 5 次
GAC – nFeO	17.93	17.45	17.33	17.21	17.01	16.95

4　结　语

通过沉淀法,成功制备了纳米铁/活性炭新型材料,采用比表面积分析仪和透射电子显微镜进行表征分析,表明纳米铁成功负载于活性炭上。新型材料对铜离子吸附过程符合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程,当 pH = 6 时,最大吸附量为 18.73 mg/g,比活性炭的吸附量提高了 150%;同时准二级动力学模型能最好地描述其对铜离子的吸附量随时间变化的规律,由于纳米铁的负载,阻碍了溶液中铜离子的向材料表面扩散,相比于活性炭,其对铜离子的吸附速率减小了约 60%。负载的纳米氧化铁具有良好的稳定性,新型材料具有良好的再生性能,具有一定的应用前景。

参考文献:

[1] Juang K W, Lai H Y, Chen B C. Coupling bioaccumulation and phytotoxicity to predict copper removal by switchgrass grown hydroponically[J]. Ecotoxicology, 2011, 20(4): 827 – 835.

[2] Jun Z, Cozzolino V, Fernandez M, et al. Sorption of Cu on a Fe – deformed montmorillonite complex: Effect of pH, ionic strength, competitor heavy metal, and inorganic and organic ligands[J]. Applied Clay Science, 2011, 52(4): 339 – 344.

[3] Boujelben N, Bouzid J, Elouear Z. Adsorption of nickel and copper onto natural iron oxide – coated sand from aqueous solutions: Study in single and binary systems[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163(1): 376 – 382.

[4] Gardea – Torresdey J L, Tang L, Salvador J M. Copper adsorption by esterified and unesterified fractions of Sphagnum peat moss and its different humic substances[J]. Journal of Hazardous Materials, 1996, 48(1 – 3): 191 – 206.

[5] Mirbagheri S A, Hosseini S N. Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with the objective of reuse[J]. Desalination, 2005, 171(1): 85 – 93.

[6] 梁雪梅,袁 露,潘 珍,等. 废弃溴代环氧树脂制备螯合材料及其对 Cu^{2+} 的吸附性能[J]. 化工进展, 2014, 33(6): 1610 – 1615.

[7] 石书柳,吴丽梅,廖立兵. 赤铁矿对模拟污水中重金属铬(VI)离子的吸附及固定化[J]. 化工进展, 2013, 32(8): 1949 – 1954 + 1959.

[8] 张 帆,李 菁,谭建华,等. 吸附法处理重金属废水的研究进展[J]. 化工进展,2013, 32(11): 2749 – 2756.

[9] Channarong B, Lee S H, Bade R, et al. Simultaneous removal of nickel and zinc from aqueous solution by micellar – enhanced ultrafiltration and activated carbon fiber hybrid process[J]. Desalination, 2010, 262(1 – 3): 221 – 227.

[10] Merzouk B, Gourich B, Sekki A, et al. Removal turbidity and separation of heavy metals using electrocoagulation – electroflotation technique: A case study[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(1): 215 – 222.

[11] Chowdhury S R, Yanful E K. Kinetics of cadmium(II) uptake by mixed maghemite – magnetite nanoparticles[J]. Journal of Environmental Management, 2013, 129: 642 – 651.

[12] Hua Ming, Zhang Shujuan, Pan Bingcai, et al. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 211/212: 317 – 331.

[13] Xu Piao, Zeng Guangming, Huang Danlian, et al. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review[J]. Science of the Total Environment, 2012, 424: 1 – 10.

[14] Yang J K, Park H J, Lee H D, et al. Removal of Cu(II) by activated carbon impregnated with iron(III)[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009, 337(1 – 3): 154 – 158.

[15] Gong Jilai, Wang Xiyang, Zeng Guangming, et al. Copper (II) removal by pectin-iron oxide magnetic nanocomposite adsorbent[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 185/186: 100 – 107.

[16] Zheng Hong, Han Lijie J, Ma Hongwen, et al. Adsorption characteristics of ammonium ion by zeolite 13X[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 158(2 – 3): 577 – 584.

[17] Eren E, Gumus H, Ozbay N. Equilibrium and thermodynamic studies of Cu(II) removal by iron oxide modified sepiolite[J]. Desalination, 2010, 262(1 – 3): 43 – 49.

[18] Chen Weifang, Zhang Zeya, Li Qian, et al. Adsorption of bromate and competition from oxyanions on cationic surfactant – modified granular activated carbon (GAC)[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 203: 319 – 325.