

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2016.05.024

腐植酸修饰的 Fe_3O_4 磁性 纳米复合物去除水中结晶紫^①

张小叶, 张颖, 张洁, 黄玉明

三峡库区生态环境教育部重点实验室/西南大学 化学化工学院, 重庆 400715

摘要: 合成了 Fe_3O_4 /腐植酸(HA)复合物, 用 TEM, FT-IR, VSM 及 Zeta 电位等对其进行了表征, 并将其用于吸附染料结晶紫(CV). 对吸附动力学、吸附等温线及影响吸附的因素如腐植酸钠盐用量、pH 值、离子强度等进行了研究. 结果表明, Fe_3O_4 /HA 复合物能够有效去除 CV, 可用 Langmuir 吸附模型很好拟合吸附数据, 最大吸附量为 145.56 mg/g, 吸附过程符合准二级动力学模型. Fe_3O_4 /HA 复合物可重复使用, 有很好的磁性, 易于快速分离.

关键词: 磁性纳米复合物; 腐植酸; 功能化; 结晶紫; 吸附去除

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2016)05-0146-04

结晶紫(CV)是一种三苯甲烷系阳离子染料, 广泛用于纺织印染和造纸印刷, 但也是一种诱变剂^[1], 有致癌活性, 难于生物降解, 因此, 去除 CV 污染的染料废水具有重要意义. 目前已有多种方法用于染料废水处理, 如化学氧化、吸附及生物处理等, 其中吸附法简单且效果很好^[2-3], 各种吸附剂如生物质^[4-5]、活性炭^[6]、粘土^[7]及氧化铝^[8]等已用于水中 CV 的去除. 但这些吸附剂在使用后不易分离, 分离时间较长, 而且有些吸附剂在使用后丢弃在环境中造成二次污染. 磁分离是一种高效快速的分离方法, 在环境污染物去除中受到广泛关注. 腐植酸(HA)是一种天然有机高分子化合物, 在自然界中通常与金属离子形成络合物. 由于 HA 与 Fe_3O_4 磁性纳米粒子间有高亲和力, 将其吸附在 Fe_3O_4 上能够增强纳米材料的稳定性^[9]. 本文通过化学共沉淀方法合成了 HA 修饰的 Fe_3O_4 , 将其作为磁性吸附剂去除碱性染料 CV, 探讨了影响吸附过程的各种因素. 结果表明, 该纳米复合物吸附剂可有效去除 CV, 而且可重复使用, 从而大大降低了使用成本.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

UV-2450 型分光光度计(岛津, 苏州), Zetasizer Nano ZS90 型 zeta 电位分析仪(Malvern, UK), HH-15 型磁强计, 恒温振荡培养箱, 锥形瓶; CV、氯化铁、硫酸亚铁、氨水、氢氧化钠、氯化钠和盐酸购于重庆化学试剂公司. 腐植酸钠(阿拉丁化学试剂公司). HA 功能化 Fe_3O_4 参考文献方法制备^[10], 即: 将 6.1 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 4.2 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100 mL H_2O 中, 加热到 90 °C; 然后, 快速加入 10 mL 氨水与 4.0 g 腐植酸钠盐, 将混合物于 90 °C 搅拌反应 1 h 后自然冷却到室温; 将黑色固体用磁铁分离、水洗至中性后于 50 °C 烘干即得.

1.2 吸附实验及分析方法

移取 50 mL 30 mg/L 的 CV 溶液至 100 mL 锥形瓶中, 用稀 NaOH 或 HCl 溶液调节 pH 值后, 加入一

① 收稿日期: 2014-09-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(21277111).

作者简介: 张小叶(1990-), 女, 四川双流人, 硕士研究生, 主要从事水污染控制技术研究.

通信作者: 黄玉明, 教授, 博士研究生导师.

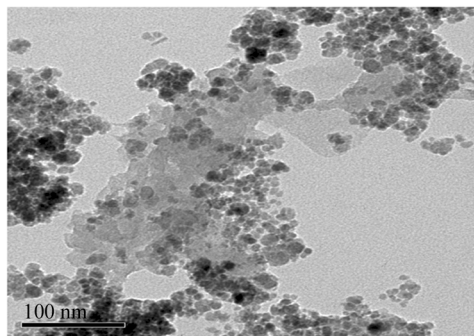
定量的吸附剂,放入恒温摇床中振摇 12 h 后(转速为 180 r/min),用 Nd-Fe-B 强力磁铁分离,上层清液用紫外可见分光光度计在 589 nm 处测定 CV 的浓度,用

$$q = V \times (C_0 - C_e) / m$$

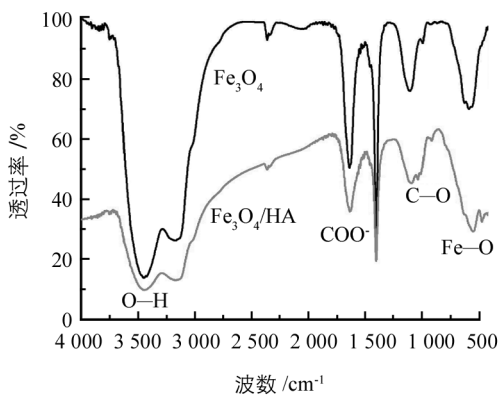
计算吸附量.式中: C_0 为吸附前溶液中 CV 的质量浓度(mg/L), C_e 为吸附平衡后溶液中 CV 的质量浓度(mg/L), q 为吸附量(mg/g), V 为溶液体积(L), m 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$ 磁性纳米复合物质量(g).

2 结果与讨论

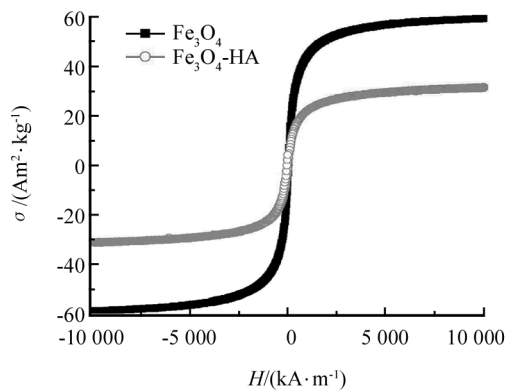
图 1 的 TEM 结果表明 HA 成功地修饰在 Fe_3O_4 上,复合物中 Fe_3O_4 的粒径为 10~20 nm; FT-IR 分析表明,1 033 cm^{-1} 处为 C—O 伸缩振动峰,而 Fe_3O_4 中无此峰,表明 HA 成功地键合在 Fe_3O_4 微粒上.磁性测定表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$ 复合物的饱和磁化强度为 33.60 Am^2/kg ,有较高磁性,复合物的等电点为 $\text{pH}=2.6$ 左右.



(a) TEM 图



(b) FT/IR 图



(c) VSM 图

图 1 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$ 的 TEM 图、 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$ 的 FT-IR 图和 VSM 图

2.1 腐植酸钠用量优化

在 0~4 g 范围内考察了腐植酸钠用量对 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$ 纳米复合物吸附 CV 的影响.结果(图 2)表明,吸附量随腐植酸钠用量增加而增加,但腐植酸钠的用量大于 3 g 时吸附量增加缓慢,选择腐植酸钠用量为 4 g 用以合成 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$ 纳米复合物.

2.2 初始 pH 值对去除 CV 的影响

考察了染料溶液 pH 值对 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$ 复合物吸附 CV 的影响.由于在 $\text{pH} \geq 10$ 时 CV 不稳定,故选择 pH 值范围为 3~9.如图 2 所示,当溶液 pH 值从 3 到 9 时, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$ 复合物对 CV 的吸

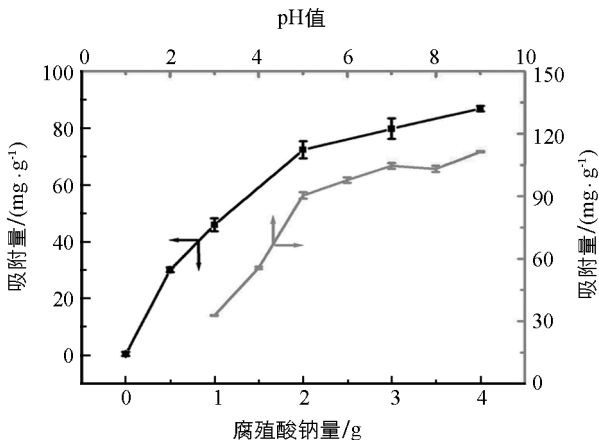


图 2 腐植酸钠用量及 CV 溶液 pH 值的影响

附量也逐渐增加. 可能的原因是 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$ 的等电点为 2.6 左右, 因此在 $\text{pH} > 2.6$ 时材料表面带负电荷, 随着 pH 值增加, 材料表面负电增加, 利于静电吸附带正电荷的 CV.

2.3 吸附时间对去除的影响

实验结果表明(图 3), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$ 复合物对 CV 的吸附量随吸附时间增加而增加, 在反应的初始阶段吸附量增加较快, 之后随着时间增加吸附量增加缓慢, 于 12 h 左右达到吸附平衡. 用准一级和准二级动力学模型对实验数据进行拟合, 结果表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$ 复合物对 CV 的吸附行为符合准二级动力学模型(表 1).

表 1 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$ 对 CV 吸附的动力学参数

实验值 $q_{e, \text{exp}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	准一级			准二级		
	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_1 / min^{-1}	r^2	q_e	$k_2 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	r^2
101.02	42.34	0.003 2	0.956 6	103.31	0.000 2	0.999 3

2.4 吸附等温曲线

分别用 Langmuir 等温方程和 Freundlich 等温方程对实验数据进行拟合:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{c_e}{q_m}$$

$$q_e = K_f C_e^{1/n}$$

其中: q_m (mg/g) 为最大吸附量, b (L/mg) 是与吸附能量相关的常数, K_f (mg/g) 和 n 为 Freundlich 吸附常数. 结果表明, 用 Langmuir 等温方程拟合的相关系数 $r^2 = 0.984 2$, 理论最大吸附量 q_m 为 $145.56 \text{ mg}/\text{g}$, 与实验所得值 $139.80 \text{ mg}/\text{g}$ 接近; 用 Freundlich 等温方程拟合的相关系数 $r^2 = 0.933 0$, 表明 Langmuir 等温方程能更好地描述 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$ 复合物对 CV 的吸附过程(图 4).

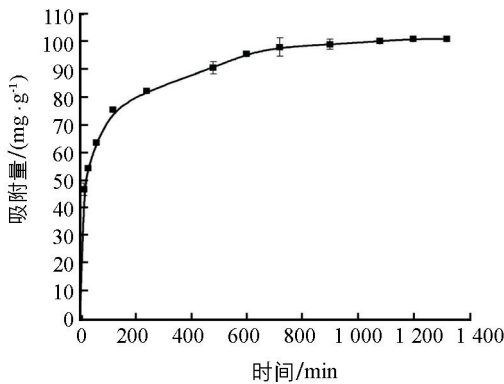


图 3 吸附时间的影响

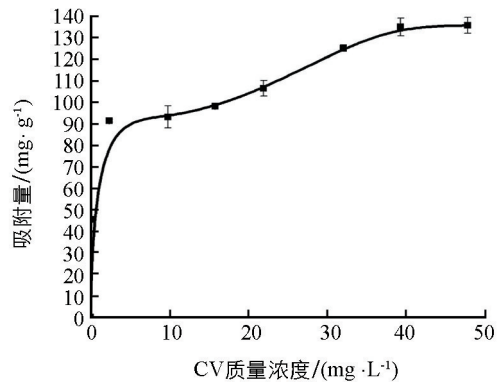


图 4 吸附等温线曲线

2.5 离子强度的影响

染料废水中不仅含大量染料, 也含有高浓度的盐, 很可能会影响染料的去除^[11]. 离子强度影响结果表明, 在 $0 \sim 0.5 \text{ mol}/\text{L}$ 范围内, 随着 NaCl 浓度增加, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$ 复合物对 CV 的吸附量降低, 表明加入 NaCl 能够抑制 CV 的吸附. 可能的原因是 Na^+ 与 CV 竞争吸附位点, 从而使吸附量下降.

2.6 重复使用

考察了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$ 复合物的可重复使用性. 结果表明, 当进行 5 次循环后, 吸附量由 $100.98 \text{ mg}/\text{g}$ 降低到 $61.33 \text{ mg}/\text{g}$. 吸附量降低可能是由于重复使用过程中吸附剂的部分损失以及解吸附不完全而致. 但 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$ 复合物有优良的磁性能, 在外加磁场作用下能够快速分离, 因此有望成为处理染料废水的一种廉价而无二次污染的优良吸附剂.

参考文献:

- [1] AU W, PATHAK S, COLLIE C J, et al. Cytogenetic Toxicity of Gentian Violet and Crystal Violet on Mammalian Cells in vitro [J]. Mutation Research/Genetic Toxicology, 1978, 58(2-3): 269-276.

- [2] LIU Q, WANG L, XIAO A, et al. Templated Preparation of Porous Magnetic Microspheres and Their Application in Removal of Cationic Dyes from Wastewater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1–3): 586–592.
- [3] MOHANTY K, NAIDU J T, MEIKAP B C, et al. Removal of Crystal Violet from Wastewater by Activated Carbons Prepared from Rice Husk [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(14): 5165–5171.
- [4] BAĞDA E. The Feasibility of Using Rosa Canina Galls as an Effective New Biosorbent for Removal of Methylene Blue and Crystal Violet [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2012, 43(1–3): 63–75.
- [5] WANG X S, LIU X, WEN L, et al. Comparison of Basic Dye Crystal Violet Removal from Aqueous Solution by Low-Cost Biosorbents [J]. *Separation Science and Technology*, 2008, 43(14): 3712–3731.
- [6] COTORUELO L M, MARQUÉS M D, DÍAZ F J, et al. Lignin-Based Activated Carbons as Adsorbents for Crystal Violet Removal from Aqueous Solutions [J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2012, 31: 386–396.
- [7] WANG X, ZHANG W. Removal of Basic Dye Crystal Violet from Aqueous Solution by Cu(II)-Loaded Montmorillonite [J]. *Separation Science and Technology*, 2011, 46(4): 656–663.
- [8] ADAK A, PAL A. Removal Kinetics and Mechanism for Crystal Violet Uptake by Surfactant-Modified Alumina [J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2006, 41(10): 2283–2297.
- [9] ILLÉS E, TOMBÁCZ E. The Effect of Humic Acid Adsorption on pH-Dependent Surface Charging and Aggregation of Magnetite Nanoparticles [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 295(1): 115–123.
- [10] LIU J F, ZHAO Z S, JIANG G B. Coating Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles with Humic Acid for High Efficient Removal of Heavy Metals in Water [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(18): 6949–6954.
- [11] ZHANG W, ZHOU C, ZHOU W, et al. Fast and Considerable Adsorption of Methylene Blue Dye onto Graphene Oxide [J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2011, 87(1): 86–90.

Adsorptive Removal of Crystal Violet by Humic Acid-Functionalized Fe₃O₄ Magnetic Nanocomposites

ZHANG Xiao-ye, ZHANG Ying, ZHANG Jie, HUANG Yu-ming

*The Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environments, Ministry of Education /
School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China*

Abstract: Fe₃O₄/HA magnetic nanocomposites were synthesized and characterized by TEM, FT-IR, VSM and Zeta potential. They were used as adsorbent for the removal of crystal violet (CV) dye from water. The effect of sodium humate amounts, pH, ionic strength, adsorption kinetics and isotherms were investigated. The results indicated that Fe₃O₄/HA nanocomposites could effectively remove CV. The adsorption of CV onto Fe₃O₄/HA nanocomposites fitted well with the Langmuir model, the maximum adsorption capacity being 145.56 mg/g. The adsorption kinetics of CV was found to follow the pseudo-second-order kinetic model. Fe₃O₄/HA nanocomposites could be reused and easily separated under the external magnetic field.

Key words: magnetic nanocomposite; humic acid; functionalization; crystal violet; adsorptive removal

责任编辑 潘春燕

