

碳纳米管吸附去除工业废水中亚甲基蓝的研究

王环颖 李文军 庄 媛 许佳佳 范 影 郭会超 赵宁宁

(北京科技大学应用科学学院应用化学系 北京市海淀区学院路 30 号 100083)

摘 要 研究了碳纳米管作为一种新型吸附剂去除水中亚甲基蓝。考察了溶液 pH 值、振荡时间、温度等对亚甲基蓝吸附的影响。溶液 pH 对亚甲基蓝吸附影响较大, 动力学数据显示吸附在 8h 达到平衡。通过对吸附数据拟合, 发现在温度为 298—338K 和浓度为 2.5—12.5mg/L 的范围内, 碳纳米管对亚甲基蓝的吸附等温线均符合弗伦德里希(Freundlich)兰缪尔(Langmuir)吸附等温式。

关键词 碳纳米管; 吸附; 亚甲基蓝

中图分类号: O657.32

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2009)06-1664-05

1 前言

随着我国国民经济的快速发展, 工业废水已成为主要的水体污染源之一, 尤其是印染废水因其颜色深, 化学需氧量(COD)、生化需氧量(BOD)值较高, 组成复杂多变, 分布面广^[1], 而成为环保工作者日益关注的热点。目前常用的处理印染废水的方法都存在不同的局限性, 如化学沉淀法处理印染废水会产生大量的难以处理的泥渣; 生物法虽然运行成本低, 但不能使染料废水完全脱色, 且对微生物有毒副作用。而吸附法作为一种重要的物理化学方法, 在处理包括印染废水的有机物污染中有着重要的应用^[2]。

自 1991 年日本 NEC 公司的 Iijima^[3] 研制碳纳米管(CNT)并能够批量生产以来, 碳纳米管这种新型材料在性能和应用方面得到了广泛的研究^[4]。近年来, 也有人将碳纳米管应用于环境保护领域。碳纳米管具有较高的比表面积, 不同层次的孔径结构, 其内孔和外壁具有吸附作用。科学家们预言碳纳米管的一维中空管是纳米级的超级吸管。而浸润碳表面、发生毛细作用, 是液体进入碳纳米管的基础。科研工作者用碳纳米管吸附溶液中的邻二氯苯^[5], 苯胺^[6], 镍离子^[7], 铅离子^[8]等都取得较好的效果, 表明碳纳米管在吸附去除水中污染物方面具有潜在的应用价值。但有关碳纳米管去除水中染料的研究报道较少, 本文研究了碳纳米管对碱性染料亚甲基蓝的吸附性能。

2 实验部分

2.1 实验仪器与试剂

DTC-2B 温度控制仪(南京大学应用物理研究所); Sk-2-1 管式电阻炉(北京电炉厂); THZ-82 恒温振荡器(华北实验仪器有限公司); TU-1901 紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)。

北京科技大学冶金工程研究院基础理论研究基金No2009-005

联系人, 手机: (0)13552918051; E-mail: wanghy127@yahoo.com.cn

作者简介: 王环颖(1971—), 女, 吉林省德惠市人, 在读博士研究生, 主要从事纳米材料制备及性质研究工作。

收稿日期: 2009-07-09; 接受日期: 2009-08-18



二甲苯(AR, 北京化工厂); 二茂铁(CR, 北京金龙化学试剂有限公司); 亚甲基蓝(广东汕头陇西化工厂); 硝酸(AR, 北京化工厂); 氢氧化钠(AR, 北京化工厂)。

2.2 碳纳米管的制备及纯化

以二甲苯为碳源, 二茂铁作为催化剂。将二茂铁溶解在二甲苯中, 超声振荡 10 min 形成透明红褐色溶液。将石英片放入石英管中的恒温区, 升温过程通 N_2 (200 mL / min) 作为保护气。达到设定温度 800 后, 通过医用注射器把前驱液滴入石英管入口处, 保持前驱液的下滴速度为 10 滴 / min 左右。同时开通 H_2 (400 mL / min) 作为还原性气体, 调大 N_2 流量 (1000 mL / min), 带动前驱液均匀流向石英管中部位。反应 40 min 后, 停止前驱液的供给, 关闭 H_2 , 在 N_2 的保护下降至室温。

碳纳米管的纯化: 采用浓硝酸回流法。这种方法不仅起到了纯化的作用, 还对碳纳米管的末端及侧壁进行了处理。取 1 g 碳纳米管粗品于三颈圆底烧瓶中, 加入 100 mL 浓硝酸, 于 120 回流 1 h, 冷却, 过滤, 用稀碱溶液洗涤, 再用二次蒸馏水反复洗涤碳纳米管直至洗出液 pH 值为 6.0, 洗净的碳纳米管在 80 干燥 8 h, 备用。

2.3 吸附实验方法

在一组 100 mL 锥形瓶中, 分别加入 40 mL 亚甲基蓝溶液 (5 mg / L), 再分别加入准确称量的碳纳米管, 在设定温度下, 以 $150 r \cdot min^{-1}$ 振荡一定时间, 静置后取上层清液。测定其中亚甲基蓝的残留量 (亚甲基蓝的分析采用紫外可见分光光度法, 最大吸光波长为 610 nm), 计算碳纳米管对亚甲基蓝的吸附量。

3 结果与讨论

3.1 振荡时间对吸附量的影响

在一组装有 40 mL (5 mg / L) 的亚甲基蓝溶液的 100 mL 锥形瓶中, 各加入 0.020 g 经纯化的碳纳米管, 在 pH 值为 6.0, 温度为 25 条件下振荡不同时间, 静置后分析溶液中剩余亚甲基蓝浓度, 结果如图 1 所示。

由图 1 可知, 纯化的碳纳米管对水中亚甲基蓝的吸附去除速度较快, 在吸附开始的前 3 h 之内, 吸附效果很明显, 吸附 3 h 之后随着时间的延长, 吸附去除率上升缓慢, 在 8 h 后吸附基本达到平衡。这种现象可能是因为开始快吸附是一种表面作用, 吸附速度较大, 接着的慢吸附则是水中亚甲基蓝向碳纳米管的内部迁移、扩散, 这一过程的速度较小。因此, 本实验吸附振荡时间选择为 10 h。

3.2 溶液 pH 值对吸附量的影响

在 3 个 100 mL 锥形瓶中分别加入 5 mg / L 的亚甲基蓝溶液 40 mL, 用盐酸和氢氧化钠调节溶液的 pH 值为 2.6、11, 然后再分别加入 0.020 g 纯化的碳纳米管, 在 25 条件下振荡不同时间, 静置后分析溶液中剩余亚甲基蓝的浓度, 考察溶液 pH 值对亚甲基蓝吸附量的影响, 结果见图 2 所示。

图 2 表明: 当溶液 pH 值 > 6 时, 纯化的碳纳米管对水中亚甲基蓝的吸附明显。溶液 pH 值为 10 时, 其对亚甲基蓝的吸附效果最好。考虑废水排放的 pH 值标准为 6—9, 实验选择吸附 pH 值为 6。

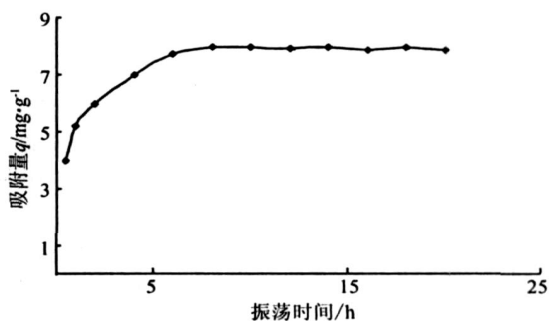


图 1 振荡时间对吸附量的影响

3.3 温度对吸附量的影响

分别称取 10.0 mg 碳纳米管样品于 5 个锥形瓶中, 各加入 20 mL 浓度分别为 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5 mg/L 的亚甲基蓝溶液, 在 298 K 的恒温振荡器中放置 10 h, 静置测定溶液中亚基蓝浓度, 计算吸附量。在 318、338 K 的恒温振荡器中重复上述过程。以平衡吸附量 q_e 为纵坐标, 平衡质量浓度 C_e 为横坐标, 绘制出 3 种温度下碳纳米管对亚甲基蓝的吸附等温图。如图 3。

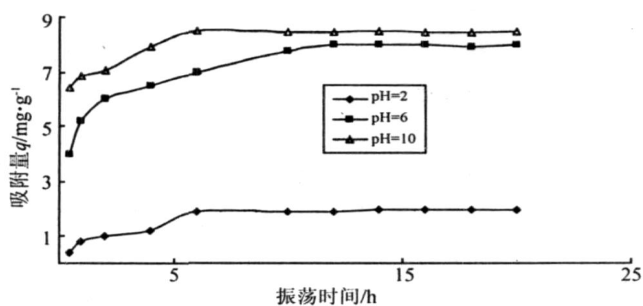


图 2 溶液 pH 对吸附量的影响

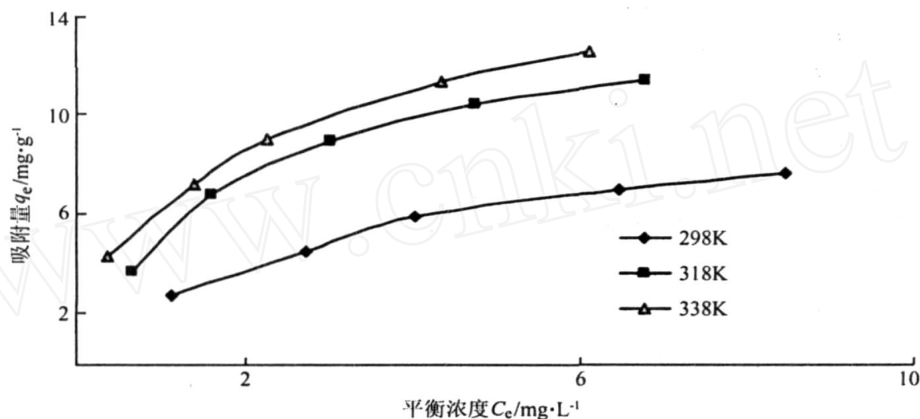


图 3 碳纳米管对亚基甲蓝的吸附等温线

由图 3 可见, 在相同的平衡浓度时, 碳纳米管吸附亚基甲蓝的量都随温度的升高而增大。说明碳纳米管在实验所测定的温度范围内对亚甲基蓝的吸附过程是吸热的。

为进一步分析亚甲基蓝在碳纳米管上的吸附热力学行为, 对其等温吸附方程数据分析, 采用 Langmuir 等温方程和 Freundlich 等温方程^[9]对图 3 实验数据进行回归处理。

Freundlich 等温吸附方程为:

$$\ln q_e = \ln k + (1/n) \ln C_e \quad (1)$$

(1) 式中: k 和 n ——特征常数 k 表示吸附能力的相对大小, k 越大, 吸附能力越大, n 与吸附推动力的强弱有关, n 值越大, 吸附强度越大。

不同温度下亚基蓝在碳纳米管上的

Freundlich 回归曲线见图 4, 相应的回归方程、 k 、 n 及相关系数 r 列于表 1。

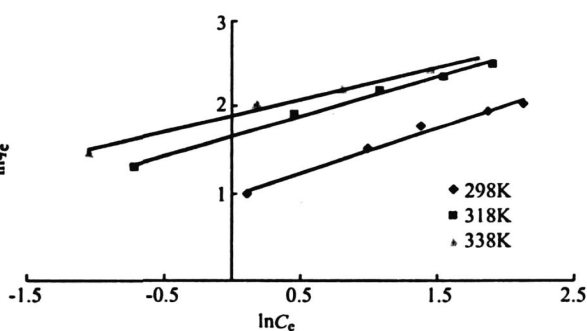


图 4 碳纳米管对亚甲基蓝的 Freundlich 线性回归曲线

表 1 碳纳米管对亚甲基蓝的 Freundlich 等温吸附方程

T/K	回归方程	k	n	r
298	$\ln q_e = 0.5257 \ln C_e + 0.9729$	2.64	1.84	0.9852
318	$\ln q_e = 0.4521 \ln C_e + 1.6629$	5.27	2.18	0.9947
338	$\ln q_e = 0.3722 \ln C_e + 1.8913$	6.63	2.65	0.9886

由图 4 和表 1 可见, 相关系数 r 都大于 0.98, 说明碳纳米管对亚甲基蓝的等温吸附线均能较好地符合 Freundlich 方程。Freundlich 方程的吸附指数 n 的值一般在 0—10 之间, 在 2—10 之间表示吸附容易进行, 小于 0.5 则表示很难进行。当 $n > 1$ 时, 表明吸附为优惠型, $n = 1$ 时为线型, $n < 1$ 则为非优惠型^[10]。在不同温度下, n 都接近 2, 表明碳纳米管对亚甲基蓝的吸附很容易进行, 属于优惠吸附。

Langmuir 等温吸附方程为:

$$q_e = \frac{q_m k_b C_e}{1 + k_b C_e}$$

(2)

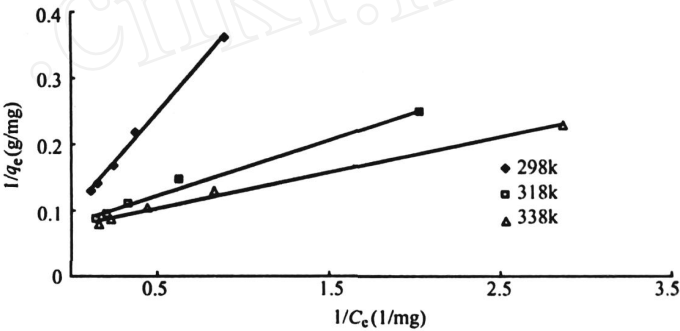
式中: q_m ——饱和吸附量, mg/g; k_b ——结合常数, L/mg。

图 3 中吸附等温线按 Langmuir 方程回归后的曲线见图 5, 相应的回归方程及相关系数 r 列于表 2。

表 2 碳纳米管对亚甲基蓝的 Langmuir 等温吸附方程

T/K	回归方程	q_m (mg/g)	r
298	$q_e = 0.3004C_e + 0.0971$	10.29	0.9954
318	$q_e = 0.0842C_e + 0.0812$	12.34	0.9879
338	$q_e = 0.0544C_e + 0.0769$	13.00	0.9906

由图 5 和表 2 也可看出, 相关系数 r 都大于 0.98, 线性相关度较高, 表明该吸附过程符合 Langmuir 方程是可逆吸附且是单分子层吸附。上述研究表明, Freundlich 方程和 Langmuir 方程均能较好地反映碳纳米管对亚甲基蓝的吸附行为。



4 结论

图 5 碳纳米管对亚甲基蓝的 Langmuir 线性回归曲线

- (1) 碳纳米管对水中亚甲基蓝的吸附 8h 左右可达到平衡。溶液 pH 值对水中亚甲基蓝的吸附有一定的影响, 在碱性和中性条件下的碳纳米管对亚甲基蓝的吸附效果明显好于酸性条件。
- (2) 在相同的平衡浓度时, 碳纳米管吸附亚甲基蓝的量随温度的升高而增大。说明碳纳米管在实验所测定的温度范围内对亚甲基蓝的吸附过程是吸热的, 并且平衡吸附量 q_e 与平衡质量浓度 C_e 之间的关系符合 Freundlich 和 Langmuir 等温吸附方程所描述的规律。

参考文献

[1] 邵颖, 刘维屏, 王青清. 活化粉煤灰对弱酸性艳绿 GS 吸附性能的研究[J]. 工业水处理, 1997, 17(1): 21—27.

[2] 樊毓新, 周增炎. 染料废水的处理方法现状与发展前景[J]. 工程与技术, 2002, 9(4): 22—25.

[3] Sumiijana Helical Microtubules of Graphitic Carbon[J]. Nature, 1991, 354(6348): 56—58.

[4] Ebbesen T W, Ajayan P M. Large-Scale Synthesis of Carbon Nanotubes[J]. Nature, 1992, 358(6383): 220—222.

[5] Peng X J, Li Y H, Luan Z K et al. Adsorption of 1, 2-Dichlorobenzene from Water to Carbon Nanotubes[J]. Chem. Phys. Lett., 2003, 376(8): 154—158.

[6] 耿成怀, 成荣明, 徐学成等. 碳纳米管对苯胺的吸附行为[J]. 应用化学, 2004, 7(21): 737—739.

[7] Chen L C, Wang X K. Adsorption of Ni(II) from Aqueous Solution Using Oxidized Multiwall Carbon Nanotubes[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2006, 45(26): 9144—9149.

- [8] 许乾慰, 陈丽丽 表面活性剂对多壁碳纳米管吸附 Pb^{2+} 的影响[J]. 环境污染与防治, 2009, 31(3): 47—51.
- [9] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬 物理化学[M]. 第 4 版 北京: 高等教育出版社, 1992
- [10] Stratmann M, Rohwerder M. A Pore View of Corrosion[J]. Nature, 2001, 410: 420—422

Study on Adsorption Property of Carbon Nanotubes to Methylene Blue from Industrial Wastewater

WANG Huan-Ying LI Wen-Jun ZHUANG Yuan XU Jia-Jia

FAN Ying GUO Hui-Chao ZHAO Ning-Ning

(Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China)

Abstract Oxidized carbon nanotubes were used as a novel adsorbent for removing methylene blue from aqueous solution as a function of pH, contact time and temperature. Methylene blue adsorption on carbon nanotubes was strongly dependent on pH. Kinetic data indicated that the adsorption process achieved equilibrium within 8h. The adsorption at a temperature of 296—313K and the concentration of 2.5—12.5 mg/L of methylene blue onto carbon nanotubes follow the Freundlich-type and Langmuir-type adsorption isotherms.

Key words Carbon Nanotubes; Adsorption; Methylene Blue

本刊编辑部再次忠告: 请作者勿将联系地址省略! 尽管你单位的名称和你的姓名大名鼎鼎, 但并非人人皆知

某作者只告诉了本编辑部他所在单位的所在城市, 未告知街道名称和门牌号数。确实, 他单位是该城市鼎鼎有名的大单位, 所以编辑部发给他的信每次都能收到, 但是后来给他寄样刊时, 印刷品却被退回了, 邮局在上盖了个戳: 地址不详, 退! 可见, 虽然你单位大名鼎鼎, 但还并不是邮局人人皆知。“退!” 这还是一个好运。因为“退!” 毕竟你还遇上一个邮局负责任的人, 他还要花费人力物力来“退!” 也只好让邮件寄出者清楚“退”的缘故。若碰上一个不负责任的, 将邮件丢进了垃圾箱, 你到哪儿去叫苦呢! 有的作者联系地址只写上他单位的大名, 好像他在本单位也是大名鼎鼎, 本单位人人皆知的, 但情况往往并非如此。这种邮件, 单位的收发室, 也通常予以退回, 甚至丢进垃圾箱。所以, 请各位作者勿将你单位的地址(县、区、街道名称, 门牌号)和你自己的地址(院、部、系、室、组)省略, 举手之劳, 何乐不为? 邮件丢失才是一件大事, 请勿因小失大。

以上意见也是邮局对我们的要求。

若作者对我们的再次忠告和邮局的要求置之不理(甚至还同我们辩论), 本刊不得不停发邮件, 直到作者补齐详细地址后恢复。因此而延误出版的责任, 只好由您自己负责。

《光谱实验室》编辑部