

MWNTs 及 MWNTs/TiO₂ 对水中氧乐果的吸附特性

张 伟¹, 王 珏², 汪爱河¹

(1. 湖南城市学院 市政与测绘工程学院, 湖南 益阳 413000; 2. 沈阳建筑大学 市政与
环境工程学院, 辽宁 沈阳 110168)

摘 要: 通过平衡试验分析了多壁碳纳米管(MWNTs)及 MWNTs/TiO₂ 复合材料对氧乐果的吸附行为,探讨了两种材料的吸附热力学与动力学特性。结果表明,pH 值对两种材料吸附性能的影响不大,在相同条件下,MWNTs 和 MWNTs/TiO₂ 对水中氧乐果的吸附量随初始浓度的增加而增大,对 100 mg/L 氧乐果溶液的最大吸附量分别为 74.9 和 5.4 mg/g。两种材料的吸附过程均符合假二级动力学模型,且 MWNTs/TiO₂ 对氧乐果的吸附速率为 0.012 7 g/(mg·min),约为 MWNTs 的 10 倍,说明 MWNTs/TiO₂ 具备更强的吸附能力。两种材料的吸附等温线均可用 Freundlich 等温吸附模型描述。

关键词: 多壁碳纳米管; 氧乐果; 吸附; 动力学; 热力学

中图分类号: X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)11-0082-05

Adsorption Characteristics of Omethoate in Water Using MWNTs and MWNTs/TiO₂

ZHANG Wei¹, WANG Jue², WANG Ai-he¹

(1. Institute of Municipal and Mapping Engineering, Hunan City University, Yiyang 413000, China; 2. Municipal and Environmental Engineering Institute, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China)

Abstract: The adsorption characteristics of multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) and MWNTs/TiO₂ on omethoate were comparatively tested in batch experiments. The results showed that the pH value had limited impact on the adsorption kinetics of either material. Under the same test conditions, the adsorption capacity on omethoate of MWNTs and MWNTs/TiO₂ increased with the increase of initial concentrations. The maximum adsorption capacity on 100 mg/L omethoate was 74.9 mg/g and 5.4 mg/g, respectively. The adsorption kinetic of the two adsorbents was both confirmed to follow the pseudo-second-order equation model. In addition, the adsorption rate of MWNTs/TiO₂ was 0.012 7 g/(mg·min), which was around 10 times of that of MWNTs. The results indicated that MWNTs/TiO₂ had a stronger adsorption capability on omethoate. The adsorption isotherm of both adsorbents on omethoate was well described by Freundlich adsorption isotherm.

Key words: multi-walled carbon nanotubes; omethoate; adsorption; kinetics; thermodynamic

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(2015JJ2022); 湖南省教育厅科学研究重点项目(11A022); 湖南省产学研合作示范基地建设项目; 湖南省高校科研成果产业化培育项目(15CY002)

有机磷农药可促进农作物生长、保证产量、灭杀病虫害,但不科学地使用化学农药会导致水体与土壤环境受到污染,甚至对人体健康产生巨大危害^[1]。研究表明^[2~7],碳纳米管吸附水中有机磷农药具有很大优势,但在如何实现碳纳米管原位再生方面并没有很好的解决办法。纳米 TiO₂ 是一种高效的光催化半导体材料,能将污水中有机化合物分解成为 CO₂、H₂O 及某些简单无害物质,在环境修复领域极具潜力。因此,将纳米 TiO₂ 与多壁碳纳米管(MWNTs)进行复合,利用碳材料良好的吸附性能,增强对目标污染物的吸附与光催化活性,同时实现 MWNTs 的原位再生,为实际应用提供可能。

笔者以氧乐果有机磷农药为去除目标,分析 MWNTs 及 MWNTs/TiO₂ 对水中氧乐果的吸附过程,探讨两种材料的吸附特性,以期为去除水中有机磷农药的研究与实际应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料与仪器

试验材料:MWNTs 外径为 20~40 nm,长度为 5~15 μm;40% 氧乐果乳油;PTFE 微孔滤膜;聚苯乙烯磺酸钠、钛酸四丁酯、异丙醇、硝酸均为分析纯。

试验仪器:紫外可见分光光度计、马福炉、扫描电子显微镜、电热恒温鼓风干燥箱、气浴恒温振荡器、磁力恒温搅拌器、超声波振荡仪。

1.2 MWNTs 的纯化

将 0.5 g 的 MWNTs 加入 0.1 L、3 mol/L 的硝酸溶液中,超声振荡 6 h,抽滤并用双蒸馏水清洗至 pH 值为 6,经电热鼓风箱干燥(80 ℃)后放入马福炉中,在 450 ℃ 下煅烧 4 h,冷却后置于干燥皿中备用。纯化后的 MWNTs 结构均匀松散,且无定形碳和碳颗粒等杂质含量减少。

1.3 MWNTs/TiO₂ 的制备

采用溶胶/凝胶法制备 MWNTs/TiO₂ 材料。取 60 mL 异丙醇放入烧杯中,在磁力搅拌作用下缓慢加入 15 mL 钛酸四丁酯、500 mg 聚苯乙烯磺酸钠,匀速搅拌均匀后加入 53.1 mg 纯化后的 MWNTs,超声振荡 10 min 形成均匀悬浮液 A。将 20 mL 异丙醇与 2.4 mL 双蒸馏水混合,并使用硝酸调节 pH 值至 3,记为溶液 B。在剧烈搅拌下,将溶液 B 缓慢滴加至溶液 A 中(滴加速度为 30~50 滴/min),继续匀速搅拌 2 h 形成灰色溶胶^[8]。其中,钛酸丁酯:异丙醇:水的物质的量之比为 1:25:3。室温下

24 h 后形成凝胶,并于 65 ℃ 下干燥研碎,放入马福炉中从 200 ℃ 逐渐升温至 450 ℃ 煅烧 3 h。图 1 为 MWNTs/TiO₂ 复合材料的扫描电镜照片。

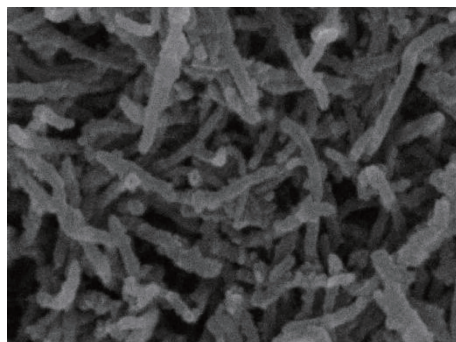


图1 MWNTs/TiO₂ 复合材料的扫描电镜照片

Fig.1 SEM image of composited MWNTs/TiO₂

由图 1 可以看出,复合材料中多壁碳纳米管表面被纳米 TiO₂ 均匀覆盖,管壁直径增大。

1.4 试验方法

1.4.1 吸附试验

将 40% 氧乐果乳油配制成一定浓度的氧乐果溶液,取 200 mL 置于锥形瓶中,并加入一定量吸附剂,密封后进行恒温振荡吸附(200 r/min),在不同时间点取样,经 PTFE 微孔滤膜过滤后密封保存。

1.4.2 检测方法

氧乐果采用紫外-可见分光光度计测定,波长为 210 nm。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对吸附性能的影响

在温度为 25 ℃、氧乐果初始浓度为 100 mg/L、MWNTs 与 MWNTs/TiO₂ 浓度分别为 0.4 和 2.5 g/L、吸附时间为 24 h 条件下,考察 pH 值对吸附效果的影响,结果如图 2 所示。

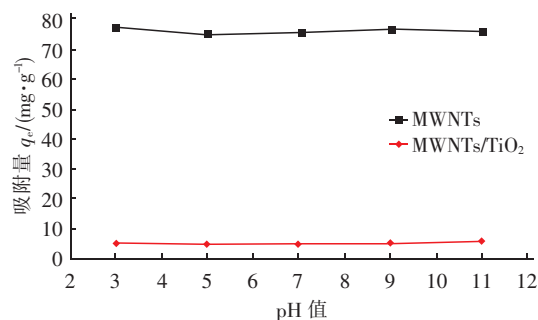


图2 pH 值对 MWNTs 及 MWNTs/TiO₂ 吸附氧乐果的影响

Fig.2 Effect of pH on adsorption of omethoate by MWNTs and MWNTs/TiO₂

由图2可知,pH值为3~11时,MWNTs和MWNTs/TiO₂对氧乐果的吸附量变化均不明显,说明两种材料适应能力较强,pH值对吸附性能基本无影响。另外,在吸附过程中,吸附剂的比表面积、表面性质及碳纳米管相互缠绕后的孔隙空间最终决定了平衡吸附量大小^[9],由于MWNTs/TiO₂的疏水性比MWNTs差很多,比表面积也比后者小,且纳米TiO₂缠绕导致其内部空间被堵塞,所以复合材料的饱和吸附量小于MWNTs的。

2.2 吸附动力学

在温度为25℃、氧乐果初始浓度为100 mg/L、MWNTs与MWNTs/TiO₂浓度分别为0.4和2.5 g/L条件下,考察两种材料对氧乐果的吸附量随接触时间的变化,结果如图3所示。

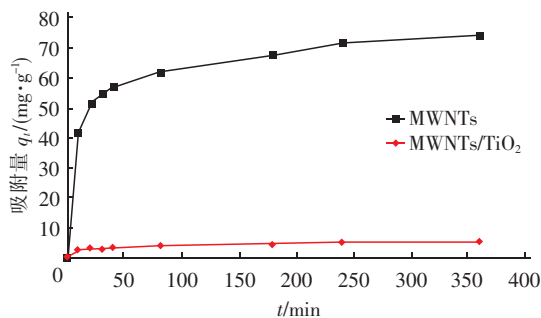


图3 接触时间对MWNTs和MWNTs/TiO₂吸附氧乐果的影响

Fig.3 Effect of contact time on adsorption of omethoate by MWNTs and MWNTs/TiO₂

由图3可知,MWNTs和MWNTs/TiO₂吸附氧乐果的动力学曲线基本相同,均呈现先快后慢的趋势。这是由于在吸附初始阶段,吸附质很容易接触到吸附剂表面,但当外表面被占据后,吸附质通过狭小管腔较困难,导致其进入管腔的时间较长,因此出现先快后慢的现象^[10]。另外,MWNTs在接触时间达到200 min时,基本达到吸附平衡,而MWNTs/TiO₂达到吸附平衡仅需100 min,说明MWNTs/TiO₂的吸附速度比MWNTs快。

为了全面考察MWNTs和MWNTs/TiO₂对氧乐果的吸附动力学特性,试验分别采用假一级动力学方程、假二级动力学方程、颗粒内扩散方程进行拟合,3种模型下的动力学参数见表1。

由表1可知,假二级动力学模型对两种材料吸附过程拟合结果最好,其相关系数均接近1。并且假二级模型包括了外部液膜扩散、表面吸附和颗粒

内扩散等吸附过程,能够全面体现对氧乐果的吸附机理。MWNTs/TiO₂对氧乐果的吸附速率常数为0.012 7 g/(mg·min),约为MWNTs的10倍,说明前者具备更强的吸附驱动力。这是因为在吸附反应中,孔径大小及分布对吸附效果影响很大,吸附质能够快速通过大的孔径。而相较于以微孔为主的MWNTs,MWNTs/TiO₂的孔隙结构大多为中孔,氧乐果分子通过其内部孔隙要比通过MWNTs的简单得多。

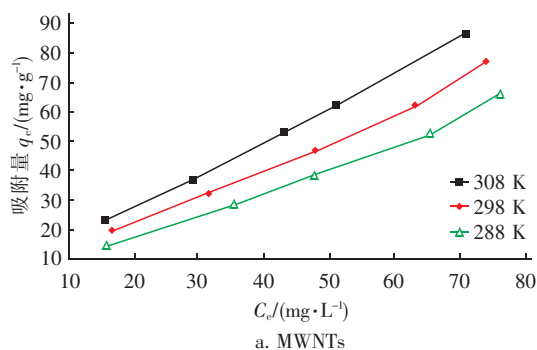
表1 不同动力学模型的参数

Tab.1 Parameters of different kinetic models

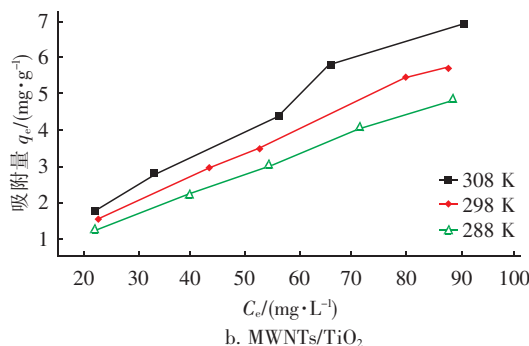
项 目	假一级动力学方程		假二级动力学方程		颗粒内扩散方程	
	$k_1/(\text{min}^{-1})$	R^2	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	R^2	$k_3/(\text{g} \cdot \text{g}^{-0.5} \cdot \text{min}^{-0.5})$	R^2
MWNTs	0.011 1	0.870 0	0.001 3	0.997 8	1.805 1	0.905 6
MWNTs/TiO ₂	0.006 8	0.913 5	0.012 7	0.996 2	0.151 2	0.968 7

2.3 吸附热力学

在MWNTs及MWNTs/TiO₂投加量分别为0.4和2.5 g/L、吸附时间为24 h条件下,进行氧乐果等温吸附试验,结果如图4所示。



a. MWNTs



b. MWNTs/TiO₂

图4 MWNTs和MWNTs/TiO₂的吸附等温线

Fig.4 Adsorption isotherms of MWNTs and MWNTs/TiO₂

由图4可知,MWNTs和MWNTs/TiO₂吸附氧乐果的等温吸附曲线与Freundlich模型曲线相似,且采用Freundlich吸附等温式能够较好地描述活性炭对水溶液中有机的化合物的吸附过程^[11],其拟合参数见表2。

表2 MWNTs和MWNTs/TiO₂吸附氧乐果的Freundlich等温线拟合参数

Tab.2 Freundlich isotherm models of MWNTs and MWNTs/TiO₂ for adsorption of omethoate

项 目	T/K	1/n	lnK	R ²
MWNTs	308	0.851 0	0.348 0	0.994 8
	298	0.893 0	0.188 0	0.990 7
	288	0.952 0	0.003 0	0.994 3
MWNTs/ TiO ₂	308	0.230 0	0.334 2	0.962 4
	298	0.296 5	0.164 0	0.948 7
	288	0.339 9	0.005 6	0.946 0

在Freundlich吸附等温式中,K值表示吸附能力的大小,n值表示吸附推动力的强弱。由表2可以看出,温度为308 K时对应的K值最大,说明提高温度有利于吸附过程。另外,1/n均在0.1~1范围内,这说明吸附过程比较容易进行,属于“优惠吸附”^[12]。

综合以上分析,温度升高有利于吸附。表3为MWNTs和MWNTs/TiO₂吸附氧乐果的热力学参数。

表3 MWNTs和MWNTs/TiO₂吸附氧乐果的热力学参数

Tab.3 Thermodynamic parameters of MWNTs and MWNTs/TiO₂ for adsorption of omethoate

项 目	T/K	$\Delta G^0/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta H^0/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta S^0/(kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$
MWNTs	308	-0.891 13	12.747	0.044 28
	298	-0.465 78	12.747	0.044 34
	288	-0.007 18	12.748	0.044 29
MWNTs/ TiO ₂	308	-0.855 79	12.142	0.042 20
	298	-0.406 32	12.142	0.042 11
	288	-0.013 41	12.143	0.042 21

从表3可以发现,各反应标准焓变 ΔH^0 均大于零,说明MWNTs和MWNTs/TiO₂对氧乐果的吸附均属于吸热过程。在本试验过程中,吸附过程中标准反应熵变 $\Delta S^0 > 0$,而标准吉布斯自由能变 $\Delta G^0 < 0$,说明MWNTs及MWNTs/TiO₂对氧乐果的吸附均属于自发反应^[13]。

3 结论

① 在相同条件下,MWNTs及MWNTs/TiO₂对

氧乐果的最大吸附量分别为74.9和5.4 mg/g,且吸附效果均不受pH值影响,说明两种材料具有较强的环境适应能力。

② MWNTs及MWNTs/TiO₂对氧乐果的吸附均可通过假二级动力学方程来描述,其中MWNTs/TiO₂对氧乐果的吸附速率常数为0.012 7 g/(mg·min),约为MWNTs的10倍,说明复合材料具备更强的吸附驱动力。

③ MWNTs以及MWNTs/TiO₂对氧乐果的吸附反应遵循Freundlich方程,而且吸附过程属于自发反应。

④ 相比于MWNTs,MWNTs/TiO₂具备更强的吸附驱动力,且具有原位再生能力,因此对于解决有机磷农药污染问题具有更加广阔的发展前景。

参考文献:

- [1] 祝海波. 农业生产中农药残留与食品安全[J]. 黑龙江科技信息,2013,(26):292.
- [2] Jung C, Son A, Her N, et al. Removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in water using carbon nanotubes: A review[J]. J Ind Eng Chem, 2015, 27: 1-11.
- [3] 李亚峰, 春艳, 张晓宁, 等. 微波-Fenton-活性炭法降解有机磷农药混合废水试验研究[J]. 工业水处理, 2012, 32(3): 45-47.
- [4] Li S, Anderson T A, Maul J D, et al. Comparative studies of multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) and octadecyl (C₁₈) as sorbents in passive sampling devices for biomimetic uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from soils[J]. Sci Total Environ, 2013, 461/462(7): 560-567.
- [5] 袁丁, 孙艳红, 贾艳霞, 等. 多壁碳纳米管做吸附剂富集水中有机磷农药残留[J]. 河北北方学院学报: 自然科学版, 2011, 27(2): 59-64.
- [6] 姚伟宣, 应剑波, 张素玲, 等. Fe₃O₄ 纳米粒子修饰多壁碳纳米管的制备及在水和蜂蜜样品中痕量菊酯类农药分析中的应用[J]. 色谱, 2015, 33(4): 342-347.
- [7] 李媛媛, 陈桐, 房俊卓, 等. 季铵盐阳离子表面活性剂改性活性炭对农药毒死蜱的吸附[J]. 湖北农业科学, 2004, 53(17): 4040-4043.
- [8] Jitianu A, Cacciaguerra T, Berger M H, et al. New carbon multiwall nanotubes-TiO₂ nanocomposites obtained by the sol-gel method[J]. J Non-Cryst Solids, 2004,

(下转第90页)