

磷酸改性纳米黑碳的制备及对 Cd 的吸附研究*

刘雅心 成杰民[#] 徐 坤

(山东师范大学地理与环境学院,“人地协调与绿色发展”山东省高校协同创新中心,山东 济南 250358)

摘要 为提高纳米黑碳(BC)对 Cd 的吸附钝化效果,以磷酸为改性剂对 BC 进行改性,通过单因素实验探究不同改性条件对吸附性能的影响,分别改变磷酸浓度、反应温度、反应时间 3 个要素,以 Cd^{2+} 污染模拟水样为研究对象,确定最佳改性参数,同时使用 Zeta 电位仪、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)仪对磷酸改性纳米黑碳(MBC)进行表征,并且通过吸附等温线和吸附动力学实验研究 MBC 对于 Cd^{2+} 的吸附过程。研究表明,MBC 改性最佳条件为 2 mol/L 磷酸 55 °C 水浴加热 1.0 h。吸附在 20 min 后达到平衡,对 Cd^{2+} 的最大吸附量为 345.329 mmol/kg,为优惠吸附,等温吸附拟合更符合 Langmuir 方程。MBC 表面孔隙度、比表面积、结晶度以及表面电荷数较改性前均明显增加,对 Cd^{2+} 有很强的吸附能力,适用于 Cd 污染治理。

关键词 磷酸 纳米黑碳 镉 吸附

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2019.08.012

Preparation of phosphoric acid modified nano black carbon and its adsorption of Cd LIU Yaxin, CHENG Jiemin, XU Kun. (College of Geography and Environment, Collaborative Innovation Center of "Human-Nature and Green Development" in Universities of Shandong, Shandong Normal University, Jinan Shandong 250358)

Abstract: Nano-carbon black (BC) was modified with phosphoric acid. Through the single factor experiment respectively changing the phosphoric acid concentration, reaction temperature and reaction time, and simulated Cd^{2+} water sample as research object, the best parameters of the phosphoric acid modified nano-black carbon (MBC) production were determined. MBC was characterized by Zeta potentiometer, electronic scanning microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The adsorption process of MBC for Cd^{2+} was obtained by adsorption isotherm and adsorption kinetic experiments. Research results showed that optimal parameters for the MBC was phosphoric acid concentration of 2 mol/L, 55 °C water bath heating for 1.0 h. Adsorption reached equilibrium after 20 min. Maximum adsorption amount of Cd^{2+} by MBC was 345.329 mmol/kg and a preferential adsorption, according with Langmuir equation. The characterization results indicated that the surface porosity, specific surface area, crystallinity and surface charge of the MBC were significantly increased. It was indicated that MBC had a strong passivation ability to Cd^{2+} and suitable to repair Cd pollution.

Keywords: phosphoric acid; nano black carbon; Cd; adsorption

目前重金属污染问题亟待解决,其中 Cd 污染问题尤其严重,尤其是土壤 Cd 污染^[1]。我国南方喀斯特地区土壤 Cd 几何平均质量浓度已经达到 0.36 mg/kg^[2],土壤中 Cd 通过作物进入人体产生严重的危害^[3]。重金属钝化技术作为修复重金属污染土壤的重要手段,多用于修复低、轻度重金属污染的农田土壤^[4-7]。目前已有的钝化剂对于 Cu、Pd、Zn 等污染土壤的修复效果良好,但是由于 Cd 较难吸附,对于 Cd 污染土壤的修复仍存在问题,尤其在 Cu、Cd 复合污染土壤修复中,由于配合作用,钝化剂会优先吸附 Cu,且吸附点位有限,从而影响对 Cd 的吸附。

碳材料在重金属吸附钝化中已经有广泛的研究

和应用。盛恩宏等^[8]采用臭氧气相法改性黑碳,在黑碳表面引入含氧官能团,以增加其在橡胶中的分散性能。LIU 等^[9]的研究表明,1:1(质量比)硝酸改性黑碳可在黑碳表面引入—COOH、—NO 等含氧官能团,显著提高黑碳对重金属的吸附性能。吐尔逊·吐尔洪等^[10]发现以硝酸、氢氧化钠、沸水、四氢呋喃为改性剂的改性活性炭能提高对重金属的吸附能力。纳米黑碳(BC)为纳米材料,具有芳香族化合物的结构特性,其表面有—COOH、—OH 等含氧官能团,有巨大的比表面积^[11-12],可以作为一种有效的钝化剂,对有机物有良好的吸附性能,但将 BC 应用于重金属污染土壤修复还需对 BC 进行改性使其成

第一作者:刘雅心,女,1995 年生,硕士研究生,主要从事土壤污染控制研究。[#] 通讯作者。

* 国家自然科学基金资助项目(No.41877119、No.41471255);国家重点研发计划项目(No.2018YFD0800306、No.2018YFF0213404)。

为良好的重金属吸附剂^[13-16]。王汉卫^[17]发现用硝酸改性 BC 可提高其对 Cu 和 Cd 的吸附量。但所得改性材料对 Cu 的钝化能力均远远强于对 Cd 的钝化能力。目前对 BC 的改性仍存在对 Cu 吸附优于 Cd 的问题^[18]。

磷酸为三元中强酸,可以溶解 BC 表面的金属物质,增加吸附点位和表面负电荷,同时在 BC 表面引入含氧官能团,增大其对重金属的吸附能力^[19-20],并且可以解决以强酸为改性剂的高耗能、耗水、破坏 BC 表面微孔结构等问题。为获取对 Cd 钝化效果更好的钝化剂,本研究以 Cd^{2+} 模拟污染水样为研究对象,通过单因素实验筛选出最佳改性参数,并通过吸附等温线实验和吸附动力学实验得出磷酸改性纳米黑碳(MBC)对 Cd 的最大吸附量及吸附动力学过程。同时使用 Zeta 电位仪、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)仪对 MBC 进行表征。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

所用 BC 购置于济南某黑碳厂,其具体性质见表 1。

试剂:盐酸、氢氧化钠、氯化镉、磷酸、硝酸钠均为分析纯。

仪器:调速水平振荡器(HY-4);电子天平(MP200B);原子吸收分光光度计(WFX-IE2);Zeta 电位仪(马尔文 Zetasizer Nano 系列);XRD 仪(Ultima IV);SEM(FEI-Prisma-E)。

1.2 MBC 影响因素参数优化

磷酸浓度筛选实验:分别称取 2.0 g BC 于锥形瓶中,向每份 BC 中加入 1、2、3、4、5、6、7 mol/L 磷酸溶液,摇匀后 85 °C 水浴加热 2.0 h,将 BC 淋洗至 pH 稳定,干燥后研磨,制备成 MBC。分别称取 0.1 g MBC 于 50 mL 离心管中,添加 20 mL 配制的 Cd^{2+} 污染模拟水样(以 pH 为 5.5 的 0.01 mol/L 硝酸钠为支持电解质配制, Cd^{2+} 摩尔浓度为 2.0 mmol/L),25 °C 恒温振荡 2.0 h,离心过滤,利用原子吸收分光光度计测定滤液中 Cd^{2+} 浓度。

反应温度筛选实验:分别称取 2.0 g BC 于锥形瓶中,向每份 BC 中加入 2 mol/L 磷酸溶液,摇匀后分别在 25、35、45、55、65、75、85 °C 下水浴加热 2.0 h,其他步骤同磷酸浓度筛选实验。

反应时间筛选实验:分别称取 2.0 g BC 于锥形瓶中,向每份 BC 中加入 2 mol/L 磷酸溶液,摇匀后于 55 °C 水浴加热 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5 h,其他步骤同磷酸浓度筛选实验。

选择最佳参数下制取 MBC 进行表征及后续吸附实验。

1.3 MBC 的表征

采用 SEM 观察 MBC 的微观结构。将 MBC 粉末固定于导电胶上,置于铜制样品台上进行测定。

采用 XRD 仪测定 MBC 的晶型。将干燥的 MBC 粉末填充到样品槽中。压平后去除多余粉末进行测定,扫描范围为 5°~90°。

采用 Zeta 电位仪测定 Zeta 电位。将 MBC 加入超纯水中超声分散 30 min,以 0.1 mol/L 的氢氧化钠和盐酸调节分散液的 pH 后,分别取不同 pH 的分散液于样品池中测定。

1.4 吸附实验

1.4.1 Cd 在 MBC 上的吸附动力学实验

称取 0.5 g MBC 于 150 mL 锥形瓶内,加入 100 mL 摩尔浓度为 2.0 mmol/L 的 Cd^{2+} 污染模拟水样,25 °C 恒温水浴振荡,分别在 1、2、3、5、7、10、20、30、40、60、90、120、150、180、240、360、480 min 取样离心、过滤,利用原子吸收分光光度计测定滤液中 Cd^{2+} 浓度。

1.4.2 Cd 在 MBC 上的吸附等温线

称取 0.1 g MBC 于 50 mL 离心管中,分别加入摩尔浓度为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5 mmol/L 的 Cd^{2+} 溶液 20 mL,25 °C 恒温振荡 2.0 h,4 000 r/min 下离心 10 min 后过滤,利用原子吸收分光光度计测定滤液中 Cd^{2+} 浓度。

2 结果与讨论

2.1 MBC 最佳参数

2.1.1 磷酸浓度

在不同磷酸浓度下制备的 MBC 对 Cd^{2+} 的吸附量有明显的差异($p < 0.05$)。由图 1 可以看出:磷酸摩尔浓度为 0~2 mol/L 时,随着磷酸浓度的增大, Cd^{2+} 去除率有明显上升;当磷酸摩尔浓度为 2 mol/L 时, Cd^{2+} 去除率最大;之后随磷酸浓度的增大, Cd^{2+} 去除率又逐渐减小。这可能是由于在磷酸摩尔浓度小于 2 mol/L 时,磷酸浓度过低不足以完

表 1 BC 的基本性质
Table 1 The basic properties of BC

项目	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	加热损失 ¹⁾ /%	碘吸收值/($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	灰分 ¹⁾ /%	密度/($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	pH
数值	1 259.0	1.0	800.0	5.0~8.0	340.0	9.10

注:1)以质量分数计。

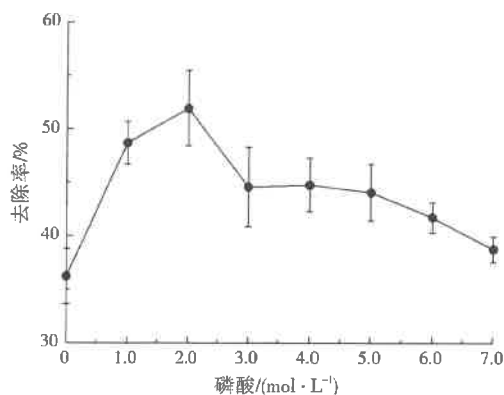


图1 不同磷酸浓度下制备的 MBC 对 Cd²⁺ 吸附的影响

Fig.1 Effect of MBC produced under different concentration of phosphoric acid on Cd²⁺ adsorption

全溶解 MBC 表面的金属氧化物,并且不能在 MBC 表面形成足够数量的磷酸根官能团;而当磷酸摩尔浓度大于 2 mol/L 后,由于磷酸浓度过大有可能会破坏 MBC 表面的孔隙,使 MBC 表面孔隙率减小,从而使 Cd²⁺ 去除率降低。因此最佳磷酸摩尔浓度为 2 mol/L。

2.1.2 反应温度

在不同的反应温度下制备的 MBC 对 Cd²⁺ 吸附量有较明显差异($p < 0.05$)。Cd²⁺ 去除率大体上随着反应温度的升高而上升,在 55 °C 时制备的 MBC 对 Cd²⁺ 的去除率最大,之后呈下降趋势(见图 2)。这是由于在一定的条件下,反应温度升高可以使离子交换加快,使得改性效果升高;但反应温过高可能使磷酸挥发,而且吸附和交换于 MBC 上的磷酸根因反应温度过高而运动速度加剧,反而使改性效果下降。故选取的最佳反应温度为 55 °C。

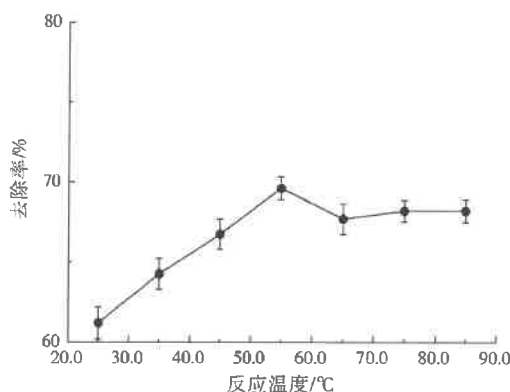


图2 不同反应温度制备的 MBC 对 Cd²⁺ 吸附的影响

Fig.2 Effect of MBC produced under different temperature on Cd²⁺ adsorption

2.1.3 反应时间

在不同反应时间下制备的 MBC 对 Cd²⁺ 吸附量没有较显著差异($p > 0.05$)。随着反应时间的增长,MBC 对 Cd²⁺ 的吸附量变化不大(见图 3)。这是由

于磷酸与 BC 反应较为迅速,可以快速达到平衡。但为了确保反应充分,且反应时间的适当延长有利于磷酸与 BC 充分接触,可以一定程度上提高 MBC 改性效果,因此选取最佳反应时间为 1.0 h。

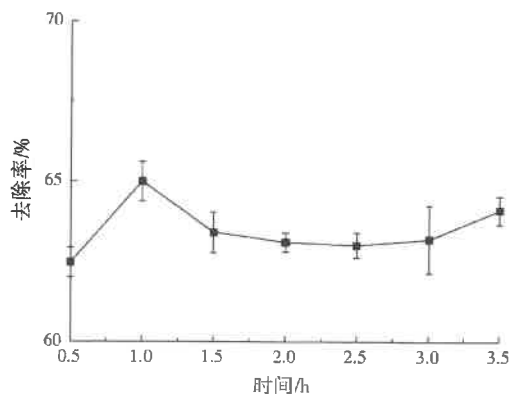


图3 不同反应时间制备的 MBC 对 Cd²⁺ 去除率的影响

Fig.3 Effect of MBC produced under different time on Cd²⁺ adsorption

2.2 MBC 表征结果

2.2.1 SEM 表征结果

通过 SEM 观察 MBC 的表面形貌。由图 4 可以看出,MBC 有团聚现象,未团聚的 MBC 粒径在 50~100 nm,为纳米材料,形状为球形颗粒。球形 MBC 颗粒表面粗糙,且凹凸不平,说明 MBC 表面孔隙度增大,比表面积进一步增大,在吸附中可以更进一步与吸附质接触。因此,MBC 对 Cd²⁺ 的吸附量显著增加。

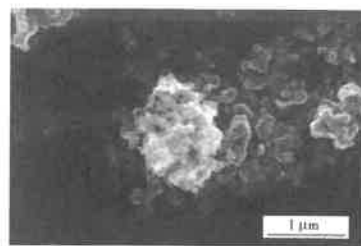


图4 MBC 的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of MBC

2.2.2 XRD 仪表征结果

通过 XRD 仪对 MBC 的晶型进行测定。由图 5 可以发现,MBC 与 BC 的衍射峰值均发生在 26.4°、44.5°,对应于(002)、(100)晶面。其中,(002)晶面显示了一个尖锐的衍射峰值,(100)晶面显示了一个较尖锐的衍射峰值,这与石墨的 XRD 结果^[21]非常接近,表明它可能有六角形结构。MBC 相比于 BC 衍射峰位置没有发生变化,但强度明显增强,说明 MBC 的结晶度优于 BC,因此 MBC 对于 Cd²⁺ 的吸附效果更好。

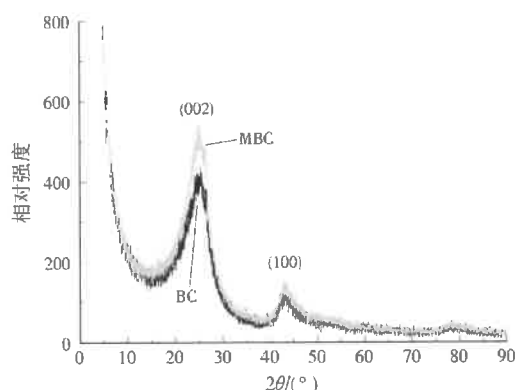


图5 BC与MBC的XRD图谱
Fig.5 XRD patterns of BC and MBC

2.2.3 Zeta 电位表征结果

通过 Zeta 电位仪测定 MBC 的等电点以及自然状态下的 Zeta 电位,结果见图 6 和表 2。随着 pH 的增大,MBC 的 Zeta 电位由正到负,等电点为 3.04,之后随着 pH 的增大,MBC 所带负电荷不断增大,可达 -30.73 mV。BC 自然状态下为碱性,MBC 为酸性;BC 改性前后 Zeta 电位由正 9.06 mV 变为 -19.33 mV,表面电荷由正变负,并且电荷数明显增大。可见,MBC 在吸附过程中有强烈的静电吸附作用,因此对于带正电的 Cd^{2+} 的吸附性能大大增加。

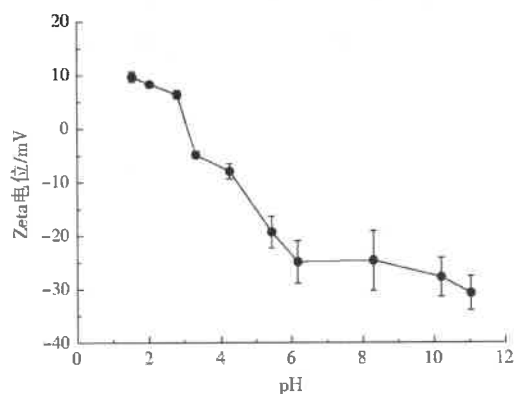


图6 不同 pH 下 MBC 的 Zeta 电位
Fig.6 Zeta potential of MBC varied with pH

表2 BC与MBC的pH及Zeta电位对比
Table 2 Comparison of pH and Zeta potential between BC and MBC

材料	pH	Zeta 电位/mV
BC	9.10	9.06
MBC	5.40	-19.33

表3 MBC对 Cd^{2+} 的吸附动力学拟合参数¹⁾
Table 3 Parameters of adsorption kinetics equation of Cd^{2+} adsorption by MBC

材料	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
	k_1/min^{-1}	$q_e/(\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1})$	R^2	$k_2/(\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_e/(\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1})$	R^2
MBC	0.470	264.000	0.900	0.003	272.200	0.941

注:¹⁾ k_1 为准一级反应速率常数, min^{-1} ; q_e 为平衡吸附量, mmol/kg ; k_2 为准二级反应速率常数, $\text{mmol}/(\text{kg} \cdot \text{min})$ 。

2.3 MBC 对 Cd^{2+} 的吸附过程

2.3.1 吸附动力学

将 Cd^{2+} 在 MBC 上的吸附动力学过程使用准一级和准二级动力学方程进行拟合。由图 7 可以看出,0~7 min, Cd^{2+} 在 MBC 上的吸附量快速增大;7~20 min,吸附速率减慢;20 min 后吸附趋于平衡,吸附量几乎不变。吸附初期,MBC 表面有大量的吸附位点,故吸附快速进行,之后随吸附位点的减少以及 Cd^{2+} 浓度的降低,吸附速率逐渐降低,后达到平衡。

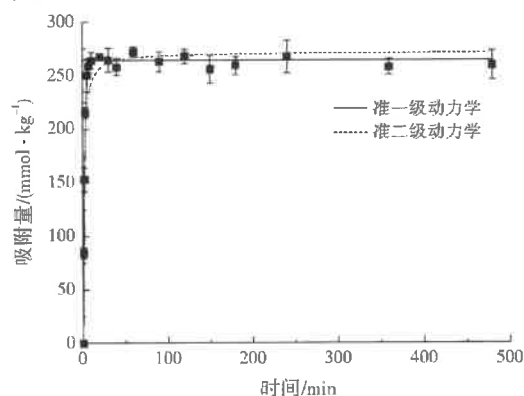


图7 MBC对 Cd^{2+} 的吸附动力学曲线
Fig.7 Adsorption kinetics of Cd^{2+} adsorption by MBC

由表 3 可以看出,准一级动力学方程 R^2 为 0.900,准二级动力学方程 R^2 为 0.941,故 MBC 对 Cd^{2+} 的吸附更符合准二级动力学方程,即 Cd^{2+} 在 MBC 上的吸附过程包括物理过程和化学过程。

2.3.2 吸附等温线

将 Cd^{2+} 在 MBC 上的吸附等温线使用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程进行拟合。由图 8 可以看出:在平衡浓度较低时,吸附等温线坡度较大,表明溶液中的 Cd^{2+} 大部分为 MBC 所吸附;随着平衡浓度的增大,吸附等温线坡度逐渐减小,直至平缓,表明 MBC 对 Cd^{2+} 的吸附速度减缓,最后趋于饱和。

由表 4 可以看出,MBC 对 Cd^{2+} 的吸附等温线能较好地用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程进行拟合, R^2 均超过 0.9。Langmuir 方程拟合的 R^2 大于 Freundlich 方程,说明 MBC 对 Cd^{2+} 的吸附更符合 Langmuir 方程。MBC 对 Cd^{2+} 的最大吸附量为

表 4 MBC 对 Cd^{2+} 吸附等温线拟合参数¹⁾
Table 4 Adsorption isotherm parameters of Cd^{2+} adsorption by MBC

材料	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	$q_m/(\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1})$	R^2	$K_F/(\text{mmol}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{kg}^{-1})$	$1/n$	R^2
MBC	345.329	7.881	0.973	297.210	0.271	0.926

注: ¹⁾ q_m 为最大吸附量, mmol/kg ; K_L 为 Langmuir 方程常数, L/mmol ; K_F 为 Freundlich 方程常数, $\text{mmol}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n}/\text{kg}$; $1/n$ 为与吸附有关的系数。

345.329 mmol/kg , 并且 $1/n$ 小于 1, 表明 MBC 对 Cd^{2+} 的吸附为优惠吸附。

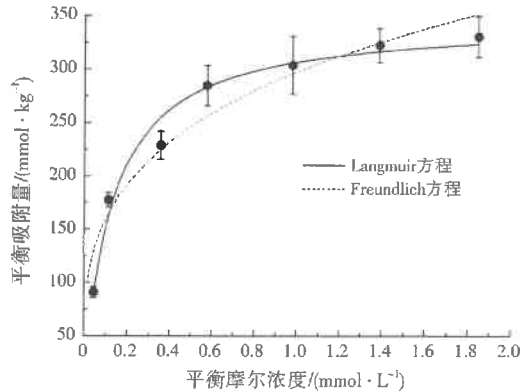


图 8 MBC 对 Cd^{2+} 的吸附等温线
Fig.8 Isothermal curves of Cd^{2+} adsorption by MBC

2.4 不同改性方法的比较

目前已经有多位学者对 BC 的改性进行了研究, 但所得改性 BC 对于 Cd^{2+} 的吸附效果并不理想 (见表 5)。而本研究所制备的 MBC 对 Cd^{2+} 的最大吸附量为硝酸改性 BC 的 1.4 倍, 醋酸改性 BC 的 3.4 倍, 硝酸+高锰酸钾改性 BC 的 3.8 倍, 硫酸改性 BC 的 10.6 倍。因此, MBC 对于 Cd^{2+} 有良好的吸附效果, 适用于重金属 Cd 污染的治理。

表 5 不同改性方法制备的改性 BC 对 Cd^{2+} 的最大吸附量比较

Table 5 A comparison of maxium Cd^{2+} adsorption of modified BC by different methods

改性方法	Cd^{2+} 最大吸附量 $/(\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1})$	数据来源
2 mol/L 磷酸	345.329	本研究
14% (质量分数) 硝酸+1.58% (质量分数) 高锰酸钾	91.720	文献[22]
65% (质量分数) 硝酸	245.943	文献[12]
0.05 mol/L 醋酸	101.092	文献[23]
50% (质量分数) 硫酸	32.474	文献[24]

MBC 作为重金属钝化剂, 相比于其他类型的改性 BC, 不仅改性条件更加温和, 可解决强酸改性的高耗能、耗水问题, 而且对于 Cd^{2+} 的吸附量大大增强。今后要通过实验进一步优化磷酸改性工艺, 同时通过实验探究 MBC 吸附 Cd 的机理, 为将其应用于 Cd 污染及重金属复合污染治理提供依据。

3 结 论

(1) MBC 的最佳制备工艺参数为: 磷酸摩尔浓度 2 mol/L, 反应时间 1.0 h, 反应温度 55 $^{\circ}\text{C}$ 。

(2) MBC 相比 BC, 表面更为粗糙, 孔隙度增大, 比表面积增大, 吸附过程中与吸附质反应更为充分; 结晶度提高, 更接近石墨; 表面所带电荷由正变负, 且电荷数增大。因此, MBC 吸附性能优于 BC。

(3) MBC 吸附 Cd^{2+} 能在 20 min 后达到平衡, 吸附过程更符合准二级动力学方程。MBC 对 Cd^{2+} 的最大吸附量为 345.329 mmol/kg , 为优惠吸附, 更符合 Langmuir 方程。MBC 对 Cd 吸附性能良好, 可应用于 Cd 污染治理。

参考文献:

- [1] QU C S, SUN K, WANG S R, et al. Monte Carlo simulation-based health risk assessment of heavy metal soil pollution: a case study in the Qixia mining area, China[J]. Human and Ecological Risk Assessment, 2012, 18(4): 733-750.
- [2] 罗慧, 刘秀明, 王世杰, 等. 中国南方喀斯特集中分布区土壤 Cd 污染特征及来源[J]. 生态学杂志, 2018, 37(5): 1538-1544.
- [3] 徐冬寅. 金矿区农田土壤重金属污染与人体健康风险研究[D]. 西安: 长安大学, 2011.
- [4] 罗涛, 黄东风, 何盈, 等. 土壤重金属钝化剂的筛选及蔬菜降污专用肥应用效果研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(4): 1390-1395.
- [5] 王萍. 不同钝化剂对重金属污染土壤长期稳定化效果研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2017.
- [6] 曹斌, 何松洁, 夏建新. 重金属污染现状分析及其对策研究[J]. 中央民族大学学报(自然科学版), 2009, 18(1): 29-33.
- [7] 周建军, 周桔, 冯仁国. 我国土壤重金属污染现状及治理战略[J]. 中国科学院院刊, 2014, 29(3): 315-320.
- [8] 盛恩宏, 周运友. 碳黑的表面臭氧氧化[J]. 化学世界, 2000(2): 69-72.
- [9] LIU Y Z, CHENG J M. Adsorption kinetics and isotherms of $\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Cd}(\text{II})$ onto oxidized nano carbon black[J]. Advanced Materials Research, 2012, 529: 579-584.
- [10] 吐尔逊·吐尔洪, 帕提古丽·伊克木, 阿热祖古丽·达吾提, 等. 玉米秸秆基改性生物质活性炭对 Cd 的吸附特性[J]. 环境污染与防治, 2018, 40(2): 189-192.
- [11] 成杰民, 王汉卫, 周东美. Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 在改性纳米黑碳表面上的吸附-解吸[J]. 环境科学研究, 2011, 24(12): 1409-1415.
- [12] 王汉卫, 王玉军, 陈杰华, 等. 改性纳米黑碳用于重金属污染土壤改良的研究[J]. 中国环境科学, 2009, 29(4): 431-436.

(下转第 951 页)