

碳纳米管溶胶的制备及其去除水中 异狄氏剂的研究

巩学敏^{1,2} 彭先佳¹ 栾兆坤¹

(1. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085;

2. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘 要 采用强酸表面氧化法对碳纳米管表面进行处理, 促进碳纳米管在水中的分散, 制备碳纳米管溶胶, 用于去除水中低浓度持久性有机污染物异狄氏剂。扫描电镜观测表明, 氧化后的碳纳米管团簇被分散开, 碳纳米管被打断。碳纳米管溶胶对异狄氏剂的吸附性能研究表明, 制备的碳纳米管溶胶对异狄氏剂吸附去除效能优于原始碳纳米管, 优化的 pH 值为 6, 此时碳纳米管溶胶对 18 $\mu\text{g/L}$ 异狄氏剂去除率达到 100%; 水中的腐殖质提高了吸附去除效能; 碳纳米管溶胶对异狄氏剂的吸附等温线呈线性, 碳纳米管溶胶的吸附性能优于原始碳纳米管吸附性能。吸附去除后, 溶胶态碳纳米管以 0.05 mmol/L 氯化铝从水中沉淀分离。

关键词 碳纳米管 溶胶 吸附 异狄氏剂 持久性有机污染物

中图分类号 O647.31⁺4 **文献标识码** A **文章编号** 1673-9108(2007)11-0006-04

Preparation of carbon nanotubes sol and its application for removal of endrin from water

Gong Xuemin^{1,2} Peng Xianjia¹ Luan Zhaokun¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085;

2. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and
Technology (Beijing), Beijing 100083)

Abstract Carbon nanotubes (CNTs) sol was prepared by oxidation using strong acid and used for removal of low concentration endrin, a kind of persistent organic pollutants (POPs). Scanning electron microscopy observation shows that, after oxidation, the CNTs clusters were dispersed and the tubes were broken up. The adsorption experimental results show that the CNTs sol has good adsorption properties for removal of endrin. The optimized pH is 6 and the removal efficiency of CNTs sol from 18 $\mu\text{g/L}$ endrin solution reaches 100%. Humic substance in water enhances the removal. The adsorption isotherm of endrin to CNTs sol is linear and the removal efficiency of CNTs sol is higher than that of as-prepared CNTs. After adsorption, the dispersed CNTs can be separated from water using 0.05 mmol/L AlCl_3 .

Key words carbon nanotubes; sol; adsorption; endrin; persistent organic pollutants

持久性有机污染物 (POPs) 具有毒性、持久性和生物富集特性, 水中持久性有机污染物的去除、尤其饮用水中低浓度持久性有机污染物的高效去除受到普遍关注。吸附法是一类重要的物理化学水处理方法, 特别对于低浓度污染物, 吸附法借助吸附剂的巨大表面效应能实现对污染物的高效去除。碳纳米管 (carbon nanotubes, CNTs) 自 1991^[1] 年被首次发现以来, 一直是国内外研究的热点, 研究工作者在其制备、纯化和特性等方面做过深入的研究工作。碳纳米管具有独特的中空层状结构、良好的化学稳定性

和热稳定性等优点, 在电子、光学和材料等领域蕴藏着广阔的应用前景^[2]。由于具有巨大的比表面积, 近年来碳纳米管作为吸附材料的研究引起关注^[3~9]。目前, 用作吸附材料的碳纳米管均是以粉末状投入水中, 粉末微观由碳纳米管相互缠绕形成, 呈管束结构。如果将碳纳米管以单管状态分散

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20607027; 50538090)

收稿日期: 2007-08-15

作者简介: 巩学敏 (1979~), 女, 硕士研究生, 主要从事水质净化材料与技术研究工作。E-mail: gxmzg@163.com

于水中,形成溶胶状态投加入水中,将更能发挥碳纳米管作为纳米材料的巨大表面效应,提高吸附性能,吸附处理后,溶胶态碳纳米管可采用金属盐类沉淀法从水介质中分离。本研究则采用强酸表面氧化法对碳纳米管表面进行处理,在碳纳米管表面生成含氧官能团,形成电负性,从而增强碳纳米管间静电斥力,促进碳纳米管在水中的分散,制备碳纳米管溶胶,用于去除水中低浓度持久性有机污染物异狄氏剂,吸附去除后,溶胶态碳纳米管以低浓度氯化铝从水中沉淀分离。

1 实验部分

1.1 试剂、仪器与水样分析方法

多壁碳纳米管采用催化裂解法制得,由清华大学提供。氢氟酸(HF)、硝酸(HNO_3)均为分析纯,异狄氏剂、正己烷为农残级,腐殖酸购自美国Aldrich公司。主要仪器包括MLLIPORE真空抽滤器、HZQ-C空气浴振荡器、100 mL聚四氟乙烯离心管、玻璃纤维滤膜、0.1 μm 聚四氟乙烯(PTFE)滤膜、扫描电子显微镜(Hitachi S-3000N)、气相色谱仪(Hitachi GC-14C,电子捕获检测器,HP-5毛细管色谱柱,色谱柱规格 25 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.52 μm)。

异狄氏剂浓度采用气相色谱法测定,无分流进样 1 μL ,测定条件:进样口温度 240 $^{\circ}\text{C}$;检测器温度 300 $^{\circ}\text{C}$;毛细管柱升温程序:柱温 160 $^{\circ}\text{C}$,以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 215 $^{\circ}\text{C}$,再以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 225 $^{\circ}\text{C}$,再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 230 $^{\circ}\text{C}$,恒温 1 min。高纯氮气作为载气流,柱头压 200 kPa。

1.2 实验过程

1.2.1 碳纳米管溶胶的制备与表征

碳纳米管的纯化:称取研碎后的碳纳米管 1 g 放入 20 mL HF 浸泡 24 h,去离子水清洗。以去除非晶碳等杂质和碳纳米管制备过程中所用催化剂的载体硅藻土,清洗后放入 HNO_3 浸泡 24 h,以去除制备碳纳米管时的催化剂和碳纳米管表面的非晶碳。浸泡过的碳纳米管经去离子水多次洗涤,待清洗水 pH 值与去离子水相同时,于 80 $^{\circ}\text{C}$ 左右烘干。

碳纳米管强酸表面氧化:将纯化碳纳米管粉体放置于 500 mL 三口烧瓶中,加入 250 mL 浓硝酸,在冷凝回流条件下煮沸 12 h。而后静置 24 h,过滤洗涤,将样品分散于水中即形成稳定的溶胶。测得制备的碳纳米管溶胶的碳固含量为 0.33 g/L。

碳纳米管形貌采用扫描电子显微镜(SEM)

表征。

1.2.2 异狄氏剂储备液的配制

定量称取异狄氏剂晶体搅拌溶解,定容至 1 000 mL,用 0.1 μm PTFE 滤膜真空抽滤得异狄氏剂储备液,测定其浓度。

1.2.3 碳纳米管溶胶去除异狄氏剂的试验

所用器皿使用前均用 1:1 的浓硝酸浸泡 24 h,分液漏斗、浓缩瓶和漏斗在 350 $^{\circ}\text{C}$ 马弗炉煅烧 2 h。吸附实验采用 100 mL PTFE 离心管,混合液经调节 pH 值,于 25 $^{\circ}\text{C}$ 空气浴条件下以 150 r/min 振荡速度振荡 24 h,样品用 0.1 μm PTFE 滤膜真空抽滤,取滤液 10 mL 加入 10 mL 的正己烷萃取,浓缩至 1 mL 供测定。

2 结果与讨论

2.1 碳纳米管溶胶的表征

图 1 显示的是氧化前后的碳纳米管扫描电子显微镜照片。氧化前和氧化后的碳纳米管在形态结构上有很大的差别,氧化前的碳纳米管较长,且相互团簇缠绕。氧化后的碳纳米管团簇被分散开,碳纳米管被打断。

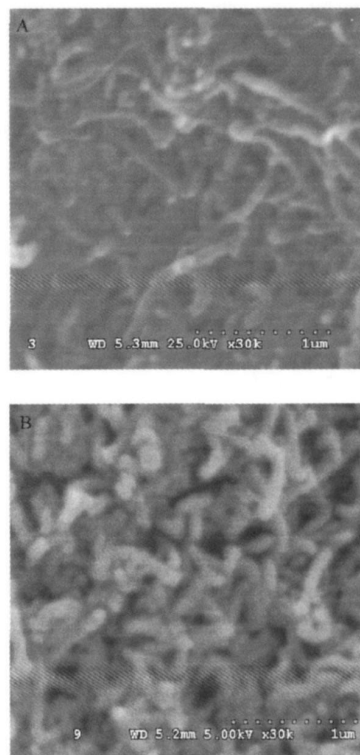


图 1 原始碳纳米管及氧化碳纳米管扫描电镜照片
(A. 原始碳纳米管; B. 氧化碳纳米管)

Fig 1 SEM images of as-prepared and oxidized carbon nanotubes

2.2 吸附等温线

图2为碳纳米管溶胶对异狄氏剂的吸附等温线。由图2看出,碳纳米管溶胶的吸附性能优于原始碳纳米管吸附性能。在实验的异狄氏剂浓度范围内,等温吸附曲线呈线性。采用线性吸附等温方程式进行拟合:

$$Q = KC_e$$

其中:

Q ——吸附量;

C_e ——异狄氏剂平衡浓度;

K ——常数。

碳纳米管溶胶和原始碳纳米管的吸附等温线拟合方程分别为 $Q = 126.8C_e$ 和 $Q = 97.3C_e$, 相关系数分别为 0.96 和 0.98, 线性方程可以很好地描述碳纳米管溶胶吸附异狄氏剂的性能。

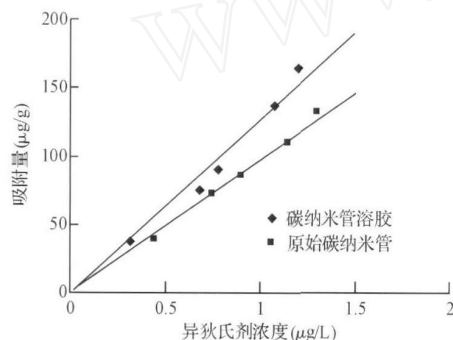


图2 碳纳米管溶胶和碳纳米管对异狄氏剂的吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherm of endrin on CNTs

sol and as-prepared CNTs ($pH = 6.2$, $T = 25^\circ C$, $t = 24$ h)

2.3 水质条件对吸附性能的影响

图3所示为pH值对吸附行为的影响曲线。试验采用异狄氏剂初始浓度为 $18 \mu g/L$, 碳纳米管溶胶浓度为 $0.16 g/L$ 。由图3可以看出,碳纳米管溶胶在 $3 \sim 10$ pH 范围内对异狄氏剂都有较高的吸附去除率,去除率均达 86% 以上,最佳吸附 pH 值为 6, 此时去除率可达 100%。在 $pH < 6$ 条件下,吸附去除率随着 pH 值升高而升高,在 $pH > 6$ 条件下,吸附去除率随 pH 升高而降低。

pH 值对吸附去除率的影响可能主要与溶胶态碳纳米管的表面含氧官能团随 pH 值变化而发生的质子迁移反应有关。异狄氏剂是极性分子,异狄氏剂在溶胶态碳纳米管上的吸附作用力不仅包括其在碳纳米管表面的范德华力,还包括异狄氏剂极性分子与碳纳米管表面带电含氧官能团之间的电荷偶

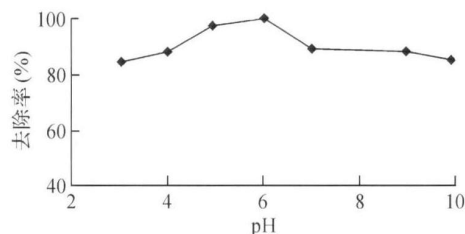


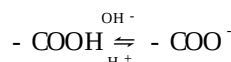
图3 pH值对吸附的影响

Fig. 3 Influence of pH on removal efficiency

极作用:



碳纳米管表面含氧官能团在水介质中发生如下质子迁移反应:



随着 pH 值的升高该化学平衡向右移动,碳纳米管表面电负性增强,在 $pH < 6$ 时,随着电负性增强,异狄氏剂分子与碳纳米管表面负电荷的电荷偶极作用增强,从而吸附去除率增加。当 $pH > 6$ 时,随着 pH 值进一步升高,碳纳米管表面电负性继续增强,这时官能团能够强烈地吸附水分子,在碳纳米管表面含氧官能团周围形成水化层,阻碍了异狄氏剂在碳纳米管表面的吸附,从而降低了吸附去除率。

图4为离子强度对吸附的影响曲线,试验采用异狄氏剂初始浓度为 $19.6 \mu g/L$,碳纳米管溶胶浓度为 $0.13 g/L$ 。由图4可以看出,随着离子强度的增加吸附去除率略有降低,氯化钠浓度从 $0 mol/L$ 增加到 $0.028 mol/L$ 时,碳纳米管溶胶对异狄氏剂的吸附去除率从 90.8% 下降到 87.6%。

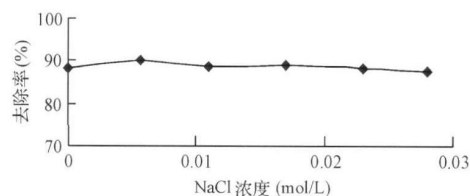


图4 离子强度对吸附的影响

Fig. 4 Effect of ionic strength on adsorption
($pH = 6.2$, $T = 25^\circ C$, $t = 24$)

腐殖质是一种广泛存在于水体的一种高分子天

然有机物。试验考察腐殖酸对碳纳米管溶胶吸附去除异狄氏剂的影响,试验采用的异狄氏剂初始浓度为 $13.5 \mu\text{g/L}$,碳纳米管溶胶浓度为 0.12 g/L ,结果如图 5 所示。

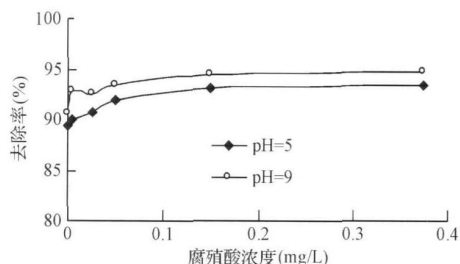


图 5 腐殖酸对吸附去除的影响

Fig. 5 Effect of humic acid on removal efficiency
($T = 25^\circ\text{C}$, $t = 24 \text{ h}$)

由图 5 可以看出,在 pH 值分别为 5 和 9 时,腐殖酸的存在均使得吸附去除率略有升高。腐殖酸浓度从 0 mg/L 增加到 0.375 mg/L 的情况下,在 pH 值为 5 时,对异狄氏剂的吸附去除率从 89.4% 上升到 93.5% ;在 pH 值为 9 时,对异狄氏剂的吸附去除率从 90.6% 上升到 94.8% 。

2.4 吸附后溶胶态碳纳米管分离

以氯化铝溶液促进吸附后溶胶态碳纳米管在水介质中的聚沉从而实现溶胶态碳纳米管的分离,聚沉后取上清液用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤测定 TOC 值以考察分离后碳纳米管的残留,结果如表 1 所示。

表 1 氯化铝对吸附后溶胶的聚沉分离效能

Table 1 Precipitation of CNTs sol from water

氯化铝浓度 (mmol/L)	溶胶是否聚沉	过滤后 TOC 值
0.025	不聚沉	/
0.04	不聚沉	/
0.05	聚沉	0
0.06	聚沉	0

由表 1 可以看出,采用 0.05 mmol/L 氯化铝可实现吸附后溶胶态碳纳米管从水介质的分离。

3 结 论

(1) 采用浓硝酸表面氧化法成功制备了碳纳米管溶胶,氧化后的碳纳米管团簇被分散开,碳纳米管被打断;

(2) 碳纳米管溶胶对异狄氏剂的吸附性能优于原始碳纳米管,等温线呈线性;

(3) 优化的 pH 值为 6,此时碳纳米管溶胶对 $18 \mu\text{g/L}$ 异狄氏剂去除率达到 100% ;水中的腐殖质提高了吸附去除效能;

(4) 吸附去除后溶胶态碳纳米管可采用 $0.05 \text{ mmol/L AlCl}_3$ 从水介质分离。

参 考 文 献

- [1] Iijima I Helical microtubules of graphitic carbon Nature, 1991, 354: 56~58
- [2] Zhao G C, Wu F H, Wei X W. Preparation of multi-walled carbon nanotubes colloid and adsorption for cationic dye nile blue Journal of Anhui Normal University (Natural Science), 2002, 25 (2): 157~160
- [3] Long R. Q., Yang R. Carbon nanotubes as superior sorbent for dioxin removal J. Am. Chem. Soc., 2001, 123: 2058~2059
- [4] 王曙光,李延辉,栾兆坤,等. 碳纳米管负载氧化铝及其吸附水中氟离子. 科学通报, 2002, 47 (1): 14~16
- [5] Li Y. H., Luan Z. K., Xu X., et al Removal of Cu^{2+} from aqueous solutions by carbon nanotubes Adsorption Sci Technol, 2003, 21: 475~485
- [6] Peng X. J., Luan Z. K., et al Adsorption of arsenate to ceria supported on carbon nanotubes Mater Lett, 2005, 59 (4): 399~403
- [7] Peng X. J., Luan Z. K., et al Carbon nanotubes-iron oxide magnetic composites for the removal of $\text{Pb}(\text{II})$ and $\text{Cu}(\text{II})$ from water Carbon, 2005, 43: 880~883
- [8] Peng X. J., Li Y. H., Luan Z. K., et al Adsorption of 1, 2-dichlorobenzene from water to carbon nanotubes Chem. Phys Lett, 2003, 376: 154~158
- [9] Lu C. S., Chung Y. L., Chang K. F. J. Adsorption thermodynamic and kinetic studies of trihalomethanes on multi-walled carbon nanotubes J. Hazard Mater, 2006, 138 (2): 304~310