



全国中文核心期刊
中国科技核心期刊

环境工程学报

Chinese Journal of Environmental Engineering



第9卷 第9期

Vol.9 No.9

中国科学院 主办
生态环境研究中心
科学出版社 出版

9
2015

目 次

水 污 染 防 治

紫外线消毒对3种大肠杆菌的灭活效果和耐药性影响	张崇森	庄凯	巨欣	王晓昌(4097)
强化除磷型 A/O-MBR 工艺运行稳定性	任金柱	李军	王朝朝	刘彬 高金华 常江(4102)
超声波紫外线一体化推流式反应器中试装置用于污水消毒				
.....	郭浩	周瑛	周晓琴	李子富 闫圆圆 靳昕(4107)
Ca ²⁺ 强化短程硝化颗粒污泥培养	吕永涛	贾燕妮	鞠恺	赵洁 苗瑞 王磊(4112)
猪场废水厌氧自电解处理过程中关键参数优化	王云	朱能武	沈伟航	李小虎 吴平霄(4117)
碳纳米管稳定纳米 Fe ₃ O ₄ 的制备及降解染料橙 II		邓景衡	李佳喜	余侃萍 谢建国(4125)
湿式过氧化氢氧化活性艳蓝 KN-R	贺玲	刘红玉	杨春平	彭艳蓉 曾光明 王鹏 刘芬(4131)
草皮缓冲带对洱海流域面源污染的削减效果			胡威	王毅力 储昭升(4138)
共培养条件下黄菖蒲和狭叶香蒲对铜绿微囊藻光合系统的影响	陈国元	李青松	谢莆尧	陈燕虹(4145)
Fenton 试剂协同 TiO ₂ 光催化降解三氯乙酸及协同机理	王芬	赵宝秀	李想	李伟江 杨龙(4153)
城市大型缓流景观水体流场模拟及人工循环水动力优化		贾泽宇	郑剑锋	孙力平 于静洁(4159)
短程硝化反硝化工艺处理低 C/N 餐厨废水	张周	赵明星	阮文权	缪恒锋 任洪艳 黄振兴(4165)
改性天然菱铁矿去除水中六价铬			周晓倩	郭华明 赵凯(4171)
2种载体对厌氧同步消化、反硝化的影响	冉春秋	邹学军	范立明	崔玉波 周集体(4178)
基于有效去除铅(II)的中孔炭乙二胺改性及影响因素分析				
.....	杨美蓉	李坤权	徐恩兵	乔小朵 潘根兴 郑正(4185)
城市污水处理过程中不同形态氮类营养物的转化特性			金鹏康	宋利 任武昂(4193)
曝气对潜流人工湿地中木本植物的影响	陈永华	吴晓芙	纪智慧	马群 陈明利(4199)
变权组合模型在景观水体水质模拟中的应用			赵加斌	赵新华 彭森(4206)
鱼菜共生系统氮素迁移转化的研究与优化	邹艺娜	胡振	张建	谢慧君 梁爽(4211)
基于虚拟治理成本法的生态环境损害量化评估	蔡锋	陈刚才	彭枫	杨清玲 赵士波 鲜思淑 吴飞(4217)
漂浮型可见光催化剂 Fe-N-TiO ₂ /FP-CTS 的制备及其对溶解性柴油的降解				
.....	黄嘉瑜	王学江	卜云洁	张晶 马荣荣 赵建夫(4223)
非晶态 Co _{0.5} Ni _{0.5} Fe ₂ O ₄ 的制备及对水中五氯苯酚的吸附			孙梦圆	崔春月 吴娟 宋姿蓉(4228)
pH 对同步硝化反硝化生物膜内溶解氧分布的影响			黄胜娟	荣宏伟 林孟霞(4233)
稻壳制备介孔状二氧化硅的光催化性			穆浩荣	张玲玲 白淑琴(4239)
玉米秆碳源去除地下水硝酸盐	李同燕	李文奇	胡伟武	冯传平(4245)
提高低 C/N 值农村生活污水中 TN 的去除效果	匡武	王翔宇	周其胤	杨远盛(4252)
油田聚驱采出液乳化特性及其破乳-絮凝	翁艺斌	阎光绪	李敏	翟星月 郭绍辉 张佩佩(4259)
西安某人工湖水质时空分布特征及其荧光特性		于佳真	王晓昌	薛涛 陈荣(4265)
改性钙基蒙脱土酸性条件下吸附油酸钠	任瑞晨	张乾伟	石倩倩	李彩霞 王秀兰 孟媛媛(4273)
天然沸石对海水中氨氮的吸附特性	王文华	赵瑾	张晓青	成玉 王静 张雨山 李陆杨(4281)
微孔曝气器脉冲式充氧效果		徐鹏	单继宏	金晓航 于江忠 孙毅 张建中(4287)
厌氧、好氧、厌氧/好氧交替状态对活性污泥性质的影响		杨波	单晓明	田晴 李方 马春燕(4293)
城市人工湖的生态治理		徐后涛	赵凤斌	张玮 王丽卿 郑小燕(4300)
载钴催化剂的制备及对染料降解	李洁冰	李玉龙	Asif Hussain	王瑾 李登新(4309)
低温季大型表流湿地对微污染水体脱氮效果及优化运行				
.....	左倬	仓基俊	朱雪诞	成必新 胡伟 商志清 卿杰(4314)
沸石负载高锰酸钾去除低浓度氨氮	郭华	王军林	张小燕	王娜 刘俊良(4321)
2-乙基蒽醌修饰石墨毡催化电极电化学降解土霉素废水二级出水				
.....	李贵霞	岳琳	潘贵芳	刘艳芳 李伟 李再兴(4326)
抗菌剂三氯卡班在水溶液中的光降解		冯振涛	刘海津	汪应灵 冯家豪(4333)
磁性水滑石快速吸附水体中 Cu(II) 离子	张琪	罗琳	张嘉超	刘武嫦 胡伟斌(4339)
零价铁对水中六价铬还原性能及沉淀污泥中铬的固定化	陈忠林	李金春子	沈吉敏	王斌远 樊磊涛(4345)
椰壳活性炭对水中 N-DBP 前体物的吸附			张一凡	金腊华 周元(4353)

混凝和活性炭吸附深度处理制药废水中有机物去除特征	崔凤国	杨 鹏	张伟军	王东升(4359)
Fenton 试剂氧化处理火炸药污染土壤淋洗液	薛江鹏	王建中	赵泉林	王中友 叶正芳(4365)
微波法对吸附扑热息痛废水活性炭的再生	吴 坚	夏洪应	彭金辉	张利波 郑照强 张声洲(4371)
ES 稳定重金属污染底泥效果	蒋玉广	袁珊珊	杨 伟	梁静波 巢军委(4376)
<i>Halothiobacillus neapolitanus</i> 脱硫性能及限制性因素影响			冯守帅	陈金才 杨海麟(4385)
曝气速率对附加微通道湍流促进器 SMBR 流体动力学性能的影响			解 芳	王建敏 刘进荣(4391)
H ₂ O ₂ /Fe ⁰ 、H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ 、H ₂ O ₂ /Fe ³⁺ 3种体系处理印染废水			姚 兴	颜幼平 冯 霞(4398)
以游泳馆污水为处理对象的 SBR 中不同污泥负荷下氨氧化菌群落的演变				
.....	薛士琼	孙宝盛	于凤庆	王明圆 李 恺 薛圆圆(4403)
环糊精改性蛭石对水中 Cr(VI) 的吸附			张太亮	吴 凤 阳 萍 欧阳斌(4409)
滤材的表面改性对淤泥脱水过程中渗透性能的影响			浩 婷	王 曦 周 颜 吴 燕(4415)
不同混凝剂处理低温低浊水				洪 云 徐 慧(4421)
SMBBR 工艺不同填料处理生活污水	李卫平	李 杰	朱浩君	杨文焕 敬双怡 殷震育 刘 燕(4427)

大气污染防治

煤矿井下高压喷雾雾化特性研究	王鹏飞	刘荣华	汤 梦	张 文 桂 哲(4433)
露天堆场防风抑尘网遮蔽效果的数值模拟			潘武轩	宋翀芳 何鸿展(4440)
TEPA/TETA 改性 SBA-15 对 CO ₂ 吸附性能的影响			魏建文	和凯凯 孟令硕 廖 雷(4447)
改性粉煤灰基吸附剂烟气脱汞			郑慧敏	刘清才 王 铸 孟 飞 牛德良(4453)
改性 Fe ₂ O ₃ 脱硫剂脱除 H ₂ S 反应特性	沈洪波	张 辉	刘应书	李皓琰 张 贺 郝智天(4458)
一株鱼粉加工硫化氢恶臭气体脱除菌株的分离与鉴定			孙佩璇	娄永江 庄荣玉 严小军(4465)
北京市近 12 年空气污染变化特征及其与气象要素的相关性分析	谢志英	刘 浩	唐新明	李腾腾 张文君(4471)
循环灰加湿量对密相塔半干法脱硫效率的影响			韩剑宏	黄永海 卢熙宁 童震松(4479)
折流式反应器空气净化效果			刘 鹏	郑 洁 宋雪瑞 王小艳(4483)

固体废物处置

市政污泥干化动力学研究	范海宏	武亚磊	李斌斌	马 增(4488)
响应曲面法优化 CO ₂ 活化制备夏威夷坚果壳基活性炭	程 松	张利波	夏洪应	彭金辉 张声洲 周朝金(4495)
胞外聚合物对生物浸出线路板金属粉末中铜的作用			杨 崇	朱能武 崔佳莹 吴平霄(4503)
微波超声协同处理废弃印刷线路板中非金属			蔡丽楠	殷 进 张 桐 孔晓露(4509)
水淬钢渣碳化固定 CO ₂	涂茂霞	雷 泽	吕晓芳	赵宏欣 王丽娜 张军玲 陈德胜 宋文婉 齐 涛(4514)
O ₂ /CO ₂ 气氛下市政污泥混煤燃烧及动力学特性			邵志伟	黄亚继 严玉朋 刘长奇(4519)
提高硅钙渣胶凝活性的热活化实验			杨志杰	孙俊民 张战军 苗瑞平(4526)
医疗废物处理中生物指示剂湿热灭菌动力学方程			靳登超	李 阳 鲍振博 刘 娜(4531)
三七渣固态发酵生产康宁木霉生防菌	谭显东	王君君	王 浪	羊依金 郭俊元 彭 兰 覃璐琳(4535)
3 种畜禽粪便产气特性差异分析			陈 芬	李 伟 刘奋武 张吴平 李筱梅 卜玉山(4540)
黑曲霉固态发酵三七渣产纤维素酶			黄 凡	谭显东 胡 伟 羊依金 林巧玉 任晓霞(4547)
常温下好氧颗粒污泥的形成过程及除污性能			姚 力	信 欣 郭 毅 宋 幻 李 姣(4553)
垃圾填埋场 HDPE 膜漏洞密度及其影响因素的统计分析			徐 亚	能昌信 刘玉强 刘景财 董 路(4558)
富集同型产乙酸菌污泥厌氧产酸			王 晋	李习伟 符 波 杨 彦 刘 和(4565)

土壤污染防治

海泡石及其复配原位修复镉污染稻田	梁学峰	韩 君	徐应明	谭适娟 雷 勇 罗文军(4571)
水泥固封镉污染土离子释放规律与微观结构				董祯琴 陆海军 李继祥(4578)

环境生物技术

嗜酸氧化亚铁硫杆菌脱煤矸石中硫影响因素的筛选及条件优化				
.....	赵尚明	何 环	于忠琦	黄冠华 冷云伟 陶秀祥(4585)
高岭土固定 GY2B 优化其降解性能			李跃武	吴平霄 李丽萍 党 志(4591)

环境 监 测

成都市道路细颗粒物污染特征	袁小燕	叶芝祥	杨怀金	张 菊(4598)
基于远程图像色度的点源水质监测方法			李 文	杨守波 罗学科(4603)
海洋石油工程新型溢油监测系统研究			隋迎光	彭吉友 刘志明 任 华(4609)

非晶态 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的制备 及对水中五氯苯酚的吸附

孙梦圆 崔春月* 吴娟 宋姿蓉

(青岛农业大学青岛市农村环境工程研究中心, 青岛 266109)

摘要 以溶剂热法制备了 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米吸附剂,用透射电子显微镜(TEM)、X-射线衍射(XRD)、BET比表面积仪、磁强计等分析了结构特性。结果表明, $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米吸附剂为非晶态,比表面积为 $426.8\text{ m}^2/\text{g}$,饱和磁化强度为 10.4 emu/g ,且靠外磁场易回收。 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 吸附处理水中五氯苯酚时,吸附动力学符合 Langergren 模型,平衡吸附量为 27.87 mg/g ;吸附等温线符合 Freundlich 模型。 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米吸附剂的吸附量随煅烧温度升高吸附量明显降低,随 Ni 含量的增加先增加后平稳趋势。

关键词 非晶态 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 五氯苯酚 吸附

中图分类号 X703.1 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2015)09-4228-05

Synthesis of amorphous $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ for adsorption of pentachlorophenol in aqueous solution

Sun Mengyuan Cui Chunyue Wu Juan Song Zirong

(Qingdao Engineering Research Center for Rural Environmen, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China)

Abstract The $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticle was prepared by solvothermal method and characterized using the transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), BET (Brunauer-Emmett-Teller) specific surface area analyzer and a vibrating sample magnetometer. The $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ was amorphous with specific surface area of $426.8\text{ m}^2/\text{g}$ and a saturation magnetization of 10.4 emu/g . The $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ could be easily separated from water using a magnetic field. The adsorption kinetics curves of pentachlorophenol (PCP) on $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ could be well correlated by Langergren kinetic adsorption model and the equilibrium adsorption capacity was 27.87 mg/g . The adsorption isotherms for PCP could be well correlated by Freundlich model. The adsorption capacity decreased obviously with the increase of calcination temperature. The adsorption capacity increased sharply first with the increase of Ni content and then remained unchanged.

Key words amorphous; $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; pentachlorophenol; adsorption

五氯苯酚(pentachlorophenol, PCP)及其钠盐作为杀虫剂、除草剂、防腐剂等曾被广泛使用^[1]。这些有机物生物富集能力强,且具有很强的致癌、致畸、致突变性^[2]。由于PCP使用后往往排入江河、海洋等天然水体,因而对水环境具有很大的影响。有效地将其从水中去除是亟待解决的环境问题。

吸附法具有成本低、效率高、简单易操作等优点,被认为优于其他的废水处理技术。与普通吸附剂相比,纳米吸附材料具有高的比表面积和表面原子,因而显示出较强的吸附特性^[3,4],但纳米吸附剂存在一些不足,如难沉降、不易回收等使其在污水处理中的应用具有局限性。

近年来,磁性纳米材料作为吸附剂应用于污水

处理,具有周期短、成本低、易操作且外磁场作用下可快速分离,开始引起研究者高度重视^[5-7]。

但是很多研究主要侧重于磁性材料和其他材料的复合吸附剂来处理污染物^[8-10]。如,陈海峰等^[11]将铁氧体负载在碳纳米管上吸附处理了水中的亚甲基蓝;胡淑婉等^[12]报道了磁性碳纳米管对甲基橙的吸附性能。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21307065);青岛农业大学大学生科技创新项目;山东省基金项目(BS2012HZ005)

收稿日期:2015-01-29; **修订日期:**2015-03-05

作者简介:孙梦圆(1990—)女,硕士,主要从事环境材料制备及水处理中应用。E-mail: qnsunmenyuan@163.com

* 通讯联系人, E-mail: cuichunyue@126.com

这些复合磁性吸附剂,一方面制备工艺复杂、成本高;另一方面是吸附速度慢等不足。需不断研制出吸附性能高,容易回收的磁性吸附剂。

目前只有少数研究人员开始将 Fe_3O_4 ^[13] 和铁氧体 CoFe_2O_4 ^[14] 作为吸附剂直接用于污水处理。

本文利用溶剂热法制备非晶态 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米吸附剂,直接吸附处理水中难降解有机污染物 PCP,探究吸附性能和微结构特性对吸附的影响。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

五氯苯酚 ($\text{C}_6\text{HCl}_5\text{O}$, 化学纯), 硝酸铁 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 分析纯), 硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯), 硝酸镍 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯), 聚乙二醇(化学纯), 乙二醇(分析纯), 无水乙酸钠(分析纯)。

1.2 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的制备

首先将一定质量的硝酸镍、硝酸钴、硝酸铁放入三口烧瓶中,然后依次加入乙二醇(98%)、无水乙酸钠、聚乙二醇,在磁力搅拌器上搅拌 45 min 使其完全溶解,最后倒入反应釜中,升温至 180°C , 反应 12 h。反应结束后,冷却,洗涤,在 40°C 下真空干燥,即得 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米吸附剂。

1.3 吸附实验

将制备好的 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 置于真空烘箱中烘干至恒重,准确取 0.05 g 的吸附剂于碘量瓶中,加入 30 mL 浓度为 50 mg/L 的 PCP 溶液,在恒温振荡器中 (25°C , 180 r/min) 振荡,过滤,测定残留 PCP 的浓度。

1.4 分析方法

材料表征:用透射电子显微镜(TEM, HT7700, 日本日立)表征 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的形貌;X-射线衍射(XRD, 德国布鲁克 AXS 有限公司)分析样品的晶相;用比表面积-孔径分析仪(BET, Autosorb-iQ-MP-VP, 美国 Quantachrome 仪器公司)测定比表面积;振动样品磁强计(VSM, 美国 LDJ 公司)定量测定磁力大小。

PCP 浓度测定:配制浓度为 1.0、5.0、10、20、30 和 50 mg/L 的 PCP 溶液,波长为 320 nm 下,用紫外-可见分光光度计(UV-VIS)测定吸光度。结果如图 1 所示,在此浓度范围内吸光度 A 与 PCP 浓度呈良好的线性关系。水中 PCP 的浓度根据标准曲线计算。

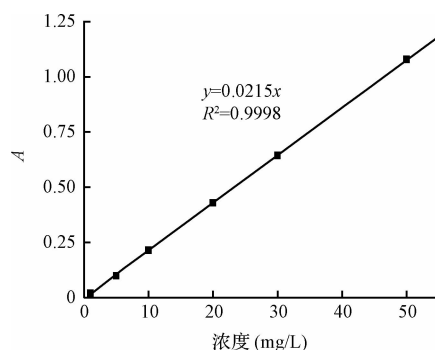


图1 PCP 溶液在 320 nm 处标准曲线

Fig. 1 Calibration curve of PCP solution at 320 nm

2 结果与分析

2.1 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的表征

图 2 为新制备的 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的 TEM。从图中可以看出,纳米颗粒呈絮状,且易于团聚。这是由于磁性的纳米颗粒受磁力、颗粒间的静电力等共同作用的结果。图中可知,大多数颗粒直径在 50 nm 以内。

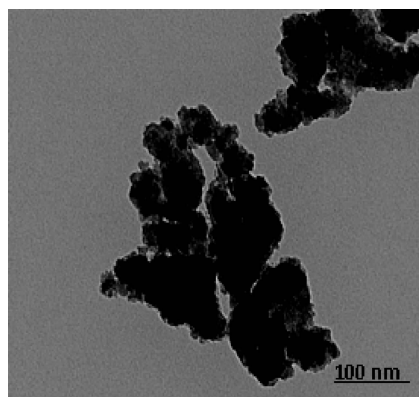


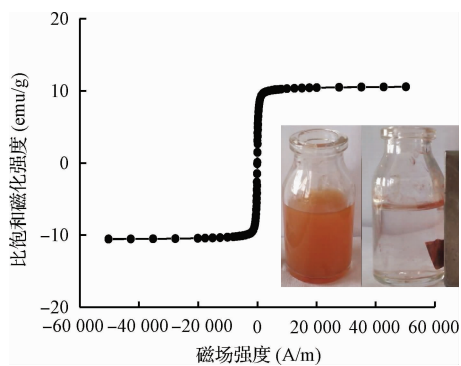
图2 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的 TEM 图

Fig. 2 TEM images of $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

图 3 为 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的磁滞回线图,由图可知, $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 表现出软磁性,饱和磁化强度为 10.4 emu/g。从图 3 的未加磁场(左)和加磁场(右)图中可知,外加磁场存在下可实现吸附剂的有效回收。

2.2 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 对 PCP 的吸附动力学

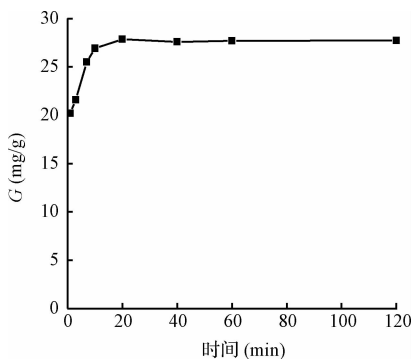
取 0.05 g 吸附剂放入碘量瓶中,加入 30 mL 浓度为 50 mg/L 的 PCP 的溶液,于恒温振荡器中 (25°C , 180 r/min) 振荡,隔一定时间内测其吸光度,每个点重复 3 次。吸附量 (G) 随时间的变化如图 4 所示。从图中可以看出,在吸附的初始阶段, $\text{Co}_{0.5}$

图3 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的磁回归图Fig. 3 Hysteresis loop of $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

$\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 对水中 PCP 的吸附比较迅速,20 min 后开始趋于稳定,60 min 时达到平衡。由于在吸附初期基本上呈线性,吸附平衡后,吸附量基本保持不变,所以吸附动力学应符合 Langergren 方程。

$$\frac{t}{G_t} = \frac{1}{k_2 G_e^2} + \frac{1}{G_e} t \quad (1)$$

式中: G_t 为 t 时吸附量,mg/g; G_e 为吸附平衡时的饱和吸附量,mg/g; k_2 为吸附速率常数, min^{-1} 。以 t/G_t 对时间拟合结果如图 5 所示。结果表明,平衡吸附量 G_e 为 27.87 mg/g, k_2 为 0.08 min^{-1} , R^2 为 0.99,吸附性能良好。

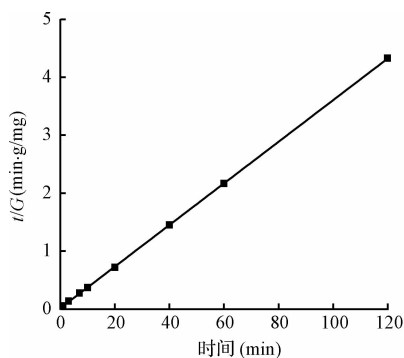
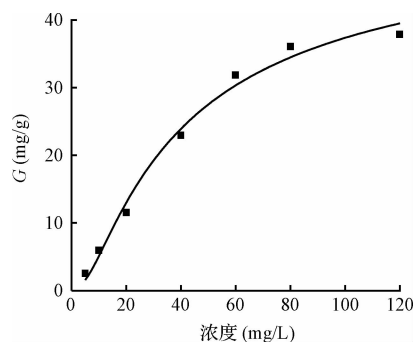
图4 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 对 PCP 吸附动力学Fig. 4 Adsorption kinetics of PCP on $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

2.3 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 对 PCP 的吸附等温线

碘量瓶中分别加入 0.05 g $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 和不同浓度的 PCP 溶液,在 20°C 下振荡 60 min 至平衡,过滤后测定平衡浓度,根据平衡浓度计算吸附量,每个点重复 3 次。按照 Freundlich 吸附等温模型拟合,结果如图 6 所示:

$$G = k_F C^{1/n} \quad (2)$$

式中: C 为平衡浓度,mg/L; G 为平衡吸附量,mg/g;

图5 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 对 PCP 的吸附动力学的 Langergren 方程拟合Fig. 5 Langergren fitting for adsorption kinetics of PCP on $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 图6 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 对 PCP 的吸附等温线Fig. 6 Adsorption isotherm of PCP on $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

k_F 为 Freundlich 常数; $1/n$ 为吸附指数。经拟合相关系数 R^2 为 0.99; k_F 值为 7.66; n 为 1.13。

2.4 煅烧温度对吸附的影响

图 7 为 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 经不同温度煅烧处理后的 XRD 谱。从图中可以看出:未煅烧时,没有衍射峰,表明是非晶态;经 200°C 热处理后开始出现 XRD 峰,表明铁氧体晶粒已形成,随着煅烧温度升高,样品的晶体结构没有变,但各个衍射峰却变尖锐,表明样品结晶程度提高。

根据 XRD 数据中强峰的半峰宽,通过 Scherrer 公式^[15] 计算纳米颗粒的平均粒径,结果如表 1 所示。表中可以看出,随着煅烧温度的升高粒径逐渐变大。通过比表面积分析可知,未煅烧吸附剂的比表面积为 $426.8 \text{ m}^2/\text{g}$; 400°C 时比表面积降为 $28.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

经不同温度煅烧处理后的 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 对 PCP 的吸附结果如图 8 所示。从图中可知,未煅烧时吸附量为 24.6 mg/g ,而随煅烧温度升高吸附量明显降低,煅烧温度为 400°C 时,吸附量只有 1.5 mg/g 。这是由于 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 对 PCP 的吸附主

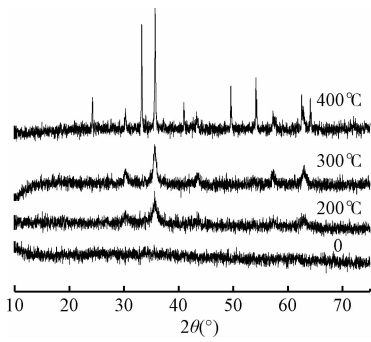


图 7 不同煅烧温度下 XRD 图

Fig. 7 XRD patterns of calcined at different temperatures

要是物理吸附,煅烧后粒径变大比表面变小不利于吸附。

表 1 不同煅烧温度下 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的粒径和比表面积

Table 1 Particle size and surface area of $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ at different calcination temperatures

T(°C)	晶粒大小 (nm)	比表面积 (m^2/g)
0	—	426.8
200	12.19	140.5
300	15.19	105.1
400	34.63	28.0

注:“—”表示无计算值。

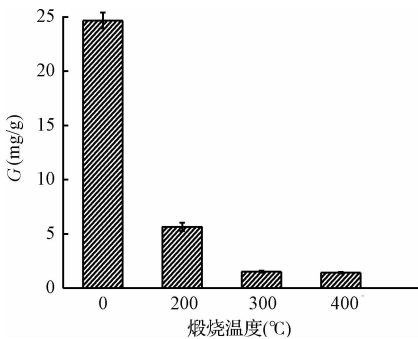


图 8 煅烧温度对吸附的影响

Fig. 8 Effect of calcination temperature on adsorption

2.5 Ni 含量对吸附的影响

Ni^{2+} 部分取代 Co^{2+} , 可以有效地改善 CoFe_2O_4 铁氧体的微结构,如颗粒粒径、磁性等。通过溶剂热法制备不同 Ni 含量 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的比表面及和磁化强度如表 2 所示。从表中可知,随着 Ni 含量(x)增加,饱和磁化强度一直降低;比表面积表现出, Ni 含量(x)在 0~0.5 时,随着 Ni 含量增加,明显增高, x 在 0.5~0.8 之间变化不大。

不同 Ni 含量 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 1$) 对 PCP 吸附结果如图 9 所示。由图 9 可以看出, Ni 含量(x)

表 2 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的比表面积和饱和磁化强度
Table 2 Surface area and saturation magnetization of $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

x	比表面积 (m^2/g)	饱和磁化强度 (emu/g)
0	270.5	24.8
0.2	320.5	17.2
0.4	380.2	13.0
0.5	426.8	10.4
0.6	427.9	6.2
0.8	430.6	4.2

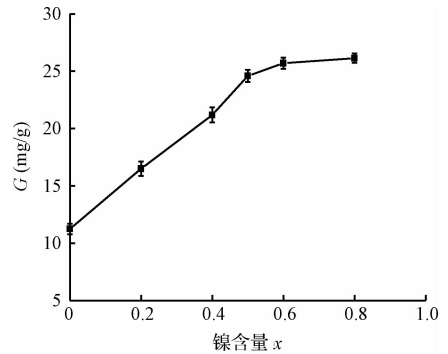


图 9 Ni 含量对吸附的影响

Fig. 9 Effect of Ni content on adsorption

在 0~0.5 时,随着含量的升高对 PCP 的吸附明显增加, x 在 0.5~0.8 之间吸附量趋于稳定。这是由于 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 对 PCP 的吸附主要是物理吸附,吸附量主要与比表面积大小有关,与表 2 比表面积变化趋势相符。为保证高吸附能力,且有效地靠外磁场回收, Ni 含量为 x 为 0.5 为适宜。

3 结论

(1) 以溶剂热法制备的 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 为非晶态,比表面积高,磁性良好,适合吸附处理有机物后靠外磁场回收。

(2) $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 对 PCP 的吸附动力学符合 Langergren 模型,吸附等温线符合 Freundlich 模型。

(3) 制备条件对微结构影响因素中表明,煅烧后吸附剂晶粒变大,比表面积降低,不利于吸附; $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的比饱和磁化强度随着 Ni 含量增大而降低,比表面积先增加后平稳趋势。

参考文献

[1] 许文青, 樊柏林, 陈明, 等. 五氯苯酚和五氯苯酚钠毒性作用研究进展. 中国药理学与毒理学杂志, 2011, 25 (6): 596-600

- toxicity of pentachlorophenol and sodium pentachlorophenol. *Chinese Journal of Pharmacology Toxicology*, **2011**, 25(6): 596-600(in Chinese)
- [2] 张兵, 郑明辉, 刘芃岩, 等. 五氯酚在洞庭湖环境介质中的分布. *中国环境科学*, **2001**, 21(2): 165-167
Zhang Bing, Zheng Minghui, Liu Fanyan, et al. Distribution of pentachlorophenol in Dongting Lake environmental medium. *China Environmental Science*, **2001**, 21(2): 165-167(in Chinese)
- [3] Mäkie P., Persson P., Österlund L. Adsorption of trimethyl phosphate and triethyl phosphate on dry and water pre-covered hematite, maghemite, and goethite nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2013**, 392: 349-358
- [4] Lu C. S., Chiu H. S. Adsorption of zinc(II) from water with purified carbon nanotubes. *Chemical Engineering Science*, **2006**, 61(4): 1138-1145
- [5] Gao Hejun, Zhao Siyuan, Cheng Xiyuan, et al. Removal of anionic azo dyes from aqueous solution using magnetic polymer multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, **2013**, 223: 84-90
- [6] Yu Fei, Chen Junhong, Chen Lu, et al. Magnetic carbon nanotubes synthesis by Fenton's reagent method and their potential application for removal of azo dye from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2012**, 378(1): 175-183
- [7] Demir A., Baykal A., Sözeri H., et al. Low temperature magnetic investigation of Fe_3O_4 nanoparticles filled into multiwalled carbon nanotubes. *Synthetic Metals*, **2014**, 187: 75-80
- [8] Zhang Yunxia, Xu Sichao, Luo Yuanyuan, et al. Synthesis of mesoporous carbon capsules encapsulated with magnetite nanoparticles and their application in wastewater treatment. *Journal of Materials Chemistry*, **2011**, 21(11): 3664-3671
- [9] Zhong L. S., Hu J. S., Liang H. P., et al. Self-assembled 3D flowerlike iron oxide nanostructures and their application in water treatment. *Advanced Materials*, **2006**, 18(18): 2426-2431
- [10] Wang Peifang, Cao Muhan, Wang Chao, et al. Kinetics and thermodynamics of adsorption of methylene blue by a magnetic graphene-carbon nanotube composite. *Applied Surface Science* **2014**, 290: 116-124
- [11] 陈海峰, 吴雪, 李良超, 等. 镍铁氧化物/碳纳米管复合材料的制备及其对染料废水的吸附性能. *无机化学学报*, **2014**, 30(2): 337-344
Cheng Haifeng, Wu Xue, Li Liangchao, et al. Nickel ferrite/carbon nanotubes composite: Preparation and adsorption for dye wastewater. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, **2014**, 30(2): 337-344(in Chinese)
- [12] 胡淑婉, 李文军, 常志东, 等. 磁性碳纳米管吸附去除水中甲基橙的研究. *光谱学与光谱分析*, **2011**, 31(1): 205-208
Hu Shuwan, Li Wenjun, Chang Zhidong, et al. Removal of methyl orange from aqueous solution by magnetic carbon nanotubes. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **2011**, 31(1): 205-208(in Chinese)
- [13] Shen Y. F., Tang J., Nie Z. H., et al. Preparation and application of magnetic Fe_3O_4 nanoparticles for wastewater purification. *Separation and Purification Technology*, **2009**, 68(3): 312-319
- [14] Zhang Shengxiao, Niu Hongyun, Cai Yaqi, et al. Arsenite and arsenate adsorption on coprecipitated bimetal oxide magnetic nanomaterials: $MnFe_2O_4$ and $CoFe_2O_4$. *Chemical Engineering Journal*, **2010**, 158(3): 599-607
- [15] Cullity B. D. *Elements of X-ray Diffraction* (2nd Edition). London: Addison-Wesley, **1978**