



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202205058 中图分类号 X703 文献标识码 A

刘允全, 单慧媚, 曾春芽. 铁改性氧化石墨烯壳聚糖对重金属的去除效果[J]. 环境工程学报, 2022, 16(10): 3167-3180. [LIU Yunquan, SHAN Huimei, ZENG Chunya. Heavy metals removal by iron modified graphene oxide chitosan[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(10): 3167-3180.]

铁改性氧化石墨烯壳聚糖对重金属的去除效果

刘允全^{1,2,3}, 单慧媚^{1,2,3}, 曾春芽^{1,2,3}

1. 桂林理工大学, 广西环境污染控制理论与技术重点实验室, 桂林 541004; 2. 桂林理工大学, 岩溶地区水污染控制与用水安全保障协同创新中心, 桂林 541004; 3. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 桂林 541004

摘要 为揭示改性方式对复合材料去除重金属离子的影响, 利用浸渍蒸发法和共沉淀法制备铁改性氧化石墨烯壳聚糖复合微球, 分别命名为 Fe-GOCS 和 Fe@GOCS。通过批实验, 对比分析其在不同水环境 (pH=3、7 和 11) 下对 As(V)、Cu(II)、Pb(II) 和 Cd(II) 的去除效果, 并结合 FTIR、XRD、SEM 和 BET 表征技术揭示去除机理。结果表明, 随 pH 增加, Fe-GOCS 和 Fe@GOCS 对 As(V) 的去除率 (r_e) 呈不同的变化趋势, 前者先增加后降低, pH=7 时最高 r_e 为 56.74%, 而后者则逐渐降低, pH=3 时 r_e 最大, 为 87.99%。表征结果证实 2 种材料对 As(V) 的去除均与 Fe—O 键有关, 去除效果存在差异的主要原因与其不同的载铁形态有关 (前者为 α -Fe₂O₃, 后者为 α -FeO(OH))。随 pH 增加, 2 种材料对 Cu(II) 和 Pb(II) 的 r_e 均逐渐增大, 但去除效果在中性条件下最好, 分别为 49.45% 和 23.52%(Fe-GOCS), 68.38% 和 50.85%(Fe@GOCS), 但稍差于 GOCS; 对 Cd(II) 的 r_e 也逐渐增大, 但 Fe-GOCS 的最大 r_e 低于 Fe@GOCS, 分别为 78.30% 和 99.16%。Cu(II) 和 Pb(II) 的去除一方面与其离子水解作用有关, 另一方面主要通过形成 Fe—O—Cu 和 Fe—O—Pb 配合物去除。而 Cd(II) 的去除主要与水解作用有关。循环吸附 5 次后, Fe@GOCS 对 As(V) 的 r_e 仍在 80% 以上, 而 Fe-GOCS 的再生能力较差。整体上, Fe@GOCS 对重金属的去除效果略优于 Fe-GOCS, 而 Fe-GOCS 适用的 pH 范围相对较广。

关键词 铁形态; 氧化石墨烯; 壳聚糖; 重金属; 去除

目前, 水污染仍是一个影响经济和生态系统的全球性问题, 特别是重金属引发的水污染已成为备受关注的重大问题之一^[1-3]。化学上将密度大于 4.5 g·cm⁻³ 的金属称为重金属, 如铬、铜、铅、锌、钴、镍等^[4]。重金属离子 (Cu(II)、Pb(II)、Cd(II)、Zn(II) 等) 具有毒害性、长期累积性和难降解性等特性, 造成的水污染具有隐蔽性和不可逆性^[5-6]。而砷 (As) 是一种类金属元素, 在自然界中分布广泛。有色金属矿山的开采和冶炼、电镀等化工行业的不合规排放以及过量使用化肥、农药是含砷废水的主要来源^[7-8]。其中, 冶炼厂和化工厂所产生的含砷废水主要含有 As、Cu、Pb、Zn、Cd 等重金属离子和氟、硫等元素。根据冶炼原料中砷含量的不同, 废水中砷含量一般从几十毫克每升到几十克每升不等, 其含量均高于《污水综合排放标准》(GB 18466-2005) 中规定的 0.5 mg·L⁻¹ 标准限值, 因此, 需经过处理达标后才能排放^[9]。

现阶段, 用于处理重金属废水的方法主要有吸附法、化学沉淀法、离子交换法、膜滤法和溶

收稿日期: 2022-05-11; 录用日期: 2022-08-31

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41877194, 42167026); 广西自然科学基金项目 (2022GXNSFBA035600); “广西高等学校千名中青年骨干教师培育计划”第二期和广西研究生教育创新计划项目 (YCSW2022337)

第一作者: 刘允全 (1997—), 男, 硕士研究生, buddychampion@163.com; 通信作者: 单慧媚 (1985—), 女, 博士, 副教授, shanhuimei@glut.edu.cn

剂萃取法等^[10-13]。其中,吸附法具有操作简单、吸附高效和成本低等特点,被广泛应用于重金属废水治理^[10,14-16]。在吸附剂的选择上,使用易获取和可降解天然高分子材料也逐渐成为趋势。氧化石墨烯(graphene oxide, GO)作为一种新型纳米材料,因其比表面积较大,含氧官能团(如—OH、—C=O和—COOH)丰富和易表面修饰等优点,在处理重金属废水中备受关注^[17-19]。刘伟等^[18]通过制备磁改性GO,发现磁改性GO在pH=2时对5 mg·L⁻¹的Cr(VI)去除率达82.9%。李仕友等^[20]成功制备出GO/SiO₂复合材料,但GO/SiO₂在pH=2.5时对5 mg·L⁻¹ Cd(II)的去除率仅为45.2%。再者,有学者利用不同浓度NaOH对GO进行水热处理后,对重金属的吸附量比改性前提高了3倍,但改性后的GO亲水性较强,难以回收利用^[21]。壳聚糖(chitosan, CS)是一种具有大量羟基和高活性氨基的天然可降解高分子材料,能通过螯合反应与重金属离子进行配位,也是具有潜力的新型吸附材料^[22-23]。此外,CS作为脱乙酰化甲壳素产品,来源广泛,无毒、易降解和抗菌,使其在重金属废水处理中比其他材料更具优势^[24-25],但CS在酸性条件下易流失。因此,将GO与CS组合后制备出的GO/CS复合材料不仅可以降低GO/CS的亲水性^[26-28],也能进一步改善对水中重金属的去除效果。龚育等^[29]研究发现,添加5% GO的CS对铌(Nb)的去除效果优于CS。罗肃霜等^[30]制备的TiO₂/CS微粒在紫外光催化下对As(III)的最大吸附容量虽有4.97 mg·g⁻¹,但在微粒中加入GO后,吸附容量达到12.43 mg·g⁻¹。ZHANG等^[31]通过制备EDTA-2Na改性氧化石墨烯壳聚糖(GEC)复合材料,发现对Cr(VI)的吸附容量大小依次为GEC>GOCS>CS。

此外,将GO或CS复合材料负载铁或铁的(氢)氧化物后,能进一步增强复合材料的抗酸性能和热稳定性^[32-33]。PARASTAR等^[34]将GO和CS先后加入到Fe₂S₃和H₂O₂混合溶液中,制备成GO/FeOOH/CS复合材料并用于去除水中的Pd(II)和Cd(II),发现在pH=6时复合材料对5 mg·L⁻¹的Pd(II)和Cd(II)最高去除率分别为29.6%和43.07%。AHMAD等^[35]利用共沉淀法制备壳聚糖-氧化铁(CS-Fe₂O₃)用于去除水中的Pb(II)和Cd(II),发现在pH=5时CS-Fe₂O₃对50 mg·L⁻¹ Pb(II)和Cd(II)的去除率均在85%以上。SHERLALAC等^[27]通过共沉淀法制备的磁性壳聚糖氧化石墨烯(CMGO)纳米复合材料在pH=7.3时对10 mg·L⁻¹ As(III)的去除率为61%。HOSSEINZADEH等^[36]同样通过共沉淀法制备的磁性壳聚糖/氧化石墨烯(MCGONs)纳米复合材料在pH=8时对100 mg·L⁻¹ Cu(II)的去除率为38%。赵超然等^[37]通过包埋法制备不同载铁量的GOCS球形材料用于吸附As(III),发现As(III)的吸附容量随pH增加呈下降趋势,在pH=3时吸附量达到3.53 mg·g⁻¹。SHAN等^[23]对比研究了浸渍蒸发法和共沉淀法制备FeO_x修饰的氧化石墨烯壳聚糖复合材料对Cr(VI)的去除效果,发现浸渍蒸发法制备的复合材料具有更好的吸附性能。上述研究表明:铁改性GO或CS复合材料对水体中不同重金属离子均有去除效果,但复合材料中的载铁形态及其改性方法会明显影响去除效果。这将进一步影响其在不同水环境条件下对重金属离子(如As(V)、Cu(II)、Pb(II)和Cd(II))的去除效果。然而,较少有研究对比讨论载铁形态或改性方法对复合材料在不同溶液pH中对重金属离子的去除影响。

因此,本研究基于常用的浸渍蒸发法和共沉淀法分别制备2种不同铁改性氧化石墨烯壳聚糖复合材料微球,设计并开展2种微球在不同水环境中(pH分别为3、7和11)对As(V)、Cu(II)、Pb(II)和Cd(II)的吸附实验,对比分析去除效果。同时,结合扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)、傅里叶红外光谱(fourier transform infrared, FTIR)、X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)和比表面积(BET surface area)表征技术揭示吸附机制,为不同吸附剂应用于多种重金属废水的治理提供参考。

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

氧化石墨烯(GO, 95%)购于苏州碳丰石墨烯科技有限公司。壳聚糖(CS, 脱乙酰度>90%)购于上

海蓝季科技发展有限公司。七水合砷酸钠 ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, AR, 成都贝斯特)。二水合氯化铜 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, AR), 硝酸铅 ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, AR), 四水合硝酸镉 ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, AR), 六水合三氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR), 四水合氯化亚铁 ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, AR), 盐酸 (HCl, GR), 氢氧化钠 (NaOH, GR), 冰醋酸 (CH_3COOH , GR), 甲醇 (CH_3OH , AR), 无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, AR), 硝酸 (HNO_3 , AR) 均采购于西陇化工股份有限公司。戊二醛 ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, 50%), 溴化钾 (KBr, GR) 购自于阿拉丁试剂 (上海) 有限公司。实验用水均为超纯水。

使用浸渍蒸发法制备 Fe(II) 改性氧化石墨烯壳聚糖复合微球 (Fe-GOCS)。首先将氧化石墨烯和壳聚糖粉末按照一定比例混合, 加入配置好的 200 mL 1.5% 的醋酸溶液, 超声搅拌直至二者混合均匀, 得到 GOCS 混合液; 将混合液滴入至 2% NaOH 溶液中, 常温静置固化成球, 用超纯水将洗涤液洗至接近中性, 过滤; 在过滤后的材料中加入 200 mL 5% 戊二醛-甲醛溶液后置于摇床振荡 2~3 h, 用 50% 乙醇溶液洗涤至无醛味后, 过滤, 放置 45 °C 的鼓风干燥箱中烘干, 得到 GOCS 复合微球; 将微球放入 0.1 mol 的 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液中, 放置于 200 °C 的电热板上加热蒸干, 冷却后洗涤至电导率低于 $25 \mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$, 烘干, 得到 Fe-GOCS 复合微球。使用共沉淀法制备 Fe(III) 改性氧化石墨烯壳聚糖复合微球 (Fe@GOCS), 在上述配置好的 GOCS 混合液中加入 0.1 mol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 继续超声搅拌直至固体完全溶解, 得到 Fe@GOCS 混合溶液; 将该溶液滴入至 5% NaOH 溶液中, 静置 24 h 后, 洗涤至中性, 过滤, 置于 200 mL 5% 戊二醛-甲醛溶液中摇床振荡 2~3 h 后, 用 50% 乙醇溶液洗涤至无醛味, 过滤, 烘干, 得到 Fe@GOCS 复合微球。

1.2 实验方法

1) 实验设计。采用批实验对比研究在不同 pH 条件下 GOCS、Fe-GOCS 和 Fe@GOCS 分别对 As(V)、Cu(II)、Pb(II) 和 Cd(II) 的去除效果。分别称取 50 mg GOCS、Fe-GOCS 和 Fe@GOCS 置于若干 100 mL 离心管中, 分别添加 50 mL $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ As(V)、Cu(II)、Pb(II) 和 Cd(II) 模拟液, 再使用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 调节模拟液 pH 分别为 3 ± 0.1 、 7 ± 0.1 和 11 ± 0.1 , 然后将模拟液置于恒温水浴振荡器中, 在 298.15 K、 $170 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下, 振荡 48 h。使之充分反应后, 取上清液过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜后测定重金属离子浓度。

在固液比为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、As(V) 初始质量浓度为 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、温度为 298.15 K 和 pH 分别为 7 和 3 的条件下, 收集首次吸附 As(V) 后的 Fe-GOCS 和 Fe@GOCS, 并用 50 mL $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 和超纯水洗脱, 直到洗脱液电导率稳定, 然后将这些复合材料干燥后再次用于 As(V) 的吸附。解吸和吸附过程重复 5 次, 每次吸附后收集上清液和脱吸液用于 As(V) 浓度的测定, 结果将用于分析多次解吸和吸附对 As(V) 去除效果的影响, 以及吸附剂的再生性能。

2) 样品表征分析。吸附前后 As(V)、Cu(II)、Pb(II) 和 Cd(II) 的浓度均利用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES, Optima 7000 DV) 测试, 测试数据误差小于 5%。对 GOCS 和吸附反应前后的 Fe-GOCS 和 Fe@GOCS 进行表征分析。其中, 复合材料的官能团使用溴化钾压片法由傅里叶红外光谱仪 (FTIR, iS 10, 美国赛默飞世尔公司) 测试完成; 样品结构测定采用 X 射线衍射仪 (XRD, X'Pert3 Powder, 荷兰帕纳科公司), 测试扫描 2θ 步长 $0.026 26^\circ$, 扫描速度为 $0.656 5^\circ \cdot \text{s}^{-1}$, 扫描 2θ 为 $5^\circ \sim 90^\circ$; 形貌微观特征由场发射电子扫描显微镜 (SEM, JSM-7900F, 日本) 测定; 样品的比表面积和孔结构采用全自动比表面及孔隙度分析仪 (BET, Micromeritics ASAP 2020, 美国) 测试。

3) 数据处理。GOCS、Fe-GOCS 和 Fe@GOCS 对 As(V)、Cu(II)、Pb(II) 和 Cd(II) 平衡吸附量 (q_e) 和去除率 (r_e) 分别由式 (1) 和式 (2) 计算。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$r_e = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中： q_e 是吸附平衡时吸附剂对重金属离子的吸附量， $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ； C_0 和 C_e 分别是重金属离子初始和吸附平衡时的质量浓度， $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ； V 是含重金属离子模拟液的体积， mL ； m 是吸附剂的投加量， mg ； r_e 是吸附平衡时重金属离子的去除率， $\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 不同 pH 条件下重金属的去除效果

不同 pH 条件下，GOCS、Fe-GOCS 和 Fe@GOCS 对 As(V)、Cu(II)、Pb(II) 和 Cd(II) 的去除结果分别如表 1 和图 1 所示。可以发现：改性前后的复合材料对不同重金属的平衡吸附量 (q_e) 和去除率 (r_e) 存在明显差异。其中，GOCS 和 Fe@GOCS 对 As(V) 的 q_e 均随 pH 升高而逐渐降低， q_e 均在

表 1 不同 pH 条件下复合材料对重金属的去除结果

Table 1 Removal results of heavy metals by composite materials under different pH conditions

离子	pH	GOCS		Fe-GOCS			Fe@GOCS		
		$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$r_e/(\%)$	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$r_e/(\%)$	Fe平衡质量浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$r_e/(\%)$	Fe平衡质量浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
As(V)	3	7.72	30.20	7.02	27.40	0.40	22.54	87.99	0.04
	7	2.01	7.86	14.54	56.74	0	10.38	40.53	0.04
	11	0.12	0.47	9.45	36.87	0.08	—	—	0.15
Cu(II)	3	—	—	—	—	0.26	—	—	0.13
	7	18.59	74.27	12.24	49.45	0	16.92	68.38	0
	11	24.97	99.74	24.53	99.09	0	24.71	99.83	0
Pb(II)	3	—	—	—	—	0.15	—	—	0.06
	7	11.21	47.15	5.37	23.52	0	11.60	50.85	0
	11	23.63	99.38	22.77	99.78	0	22.68	99.39	0
Cd(II)	3	—	—	—	—	0.13	—	—	0.05
	7	0.64	2.57	—	—	0.05	—	—	0
	11	24.65	98.31	19.65	78.30	0	24.89	99.16	0

注：“—”表示未吸附。

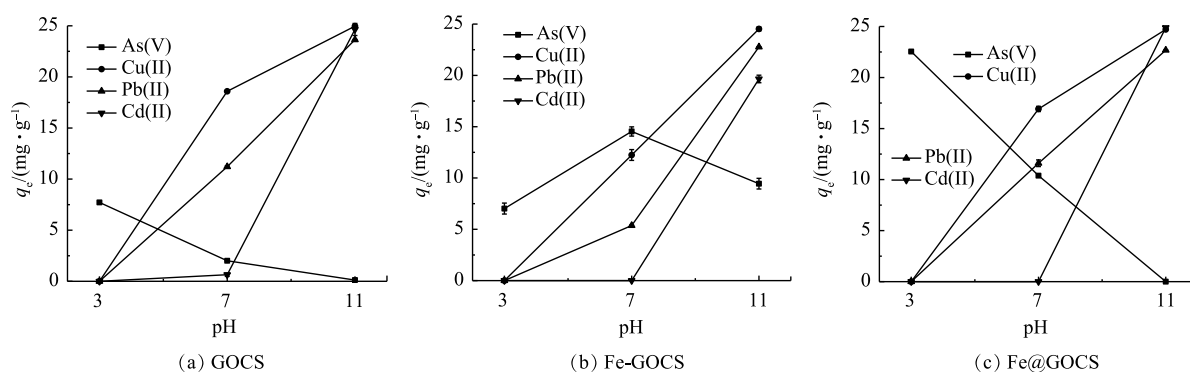


图 1 GOCS、Fe-GOCS 和 Fe@GOCS 对 As(V)、Cu(II)、Pb(II) 和 Cd(II) 的平衡吸附量随 pH 的变化

Fig. 1 Changes of equilibrium adsorption capacity of GOCS, Fe-GOCS and Fe@GOCS to As(V), Cu(II), Pb(II) and Cd(II) with pH

pH=3 时最大, 分别为 $7.72 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $22.54 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在 pH=11 时 GOCS 对 As(V) 的 q_e 虽有 $0.12 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 但 Fe@GOCS 却为 0(图 1(a) 和图 1(c))。而 Fe-GOCS 对 As(V) 的 q_e 随 pH 升高先显著增加后略微降低。当 pH=3 时, q_e 最小为 $7.02 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; pH=7 时, q_e 达到最大为 $14.54 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (图 1(b))。结合表 1 可知: 酸性条件下, Fe@GOCS 对 As(V) 去除率显著高于 GOCS 和 Fe-GOCS, 三者对 As(V) 的去除率分别为 87.99%、30.20% 和 27.40%。同时, 除 As(V) 过程中 Fe 平衡质量浓度仅为 $0.04 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 远低于《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022) 所规定的 $0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。而 Fe-GOCS 的 Fe 平衡质量浓度为 $0.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 存在二次污染风险, 说明酸性条件下 Fe@GOCS 比 Fe-GOCS 更稳定。中性和碱性条件下, Fe-GOCS 对 As(V) 的 r_e 则显著高于 GOCS 和 Fe@GOCS, Fe 平衡质量浓度分别为 0 和 $0.08 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 均低于 $0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的限值。相比之下, Fe@GOCS 更适用于酸性条件下对 As(V) 的去除, 而在中性和碱性条件下 Fe-GOCS 更适用。同时, 在最佳适用 pH 条件下, 不同铁改性后的 GOCS 对 As(V) 的去除效果均优于 GOCS。

由图 1 可知, 3 种材料对 Cu(II) 和 Pb(II) 的去除规律相似, q_e 均随着 pH 的增大呈上升趋势。其中, pH=3 时, GOCS、Fe-GOCS 和 Fe@GOCS 均未去除 Cu(II) 和 Pb(II)。pH=7 时, GOCS、Fe-GOCS 和 Fe@GOCS 对 Cu(II) 的 q_e 分别为 18.59、12.24 和 $16.92 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 对 Pb(II) 的 q_e 分别为 11.21、5.37 和 $11.60 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。而 pH=11 时, 3 种材料对 Cu(II) 和 Pb(II) 的 q_e 相近, 均达到最大。其中, GOCS、Fe-GOCS 和 Fe@GOCS 对 Cu(II) 的 q_e 分别为 24.97、24.53 和 $24.71 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 对 Pb(II) 的 q_e 分别为 23.63、22.77 和 $22.68 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在中性和碱性条件下均未发现 Fe 溢出。由此可知, 3 种材料均不适用于去除酸性条件下的 Cu(II) 和 Pb(II)。中性条件下, GOCS 更适用去除 Cu(II), 其次是 Fe@GOCS; 而对于去除 Pb(II) 的结果则相反。碱性条件下考虑到 Cu(II) 和 Pb(II) 存在水解或共沉淀作用^[38], 3 种材料均不适用于对 Cu(II) 和 Pb(II) 的去除。

从表 1 Cd(II) 的去除结果中可知, 3 种材料在 pH=3 均未吸附 Cd(II)。pH=7 时, 仅 GOCS 具有微弱的去除效果, q_e 和 r_e 分别为 $0.64 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 2.57%。当 pH=11 时, Fe@GOCS 的去除效果均优于 GOCS 和 Fe-GOCS, q_e 分别为 24.89、24.65 和 $19.65 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。由此可知, GOCS 更适用于中性条件下去除 Cd(II)。而在碱性条件下, Cd(II) 存在较强的水解或共沉淀作用^[38], 表明 2 种材料均不适用于去除 Cd(II)。

2.2 吸附介质前后变化特征

1) FTIR 表征。吸附前复合材料的 FTIR 表征结果如图 2 所示。由图 2 可知, GO、CS 和 GOCS 具有多种官能团。其中, GO 图谱中 1700 cm^{-1} 附近是—COOH 的 C=O 伸缩振动峰, 1626 cm^{-1} 附近是水分子中的 O—H 弯曲振动峰, 1573 cm^{-1} 附近是—NH₂ 面内变形特征峰和 1056 cm^{-1} 附近的 C—O—C 弯曲振动峰。CS 图谱中 3434 cm^{-1} 附近是 N—H 伸缩振动峰, 2919 cm^{-1} 和 2874 cm^{-1} 附近是 CH₃ 和 CH₂ 中 C—H 伸缩振动峰, 1655 cm^{-1} 和 1598 cm^{-1} 附近是酰胺 I 键 C=O 的伸缩振动峰, $1432\sim 1322 \text{ cm}^{-1}$ 附近是 CH₃ 和 CH₂ 中 C—H 弯曲振动峰, 1158 cm^{-1} 附近是 C—O—C 弯曲振动峰以及 1077 cm^{-1} 的碳环弯曲振动峰^[39]。将 GO 与 CS 混合后, 图谱显示 GOCS 在 3430 cm^{-1} 附近是水分子中 O—H 和 CS 中 N—H 伸缩振动峰, 在 2919 cm^{-1} 和 2870 cm^{-1} 附近保留了 CS 中的 C—H 伸缩振动峰, 在 1062 cm^{-1} 附近形成较强的环氧基 C—O—C 的

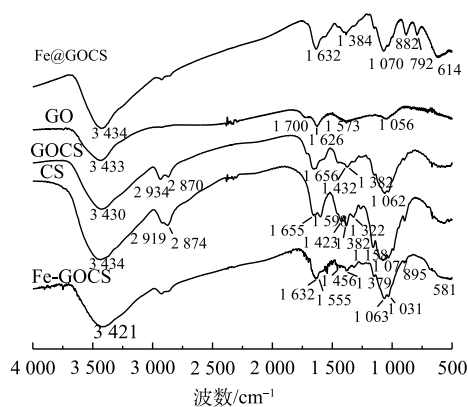


图 2 GOCS、Fe-GOCS 和 Fe@GOCS 的 FTIR 图谱
Fig. 2 FTIR spectra of GOCS, Fe-GOCS and Fe@GOCS

C—O 弯曲振动峰。此外, GOCS 在 $1\ 656\ \text{cm}^{-1}$ 附近形成酰胺键—CONH—, 该特征峰说明 GO 中的—COOH 与 CS 中的—NH₂ 组装成功^[37]。在经过不同铁改性后, GOCS 图谱出现不同特征。其中, Fe@GOCS 在 $1\ 070\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现碳环弯曲振动峰, 在 $1\ 384\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现 C—OH 弯曲振动峰。 $882\ \text{cm}^{-1}$ 和 $792\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现 α -FeO(OH) 中 O—H 的面内和面外弯曲振动峰, 是针铁矿的特征吸收峰, $614\ \text{cm}^{-1}$ 为 Fe—O 的特征峰。而 Fe-GOCS 在 $3\ 421\ \text{cm}^{-1}$ 出现的宽峰是其表面—OH 与水分子形成的氢键有关^[40], $1\ 063\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 031\ \text{cm}^{-1}$ 附近是 C—O 弯曲振动峰, $1\ 555\ \text{cm}^{-1}$ 附近为峰值增强的—NH₂ 面内变形特征峰, 在 $581\ \text{cm}^{-1}$ 附近形成赤铁矿的 Fe—O 弯曲振动峰^[41]。此外, Fe@GOCS 和 Fe-GOCS 在 $1\ 632\ \text{cm}^{-1}$ 附近均保留了 GOCS 的酰胺键—CONH—, 这与赵超然等^[37] 和李仕友等^[42] 的研究结果一致。

Fe-GOCS 和 Fe@GOCS 在最优条件下去除 As(V)、Cu(II)、Pb(II) 和 Cd(II) 后的 FTIR 图谱如图 3 所示。由图 3(a) 可见, Fe-GOCS 在去除 As(V) 后, $1\ 063\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 031\ \text{cm}^{-1}$ 附近的 C—O 弯曲振动峰增强, 而 $581\ \text{cm}^{-1}$ 处对应的 Fe—O 特征峰偏移至 $561\ \text{cm}^{-1}$ 。这说明 C—H、C—O 和 Fe—O 均可能参与到 As(V) 去除中。在去除 Cu(II) 和 Pb(II) 后, Fe-GOCS 中的 Fe—O 分别偏移至 $548\ \text{cm}^{-1}$ 和 $568\ \text{cm}^{-1}$ 且峰强减弱, 这说明 Fe—O 可能参与去除。Fe-GOCS-Cd 图谱显示, Fe-GOCS 在 $1\ 456\sim 1\ 379\ \text{cm}^{-1}$ 的 C—H 多组伸缩振动峰数量减少, 仅在 $1\ 384\ \text{cm}^{-1}$ 处均在 C—H 单峰。同时, 在去除 As(V)、Cu(II) 和 Pb(II) 后, 该处的 C—H 峰值增强, 说明 C—H 均可能参与到 As(V)、Cu(II) 和 Pb(II) 去除。

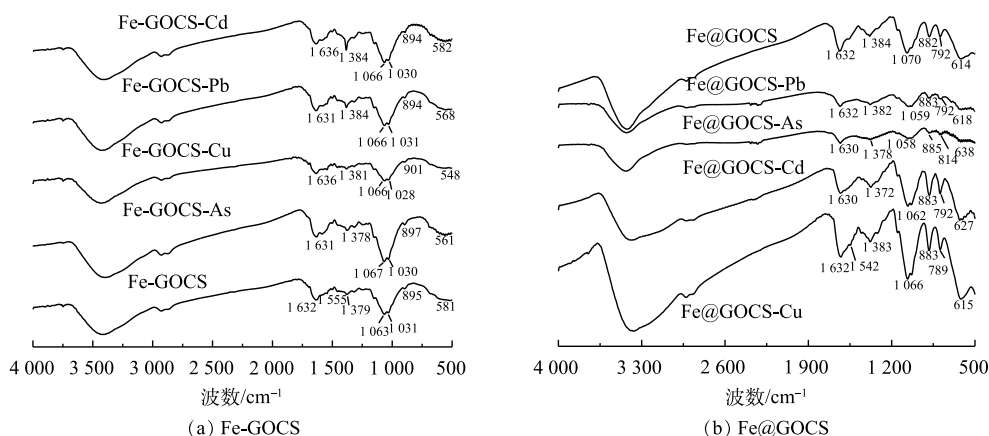


图 3 Fe-GOCS 和 Fe@GOCS 去除重金属后的 FTIR 图谱

Fig. 3 FTIR spectra of Fe-GOCS and Fe@GOCS after removal of heavy metals

与 Fe-GOCS 吸附前后表征结果类似, Fe@GOCS 在去除重金属后, 官能团也发生不同程度的变化 (图 3(b))。其中, 在去除 As(V) 和 Pb(II) 后, $614\ \text{cm}^{-1}$ 附近对应的 Fe—O 特征峰偏移至 $638\ \text{cm}^{-1}$ 。此外, 多组官能团特征峰均出现不同程度减弱, 包括 $882\ \text{cm}^{-1}$ 和 $792\ \text{cm}^{-1}$ 附近的 α -FeO(OH) 中 O—H 的面内和面外弯曲振动峰、 $1\ 070\ \text{cm}^{-1}$ 附近的碳环弯曲振动峰、 $1\ 384\ \text{cm}^{-1}$ 附近的 C—OH 弯曲振动峰以及 $1\ 632\ \text{cm}^{-1}$ 的—CONH—。由此可知, Fe@GOCS 去除 As(V) 和 Pb(II) 是多种官能团共同作用的结果。与去除 As(V) 和 Pb(II) 结果相反, Fe@GOCS 在去除 Cu(II) 后, 多组官能团特征峰均显著增强。这可能是因为 Fe@GOCS 中的 Fe 为 +3 价, Fe—O 体系中的氧带有负电荷, 而 Cu(II) 的电负性较其他 3 种重金属离子强^[43], 与 Fe—O 上的氧以及 O—H、C—OH 和—CONH—之间的相互作用较强, 因而对分子筛的骨架振动改变较为明显。Fe@GOCS 与 Cd(II) 反应后, 特征峰位置未出现明显变化, 说明 Fe@GOCS 去除 Cd(II) 后化学结构没有改变, 表明 Fe@GOCS 的主要官能团并未与 Cd(II) 发生显著作用。这一结果与范先媛等^[44] 使用孔径为 $4\times 10^{-10}\ \text{m}$

的分子筛去除 Cu(II) 和 Cd(II) 的结果相似。

2) XRD 表征。由图 4 可以看出, GO 和 CS 分别在 2θ 为 12° 和 42° 附近以及 20° 附近有明显衍射峰, 为无定型结构, GOCS 仅在 $2\theta=20^\circ$ 附近存在衍射峰, 且峰型变窄, 峰面积减小。这说明 GO 和 CS 的成功组装^[32]。Fe-GOCS 在 2θ 为 33° 和 35° 附近出现新的衍射峰。但 35° 附近的衍射峰峰值较弱, 这可能受到制备材料中一些杂质的影响。与标准 PDF 卡片 (ICDD PDF 72-0469) 进行对照比较, 新出现的衍射峰为赤铁矿, 以 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 矿物形态存在, 同时也意味着 FeCl_2 成功将 GOCS 改性^[37]。而 Fe@GOCS 在 2θ 为 17° 、 21° 、 33° 、 34° 、 36° 以及 53° 附近均出现新的衍射峰, 对比标准 PDF 卡片 (ICDD PDF 81-0462) 后确定为针铁矿, 以 $\alpha\text{-FeO(OH)}$ 矿物形态存在^[45]。

Fe-GOCS 和 Fe@GOCS 在最优条件下去除 As(V)、Cu(II)、Pb(II) 和 Cd(II) 后的 XRD 结果分别如图 5(a) 和图 5(b) 所示。由图 5 可知, 反应前后 Fe-GOCS 和 Fe@GOCS 的衍射峰位置未发生明显改变且未出现新衍射峰。这表明 Fe-GOCS 和 Fe@GOCS 稳定性良好, 在去除重金属过程中并没有生成新的物相。此外, 由图 5(a) 可知, Fe-GOCS 位于 $2\theta=33^\circ$ 和 35° 的衍射峰出现不同程度的增强。这说明 Fe-GOCS 上的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 参与 As(V)、Cu(II) 和 Pb(II) 的去除。而对于 Cd(II), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 衍射峰并未出现明显变化, 说明 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 并未参与去除 Cd(II)。这些结果与 2.1.1 FTIR 分析的结果一致, 也再次表明碱性条件下 Cd(II) 的去除主要与离子水解或共沉淀作用有关^[44, 46]。由图 5(b) 中也可以看出, Fe@GOCS 衍射峰强度出现不同程度的变化。其中 Fe@GOCS 在吸附 As(V) 和 Pb(II) 后, 位于 $2\theta=17^\circ$ 、 21° 、 36° 和 53° 处的 $\alpha\text{-FeO(OH)}$ 衍射峰峰值明显增强。这可能受到了吸附剂中其他官能团的影响, 如 O—H、C—OH 和 —CONH— 等。在吸附 Cu(II) 后, $\alpha\text{-FeO(OH)}$ 衍射峰峰值明显降低, 说明 $\alpha\text{-FeO(OH)}$ 参与去除 Cu(II)。与 Fe-GOCS 去除 Cd(II) 后的结果类似, Fe@GOCS-Cd 的衍射峰并未出现明显变化, 表明 Fe@GOCS 中的 $\alpha\text{-FeO(OH)}$ 没有参与反应。

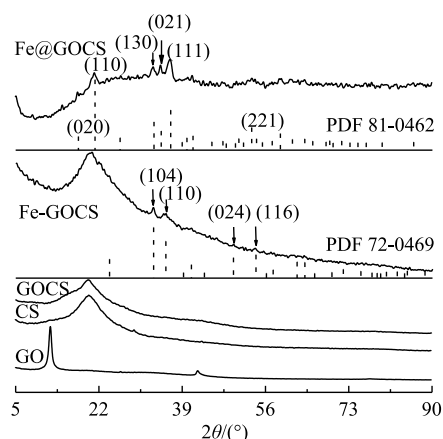


图 4 GOCS、Fe-GOCS 和 Fe@GOCS 的 XRD 图
Fig. 4 XRD patterns of GOCS, Fe-GOCS and Fe@GOCS

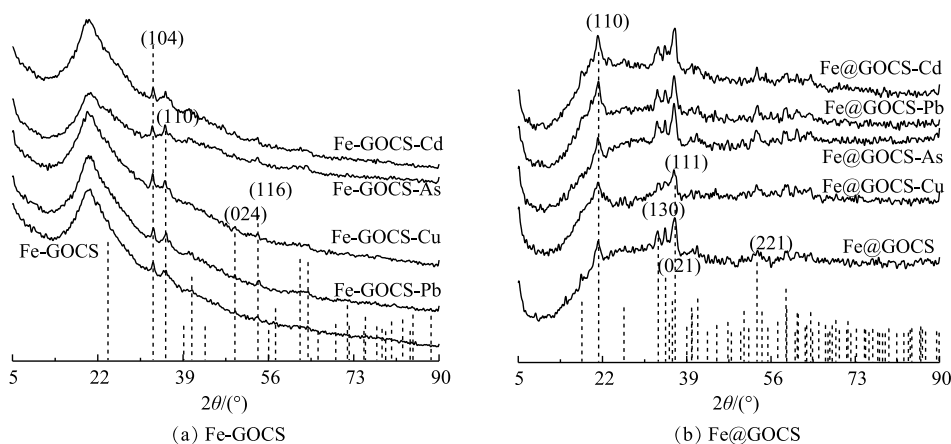


图 5 Fe-GOCS 和 Fe@GOCS 去除重金属后的 XRD 图谱
Fig. 5 XRD patterns of Fe-GOCS and Fe@GOCS after removal of heavy metals

3) SEM 表征。GOCS、Fe-GOCS 和 Fe@GOCS 的 SEM 表征结果如图 6 所示。可以看出, 改性前 GOCS 表面光滑且富有光泽(图 6(a)), 堆叠着许多片状结构(图 6(b))。经 FeCl_2 浸渍改性后, Fe-GOCS 表面变得黯淡且有裂隙出现(图 6(c)), 同时 GOCS 的片状层结构被排列紧密的球状物质所代替且有聚集成斑块状物质的现象(图 6(d)), 结合第 2.1.2 节 XRD 物相分析确定该球状物质为赤铁矿; 经 FeCl_3 改性后, Fe@GOCS 表面出现大量且层次分明的褶皱(图 6(e))。同时, 褶皱之间充填有针刺状或块状物质(图 6(f)), 结合第 2.1.2 节的 XRD 物相分析确定该针刺状物质为针铁矿。由此可知, GOCS 经不同载铁方式后微观表面形貌发生显著变化, 同时证实 GOCS 均被成功改性。这一结果与 FTIR 和 XRD 的分析一致。

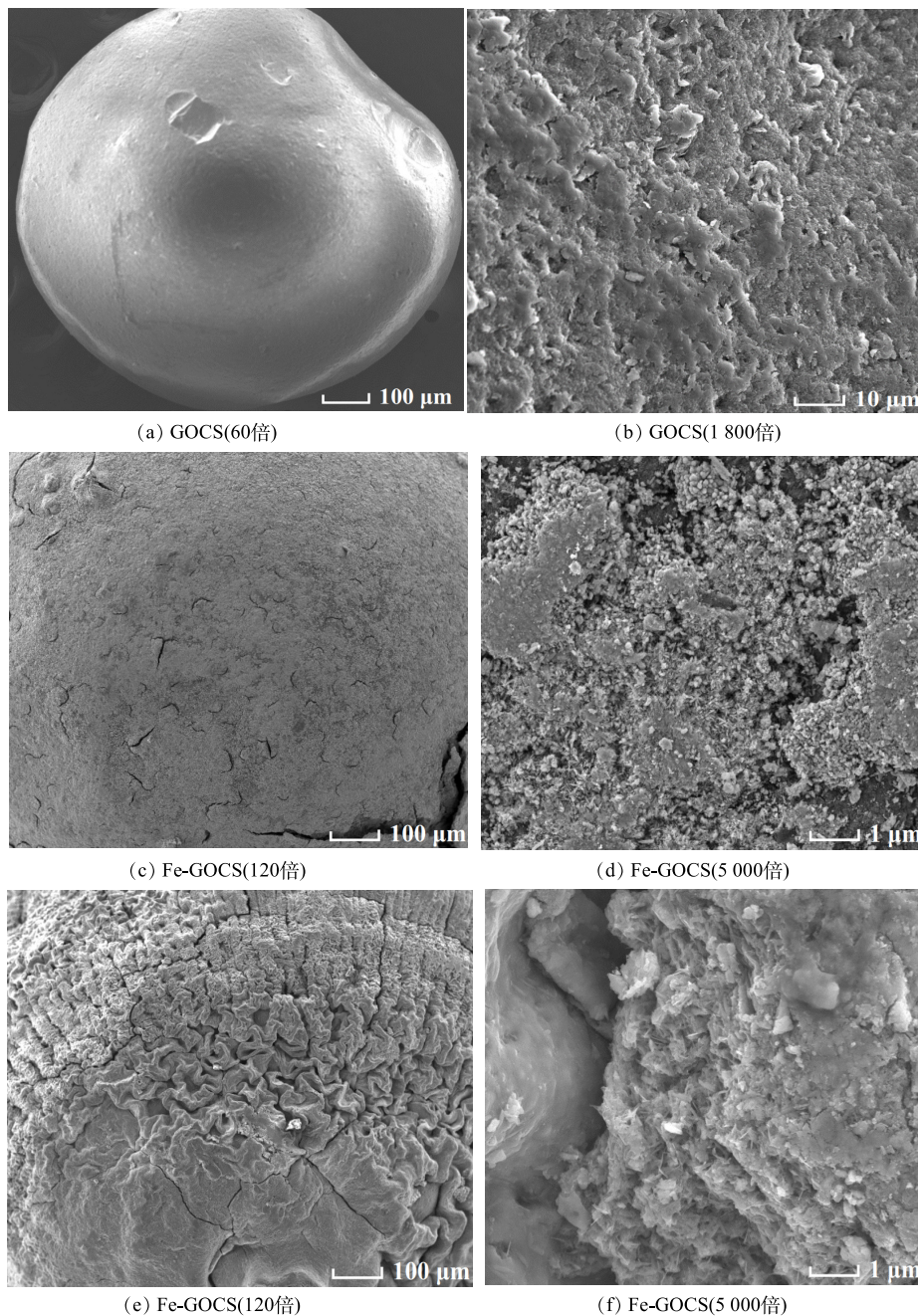


图 6 GOCS、Fe-GOCS 和 Fe@GOCS 的 SEM 图

Fig. 6 SEM images of GOCS, Fe-GOCS and Fe@GOCS

Fe-GOCS 和 Fe@GOCS 分别吸附 As(V)、Cu(II)、Pb(II) 和 Cd(II) 后的微观形貌如图 7 所示。Fe-GOCS 吸附 As(V) 后表面较未吸附之前球状物质虽没有明显变化，但成块面积明显减少(图 7(a))；吸附 Cu(II) 后，表面的球状物质明显减少且分布不均，暴露出大量针刺状物质(图 7(b))；吸附

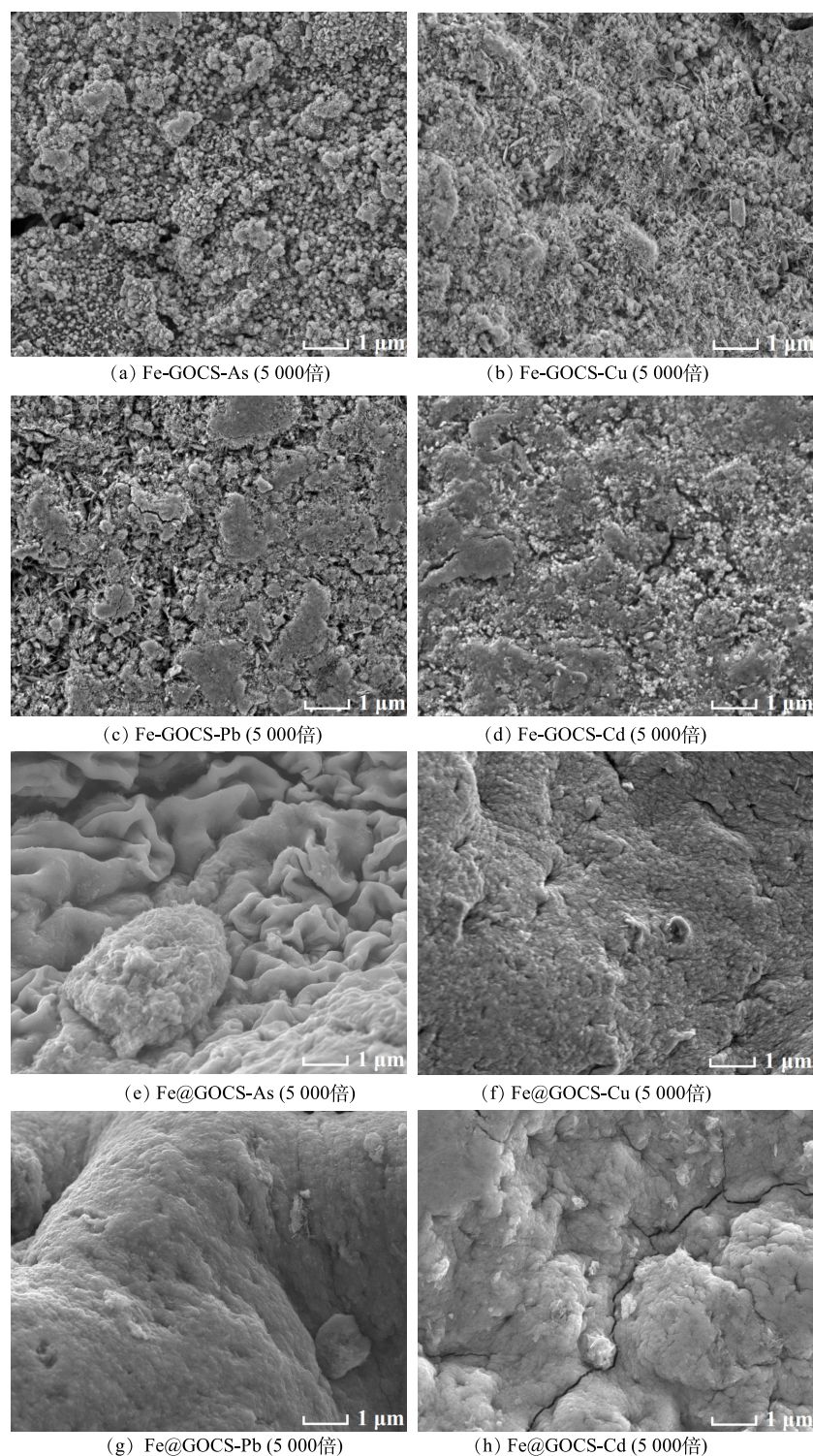


图 7 Fe-GOCS 和 Fe@GOCS 分别去除 As(V)、Cu(II)、Pb(II) 和 Cd(II) 后的 SEM 图

Fig. 7 SEM images of Fe-GOCS and Fe@GOCS after removing As(V), Cu(II), Pb(II) and Cd(II), respectively

Pb(II) 后的 Fe-GOCS 表面球状物质形貌发生改变, 斑块状物质面积增加, 少许的针刺状物质掺杂其中 (图 7(c)); Fe-GOCS 在与 Cd(II) 反应后斑块状物质面积与未反应前并未发生明显变化, 仅斑块状物质较为分散 (图 7(d))。这表明 Fe-GOCS 虽未能够去除 Cd(II), 但 Cd(II) 可以修饰材料表面形貌。Fe@GOCS 在去除 As(V) 后, 原先的褶皱变得光滑, 但有明显萎缩迹象且变得杂乱无序 (图 7(e)); 吸附 Cu(II) 后的 Fe@GOCS 表面褶皱消失, 变得粗糙且凹凸不平 (图 7(f)); 在去除 Pb(II) 后, 褶皱间的针刺状或块状物质明显减少, 褶皱表面出现大小不等的凹陷 (图 7(g)); 与 Cd(II) 反应后的 Fe@GOCS 表面褶皱几乎消失殆尽, 仅一些针刺状物质残留在表面 (图 7(h))。

4) BET 表征。GOCS、Fe-GOCS 和 Fe@GOCS 的 BET 比表面积和孔结构参数列于表 2。由表 2 可见, GOCS 的比表面积和孔体积分别为 $4.22 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $2.25 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。经 FeCl_3 改性后, Fe@GOCS 比表面积增至 $42.27 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔体积增至 $6.58 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 这使得酸性条件 (pH=3) 下 Fe@GOCS 对 As(V) 的吸附量比 GOCS 高出 $14.82 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。同时, 结合 SEM 表征结果, Fe@GOCS 表面出现大量且层次分明的褶皱有利于进一步提高吸附量。经 FeCl_2 改性后, 相较于 GOCS, Fe-GOCS 的比表面积降低 $2.12 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔体积降低 $0.38 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 这使得 Fe-GOCS 在酸性条件下对 As(V) 的吸附量减少 $0.70 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。但在中性和碱性条件下, 3 种材料对于 As(V)、Cu(II)、Pb(II) 和 Cd(II) 的去除效果也存在差异, 这说明除材料本身的空间结构外, 材料表面的电荷、载铁形态以及离子形态也会影响去除效果^[37, 47-48]。

2.3 再生实验

As(V) 分别在 Fe-GOCS 和 Fe@GOCS 上重复解吸和吸附 5 次后, 平衡吸附容量 (q_e) 的变化如图 8 所示。Fe-GOCS 在对 As(V) 的初始 q_e 虽有 $13.19 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 但在循环吸附 1 次后, Fe-GOCS 并未展现出良好的吸附效果。而 Fe@GOCS 对 As(V) 的 q_e 随着解吸和吸附循环次数的增加先上升后略有降低, 这可能与材料表面上铁的溶解损失有关。在第 5 次解吸后, Fe@GOCS 对 As(V) 的 q_e 仍高达 $22.02 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 仅比初始 q_e 减少 $0.31 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 说明 Fe@GOCS 再生性良好, 可重复用于酸性含砷废水中。同时在整个实验过程中, 虽然 Fe-GOCS 和 Fe@GOCS 中的部分 Fe 溶解在水溶液中, 但 Fe 平衡质量浓度分别为 $0 \sim 0.22 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0 \sim 0.04 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 仍未超过《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022) 铁的 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准限值。这不仅进一步说明本研究制备的 Fe@GOCS 比 Fe-GOCS 具有更加稳定且良好的环保再生能力, 也使 Fe@GOCS 可进一步用于吸附处理 As(V) 脱吸液 ($C_0=0.95 \sim 17.16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 降低脱吸液对环境的二次污染风险。

2.4 性能评价

将所制备的 Fe-GOCS 和 Fe@GOCS 与目前所制备的复合材料对 As(V)、Cu(II) 和 Pb(II) 去除效果进行对比, 其结果如表 3 所示。一方面, 在 pH=3 时 Fe@GOCS 对 As(V) 的 r_e 为 87.99%, 均高于

表 2 GOCS 和 Fe-GOCS 和 Fe@GOCS 的比表面积和孔结构参数

Table 2 Specific surface area and pore structure parameters of GOCS, Fe-GOCS and Fe@GOCS

吸附材料	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔体积/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
GOCS	4.22	2.25×10^{-4}
Fe-GOCS	2.10	1.87×10^{-4}
Fe@GOCS	42.27	6.58×10^{-4}

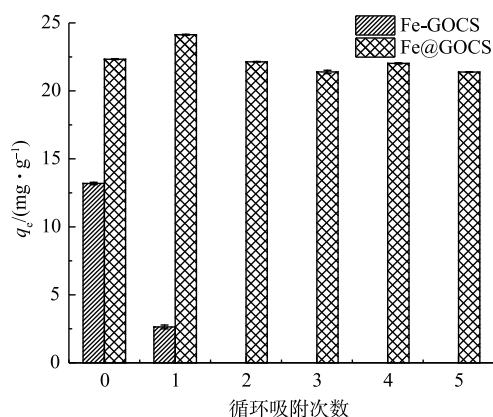


图 8 5 次重复解吸-吸附过程中 As(V) 平衡吸附容量 (q_e) 的变化

Fig. 8 Variation of equilibrium adsorption capacity to As(V) during five repeated desorption-adsorption processes

表 3 材料去除性能对比
Table 3 Comparison of material removal performance

吸附剂	离子	pH	初始质量浓度/(mg·L ⁻¹)	固液比/(g·L ⁻¹)	q _e /(mg·g ⁻¹)	r _e /%	参考文献
Fe-GOCS	As(V)	7	25	1.0	14.54	56.74	本研究
Fe@GOCS	As(V)	3			22.54	87.99	
纳米磁性壳聚糖/氧化石墨烯	Cu(II)	8	100	0.2	200	38	[36]
AMD-污泥	As(V)	3	40	0.5	30	85	[49]
含铁锰污泥壳聚糖-海藻酸	As(V)	3	10	1.0	8.5	85	[50]
钙氧化物纳米颗粒	Pb(II)	7	60	7.5	7.85	97.07	[51]
功能化硅胶	Pb(II)	6	50	10	4.94	98.78	[52]

AMD 污泥复合材料^[49]和含铁锰污泥壳聚糖-海藻酸吸附剂^[50]等。GO 和 CS 来源广泛和价格低廉^[17, 24-25], 同时 Fe@GOCS 制备方法简便且具有良好的环保再生能力, 这也为 Fe@GOCS 在 As(V) 去除提供广阔的应用前景。此外, Fe-GOCS 和 Fe@GOCS 分别在 pH=7 和 3 时对 25 mg·L⁻¹ As(V) 吸附达到平衡后, 溶液中分别仍有 11.08 mg·L⁻¹ 和 3.08 mg·L⁻¹ 的 As(V), 超出《污水综合排放标准》(GB 18466-2005) 中砷的标准限定值 0.5 mg·L⁻¹。因此, 可使用 Fe@GOCS 对酸化后仍超标的 As(V) 废液进一步吸附处理。另一方面, 在 pH=7 时, Fe-GOCS 和 Fe@GOCS 对 Cu(II) 的 r_e 分别为 49.45% 和 68.38%, 均高于磁性 GOCS 复合材料和纯 CS, 说明 Fe-GOCS 和 Fe@GOCS 对 Cu(II) 去除效果良好。而对于 Pb(II) 和 Cd(II) 的去除, Fe-GOCS 和 Fe@GOCS 却没有表现出良好的去除效果。

总的来说, Fe@GOCS 能够兼顾多种重金属离子高效率去除且不会因材料中 Fe 溢出造成环境二次污染问题, 是一种环保型可再生吸附剂。对于 Fe-GOCS, 能在不同的溶液环境有效去除多种重金属离子, 但应进一步提升去除效果。

2.5 去除机理

结合 pH、FTIR、XRD 和 BET 分析结果, 推测了 Fe-GOCS 和 Fe@GOCS 对 As(V)、Cu(II)、Pb(II) 和 Cd(II) 的去除机理。Fe-GOCS 和 Fe@GOCS 的零点电荷 pH_{pzc} 分别是 7.5^[47] 和 8.2^[37]。当溶液环境为弱酸性 (pH=3) 时, As(V) 主要以 HAsO₄²⁻ 存在^[48]。Fe-GOCS 中的 α-Fe₂O₃ 在水溶液中可形成羟基化表面 (Fe—OH₂⁺、Fe—OH、FeO⁻)^[53], 使材料表面基团质子化, 在静电吸引作用下去除 HAsO₄²⁻ 形态的 As(V)。而 Fe@GOCS 中的 α-FeO(OH) 本身具有大量的 -OH, 在 pH=3 时, Fe—OH 质子化形成 Fe—OH₂⁺, 在静电吸引作用下去除 As(V)。具体的去除机理可解释为分式 (3) 和式 (4) 及总反应 (式 (5))。



当溶液环境为中性时, Cu(II) 和 Pb(II) 均会发生不同程度的水解。其中, Cu(II) 的水解常数 pK_{Cu} (pK_{实测值} 和 pK_{计算值} 分别为 6.5 和 7.0) 小于 Pb(II) 的水解常数 (pK_{实测值} 和 pK_{计算值} 分别为 7.2 和 11.7)^[38], 说明 Cu(II) 的水解程度大于 Pb(II), Cu(II) 的 σ 杂化轨道接受氧的非键电子对的能力更强, 形成 Cu-OH 配键的键能更大^[54], 这也证明在中性条件下, 2 种材料均对 Cu(II) 的去除效果最好。除 Cu(II) 和 Pb(II) 自身水解外, 结合 FTIR 和 XRD 分析结果, 在其他官能团 (Fe-GOCS 中的 C—H 和 Fe@GOCS 中的 C—OH、O—H 及 —CONH—) 提供的键能帮助下, Fe-GOCS 和 Fe@GOCS 中的 Fe—O 分别通过与 Cu(II) 和 Pb(II) 形成 Fe—O—Cu 和 Fe—O—Pb 表面络合物实现对其的去

除。而 Cd(II) ($pK_{\text{实测值}}$ 和 $pK_{\text{计算值}}$ 分别为 9.7 和 9.5^[38]) 主要通过自身水解被去除。

3 结论

1) Fe-GOCS 对 As(V) 的去除率在 pH=7 时达到最大, 为 56.74%。而 Fe@GOCS 对于 As(V) 的去除率在 pH=3 时达到最大, 为 87.99%。酸性条件下, 应优先考虑 Fe@GOCS。

2) 溶液 pH 的改变对 Cu(II) 和 Pb(II) 的去除效果影响较大。Fe-GOCS、Fe@GOCS 对 Cu(II) 和 Pb(II) 的去除率在 pH=11 时均达到最大。除 GOCS 外, 在弱酸性~中性条件下, 对于 Cu(II) 和 Pb(II) 的去除应优先考虑 Fe@GOCS。

3) Fe-GOCS 和 Fe@GOCS 对 Cd(II) 的吸附在酸性和中性时效果较差。碱性条件下 2 种复合材料对 Cd(II) 的 r_e 均达到最大, 但这与复合材料中丰富的官能团无关, 主要与 Cd(II) 自身水解有关。

4) 再生吸附循环 5 次后, Fe@GOCS 对 As(V) 的 q_e 仍高达 22.02 mg·g⁻¹, 仅低于初始 q_e 的 0.31 mg·g⁻¹, 说明说明 Fe@GOCS 再生性良好, 可重复用于酸性含砷废水中, 而 Fe-GOCS 的再生性能较差。

5) Fe-GOCS 中的 C—H、Fe—O 和 C—O 等官能团, Fe@GOCS 中的 Fe—O、O—H、C—OH 和—CONH—等官能团在 As(V)、Cu(II) 和 Cd(II) 去除过程中发挥着主要作用; 参与吸附的主要物质分别为 Fe-GOCS 中的赤铁矿 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Fe@GOCS 中的针铁矿 [$\alpha\text{-FeO(OH)}$]。

参 考 文 献

- [1] KARA I, TUNC D, SAYIN F, et al. Study on the performance of metakaolin based geopolymer for Mn(II) and Co(II) removal[J]. Applied Clay Science, 2018, 161(9): 184-193.
- [2] OGATA F, UETA E, KAWASAKI N. Characteristics of a novel adsorbent Fe-Mg-type hydrotalcite and its ad-sorption capability of As(III) and Cr(VI) from aqueous solution[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018, 59(3): 56-63.
- [3] VARDHAN K H, KUMAR P S, PANDA R C. A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 290(9): 111197.
- [4] 郝君. 所有重金属超标都有毒[J]. 西部资源, 2014(4): 68-69.
- [5] SARI A, TUZEN M. Cd(II) adsorption from aqueous solution by raw and modified kaolinite[J]. Applied Clay Science, 2014, 88-89(2): 63-72.
- [6] CAROLIN C F, KUMAR P S, SARAVANAN A, et al. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(3): 2782-2799.
- [7] 雷鸣, 曾敏, 郑袁明, 等. 湖南采矿区和冶炼区水稻土重金属污染及其潜在风险评价[J]. 环境科学学报, 2008, 28(6): 1212-1220.
- [8] 易爽, 刘牡丹, 宋卫锋, 等. 高效重金属捕集剂TDTCT对络合铜的去除性能[J]. 环境工程学报, 2021, 15(12): 3844-3853.
- [9] 邢慧琳, 黄海辉. 含砷酸性废水处理工艺现状与展望[J]. 中国资源综合利用, 2019, 37(9): 34-38.
- [10] LIU Y Y, SOHI S P, LIU S Y, et al. Adsorption and reductive degradation of Cr(VI) and TCE by a simply synthesized zero valent iron magnetic biochar[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 235(4): 276-281.
- [11] LIU G F, LIAO L, DAI Z M, et al. Organic adsorbents modified with citric acid and Fe₃O₄ enhance the removal of Cd and Pb in contaminated solutions[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 395(9): 125108.
- [12] KARA I, YILMAZER D, TUNALI AKAR S. Metakaolin based geopolymer as an effective adsorbent for adsorption of zinc(II) and nickel(II) ions from aqueous solutions[J]. Applied Clay Science, 2017, 139(9): 54-63.
- [13] YANG J, MA Y J, WENG Y L, et al. Solvent extraction of Fe³⁺ from the hydrochloric acid route phosphoric acid by D2EHPA in kerosene[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(5): 3446-3452.
- [14] ZHANG X, LIU Y. Concurrent removal of Cu(II), Co(II) and Ni(II) from wastewater by nanostructured layered sodium vanadosilicate: Competitive adsorption kinetics and mechanisms[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(5): 105945.
- [15] LASHEEN M R, AMMAR N S, IBRAHIM H S. Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies[J]. Solid State Sciences, 2011, 14(2): 202-210.
- [16] WANG P, DING F J, HUANG Z B, et al. Adsorption behavior and mechanism of Cd(II) by modified coal-based humin[J]. Environmental Technology & Innovation, 2021, 23(8): 101699.
- [17] 栗雯琦, 陈文革, 崔晓娟, 等. 氧化石墨烯膜的制备、改性及应用研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(2): 199-210.
- [18] 刘伟, 杨琦, 李博, 等. 磁性石墨烯吸附水中Cr(VI)研究[J]. 环境科学,

- 2015, 36(2): 537-544.
- [19] KUMAR A S K, JIANG S J. Chitosan-functionalized graphene oxide: A novel adsorbent an efficient adsorption of arsenic from aqueous solution[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(2): 1698-1713.
- [20] 李仕友, 熊凡, 王亮, 等. 氧化石墨烯/SiO₂复合材料对Cd(II)的吸附[J]. *复合材料学报*, 2017, 34(6): 1205-1211.
- [21] 曹宝月, 高歌, 徐珊, 等. 表面亲水改性GO的制备及其对铬离子的吸附性能[J]. *工业水处理*, 2018, 38(3): 50-53.
- [22] 李莹, 杨欣悦, 王雪羽, 等. 壳聚糖基复合膜的成膜机理和特性研究进展[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(7): 430-438.
- [23] SHAN H M, ZENG C Y, ZHAO C R, et al. Iron oxides decorated graphene oxide/chitosan composite beads for enhanced Cr(VI) removal from aqueous solution[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 172(10): 197-209.
- [24] 刘珊, 赵春朋, 李涛, 等. 改性壳聚糖凝胶球对Cu(II)的吸附[J]. *环境化学*, 2020, 39(7): 2013-2021.
- [25] 陈潇, 张浩宇, 霍神焕, 等. 壳聚糖改性地聚合物的力学及吸附性能[J]. *复合材料学报*, 2019, 36(12): 2959-2967.
- [26] 赵恒, 焦体峰, 张乐欣, 等. 氧化石墨烯-壳聚糖复合水凝胶的制备与吸附性能研究(英文)[J]. *Science China Materials*, 2015, 58(10): 811-818.
- [27] SHERLALAC A I A, RAMAN A A A, BELLO M M, et al. Adsorption of arsenic using chitosan magnetic graphene oxide nanocomposite[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 246(9): 547-556.
- [28] 郭明媛, 马永宁, 陈腾飞. 还原氧化石墨烯-壳聚糖复合膜的制备及其性能[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(3): 1291-1299.
- [29] 龚育, 孔亚飞, 马真真, 等. 氧化石墨烯/壳聚糖复合微球的制备及其对铈的吸附性能[J]. *冶金分析*, 2017, 37(8): 15-20.
- [30] 罗肃霜, 杨春平, 何慧军, 等. TiO₂/壳聚糖/氧化石墨烯复合微粒的制备及吸附As(III)[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(9): 4873-4878.
- [31] ZHANG L, LUO H J, LIU P P, et al. A novel modified graphene oxide/chitosan composite used as an adsorbent for Cr(VI) in aqueous solutions[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 87(6): 586-596.
- [32] 曾春芽, 单慧娟, 赵超然, 等. 纳米铁-氧化石墨烯/壳聚糖复合材料的制备及其力学性能[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(4): 1739-1747.
- [33] 黄文涛, 邓呈逊, 吉宇尘, 等. 壳聚糖功能化磁性氧化石墨烯复合材料的制备及对甲基橙的吸附[J]. *复合材料学报*, 2021, 38(4): 1262-1271.
- [34] PARASTAR M, SHESHMANI S, SHOKROLLAHZADEH S. Cross-linked chitosan into graphene oxide-iron(III) oxide hydroxide as nanobiosorbent for Pd(II) and Cd(II) removal[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 166(1): 229-237.
- [35] AHMAD R, MIRZA A. Facile one pot green synthesis of chitosan-iron oxide (CS-Fe₂O₃) nanocomposite: Re-moval of Pb(II) and Cd(II) from synthetic and industrial wastewater[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 186(6): 342-352.
- [36] HOSSEINZADEH H, RAMIN S. Effective removal of copper from aqueous solutions by modified magnetic chitosan/graphene oxide nanocomposites[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 113(7): 859-868.
- [37] 赵超然, 单慧娟, 曾春芽, 等. Fe@GOCS的制备及其对水中As(III)的吸附[J]. *环境科学*, 2020, 41(8): 3665-3674.
- [38] 温元凯, 邵俊. 离子极化和金属离子水解规律性[J]. *科学通报*, 1977, 22(6): 267-268.
- [39] 董炎明, 王勉, 吴玉松, 等. 壳聚糖衍生物的红外光谱分析[J]. *纤维素科学与技术*, 2001, 9(2): 42-56.
- [40] 王倩. 针铁矿中Al、Cd同晶共替代的竞争关系及其Cd的配位[D]. 武汉: 华中农业大学, 2017.
- [41] 刘永红, 叶发兵, 岳霞丽, 等. 铁氧化物的合成及其表征[J]. *化学与生物工程*, 2006, 23(7): 10-12.
- [42] 李仕友, 史冬峰, 唐振平, 等. 壳聚糖/氧化石墨烯复合材料吸附U(VI)的特性与机理[J]. *环境科学学报*, 2017, 37(4): 1388-1395.
- [43] 冯长君, 唐自强, 沈莹. 金属离子的电负性与其水解性、配合物稳定性的探讨[J]. *徐州师范学院学报(自然科学版)*, 1991, 9(2): 39-43.
- [44] 范先媛, 谢升昌, 刘红, 等. 4A分子筛去除水中Pb²⁺、Cd²⁺、Zn²⁺、Cu²⁺性能和机理[J]. *环境科学与技术*, 2019, 42(5): 46-52.
- [45] SHAN H M, PENG S X, ZHAO C R, et al. Highly efficient removal of As(III) from aqueous solutions using goethite/graphene oxide/chitosan nanocomposite[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 164(12): 13-26.
- [46] 严璐, 方炜炳, 王迁, 等. 氧化石墨烯-聚合羟基铝复合材料的合成及其对Cd(II)的去除效果[J]. *复合材料学报*, 2016, 33(3): 613-617.
- [47] 赵超然, 单慧娟, 彭三曦, 等. 载铁氧化石墨烯壳聚糖对水中Cr(VI)的吸附研究[J]. *水处理技术*, 2021, 47(4): 45-51.
- [48] 刘喜, 敖鸿毅, 刘剑彤. 铁改性竹炭去除水中的As(III)和As(V)[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(9): 2958-2962.
- [49] 张亚辉, 张瑞雪, 吴攀, 等. AMD污泥复合材料吸附As(V)的机制及其影响因素[J]. *环境科学*, 2022, 43(5): 2673-2684.
- [50] 曾辉平, 王繁烁, 于亚萍, 等. 壳聚糖海藻酸钠铁锰泥吸附剂制备与除As(V)研究[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(3): 1146-1155.
- [51] JALU R G, CHAMADA T A, KASIRAJAN R. Calcium oxide nanoparticles synthesis from hen eggshells for removal of lead (Pb(II)) from aqueous solution[J]. *Environmental Challenges*, 2021, 4(8): 100193.
- [52] NAFISUR R, MOHD N, POORNIMA V, et al. Efficient removal of Pb(II) from water using silica gel functionalized with thiosalicylic acid: Response surface methodology for optimization[J]. *Journal of King Saud University - Science*, 2021, 33(1): 101232.
- [53] 梁美娜, 刘海玲, 刘树深, 等. 纳米氧化铁的制备及其对砷的吸附作用[J]. *应用化学*, 2007, 24(12): 1418-1423.
- [54] 李静明, 吴根华. 金属离子水解机理与水解常数计算[J]. *安庆师范学院学报(自然科学版)*, 1999, 5(1): 94-95.

(责任编辑: 曲娜)

Heavy metals removal by iron modified graphene oxide chitosan

LIU Yunquan^{1,2,3}, SHAN Huimei^{1,2,3,*}, ZENG Chunya^{1,2,3}

1. Guangxi Key Laboratory of Environmental Pollution Control Theory and Technology, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 2. Collaborative Innovation Center of Water Pollution Control and Water Security in Karst Area, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 3. College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China

*Corresponding author, E-mail: shanhuimei@glut.edu.cn

Abstract To reveal the influence of modification methods on heavy metal ions removal by composites, Fe-modified graphene oxide chitosan composite microspheres were prepared by immersion evaporation and coprecipitation, which were named Fe-GOCS and Fe@GOCS, respectively. Batch experiments were conducted to investigate the removal effects of As (V), Cu (II), Pb (II) and Cd (II) in different water environments (pH=3, 7 and 11), and the removal mechanism was revealed by FTIR, XRD, SEM and BET characterization techniques. Results showed that: with the increase of pH value, the removal efficiency (r_e) of As(V) by Fe-GOCS and Fe@GOCS showed different trends. The former increased first and then decreased, and the r_e reached the maximum value of 56.74% at pH=7, while the latter gradually decreased, and the r_e reached the maximum value of 87.99% at pH=3. The characterization results showed that As(V)removal by the two materials was related to the Fe-O bond, and the main reason for the difference in the removal effect was related to the different morphology of the iron carrier (α -Fe₂O₃ in the former and α -FeO(OH) in the latter). With the increase of pH, the r_e of Cu(II) and Pb(II) increased gradually, but the removal effect was the best under neutral conditions, which was 49.45% and 23.52% (Fe-GOCS), 68.38% and 50.85% (Fe@GOCS), respectively, while they were slightly worse than those of GOCS. The r_e of Cd(II) also increased gradually, but the maximum r_e of Fe-GOCS was lower than Fe@GOCS, which was 78.30% and 99.16%, respectively. The removal of Cu(II) and Pb(II) was related to ionic hydrolysis on the one hand and mainly through the formation of Fe-O-Cu and Fe-O-Pb complex on the other hand. The removal of Cd(II) was mainly related to hydrolysis. After five cycles of adsorption, the r_e of As(V) by Fe@GOCS was still above 80%, but the regeneration ability of Fe-GOCS was poor. On the whole, the removal effect of Fe@GOCS was slightly better than that of Fe-GOCS, and Fe-GOCS was suitable for a relatively wide pH range.

Keywords iron form; graphene oxide; chitosan; heavy metals; removal