



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202204090 中图分类号 X523 文献标识码 A

李良忠, 虞璐, 刘畅, 等. rGO、TiO₂ 修饰铁基磁性吸附材料除铊的性能[J]. 环境工程学报, 2022, 16(12): 3864-3873. [LI Liangzhong, YU Lu, LIU Chang, et al. Removal of thallium by rGO and TiO₂ modified iron-based magnetic adsorbents[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(12): 3864-3873.]

rGO、TiO₂ 修饰铁基磁性吸附材料除铊的性能

李良忠^{1,2}, 虞璐³, 刘畅^{1,4}, 马瑞雪¹, 于洋⁵, 厉巍², 于云江¹, 刘勇弟^{2,✉}

1. 生态环境部华南环境科学研究所, 国家环境保护环境污染健康风险评估重点实验室, 广州 510535; 2. 华东理工大学资源与环境工程学院, 上海 200237; 3. 北京工业大学, 北京 100124; 4. 内蒙古大学生态与环境工程学院, 内蒙古水污染控制重点实验室, 呼和浩特 010021; 5. 暨南大学环境学院, 广州 511443

摘要 近年来, 铊(Tl)污染事件时有发生, 对饮用水源造成了严重威胁, 含铊废水的高效处理刻不容缓。通过化学共沉淀法制备 Fe₃O₄ 颗粒, 结合水热反应、溶胶凝胶等改性方法, 制备了磁性钛铁纳米颗粒(TFNPs)、四氧化三铁/二氧化钛核壳颗粒(Fe₃O₄@TiO₂)和还原氧化石墨烯负载四氧化三铁/二氧化钛(rGO-Fe₃O₄@TiO₂)复合磁性材料, 考察磁性复合材料吸附、氧化去除 Tl(I) 的性能, 并阐明其作用机制。结果表明, TFNPs、Fe₃O₄@TiO₂ 和 rGO-Fe₃O₄@TiO₂ 单位 Ti 含量条件下 Tl(I) 最大吸附容量分别为 200、271.8 和 440 mg-Tl·g-Ti⁻¹。TFNPs/过硫酸盐(PS)、Fe₃O₄@TiO₂/PS 和 rGO-Fe₃O₄@TiO₂/PS 耦合体系对 Tl 的去除率分别为 51.7%、47.2% 和 88.4%, 这表明 rGO-Fe₃O₄@TiO₂/PS 耦合体系能够高效的去除 Tl。在 Tl(I) 和 PS 混合溶液中, Fe₃O₄、rGO 和 rGO-Fe₃O₄@TiO₂ 的电子供给容量(EDC)分别为 168.2、225.4 和 195.4 μmol·e⁻·g⁻¹, 而电子接受容量(EAC)分别为 131.4、746.8 和 571.3 μmol·e⁻·g⁻¹, 表明 rGO 具有优异的电子转移能力。本研究结果可为含铊废水高效处理材料的开发提供参考。

关键词 磁性纳米复合材料; 铊; 吸附氧化; 电子传递

铊是一种稀有的剧毒重金属元素, 毒性高于铅、汞、镉等有毒物质, 世界卫生组织关于铊的环境卫生标准规定, 一般人群铊的总摄入量不超过 5 μg, 致死剂量为 8~12 μg·g⁻¹, 铊对人体的急性毒性剂量为 6~40 mg·kg⁻¹ BW^[1]。铊污染主要来源于工业排放, 全世界每年用于工业生产的铊达到 1.5×10⁵ t 左右, 向环境中释放的铊达到 2 000~5 000 t^[2-3]。此外, 尾矿、冶炼废弃物、含铊矿石等含铊物质经地表径流、淋滤、大气降水进入环境, 以及钢铁厂等企业含铊废水的超标排放等, 导致铊污染突发事件时有发生, 给下游饮用水安全造成了严重威胁^[4-5]。如广东韶关冶炼厂排放含铊污水造成了严重的水体铊污染事件、广西贺江铊污染事件、四川广元段的嘉陵江铊污染事件等。而且, 2021 年 1 月 20 日嘉陵江流域再次发生铊污染事件。因此, 含铊废水的高效治理与防控制刻不容缓。

水中铊主要以 Tl(I) 和 Tl(III) 的无机形式存在, Tl(I) 比 Tl(III) 更稳定和可溶^[6]。与其它除铊技术相比, 吸附法因其高效、经济、操作简便而被认为是最有前景的铊去除方法。已有不同类型吸附

收稿日期: 2022-07-27; 录用日期: 2022-11-08

基金项目: 国家重点研发计划项目(2020YFC1808201); 广州市科技计划资助项目(202201011626); 广东省基础与应用基础研究基金资助项目(2022A1515010346); 国家自然科学基金资助项目(42007390, 22006102)

第一作者: 李良忠(1987—), 男, 博士, 副研究员, liangzhong@scies.org; ✉通信作者: 刘勇弟(1963—), 男, 博士, 教授, ydlu@ecust.edu.cn

剂被开发并用于去除水中的铊污染物, 包括腐殖质^[7-8]、锯末^[9]、活性炭^[10-11]、多壁碳纳米管^[12]、钛纳米管^[13]、纳米 Al₂O₃^[14] 和二氧化钛^[15-16] 等。然而, 这些吸附剂的分离回收常采用离心机或过滤器, 需要消耗能量且处理困难, 使其在实际应用过程中受到限制。相比之下, 在外加磁场作用下, 磁性吸附剂可以简单地从处理水中分离出来, 大大降低了操作能耗。为了提高吸附性能, 通常将典型磁性材料 (例如 Fe₃O₄ 和 Fe₂O₃) 与对目标污染物具有强而特殊亲和力的吸附材料相结合^[17-18], 进而开发出磁性吸附剂用于去除铊、砷^[17]、镉^[18] 和汞^[19] 等有毒物质。

本研究通过化学共沉淀法制备 Fe₃O₄ 颗粒, 结合水热反应、溶胶凝胶等改性方法, 制备磁性铁纳米颗粒 (TFNPs)、四氧化三铁/二氧化钛核壳颗粒 (Fe₃O₄@TiO₂) 和还原氧化石墨烯负载四氧化三铁/二氧化钛 (rGO-Fe₃O₄@TiO₂) 复合磁性材料, 并进一步优化 TFNPs、Fe₃O₄@TiO₂ 和 rGO-Fe₃O₄@TiO₂ 磁性材料的制备方法, 探讨 TFNPs、Fe₃O₄@TiO₂ 和 rGO-Fe₃O₄@TiO₂ 磁性材料吸附、吸附氧化去除铊的性能, 通过电化学手段, 从微观水平阐明磁性材料中 rGO 对去除铊的促进机制。

1 材料与方法

1.1 实验原料

本研究中使用的所有化学品均为分析纯级, 主要有硝酸铊 (TlNO₃)、正钛酸四丁酯 (C₁₆H₃₆O₄Ti, TBOT)、乙醇 (C₂H₆O)、叔丁醇 (C₄H₁₀O)、氯化铁六水合物 (FeCl₃·6H₂O)、硫酸亚铁七水合物 (FeSO₄·6H₂O)、硼氢化钾 (KBH₄)、盐酸 (HCl)、双氧水 (H₂O₂)、氢氧化钠 (NaOH)、硝酸 (HNO₃)、过硫酸钾 (K₂S₂O₈, PS); 所有溶液均采用超纯水配制。

1.2 TFNPs 磁性材料的制备

TFNPs 是以 TBOT 和 Fe₃O₄ 粉末为原料, 其制备方法参考已有研究^[20]。通过调节 Fe₃O₄、TBOT 的加入量和水热反应温度、时间等条件, 制备最优的 TFNPs 磁性吸附材料。为减少实验次数, 采用均匀实验设计方法进行实验设计^[21], 筛选具有代表性的 Fe₃O₄、TBOT 的加入量和水热反应温度、时间。均匀设计表用 U_n(q^s) 表示, 其中 U 代表均匀设计, n 代表要做的实验次数, q 代表每个因素有 q 个水平, s 代表因子个数。本研究主要考察的因子为 Fe₃O₄ 加入量、TBOT 加入量、水热反应温度和水热反应时间, 实验次数一般为因子个数的 3 倍, 采用均匀设计表 (U₁₂[4⁴]) 构建实验方案, 如表 1 所示。以对 Tl(I) 的吸附量为优化指标筛选最佳吸附材料, 具体的实验条件为: Tl(I) 的初始质量浓度为 10 mg·L⁻¹、吸附剂用量为 0.1 g·L⁻¹、温度为 (25±1) °C、pH 为 7、吸附时间为 4 h。

1.3 Fe₃O₄@TiO₂ 磁性材料的制备

Fe₃O₄@TiO₂ 的制备已有研究^[22]。Fe₃O₄ 粉末投加量会直接影响 TiO₂ 壳状结构的厚度和致密性, 进而影响材料的吸附容量。通过改变 Fe₃O₄ 粉末和 TBOT 投加量, 可以对核壳结构吸附材料结构与性能进行有效调控。采用表 2 优化 Fe₃O₄ 粉末、TBOT 的加入量, 构建最优的 Fe₃O₄@TiO₂ 核壳磁性吸附材料, 以对 Tl(I) 的吸附量为优化指标。具体吸附实验条件为: Tl(I) 的初始质量浓度为

表 1 4 因素 4 水平均匀设计表 (U₁₂[4⁴])

Table 1 Uniform design table of four factors and four levels (U₁₂[4⁴])

组别	Fe ₃ O ₄ 加入量/mg	TBOT 加入量/mL	水热反应 温度/°C	水热反应 时间/h
1	30	50	160	60
2	30	20	140	36
3	50	50	140	24
4	30	40	200	24
5	40	20	200	60
6	50	30	180	48
7	40	30	160	48
8	60	40	140	60
9	60	50	200	48
10	40	40	180	36
11	60	20	180	24
12	50	30	160	36

10 mg·L⁻¹、溶液 pH 为 7.0、Fe₃O₄@TiO₂ 用量为 0.1 g·L⁻¹、吸附时间为 0.5 h。

考察 TBOT 的加入量时, Fe₃O₄ 粉末加入量为 50 mg。

1.4 rGO-Fe₃O₄@TiO₂ 磁性材料的制备

rGO-Fe₃O₄@TiO₂ 磁性材料的制备参考已有研究^[23], 采用表 3 优化 rGO-Fe₃O₄ 和 TBOT 的加入量, 构建最优的 rGO-Fe₃O₄@TiO₂ 磁性材料, 以对 Tl(I) 的吸附量为优化指标。具体吸附实验条件为: Tl(I) 的初始质量浓度为 10 mg·L⁻¹、溶液 pH 为 7.0、吸附剂用量为 0.1 g·L⁻¹、吸附时间为 0.5 h。

考察 TBOT 的加入量时, rGO-Fe₃O₄ 粉末加入量为 5 mg。

1.5 磁性材料对 Tl(I) 的吸附热力学

采用铊离子储备液 (100 mg·L⁻¹) 配置一系列浓度的铊离子工作溶液 (0.5、1、5、10、20、30 和 50 mg·L⁻¹), 用针管吸取 1~2 mL 溶液测定不同工作溶液的初始铊浓度。每个浓度的铊离子工作溶液, 用量筒准确移取 50 mL, 转移至玻璃瓶中, 调整溶液 pH 为 7, 吸附剂投加量为 0.1 g·L⁻¹。将所有玻璃瓶放置在超声仪器中超声 3 min, 然后放置在摇床摇晃 24 h, 摇床温度分别设置为 25、35 和 45 °C, 分别在 30 min、1.5 h、4 h 和 8 h 校准 pH 至 7。吸附 24 h 后, 用针管吸取 1~2 mL 溶液, 过 0.45 μm 滤膜, 过滤溶液加到 2 mL 离心管中, 采用逐级稀释方法, 将样品进行不同倍数的稀释, 确保样品浓度符合 ICP-MS 进样要求, 待测。

吸附热力学模型如式 (1)~式 (3) 所示。

$$\Delta G = -RT \ln K_T \quad (1)$$

$$K_T = 55.5 \times 1000 \times 204.38 K_L \quad (2)$$

$$\ln K_T = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (3)$$

式中: ΔG 为 Gibbs 自由能, kJ·mol⁻¹; ΔH 为焓变, J·(mol·K)⁻¹; ΔS 为熵变, k·mol⁻¹; K_T 为无量纲参数; 55.5 为水的摩尔浓度, mol·L⁻¹; 204.38 为铊的摩尔分子量, g·mol⁻¹; R 为气体常数, 8.314×10³ kJ·(mol·K)⁻¹; T 为绝对温度, K。

1.6 磁性材料吸附氧化去除 Tl 效能

取 50 mL Tl(I) 反应溶液 (8.9 mg·L⁻¹), 移至玻璃瓶中, 加入 10 mmol PS, 调整溶液 pH=8, 分别添加 0.2 g·L⁻¹ 的 Fe₃O₄@TiO₂ 和 rGO-Fe₃O₄@TiO₂。超声 10 min 后, 放置于 160 r·min⁻¹ 的水浴振荡器中反应, 分别在 30 min、1 h、2 h 和 4 h 校准 pH=7, 反应 24 h 后, 取样过 0.45 μm 滤膜后测定反应后溶液中 Tl 的浓度。

1.7 循环伏安特性曲线和电子交换容量测定

将 10 mg rGO-Fe₃O₄@TiO₂ 纳米颗粒用甲醇固定在 Pt 电极上, 干燥后, 作为工作电极, 与甘汞和铂丝构成三电极体系, 分别测定 Tl(I) 溶液 (8.5 mg·L⁻¹) 和 Tl(I)/PS (10 mg·L⁻¹、10 mmol·L⁻¹) 混合溶液条件下的循环伏安特性曲线。

表 2 Fe₃O₄ 粉末和 TBOT 的加入量

Table 2 Addition amount of Fe₃O₄ and TBOT

编号	Fe ₃ O ₄ 粉末/mg	TBOT/mL
1	30	1
2	40	2
3	50	3
4	60	4

注: 考察 Fe₃O₄ 粉末加入量时, TBOT 的加入量为 2 mL。

表 3 rGO-Fe₃O₄、TBOT 的加入量

Table 3 Addition amount of rGO-Fe₃O₄ and TBOT

编号	rGO-Fe ₃ O ₄ /mg	TBOT/mL
1	1	0.5
2	5	1.5
3	10	2

注: 考察 rGO-Fe₃O₄ 加入量时, TBOT 的加入量为 1.5 mL。

采用相同三电极体系, 打开电流模式, 依据循环伏安特性曲线测定结果, 分别将工作电极电位设置为相应的氧化峰电位和还原峰电位, 测定氧化电流-时间曲线和还原电流-时间曲线, 计算电子供给容量 (EDC) 和电子接受容量 (EAC)。

2 结果与讨论

2.1 磁性材料制备条件的优化

1) TFNPs 磁性材料制备条件的优化。4 因素 4 水平条件下合成的 TFNPs 吸附 Tl(I) 的效果如图 1 所示, 在实验条件范围内, Fe₃O₄ 加入量为 50 mg、TBOT 加入量为 30 mL、水热反应温度为 180 °C 和水热反应时间为 48 h 时, TFNPs 吸附 Tl(I) 的效果最佳, 确定此为制备 TFNPs 的最佳条件。

2) Fe₃O₄@TiO₂ 核壳磁性材料制备条件的优化。改变 Fe₃O₄ 粉末加入量的吸附结果如图 2 (a) 所示, Fe₃O₄ 粉末加入量为 50 mg 时吸附效果最好, 其次是 60 mg。如图 2 (b) 所示, TBOT 的加入量为 2 mL 时吸附效果最好, 确定 Fe₃O₄ 粉末和 TBOT 的最佳加入量分别为 50 mg 和 2 mL。

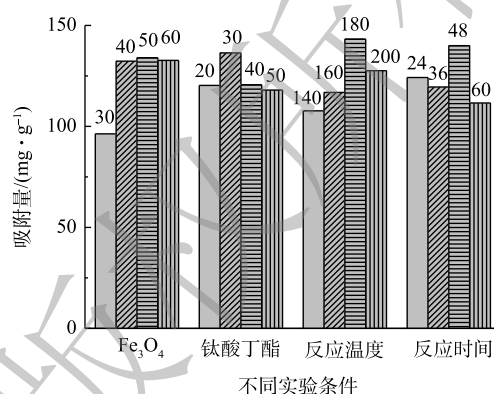


图 1 4 因素 4 水平条件下制备的 TFNPs 在同一因素下对 Tl(I) 的吸附量之和

Fig. 1 The total adsorption capacity of Tl(I) by TFNPs synthesized at 4 factors and 4 levels under the same factor

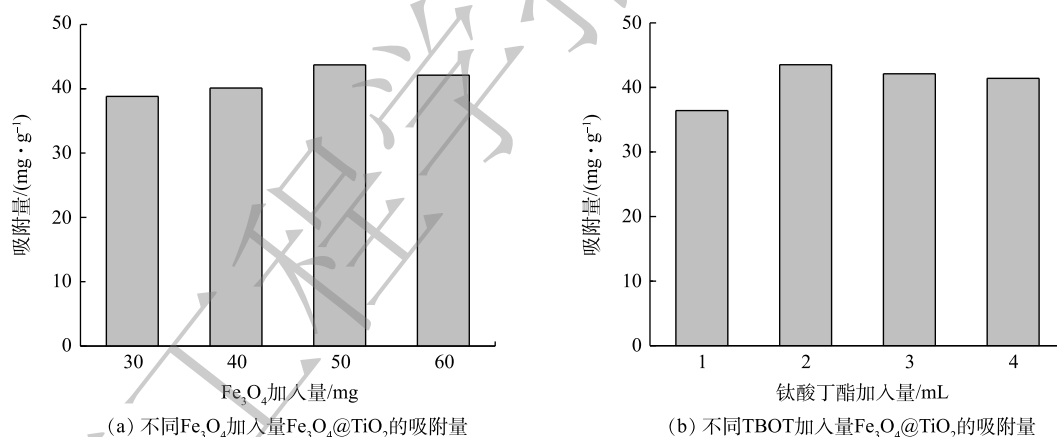


图 2 Fe₃O₄ (a) 和 TBOT (b) 加入量对 Fe₃O₄@TiO₂ 吸附剂 Tl(I) 吸附量的影响

Fig. 2 Effect of the Fe₃O₄ (a) and TBOT (b) addition amount on the adsorption capacity of Fe₃O₄@TiO₂ adsorbents toward Tl(I)

3) rGO-Fe₃O₄@TiO₂ 磁性材料制备条件的优化。在 rGO-Fe₃O₄ 粉末加入量为 5 mg 条件下, 改变 TBOT 投加量对材料吸附性能的影响结果如图 3 (a) 所示, TBOT 的加入量为 1.5 mL 和 2.0 mL 时, 吸附材料性能更优。如图 3 (b) 所示, 将 rGO-Fe₃O₄ 粉末加入量从 1 mg 提高至 5 mg, 吸附容量能够提高 19.8%, 继续提高 rGO-Fe₃O₄ 粉末加入量至 10 mg, 吸附容量没有明显变化。确定 TBOT 和 rGO-Fe₃O₄ 粉末的最佳加入量分别为 1.5 mL 和 5 mg。

2.2 磁性材料吸附除铊性能

在 pH=7.0、Tl(I) 的初始浓度为 10 mg·L⁻¹、吸附剂量为 0.1 g·L⁻¹ 和 T=(25±1) °C 时, TFNPs、Fe₃O₄@TiO₂ 和 rGO-Fe₃O₄@TiO₂ 对 Tl(I) 的吸附去除率如图 4 所示。10 min 内, TFNPs、Fe₃O₄@TiO₂

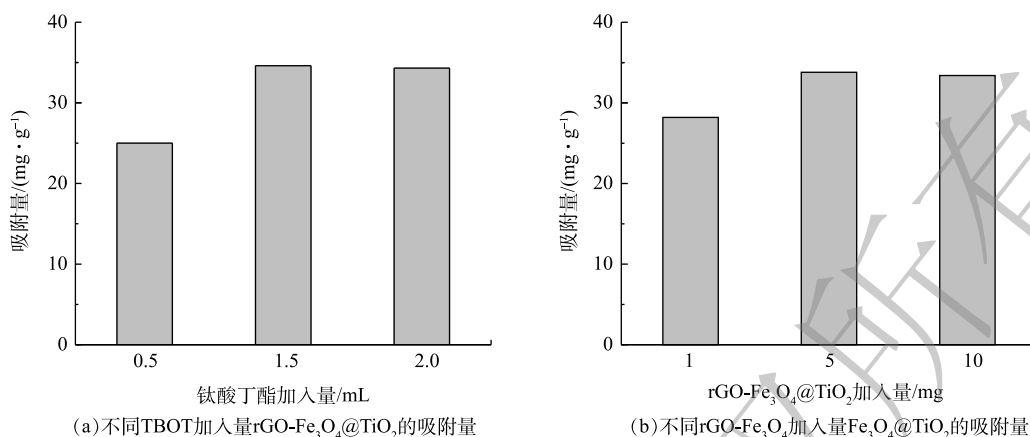


图3 TBOT (a) 和 rGO-Fe₃O₄ (b) 投加量对 rGO-Fe₃O₄@TiO₂ 吸附剂 Tl(I) 吸附量的影响

Fig. 3 Effect of TBOT (a) and rGO-Fe₃O₄ (b) addition amount on the adsorption capacity of rGO-Fe₃O₄@TiO₂ adsorbents toward Tl(I)

和 rGO-Fe₃O₄@TiO₂ 对 Tl(I) 的去除率分别为 29.98%、33.87% 和 23.01%，6 h 后分别达到 48.95%、43.23% 和 45.95%。3 种磁性复合材料吸附除铊性能处于相同水平，但制备 TFNPs 的 TBOT 添加量 (10 mL) 远高于 rGO-Fe₃O₄@TiO₂ (1.5 mL)。考虑到材料制备前驱体使用量，本研究将考察单位 Ti 条件下的吸附容量，即吸附位点的利用效率。

由于 TFNPs、Fe₃O₄@TiO₂ 和 rGO-Fe₃O₄@TiO₂ 磁性材料制备过程中 TBOT 添加量不同，而钛原子表面羟基 (Ti-OH) 是 Tl 离子吸附的主要功能基团，根据已有 XPS 分析结果^[20,22,23]，计算 3 种磁性材料在单位 Ti 含量条件下的 Tl(I) 吸附容量。如图 5 所示，10 min 内，rGO-Fe₃O₄@TiO₂ 相应单位 Ti 含量的 Tl(I) 吸附量 (97.3 mg-Tl·g-Ti⁻¹) 是 TFNPs (62.9 mg-Tl·g-Ti⁻¹) 的 1.55 倍，是 Fe₃O₄@TiO₂ (68.6 mg-Tl·g-Ti⁻¹) 的 1.42 倍。TFNPs、Fe₃O₄@TiO₂ 和 rGO-Fe₃O₄@TiO₂ 单位 Ti 含量条件下 Tl(I) 最大吸附容量，分别为 200、271.8 和 440 mg-Tl·g-Ti⁻¹。Fe₃O₄@TiO₂ 的单位 Ti 吸附容量高于 TFNPs 的 1.36 倍，而 rGO-Fe₃O₄@TiO₂ 的单位 Ti 吸附容量高于 TFNPs 的 2.2 倍。这主要与吸附材料结构特征直接相关^[24-25]，利用 rGO 纳米片作为模板，制备 rGO-Fe₃O₄@TiO₂ 磁性材料提高了 TiO₂ 的利用效率，最大程度上发挥所负载 TiO₂ 吸附 Tl(I) 的性能；而 TFNPs 通过将 TiO₂ 和 Fe₃O₄ 颗粒在水热反应过程中集聚在一起，无次序的堆积，且相互挤

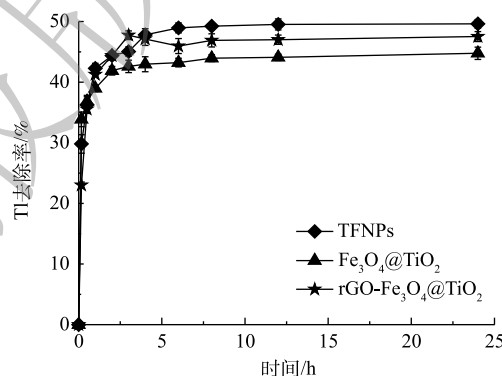


图4 TFNPs、Fe₃O₄@TiO₂ 和 rGO-Fe₃O₄@TiO₂ 对 Tl(I) 的吸附去除率

Fig. 4 Adsorption removal percentage of Tl(I) by using TFNPs, Fe₃O₄@TiO₂ and rGO-Fe₃O₄@TiO₂

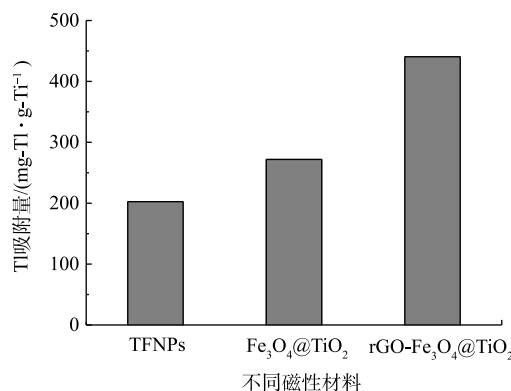


图5 单位 Ti 含量条件下的 TFNPs、Fe₃O₄@TiO₂ 和 rGO-Fe₃O₄@TiO₂ 对 Tl(I) 的吸附容量

Fig. 5 Adsorption capacity of TFNPs, Fe₃O₄@TiO₂ and rGO-Fe₃O₄@TiO₂ toward Tl under unit Ti content

压,使其部分活性位点被覆盖。同时,Fe₃O₄颗粒的晶体结构可能会受到干扰,材料的磁性会减弱。与TFNPs相比,Fe₃O₄@TiO₂的核壳结构能够将吸附材料的活性中心更充分地暴露在磁性吸附剂的外表面上,降低了Tl污染物在吸附剂孔道内扩散阶段对吸附过程的影响,Tl污染物在该表面上吸附速度会更快^[26]。但由于纳米TiO₂粒子之间的范德华静电引力的作用,粒子表面相互靠在一起,使总表面积和表面自由能下降,TiO₂粒子从高分散态变为团聚体,仍然会在一定程度降低了纳米颗粒的实际应用效果^[27-29]。因此,综合考虑制备试剂的用量、单位吸附容量,rGO-Fe₃O₄@TiO₂是快速、高效去除水中Tl(I)的最佳吸附剂。

与已报道的其他材料的吸附性能相比(如表4所示)。钛纳米管吸附量最大,达到709.2 mg·g⁻¹,但需调节pH至5,而在铊泄漏造成的地表水污染情况时,水体pH一般在7左右。在中性情况下(pH=7),FeOOH负载MnO₂、过氧化钛、二氧化钛对Tl(I)的吸附量较大,分别为450、412和258 mg·g⁻¹,均高于rGO-Fe₃O₄@TiO₂的吸附性能,但过氧化钛和二氧化钛属于常规纳米吸附剂,需要借助离心或膜截留等方式进行回收再利用,高能耗在很大程度上,限制了其推广应用。rGO-Fe₃O₄@TiO₂对Tl(I)的吸附量高于普鲁士蓝藻酸盐胶囊、聚丙烯酰胺膨润土等吸附剂,分别高于TFNPs、Fe₃O₄@TiO₂磁性吸附剂的1.27、1.40倍^[20,22]。因此,rGO-Fe₃O₄@TiO₂可作为一种磁选性能好且能有效去除铊污染物的吸附材料。

2.3 吸附热力学

在pH=7.0,吸附剂量为0.1 mg·L⁻¹和不同温度条件下的吸附热力学过程及Langmuir模型模拟数据如图6所示,依据式(1)~式(3)计算的相关热力学参数见表5。在温度为25、35和45℃条件下,rGO-Fe₃O₄@TiO₂吸附去除Tl(I)过程的Gibbs自由能分别为-34.8、-36.3和-37.8 kJ·mol⁻¹。这表明rGO-Fe₃O₄@TiO₂吸附去除Tl(I)过程是自发进行的,且温度升高有助于提高材料的吸附性能^[38]。相应焓变和熵变分别为10.19 kJ·(mol·K)⁻¹和0.15 kJ·mol⁻¹。这表明,Tl(I)在rGO-Fe₃O₄@TiO₂磁性材料表面的吸附过程为吸热反应,且吸附后会导致固液界面无序性增加^[39]。

2.4 磁性材料吸附氧化除铊性能

3种磁性吸附材料TFNPs、Fe₃O₄@TiO₂和rGO-Fe₃O₄@TiO₂中的Fe₃O₄颗粒具有一定的PS活化能力,将其与PS耦合去除铊污染物,

表4 现有已报道的吸附剂对Tl(I)的吸附性能比较

Table 4 Adsorption capacities of Tl(I) on previously reported adsorbents

吸附剂	Tl(I)/ (mg·L ⁻¹)	pH	最大吸附量/ (mg·g ⁻¹)	参考 文献
碳纳米管	0~0.12	6.0	0.42	[30]
锯末	0~100.0	7.0	13.2	[9]
钛纳米管	0~60	5.0	709.2	[13]
改性真菌生物质	-	5.0	159.7	[31]
聚丙烯酰胺沸石	0~100.0	5.0	378.1	[32]
聚丙烯酰胺膨润土	0~100.0	5.0	73.6	[32]
过氧化钛	0~50	7.0	412	[15]
二氧化钛	0~50	7.0	258	[15]
普鲁士蓝藻酸盐胶囊	0~400	4.0	103.0	[33]
FeOOH负载的MnO ₂	10~150	7.0	450	[34]
MnO ₂ @黄铁矿渣	0~160	12.0	320	[35]
硫醇二氧化硅微球	10~300	6.0	452.8	[36]
线状MnO ₂	5~100.0	6.0	450	[37]
TFNPs	0~150	7.0	111.3	[20]
Fe ₃ O ₄ @TiO ₂	0~150	7.0	101.5	[22]
rGO-Fe ₃ O ₄ @TiO ₂	0~150	7.0	141.8	[23]

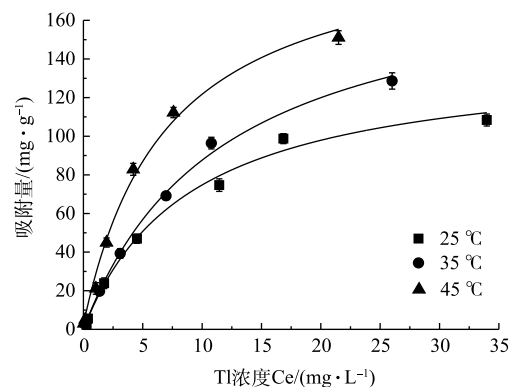


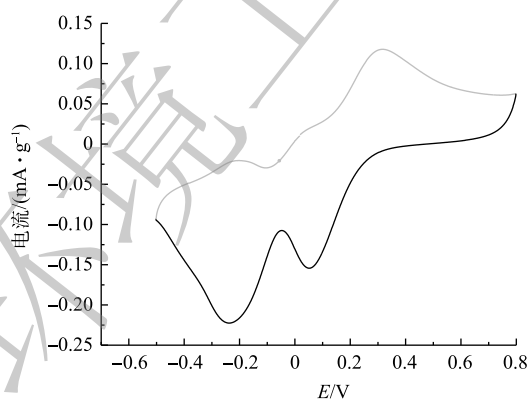
图6 rGO-Fe₃O₄@TiO₂在不同温度下的吸附等温式及Langmuir模型模拟

Fig. 6 Isotherm experimental data at different temperature with the fitting of Langmuir model

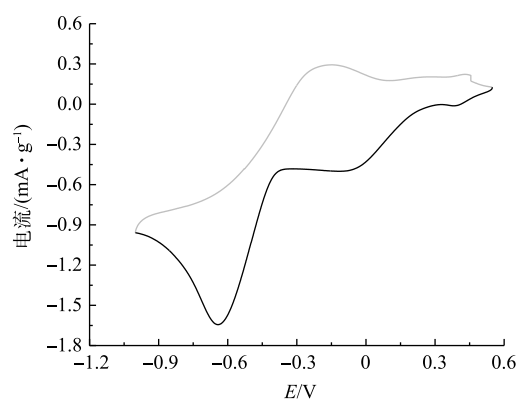
可以有效结合吸附和氧化技术,实现铊污染物的快速、高效去除^[40]。如图7所示,在Tl(I)质量浓度为 $8.9\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、PS浓度为 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、磁性材料投加量为 $0.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $\text{pH}=8$ 条件下反应24 h后,TFNPs、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 和 $\text{rGO-Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 对铊离子的去除率分别为51.1%、45.7%和50.3%,而TFNPs/PS、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2/\text{PS}$ 和 $\text{rGO-Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2/\text{PS}$ 耦合体系对Tl的去除率分别为51.7%、47.2%和88.4%。与TFNPs、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 和 $\text{rGO-Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 吸附去除率相比,TFNPs和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 磁性材料在PS存在条件下对Tl的去除效率略有提高,而 $\text{rGO-Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 磁性材料在PS存在条件下对Tl的去除率提高了75.7%。这说明, $\text{rGO-Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 磁性材料能够有效活化PS,提高了反应体系对Tl的去除效能^[41]。

2.5 rGO纳米片对 $\text{rGO-Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2/\text{PS}$ 耦合体系除铊的促进机制

为探究 $\text{rGO-Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 磁性材料能够有效活化PS的内在机制,采用循环伏安特性曲线和电子交换容量进一步分析 $\text{rGO-Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 磁性材料在反应过程中的电子传递性能,将 $\text{rGO-Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 粉末固定在Pt电极上,作为工作电极。在Tl(I)溶液中的伏安特性曲线如图8(a)所示,呈现出明显的氧化还原峰,氧化峰位于 0.31 V ,还原峰位于 0.06 V ,2者具有较好的对称性,显示出一定的可逆性,在 -0.20 V 出现较弱的氧化峰,在 -0.23 V 出现较强的还原峰。这表明, $\text{rGO-Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 纳米颗粒自身具有较强的氧化还原能力。在Tl(I)和PS体系中的伏安特性曲线如图8(b)所示,出现2组氧化还原峰,分别在 0.45 V 和 -0.18 V 出现氧化峰,在 -0.06 V 和 -0.63 V 出现还原峰。与Tl(I)体系相比,PS存在条件下反应体系的氧化还原能力得到显著提高^[42]。



(a) Tl(I)体系循环伏安曲线



(b) Tl(I)+PS体系循环伏安特性曲线

图8 不同体系循环伏安特性曲线

Fig. 8 Cyclic voltammograms of the different systems

表5 吸附热力学参数

Table 5 Thermodynamic parameters of adsorption process

$T/\text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1})$	$\Delta S/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
25	-34.8		
35	-36.3	10.19	0.15
45	-37.8		

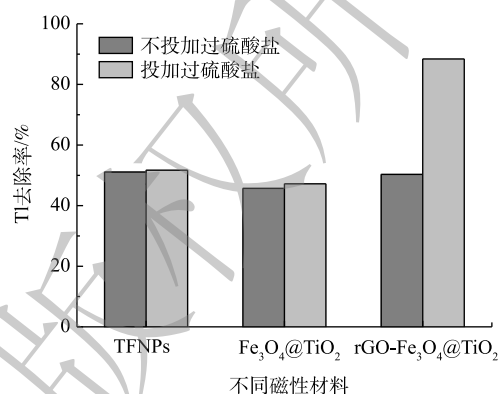


图7 TFNPs、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 和 $\text{rGO-Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 与PS耦合前后的除铊性能

Fig. 7 Tl removal of magnetic adsorbents including TFNPs, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ and $\text{rGO-Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ with or without PS

有研究表明, rGO-Fe₃O₄@TiO₂/PS 耦合体系中主要是 rGO 和 Fe₃O₄ 共同活化 PS 产生自由基将 Tl(I) 氧化为 Tl(III)^[43]。为进一步明确 Fe₃O₄、rGO 和 rGO-Fe₃O₄@TiO₂ 在 Tl 溶液和 Tl/PS 混合溶液条件下的电子转移能力即电子交换容量 (EEC), 采用计时电流法评估不同材料 (包括 Fe₃O₄、rGO 和 rGO-Fe₃O₄@TiO₂) 在 Tl 溶液和 Tl/PS 混合溶液条件下的电子转移能力, 以揭示 rGO-Fe₃O₄@TiO₂/PS 耦合处理含铊污水的电子传输规律。如图 9 所示, Fe₃O₄、rGO 和 rGO-Fe₃O₄@TiO₂ 在 Tl(I) 溶液体系中电子转移能力较弱, 其 EDC 分别为 2.45、0 和 0.56 $\mu\text{mol}\cdot\text{e}^{-}\cdot\text{g}^{-1}$, 而 EAC 分别为 19.4、47.7 和 37.9 $\mu\text{mol}\cdot\text{e}^{-}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在 Tl(I)/PS 混合溶液体系中, 3 种材料的电子转移能力均显著提高, EDC 分别为 168.2、225.4 和 195.4 $\mu\text{mol}\cdot\text{e}^{-}\cdot\text{g}^{-1}$, EAC 测定值分别为 131.4、746.8 和 571.3 $\mu\text{mol}\cdot\text{e}^{-}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这表明, PS 存在条件下大量增加了反应体系的电子, rGO 在 Tl 溶液和 Tl/PS 溶液中具有较强的电子转移能力, 这主要是由于其自身含有的功能基团和碳骨架会促进电子的转移^[44]。rGO-Fe₃O₄@TiO₂ 的电子转移能力介于 Fe₃O₄ 和 rGO 之间, 主要是由于其表面锚定的 Fe₃O₄@TiO₂ 减小了 rGO 的电子转移能力。这表明, rGO 在 rGO-Fe₃O₄@TiO₂/PS 耦合体系中能够作为电子穿梭体介导电子的转移^[45], 具有优异的电子转移能力。

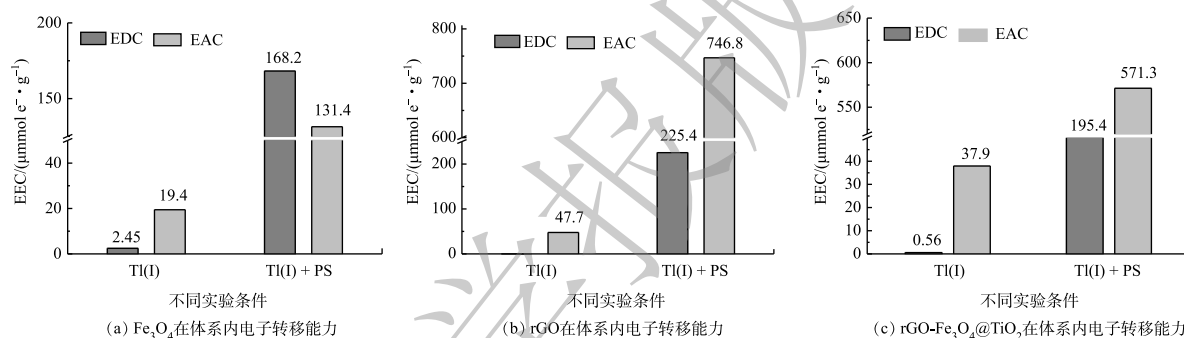


图 9 计时电流法测定不同材料在 Tl(I) 和 Tl(I)+PS 体系电子转移能力: Fe₃O₄ (a)、rGO (b) 和 rGO-Fe₃O₄@TiO₂ (c)

Fig. 9 EAC and EDC of different materials in Tl(I) and Tl(I)+PS systems tested by chronoamperometry:

Fe₃O₄ (a), rGO (b) and rGO-Fe₃O₄@TiO₂ (c)

3 结论

1) 采用水热法、溶胶凝胶法、rGO 模板法分别制备 TFNPs、Fe₃O₄@TiO₂ 和 rGO-Fe₃O₄@TiO₂ 磁性复合材料, 优化其制备条件获得性能最佳的吸附材料。以 rGO 纳米片作为模板材料能够解决 TiO₂ 颗粒在废水中团聚的问题, 加强吸附材料对重金属离子的吸附亲和力。rGO-Fe₃O₄@TiO₂ 单位 Ti 含量条件下 Tl(I) 最大吸附容量可达到 440 mg-Tl·g-Ti⁻¹, 吸附过程为吸热反应, 温度升高有助于提高材料的吸附性能。

2) rGO 具有优异的电子转移能力, 结合 rGO-Fe₃O₄@TiO₂ 磁性材料的高吸附性能, 能够在材料周边形成局部高浓度, 极大提高了电子传递给目标污染物的效率, 进而强化电子利用效率, 使 rGO-Fe₃O₄@TiO₂ 磁性材料在 PS 存在条件下对 Tl 的去除效率提高了 75.7%。

参考文献

- [1] ZHU B, LIANG C, YAN S, et al. Association between serum thallium in early pregnancy and risk of gestational diabetes mellitus: The Ma'anshan birth cohort study[J]. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2019, 52: 151-156.
- [2] BLUSZTAJN J, NIELSEN S G, MARSCHALL H R, et al. Thallium isotope systematics in volcanic rocks from St. Helena-Constraints on the origin of the HIMU reservoir[J]. *Chemical Geology*, 2018, 476: 292-301.
- [3] AMIN A S, ELSHARJAWY A M, KASSEM M A, Determination of thallium at ultra-trace levels in water and biological samples using solid

- phase spectrophotometry[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2013, 110: 262-268
- [4] 张忠, 张宝贵, 龙江平, 等. 中国铊矿床开发过程中铊环境污染研究, 中国科学(D辑: 地球科学)[J]. 1997, 04: 331-336
- [5] FARAG M R, ALAGAWANY M, KHALIL S R, et al. Astragalus membranaceus polysaccharides modulate growth, hemato-biochemical indices, hepatic antioxidants, and expression of HSP70 and apoptosis-related genes in *Oreochromis niloticus* exposed to sub-lethal thallium toxicity[J]. *Fish & Shellfish Immunology*, 2021, 118: 251-260.
- [6] LI H, LI X, LONG J, et al. Oxidation and removal of thallium and organics from wastewater using a zero-valent-iron-based Fenton-like technique[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 221: 89-97.
- [7] RUIZ-GARCÍA M, VILLALOBOS M, ANTELO J, et al. Tl(I) adsorption behavior on K-illite and on humic acids[J]. *Applied Geochemistry*, 2022, 138: 105220.
- [8] 李祥平, 张飞, 齐剑英, 等. 土壤有机质对铊在土壤中的吸附-解吸行为的影响, 环境工程学报[J]. 2012, 6(11): 4245-4250
- [9] MEMON S Q, MEMON N, SOLANGI A R, et al. Sawdust: A green and economical sorbent for thallium removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 140(1): 235-240.
- [10] ADIO S O, ASIF M, MOHAMMED A R I, et al. Poly (amidoxime) modified magnetic activated carbon for chromium and thallium adsorption: Statistical analysis and regeneration[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2019, 121: 254-262.
- [11] 任刚, 余燕, 李明玉, 等. 改性沸石去除微污染原水中的铊(Tl), 环境工程学报[J]. 2015, 9(5): 2149-2154
- [12] REHMAN S, ULLAH N, KAMALI A R, et al. Study of thallium(III) adsorption onto multiwall carbon nanotubes[J]. *New Carbon Materials*, 2012, 27(6): 409-415.
- [13] LIU W, ZHANG P, BORTHWICK A G L, et al. Adsorption mechanisms of thallium(I) and thallium(III) by titanate nanotubes: Ion-exchange and co-precipitation[J]. *Journal of Colloid And Interface Science*, 2014, 423: 67-75.
- [14] ZHANG L D, HUANG T C, ZHANG M K, et al. Studies on the capability and behavior of adsorption of thallium on nano- Al_2O_3 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 157(2): 352-357.
- [15] ZHANG G, FAN F, LI X, et al. Superior adsorption of thallium(I) on titanium peroxide: Performance and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 331: 471-479.
- [16] 黎秀苑, 李伙生, 张平, 等. MnO_2 @矿渣去除废水中的铊, 环境工程学报[J]. 2018, 12(3): 720-730
- [17] TANG W, SU Y, LI Q, et al. Superparamagnetic magnesium ferrite nanoadsorbent for effective arsenic (III, V) removal and easy magnetic separation[J]. *Water Research*, 2013, 47(11): 3624-3634.
- [18] FENG Y, GONG J L, ZENG G M, et al. Adsorption of Cd(II) and Zn(II) from aqueous solutions using magnetic hydroxyapatite nanoparticles as adsorbents[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 162(2): 487-494.
- [19] FU D, HE Z, SU S, et al. Fabrication of α -FeOOH decorated graphene oxide-carbon nanotubes aerogel and its application in adsorption of arsenic species[J]. *Journal of Colloid And Interface Science*, 2017, 505: 105-114.
- [20] TANG J, WU W, YU L, et al. Study on adsorption properties and mechanism of thallium onto titanium-iron magnetic adsorbent[J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 694: 133625.
- [21] YU Y J, ZHU X H, ZHU, J Y, et al. Rapid and simultaneous analysis of tetrabromobisphenol A and hexabromocyclododecane in water by direct immersion solid phase microextraction: Uniform design to explore factors[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 176: 364-369.
- [22] YANG Z H, WU W L, YU L, et al. Fabrication and characterization of magnetically responsive $Fe_3O_4@TiO_2$ core-shell adsorbent for enhanced thallium removal[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(24): 30518-30529.
- [23] LI L Z, LIU C, MA R X, et al. Rapid removal of thallium from water by a new magnetic nano-composite using graphene oxide for efficient separation[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2021, 161: 105245.
- [24] XIONG Z, ZHENG H, HU Y, et al. Selective adsorption of Congo red and Cu(II) from complex wastewater by core-shell structured magnetic carbon@zeolitic imidazolate frameworks-8 nanocomposites[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 277: 119053.
- [25] TIAN T, LIU M, LI Y, et al. β -Cyclodextrin carbon-based nanoparticles with a core-shell-shell structure for efficient adsorption of crystal violet and bisphenol A[J]. *Particuology*, 2022, 62: 88-97.
- [26] KURIAN M, THANKACHAN S. Structural diversity and applications of spinel ferrite core-shell nanostructures- A review[J]. *Open Ceramics*, 2021, 8: 100179.
- [27] FU B, LI J, JIANG H, et al. Modulation of electric dipoles inside electrospun $BaTiO_3@TiO_2$ core-shell nanofibers for enhanced piezophotocatalytic degradation of organic pollutants[J]. *Nano Energy*, 2022, 93: 106841.
- [28] TATARCHUK T, MIRONYUK I, KOTSYUBYNSKY V, et al. Structure, morphology and adsorption properties of titania shell immobilized onto cobalt ferrite nanoparticle core[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 297: 111757.
- [29] PARK J, LAM S S, PARK Y K, et al. Fabrication of Ni/TiO_2 visible light responsive photocatalyst for decomposition of oxytetracycline[J]. *Environmental Research*, 2023, 216: 114657.
- [30] PU Y, YANG X, ZHENG H, et al. Adsorption and desorption of thallium(I) on multiwalled carbon nanotubes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 219: 403-410.
- [31] JOHN A L, VIRARAGHAVAN T. Removal of thallium from aqueous solutions by modified *Aspergillus niger* biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(3): 618-625.
- [32] ŞENOL Z M, ULUSOY U. Thallium adsorption onto polyacryamide-aluminosilicate composites: A Tl isotope tracer study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 162(1): 97-105.
- [33] VINCENT T, TAULEMESSE J M, DAUVERGNE A, et al. Thallium(I) sorption using Prussian blue immobilized in alginate capsules[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 99: 517-526.
- [34] CHEN M, WU P, YU L, et al. FeOOH-loaded MnO_2 nano-composite: An efficient emergency material for thallium pollution incident[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 192: 31-38.
- [35] LI H, LI X, XIAO T, et al. Efficient removal of thallium(I) from wastewater using flower-like manganese dioxide coated magnetic pyrite cinder[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 353: 867-877.
- [36] SOLTANI R, MARJANI A, SHIRAZIAN S. Facile one-pot synthesis of thiol-functionalized mesoporous silica submicrospheres for Tl(I) adsorption: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 371: 146-155.

- [37] LIU Y, ZHANG J, HUANG H, et al. Treatment of trace thallium in contaminated source waters by ferrate pre-oxidation and poly aluminium chloride coagulation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 227: 115663.
- [38] YANG K, YI H, TANG X, et al. Reducing the competitive adsorption between SO₂ and NO by Al₂O₃@TiO₂ core-shell structure adsorbent[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 364: 420-427.
- [39] ZHANG Z, XIA K, PAN Z, et al. Removal of mercury by magnetic nanomaterial with bifunctional groups and core-shell structure: Synthesis, characterization and optimization of adsorption parameters[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 500: 143970.
- [40] HUANG X, XIAO J, YI Q, et al. Construction of core-shell Fe₃O₄@GO-CoPc photo-Fenton catalyst for superior removal of tetracycline: The role of GO in promotion of H₂O₂ to •OH conversion[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 308: 114613.
- [41] QIU P, ZHAO T, ZHU X, et al. A confined micro-reactor with a movable Fe₃O₄ core and a mesoporous TiO₂ shell for a photocatalytic Fenton-like degradation of bisphenol A[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32(4): 1456-1461.
- [42] ZHANG J, QIU S, FENG H, et al. Efficient degradation of tetracycline using core-shell Fe@Fe₃O₄-CeO₂ composite as novel heterogeneous electro-Fenton catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 131403.
- [43] LI L Z, LIU C, MA R X, et al. Enhanced oxidative and adsorptive removal of thallium(I) using Fe₃O₄@TiO₂ decorated RGO nanosheets as persulfate activator and adsorbent[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 271: 118827.
- [44] XU H, LIU P, ZHANG W, et al. Structure, stability, electronic and magnetic properties of monometallic Pd, Pt, and bimetallic Pd-Pt core-shell nanoparticles[J]. *Chemical Physics*, 2020, 539: 110953.
- [45] LEE D E, DEVTHADE V, MORU S, et al. Magnetically sensitive TiO₂ hollow sphere/Fe₃O₄ core-shell hybrid catalyst for high-performance sunlight-assisted photocatalytic degradation of aqueous antibiotic pollutants[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 902: 163612.

(责任编辑: 金曙光)

Removal of thallium by rGO and TiO₂ modified iron-based magnetic adsorbents

LI Liangzhong^{1,2}, YU Lu³, LIU Chang^{1,4}, MA Ruixue¹, YU Yang⁵, LI Wei², YU Yunjiang¹, LIU Yongdi^{2,*}

1. State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Pollution Health Risk Assessment, South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Guangzhou 510535, China; 2. School of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 3. Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 4. Inner Mongolia Autonomous Region Key Laboratory of Water Pollution Control, School of Ecology and Environment, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China; 5. School of Environment, Jinan University, Guangzhou 511443, China

*Corresponding author, E-mail: ydliu@ecust.edu.cn

Abstract The thallium pollution leading to a serious threat to the safety of drinking water in downstream cities. Therefore, the efficient treatment of thallium containing wastewater is urgently needed. In this study, Fe₃O₄ particles were prepared by chemical coprecipitation method and the surface loading of TiO₂ nanoparticles was prepared by hydrothermal reaction and sol-gel method. Three different magnetic adsorbents including TFNPs, Fe₃O₄@TiO₂ and rGO-Fe₃O₄@TiO₂ composite were developed for the removal of thallium from water. The maximum adsorption capacities of Tl(I) under unit Ti content on TFNPs, Fe₃O₄@TiO₂ and rGO-Fe₃O₄@TiO₂ magnetic composites were 200, 271.8 and 440 mg-Tl·g⁻¹, respectively. Therefore, the rGO-Fe₃O₄@TiO₂ adsorbent achieved the efficient removal of Tl(I) from water. The Tl removal rates of TFNPs/PS, Fe₃O₄@TiO₂/PS and rGO-Fe₃O₄@TiO₂/PS hybrid systems were respectively 51.7%, 47.2% and 88.4%, indicating that rGO-Fe₃O₄@TiO₂/PS hybrid system could remove Tl quickly and efficiently. The electronic supply capacities (EDC) of Fe₃O₄, rGO and rGO-Fe₃O₄@TiO₂ were respectively 168.2, 225.4 and 195.4 μmol·e⁻·g⁻¹, when they were added into Tl(I) and PS mixed solution. The electron acceptance capacity (EAC) values were respectively, 131.4, 746.8 and 571.3 μmol·e⁻·g⁻¹, which indicated that rGO nanosheets have excellent electron transfer ability. The results of this study can provide a reference for the development of efficient thallium containing wastewater treatment materials.

Keywords magnetic nanocomposites; thallium; adsorption oxidation; electron transfer