



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202001122

中图分类号 X703

文献标识码 A

冯嘉颖, 张军, 宋卫锋, 等. SA@L-Cys@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性复合材料对含 Cu(II) 废水的处理效能及其机理[J]. 环境工程学报, 2020, 14(12): 3251-3261.

FENG Jiaying, ZHANG Jun, SONG Weifeng, et al. Performance and mechanism of Cu(II)-containing wastewater treatment by magnetic composite of SA@L-Cys@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(12): 3251-3261.

## SA@L-Cys@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性复合材料对含 Cu(II) 废水的处理效能及其机理

冯嘉颖<sup>1,2,3,4</sup>, 张军<sup>2,3,4</sup>, 宋卫锋<sup>1,\*</sup>, 刘建国<sup>2,3,4</sup>, 包炳钦<sup>1,2,3,4</sup>, 徐少华<sup>2,3,4</sup>

1. 广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 510006

2. 广东省资源综合利用研究所, 广州 510651

3. 稀有金属分离与综合利用国家重点实验室, 广州 510651

4. 广东省矿产资源开发与综合利用重点实验室, 广州 510651

第一作者: 冯嘉颖(1994—), 女, 硕士研究生。研究方向: 磁性复合材料。E-mail: 1447882655@qq.com

\*通信作者: 宋卫锋(1972—), 男, 博士, 教授。研究方向: 水污染治理。E-mail: 842663012@qq.com

**摘要** 以海藻酸钠(SA)、L-半胱氨酸(L-Cys)、CaCl<sub>2</sub>和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>为原材料制备了一种环保型的磁性复合材料MSAL,以模拟废水和实际含铜电镀废水为研究对象,探索了pH、共存离子和吸附时间对Cu(II)吸附性能的影响。采用SEM-EDS、PPMS和XPS等分析手段对MSAL进行了表征,且探索了其可能的吸附机理。单因素条件优化实验结果表明:MSAL的适宜制备条件为30.0 g·L<sup>-1</sup> SA、6.0 g·L<sup>-1</sup> L-Cys、2.5 g·L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub>、2.0 g·L<sup>-1</sup> Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>;MSAL对Cu(II)的吸附性能随pH增大而明显提高,并在pH为3.0~5.0时,对Cu(II)维持较高的去除率;在pH=5时,MSAL对电镀废水中铜去除率可高达94.02%。吸附倾向于遵循拟准二级动力学模型和Langmuir等温模型,这表明吸附以单分子层吸附为主,并受化学过程控制,最大吸附容量可达到175.45 mg·g<sup>-1</sup>。表征结果发现:MSAL具备出色的磁响应性,容易从溶液中被去除;吸附过程主要受离子交换作用以及氨基、羧基与Cu(II)之间的配位作用影响。以上结果可为磁性复合材料在电镀废水中重金属污染治理奠定坚实基础。

**关键词** 海藻酸钠; L-半胱氨酸; 电镀废水; 吸附机理; 磁响应

矿山开采、冶炼、电镀与金属加工等工业活动引发了一系列的水体重金属污染问题,形势严峻,亟待解决<sup>[1]</sup>。铜是常见重金属污染物之一,经食物或饮用水摄入过量的铜,将导致人体肝脏损害、急性中毒和造血功能失常<sup>[2]</sup>。因此,寻求一种高效便捷的除铜的方法势在必行。

目前,水体重金属治理的方法主要囊括了电化学、吸附、膜分离以及化学沉淀等技术<sup>[3-4]</sup>。其中吸附法因其吸附剂原料易得、操作简便及高效利用的优点,受到了科研工作者的广泛关注<sup>[5]</sup>。海藻酸钠(SA)是一种二元线性多糖类聚合物,其具有生物降解性和非生物毒性的优点,被认为是环境友好型的重金属吸附剂<sup>[6]</sup>。其分子链上含有丰富的羟基(—OH)和羧基(—COOH)<sup>[7]</sup>。对pH具有

收稿日期: 2020-01-16; 录用日期: 2020-04-04

基金项目: 广州市科学研究计划重点项目(201904020021); 广东省科学院创新能力建设专项(2018GDASCX-0109); 广东省科学院青年科技工作者引导专项(2019GDASYL-0105056); 广东省科学院青年科技工作者引导专项(2019GDASYL-0105054)

高度敏感性的羧基(—COOH)基团能在合适的pH条件下,迅速与钙离子配位,形成网状结构的海藻酸钙凝胶球<sup>[8]</sup>。这种结构能有效固定小颗粒磁性物质,同时也相应地削弱吸附剂的吸附能力。L-半胱氨酸(L-Cys)是一种人体常见的非必需氨基酸,具有氨基、羧基和巯基官能团,颇具重金属富集潜力<sup>[9]</sup>。在海藻酸钠中引入这部分基团,将有望提高其对重金属的吸附能力。

但在吸附过后,吸附剂难与水媒介分离,从而导致二次污染。有研究<sup>[10-11]</sup>表明,将吸附剂赋予磁性后进行高效吸附,且利用其磁性进行快速分离是一种有效的解决办法。因此,本研究把L-Cys、磁性物质 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和SA通过钙离子交联,制备得到了一种环保型磁性复合材料,旨在进一步改善其吸附能力和磁响应性。以中山市某工业园含铜电镀废水为对象,验证了该磁性复合材料在实际水处理中的吸附效能,重点考察了pH、共存离子和吸附时间对铜吸附效果的影响。分析了其吸附动力学、吸附等温模型以及热力学过程,并采用SEM-EDS、PPMS以及XPS分析手段探索了可能的吸附机理。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与制备

1) 仪器试剂:实验所用SA、L-Cys购自上海阿拉丁公司;HCl和NaOH采购自广州化学试剂厂; $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 试剂采购于天津市大茂化学试剂厂。实验涉及所有试剂纯度等级为分析纯,实验用水为去离子水。本研究所涉及的仪器包括PHS-3S型pH计、D2010W电动搅拌器、DHG-9075A电热鼓风恒温干燥箱、XTLZ多用真空过滤机、SHA-B型恒温水浴振荡器、WFX-110B型原子吸收分光光度计。

2) 磁性复合材料的制备。将质量比为3:1的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 配制成100 mL混合溶液,置于三口烧瓶中氮气吹扫30 min。在氮气保护下,用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节溶液pH至10,升温至80 °C继续反应30 min。反应完毕,用磁铁分离混合液中的黑色 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 颗粒,用蒸馏水冲洗3~5次,50 °C烘干备用。然后将SA、L-Cys、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 按一定的质量比添加到50 mL的蒸馏水中,以 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速搅拌2 h。最后将上述均匀混合液滴加到确定质量分数的 $\text{CaCl}_2$ 溶液中,固化12 h,干燥得最终产品SA@L-Cys@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性复合材料(MSAL)。

### 1.2 制备条件实验

采用单因素实验考察了SA、L-Cys、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 以及 $\text{CaCl}_2$ 浓度4个因素对溶液中Cu(II)吸附性能的影响。实验在100 mL Cu(II)溶液中进行吸附,其条件为:吸附温度(25 °C)、吸附时间(2 h)、MSAL投加量( $0.75 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ )、Cu(II)初始浓度( $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )。吸附完毕,取上清液过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜,采用型原子吸收分光光度计测定溶液剩余Cu(II)浓度。每组实验重复3次,取平均值为最终结果。

### 1.3 pH对MSAL吸附Cu(II)的影响

鉴于pH约为5.5时,Cu(II)溶液已经出现轻微浑浊,Cu(II)去除率不完全由吸附贡献,因此,调节最大pH=5.0。在250 mL锥形瓶中加入100 mL  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液,用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的HCl分别调节pH至2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0,置于25 °C水浴恒温振荡器内,吸附2 h。实验平行3次,取其平均值作最后结果。

### 1.4 共存离子对MSAL吸附Cu(II)的影响

实验选取 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、Cl<sup>-</sup>共6种共存离子,离子浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。将共存离子分别加入到 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的铜溶液中,使其形成相应的二元体系,振荡吸附120 min。

### 1.5 吸附动力学研究

为探究MSAL对溶液中Cu(II)的吸附行为,用准一级和准二级动力学模型对吸附数据进行拟合。其计算方法<sup>[12-13]</sup>如式(1)和式(2)所示。

$$\ln(Q_e - Q_t) = -k_1 t + \ln Q_e \quad (1)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{t}{Q_e} + \frac{1}{k_2 Q_e^2} \quad (2)$$

式中:  $t$  为吸附时间, min;  $Q_t$  为  $t$  时刻的吸附量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $Q_e$  为平衡时吸附量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $k_1$  为准一级动力学吸附速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $k_2$  为准二级动力学吸附速率常数,  $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$ 。

### 1.6 等温吸附与热力学

在固-液吸附体系中, Langmuir 或 Freundlich 吸附模型通常用于解释等温吸附过程。Langmuir 方程假设吸附过程为单层吸附, Freundlich 方程是基于非均相表面吸附的经验公式, 分离因子  $R_L$  用于判别吸附性质, 其线性表达式<sup>[14-15]</sup> 分别如式 (3)~式 (5) 所示。

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{k_L Q_{\max}} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (3)$$

$$\ln Q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \quad (5)$$

式中:  $Q_e$  为平衡时吸附量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $C_e$  为吸附平衡时 Cu(II) 浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $Q_{\max}$  为最大吸附量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $k_L$  为 Langmuir 平衡常数,  $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ;  $k_F$  为与 MSAL 吸附容量有关的常数;  $n$  为吸附强度特征常数。

为了进一步了解 MSAL 吸附 Cu(II) 的行为, 对不同温度 (25~40 °C) 下的吸附数据进行了热力学参数计算, 计算公式如式 (6)~式 (8) 所示。

$$\Delta G = -RT \ln k_F \quad (6)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7)$$

$$\ln k_F = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (8)$$

式中:  $\Delta G$  为吉布斯自由能,  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta S$  为吸附熵变,  $\text{kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ ;  $\Delta H$  为吸附焓变,  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $k_F$  为吸附平衡常数, 由 Freundlich 吸附等温式中的吸附常数  $k_F$  确定;  $T$  为热力学温度, K;  $R$  为气体常数, 取值  $8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ 。

### 1.7 吸附循环实验

吸附脱附实验共重复 5 次, 将已吸附 Cu(II) 的 MSAL 加入到 100 mL 的  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 溶液中, 搅拌 60 min 后过滤, 再经超纯水洗涤。将脱附后的 MSAL 置于含有 100 mL 的  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  Ca<sup>2+</sup> 溶液中, 以重新固化 MSAL。

### 1.8 含铜电镀废水处理

本实验含铜废水为广东省中山市某工业园电镀综合废水。该废水水质情况为: 铜、锌、镍和铬浓度分别为  $(23.1 \pm 0.6)$ 、 $(177.5 \pm 1.5)$ 、 $(13.3 \pm 0.9)$  和  $(5.7 \pm 0.5) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; SS 值为  $(2147.2 \pm 26) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; pH=1.7。针对复杂的水质状况, 采用 MSAL 吸附联合聚丙烯酰胺 (PAM) 絮凝工艺, 考察了 MSAL 用量 ( $1.0\sim 5.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )、pH ( $1.7\sim 5.2$ ) 对含铜废水污染物的去除率以及 MSAL 回收率的影响。

### 1.9 表征分析

采用美国 Quantum Design 公司生产的 PPMS-9 型综合物性测量系统分析了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和磁性 MSAL 的磁学性能; 采用 Quanta 650 环境电子扫描显微镜对 MSAL 的形貌进行分析, 利用仪器自带的 EDS 采集了 MSAL 元素信息; 采用美国 Thermo Fischer Scientific K-Alpha 型号分析仪分别对 MSAL 吸附 Cu(II) 前后的 XPS 进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 MSAL 的制备与表征

图1反映了SA浓度对Cu(II)吸附性能的影响结果。在初始阶段,随着SA浓度的增加,MSAL对溶液中Cu(II)的吸附能力逐渐提高,并在 $30.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时去除率达到最高。原因在于,逐渐增加的SA为Cu(II)吸附提供充足位点<sup>[16]</sup>。在后期,随着SA浓度进一步升高,去除率缓慢上升。原因在于,MSAL外表面吸附位点有限,大部分内部的吸附位点则在高浓度SA作用下被紧密包裹于凝胶中,难以发挥作用。因此,本研究中的SA适宜浓度应为 $30.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

L-Cys 内含能与重金属络合的基团,因此,其浓度是影响吸附性能的重要因素<sup>[17]</sup>。由图2可见,随L-Cys浓度的增加,MSAL对Cu(II)去除率呈现快速提升而后趋于平缓的趋势。当L-Cys用量为 $6.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,吸附趋于平衡,此时Cu(II)去除率为80.23%,相比无添加L-Cys时高出27.81%。陶虎春等<sup>[16]</sup>的研究表明,壳聚糖/海藻酸钙复合凝胶球对初始浓度( $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )相对较低的Cu(II)的最大去除率为78.13%。综上可知,L-Cys的引入在一定程度上提高了MSAL的吸附能力。L-Cys上活泼的巯基基团容易与二价金属离子形成不溶性络合物,随L-Cys浓度的增加,随沉淀而固定下来的L-Cys越多,从而越有利于吸附<sup>[18]</sup>。但是这一特性也使得凝胶球交联更为紧密,内部空间变小,不利于Cu(II)溶液进入凝胶网络<sup>[19]</sup>,因此L-Cys浓度进一步增加,MSAL对铜去除率无明显的提升。综上所述,制备MSAL适宜的L-Cys浓度为 $6.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

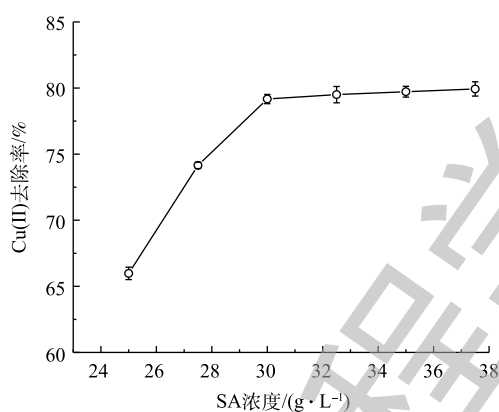


图1 SA浓度对Cu(II)去除率的影响

Fig. 1 Effect of SA concentration on Cu(II) removal efficiency

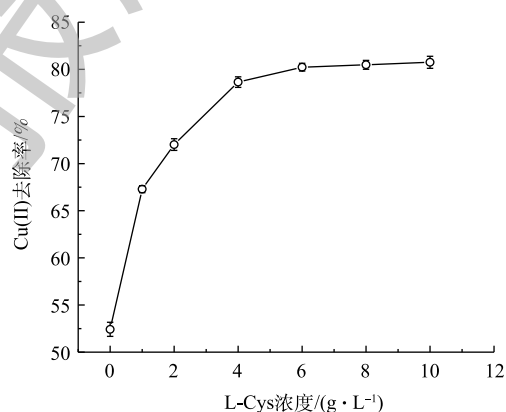


图2 L-Cys浓度对Cu(II)去除率的影响

Fig. 2 Effect of L-Cys concentration on Cu(II) removal efficiency

SA通过钙离子作用形成具有一定机械强度的凝胶球,进而将L-Cys和磁性物质包裹其中<sup>[20]</sup>。过低的 $\text{CaCl}_2$ 浓度影响海藻酸钙的成球性能,过高时过分紧密的包裹作用又会损失吸附位点,导致吸附能力下降。由图3可知,当 $\text{CaCl}_2$ 浓度为 $2.5\sim 10.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,Cu(II)去除率由79.65%降低至67.17%。推测其原因可能是,过度的海藻酸钙包裹作用减少了有效吸附位点。在 $\text{CaCl}_2$ 浓度为 $2.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,MSAL仍然具备较好的成球性。因此, $2.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 可作为后续实验的 $\text{CaCl}_2$ 浓度。

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的引入赋予复合材料相应的磁学性能,只有当 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 达到一定的浓度时,才能表现出良好的磁分离能力,实现MSAL与水媒介的快速分离。另一方面, $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 浓度也在不同程度上影响着复合材料对Cu(II)吸附性能。由图4可知,当 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 浓度为 $0\sim 7.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,Cu(II)去除率有所降低,下降幅度为3.65%。这是因为加入的纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 占据了原水分子应有的空间,使MSAL更加致密,从而一定程度上削弱了其吸附能力<sup>[8]</sup>。因此,在保证复合材料磁分离能力的前提下,尽量降低 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 浓度,以便有利于吸附进行。当 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 添加量为 $2.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,MSAL已具备良好的磁分离效果,因此,本研究选择 $2.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 为最佳 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 添加量。

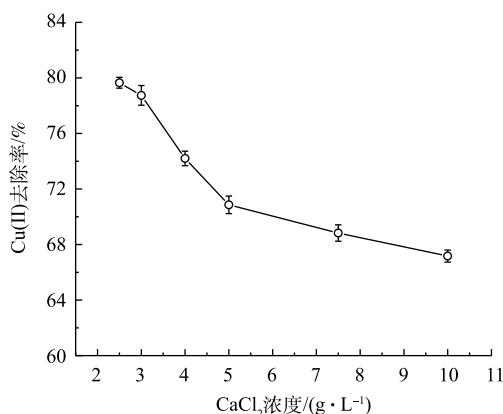
图 3 CaCl<sub>2</sub> 浓度对 Cu(II) 去除率的影响

Fig. 3 Effect of CaCl<sub>2</sub> concentration on Cu(II) removal efficiency

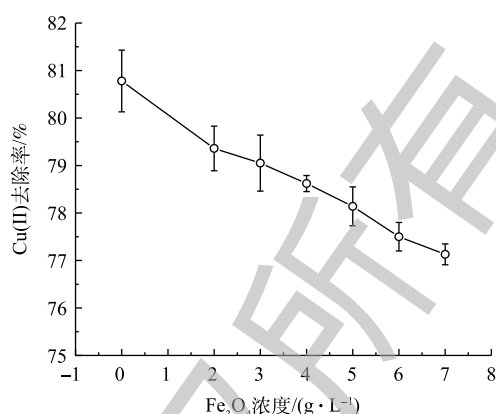
图 4 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 浓度对 Cu(II) 去除率的影响

Fig. 4 Effect of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> concentration on Cu(II) removal efficiency

MSAL 内部结构放大 500 倍后的形貌如图 5 所示。由图 5 可见, MSAL 内部形成了海绵网络空隙结构, 增大了其比表面积, 为 Cu(II) 吸附提供了丰富的附着位点。MSAL 内部片层明显, 且可见大量的细小颗粒 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 被固定在片层中, 为 MSAL 吸附 Cu(II) 并从水媒介中快速分离回收提供了可能性。对 MSAL 进行了 EDS 分析, 结果如图 6 所示。在 EDS 图谱中, 发现 L-Cys 的特征

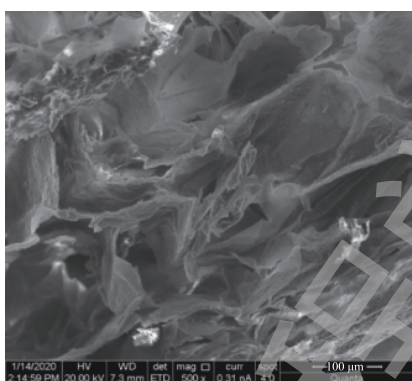


图 5 MSAL 的 SEM 图

Fig. 5 SEM images of MSAL

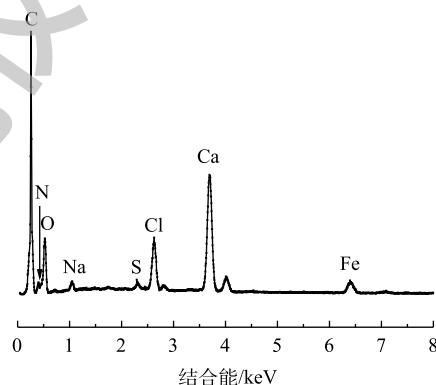


图 6 MSAL 的 EDS 图

Fig. 6 EDS of MSAL

元素 N 和 S 以及 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的特征元素 Fe 对应的特征峰, 这说明 MSAL 已成功加载 L-Cys 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。

图 7 为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 MSAL 的磁滞回线。由图 7 可见, 二者均为 S 型磁滞回线, 且无明显滞环的出现, 矫顽力和剩磁均接近于零。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 MSAL 的饱和磁化强度分别为 50.7 emu·g<sup>-1</sup> 和 23.6 emu·g<sup>-1</sup>。尽管经海藻酸钙的包裹后, MSAL 的磁学性能有一定程度的削弱, 但仍维持在允许范围内。可见 MSAL 拥有良好的磁响应性, 能够在超磁分离装备的磁场作用下实现快速的磁分离<sup>[21]</sup>, 有利于 MSAL 的回收利用, 避免二次污染, 从而可降低成本。

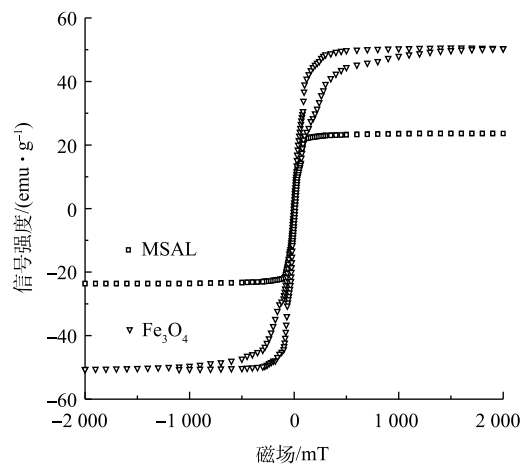
图 7 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 MSAL 的磁滞回线

Fig. 7 Hysteresis loops of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and MSAL

## 2.2 pH对吸附性能的影响

pH是影响吸附性能的一个重要因素,其不仅影响金属离子的离子化程度,还可影响MSAL官能团的存在形态。由图8可知,MSAL对Cu(II)去除率随pH变化可分为2个阶段。在第1阶段,pH=2.5,溶液中存在大量的H<sup>+</sup>与Cu(II)竞争吸附位点,使得自由氨基和羧基数量有所减少,导致其吸附能力明显较低。此外,在强酸性条件下,质子化严重,加大了MSAL与Cu(II)间的静电斥力,不利于吸附进行,去除率仅为40.53%。在第2阶段,随着pH的升高,去除率先迅速提高至68.94%,而后再在一个较宽的范围(pH=3.0~5.0)内,维持着较高的去除率。这是因为H<sup>+</sup>在竞争吸附中逐渐失去优势,质子化削弱,氨基和羧基等吸附位点重新暴露<sup>[22]</sup>。而在实际应用中,Cu(II)污染废水的pH通常为3~6。因此,体系中pH为3.0~5.0均可作为溶液Cu(II)吸附条件,为方便实验室调节pH,后续可选择pH=5为宜。

## 2.3 共存离子对吸附性能的影响

受水体共存离子的影响,水体中金属离子存在形式不尽相同,最终导致吸附效果也有所差别。如图9所示,受共存Zn<sup>2+</sup>和Ni<sup>2+</sup>竞争吸附影响,MSAL对Cu(II)吸附能力有所下滑。在阴离子方面,受SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和Cl<sup>-</sup>影响,MSAL吸附性能基本保持不变;受共存PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>离子影响,MSAL对Cu(II)去除率下降至50.36%。原因是PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>的引入使其形成了复杂的络合阴离子Cu(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>),不利于MSAL吸附Cu(II)。

## 2.4 吸附时间的影响及动力学模型

图10反映了0~240 min内MSAL对溶液中Cu(II)吸附量的影响。由图10可见,吸附主要发生在0~120 min内,120 min达到吸附平衡,当Cu(II)初始浓度为20、50和100 mg·L<sup>-1</sup>时,其所对应的Cu(II)平衡吸附量分别为23.66、58.57和102.37 mg·g<sup>-1</sup>。在吸附初期,吸附量随时间增长而迅速升高。这是因为,在吸附初期MSAL表面提供了充足的吸附位点,两相之间的Cu(II)浓度差为溶液中Cu(II)移动提供了足够的传质动力<sup>[23]</sup>,Cu(II)能够快速被吸附到MSAL表面。吸附后期,大量的Cu(II)占据了活性基团,活性基团数量逐渐减少,吸附量缓慢提升直至平衡。表1为准一级动力学模型和准二级动力学模型的线性回归拟合结果。可以

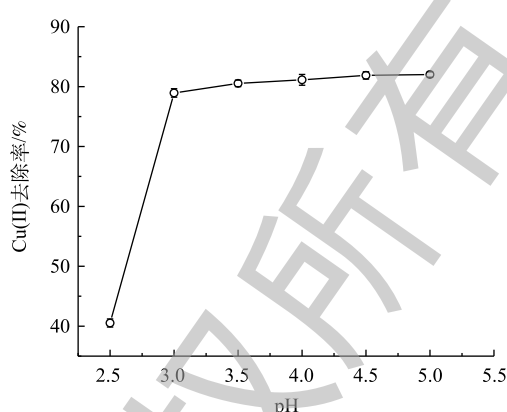


图8 pH对Cu(II)去除率的影响

Fig. 8 Effect of pH on Cu(II) removal efficiency

而在实际应用中,Cu(II)污染废水的pH通常为3~6。因此,体系中pH为3.0~5.0均可作为溶液Cu(II)吸附条件,为方便实验室调节pH,后续可选择pH=5为宜。

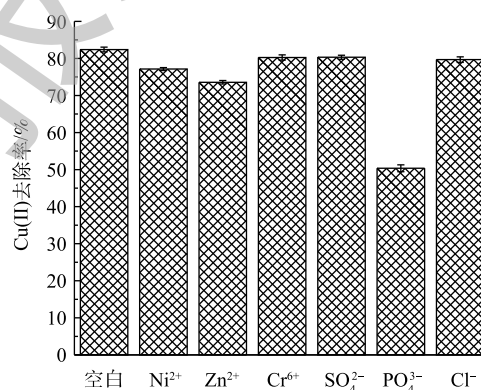


图9 共存离子对Cu(II)去除率的影响

Fig. 9 Effect of coexisting ion on Cu(II) removal efficiency

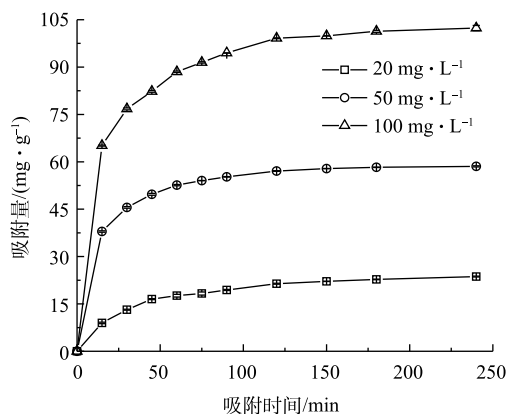


图10 不同初始Cu(II)浓度时吸附时间对吸附量的影响

Fig. 10 Effect of contact time on the adsorption performance at different initial Cu(II) concentrations

表 1 MSAL 吸附 Cu(II) 的动力学参数

Table 1 Kinetic parameters for adsorption of Cu(II) onto MSAL

初始Cu(II) 浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	准一级动力学			准二级动力学		
	Q <sub>e</sub> /(mg·g <sup>-1</sup> )	k <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	Q <sub>e</sub> /(mg·g <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>
20	26.694 6	0.022 9	0.901 6	26.617 4	1.228 2×10 <sup>-3</sup>	0.999 2
50	44.466 2	0.031 4	0.943 1	61.237 0	1.685 2×10 <sup>-3</sup>	0.999 9
100	90.737 4	0.039 6	0.908 1	107.758 6	7.647 5×10 <sup>-4</sup>	0.999 6

看出, Cu(II) 初始浓度为 20、50 和 100 mg·L<sup>-1</sup> 条件下, 准二级动力学模型获得的 Q<sub>e</sub> 与实测值较为接近, 可决系数 R<sup>2</sup> 分别为 0.999 2、0.999 9 和 0.999 6, 更接近于 1, 表明吸附过程遵从准二级动力学模型。根据准二级动力学模型的前提假设条件, 可推测化学吸附是速率控制步骤<sup>[23]</sup>。

## 2.5 等温吸附与热力学

本研究采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对 MSAL 吸附 Cu(II) 实验数据进行拟合, 结果见表 2。可以看出, Langmuir 模型得到的可决系数 R<sup>2</sup> 优于 Freundlich 模型, 表明吸附过程更倾向于单分子层吸附。在温度由 25 °C 上升至 40 °C 的过程中, k<sub>F</sub> 逐渐升高, 这说明温度的升高有利于吸附的进行。由表 2 可见, 不同浓度下的 R<sub>L</sub> 值均为 0~1, 这说明其属于优惠吸附, 对 Cu(II) 的吸附是容易进行的<sup>[24]</sup>。在 Freundlich 模型中 n 值也通常用于判断吸附性能强弱, n 值越大, 说明吸附质更倾向于被吸附剂吸附。由 n = 2.879 8 > 1, 可判定其属于优惠吸附, 这一结论与 Langmuir 模型结果<sup>[25]</sup> 相一致。

利用等温吸附数据、吉布斯函数和范特霍夫方程进行热力学计算分析, 结果如表 3 所示。当温度在 25~40 °C 时, ΔG < 0, 表明 MSAL 对 Cu(II) 吸附过程时自发进行的; ΔS > 0, 说明吸附过程为一个熵增过程, 体系内混乱度增加; ΔH > 0, 这说明吸附为一个吸热反应过程, 提高温度有利于 Cu(II) 的吸附, 这与吸附等温模型反应的结论相符。

## 2.6 循环使用性能

循环使用能力是评价一种吸附材料实用性的关键指标。实验结果表明, 经 5 次吸附/脱附循环以后, 对 Cu(II) 吸附容量维持在 (105±3) mg·g<sup>-1</sup>。当 pH=5 时, 吸附水样中铁浓度为 (0.28±0.05) mg·L<sup>-1</sup>, 铁的溶出损失量占 MSAL 中铁总量的 0.93%; 再生水样中铁浓度为 (0.10±0.07) mg·L<sup>-1</sup>, 铁的溶出损失率为 0.33%。上述结果表明, MSAL 在 Cu(II) 的吸附/脱附过程中结构较稳定, 不容易产生二次污染。

## 2.7 机理分析

图 11 为 MSAL 吸附 Cu(II) 前后 X 射线光电子能谱分析结果。由图 11(a) 可以看出, 在 MSAL 吸附 Cu(II) 后, Ca2s 峰的强度几乎消失, Ca2p 峰强度明显变弱, 同时出现了新的 Cu(II) 特征峰 Cu2p<sub>3/2</sub>。这些变化表明, 系统中存在 MSAL 上的钙离子与溶液中的 Cu(II) 之间的离子交换作

表 2 吸附等温模型参数

Table 2 Adsorption isotherm model parameters

温度/°C	Langmuir			Freundlich		
	Q <sub>max</sub> /(mg·g <sup>-1</sup> )	k <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	k <sub>F</sub>	n	R <sup>2</sup>
25	175.438 6	0.060 9	0.997 9	29.268 1	2.828 9	0.944 8
30	178.571 4	0.063 9	0.997 3	30.793 4	2.878 5	0.949 6
35	181.818 2	0.069 2	0.997 5	32.446 7	2.907 0	0.940 7
40	185.185 2	0.078 0	0.997 3	35.673 2	3.037 7	0.935 6

表 3 吸附热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters for adsorption

温度/°C	k <sub>F</sub>	ΔG/(kJ·mol <sup>-1</sup> )	ΔS/(kJ·(mol·K) <sup>-1</sup> )
25	29.27	-11.90	73.49
30	30.80	-12.20	73.27
35	32.45	-12.51	73.08
40	35.67	-12.82	71.90

注: ΔH 为系统吸收或者释放的热量, 此处由 lnK<sub>F</sub>-1/T 函数的斜率计算所得。

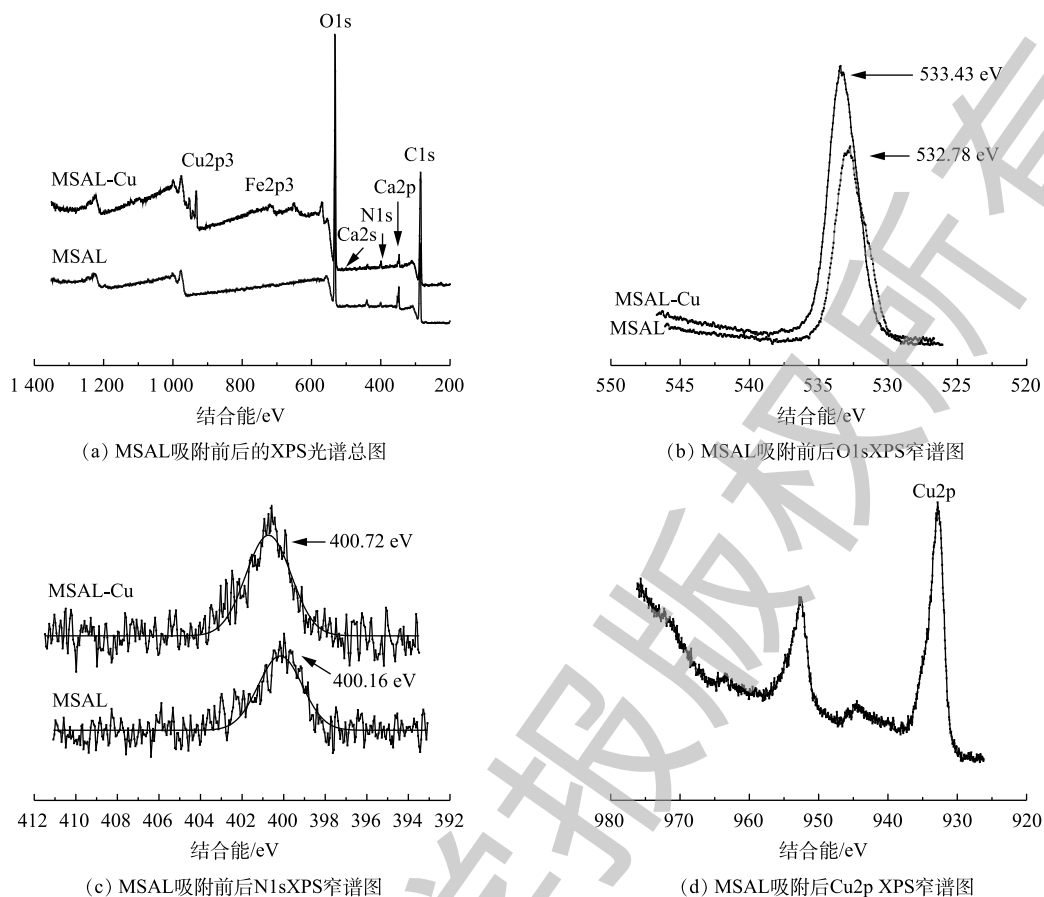


图 11 MSAL 吸附 Cu(II) 前后的 XPS 光谱图

Fig. 11 XPS spectra of MSAL before and after Cu(II) adsorption

用<sup>[26]</sup>。为了进一步揭示 Cu(II) 的吸附机理，还考察了 Cu(II) 吸附前后的 O1s 峰和 N1s 峰 (图 11(b) 和图 11(c)) 的变化情况。C—O 基团的结合能从 532.78 eV 转移到 533.43 eV。N1s 的核心能级谱表明，C—N 基团的特征结合能在吸附铜后由 400.16 eV 移至 400.72 eV。这些变化可能是 O 和 N 的孤电子对向 Cu(II) 转移，从而降低了 O 和 N 的电子云密度，并增加了系统的结合能所造成的<sup>[27]</sup>。如图 11(d) 所示，在 933.1 eV 和 952.5 eV 处检测到了 Cu2p3 的结合能，这意味着 MSAL 与 Cu(II) 之间可能形成了 Cu—O/Cu—N 配位键。由此可见，吸附过程主要受 Ca<sup>2+</sup> 和 Cu(II) 之间的离子交换以及 —COO、—NH<sub>2</sub> 和 Cu(II) 之间的配位作用影响。

## 2.8 含铜电镀废水处理

如图 12 所示，无论是 MSAL 吸附超磁分离工艺或者是 MSAL+PAM 超磁分离工艺，Cu(II) 的去除率随 MSAL 用量增加均有明显提高。任意 MSAL 用量条件下，MSAL+PAM 工艺中 Cu(II) 去除率比 MSAL 工艺高出近 4%。当 MSAL 用量为 5 g·L<sup>-1</sup> 时，在经 MSAL 和 MSAL+PAM 超磁分离工艺处理后，Cu(II) 去除率分别达到 94.02% 和 98.09%，而废水中残留 Cu(II) 含量分别为 1.43 mg·L<sup>-1</sup> 和 0.44 mg·L<sup>-1</sup>。此外，MSAL 对废水中共存的锌和铬去除率可高达 94.48% 和 93.15%，而对镍吸附效果则稍显逊色，去除率仅为 51.13%。以上结果表明，MSAL 能够高效吸附电镀废水中的铜、锌和铬，投加适量的 PAM 则能够低于电镀污染物铜排放阈值要求。

图 13 反映了 MSAL 用量为 3.0 g·L<sup>-1</sup> 时，pH 对电镀废水除 Cu(II) 的影响。废水中 Cu(II) 去除率随 pH 的增大逐渐有所提高。其原因为：1) 去质子化作用为 MSAL 提高了竞争吸附能力；2) 受多



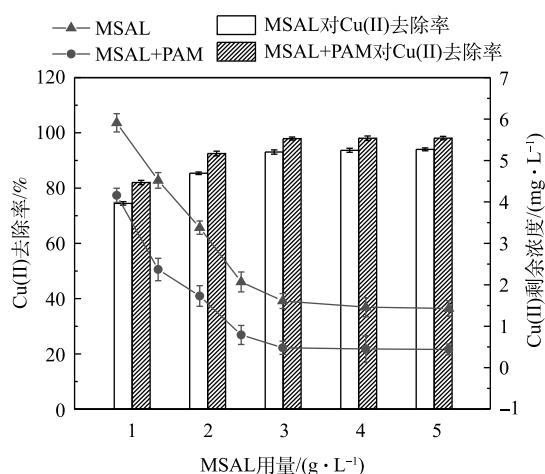


图 12 MSAL 对电镀废水中 Cu(II) 去除效果的影响

Fig. 12 Effect of MSAL on Cu(II) removal in electroplating wastewater

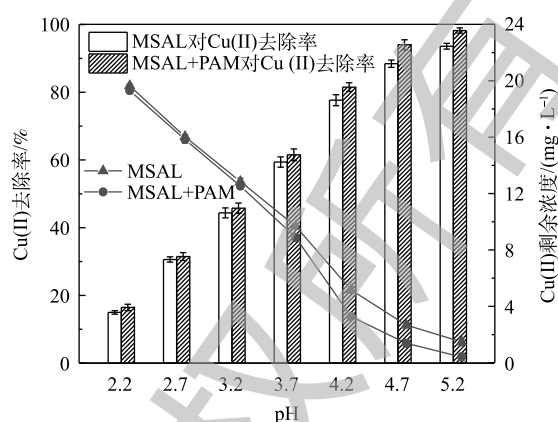


图 13 pH 对电镀废水中 Cu(II) 去除效果的影响

Fig. 13 Effect of pH on Cu(II) removal in electroplating wastewater

金属共存条件下共沉淀作用的影响；3) 受 PAM 絮凝沉淀作用影响。总体而言，MSAL 在电镀废水处理中，Cu(II) 去除率可达到约 94%，与 PAM 联合处理将进一步提高其去除率，实现废水中铜的达标处理。

### 3 结论

1) MSAL 的最佳制备条件为 30.0 g·L<sup>-1</sup> SA、6.0 g·L<sup>-1</sup> L-Cys、2.5 g·L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub>、2.0 g·L<sup>-1</sup> Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。该条件下制备的 MSAL 具有较大的比表面积，结构稳定，可多次回用，拥有良好的磁响应性，使其能高效吸附并与水媒介快速分离。

2) MSAL 对 Cu(II) 的吸附性能随 pH 的增大明显提高，在 pH=3.0~5.0 时，可维持高的去除率。吸附为自发的吸热反应过程，吸附量随温度的增加缓慢提高。吸附数据符合准二级动力学模型，表明吸附过程受化学吸附控制。Langmuir 模型更适合描述 MSAL 对 Cu(II) 的吸附过程，可推断吸附过程为单分子层吸附。该磁性材料对 Cu(II) 的最大吸附容量可达到 175.45 mg·g<sup>-1</sup>。

3) MSAL 对 Cu(II) 的吸附机制有 2 种可能：第 1 种是溶液中的 Cu(II) 与该材料中的钙离子发生了离子交换；第 2 种是 MSAL 中 O 和 N 孤对电子转移至 Cu(II) 上，电子云密度降低，形成了 Cu—O 和 Cu—N 之间的配位作用。

4) 在 pH=5 下，受电镀废水复杂的水质情况影响，MSAL 对 Cu(II) 去除率仍高达 94.02%。当投入 0.3 mg·L<sup>-1</sup> PAM 时，废水中 Cu(II) 的去除率可进一步提升至 98.09%，废水中 Cu(II) 残留量为 0.44 mg·L<sup>-1</sup>，低于 (GB 21900-2008) 中关于新建企业水污染物排放限值 (0.5 mg·L<sup>-1</sup>)。

### 参考文献

- [1] ALI I, PENG C S, LIN D C, et al. Encapsulated green magnetic nanoparticles for the removal of toxic Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> from water: Development, characterization and application[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 234: 273-289.
- [2] LALHMUNSIAMA, LEE S M, TIWARI D. Manganese oxide immobilized activated carbons in the remediation of aqueous wastes contaminated with copper (II) and lead (II)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 225: 128-137.
- [3] LI J X, JIANG B Q, LIU Y, et al. Preparation and adsorption properties of magnetic chitosan composite adsorbent for Cu<sup>2+</sup> removal[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 158: 51-58.

- [4] XU Q H, WANG Y L, JIN L Q, et al. Adsorption of Cu(II), Pb(II) and Cr(VI) from aqueous solutions using black wattle tannin-immobilized nanocellulose[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 339: 91-99.
- [5] SAHRAEI R, POUR Z S, GHAEMY M. Novel magnetic bio-sorbent hydrogel beads based on modified gum tragacanth/graphene oxide: removal of heavy metals and dyes from water[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 142: 2973-2984.
- [6] 于长江, 王苗, 董心雨, 等. 海藻酸钙@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/生物炭磁性复合材料的制备及其对Co(II)的吸附性能和机制[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(6): 1549-1557.
- [7] WANG Y Y, YAO W B, WANG Q W, et al. Synthesis of phosphate-embedded calcium alginate beads for Pb(II) and Cd(II) sorption and immobilization in aqueous solutions[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26: 2230-2237.
- [8] 孔岩, 韩志勇, 庄媛, 等. 磁性高分子复合水凝胶的制备及其对水中铜离子的吸附性能[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(3): 1001-1009.
- [9] BAGBI Y, SARSEAT A, MOHAN D, et al. Lead and chromium adsorption from water using L-cysteine functionalized magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 7672.
- [10] ALQADAMI A A, KHAN M A, OTERO M, et al. A magnetic nanocomposite produced from camel bones for an efficient adsorption of toxic metals from water[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 178: 293-304.
- [11] XU P, ZENG G M, HUANG D L, et al. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 424: 1-10.
- [12] FAN H L, MA X Z, ZHOU S F, et al. Highly efficient removal of heavy metal ions by carboxymethyl cellulose-immobilized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles prepared via high-gravity technology[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 213: 39-49.
- [13] TAVAKOLI H, SEPEHRIAN H, CHERAGHALI R. Encapsulation of nanoporous MCM-41 in biopolymeric matrix of calcium alginate and its use as effective adsorbent for lead ions: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2013, 44: 343-348.
- [14] HWANG K S, PARK C W, LEE K W, et al. Highly efficient removal of radioactive cesium by sodium-copper hexacyanoferrate-modified magnetic nanoparticles[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 516: 375-382.
- [15] XIAO C W, LIU X J, MAO S M, et al. Sub-micron-sized polyethylenimine-modified polystyrene/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/chitosan magnetic composites for the efficient and recyclable adsorption of Cu(II) ions[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 394: 378-385.
- [16] 陶虎春, 李硕, 张丽娟, 等. 一种新型磁性壳聚糖/海藻酸钠复合凝胶球的制备与性能研究[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2018, 54(4): 781-791.
- [17] MAIA L F O, HOTT R C, LADEIRA P C C, et al. Simple synthesis and characterization of L-cystine functionalized δ-FeOOH for highly efficient Hg(II) removal from contaminated water and mining waste[J]. *Chemosphere*, 2019, 215: 422-431.
- [18] 孔静, 李和生, 王亚儿, 等. 半胱氨酸-海藻酸钠-壳聚糖凝胶球的制备研究[J]. *食品工业科技*, 2013, 34(6): 265-267.
- [19] 饶思奇, 徐祖顺. 壳聚糖/聚乙烯醇/半胱氨酸复合水凝胶的制备及其性能研究[J]. *胶体与聚合物*, 2014, 32(3): 132-134.
- [20] 于长江, 董心雨, 王苗, 等. 海藻酸钙/生物炭复合材料的制备及其对Pb(II)的吸附性能和机制[J]. *环境科学*, 2018, 39(8):

256-265.

- [21] 张连科, 王洋, 王维大, 等. 磁性羟基磷灰石/生物炭MSAL的制备及对Pb<sup>2+</sup>的吸附性能[J]. 环境科学学报, 2018, 38(11): 4360-4370.
- [22] 刘帆, 张荣斌, 王飞, 等. 粪石-沸石复合材料对水中镉的吸附性能研究[J]. 环境科学学报, 2019, 39(9): 2988-2996.
- [23] 孙俊芝, 王静霞, 倪茂君, 等. 海藻酸钠微球对Pb<sup>2+</sup>吸附性能的研究[J]. 环境科学与技术, 2019, 42(7): 100-104.
- [24] 赵天赐, 周世真, 马小龙, 等. 载铁锰氧化物的玉米芯炭对Pb<sup>2+</sup>的吸附作用[J]. 环境科学学报, 2019, 39(9): 2997-3009.
- [25] 王君, 周怡伶, 陈勇, 等. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-Chitosan的制备及其对水中Cu<sup>2+</sup>的吸附效能研究[J]. 环境科学学报, 2019, 39(8): 2567-2574.
- [26] 王敏, 黄运龙, 黄耀葛, 等. 改性海藻酸钙气凝胶的制备及吸附铅离子性能研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(9): 231-234.
- [27] WANG M, YANG Q, ZHAO X Q, et al. Highly efficient removal of copper ions from water by using a novel alginate-polyethyleneimine hybrid aerogel[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 138: 1079-1086.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

## Performance and mechanism of Cu(II)-containing wastewater treatment by magnetic composite of SA@L-Cys@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

FENG Jiaying<sup>1,2,3,4</sup>, ZHANG Jun<sup>2,3,4</sup>, SONG Weifeng<sup>1,\*</sup>, LIU Jianguo<sup>2,3,4</sup>, BAO Bingqin<sup>1,2,3,4</sup>, XU Shaohua<sup>2,3,4</sup>

1. School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

2. Guangdong Institute of Resources Comprehensive Utilization, Guangzhou 510651, China

3. State Key Laboratory of Separation and Comprehensive Utilization of Rare Metals, Guangzhou 510651, China

4. State Key Laboratory for Mineral Resources R&D and Comprehensive Utilization of Guangdong, Guangzhou 510651, China

\*Corresponding author, E-mail: 842663012@qq.com

**Abstract** In this study, an environmentally friendly magnetic composite MSAL was prepared using sodium alginate, L-cysteine, CaCl<sub>2</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as raw materials. The effects of pH, coexisting ions and contact time on Cu(II) adsorption performance of MSAL were explored using simulated and actual copper-containing electroplating wastewater. SEM-EDS, PPMS and XPS were used to characterize MSAL and its possible adsorption mechanism was investigated. The single factor optimization experiments indicated that the suitable preparation conditions were following: sodium alginate concentration of 30.0 g·L<sup>-1</sup>, L-cysteine concentration of 6.0 g·L<sup>-1</sup>, CaCl<sub>2</sub> concentration of 2.5 g·L<sup>-1</sup>, and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> concentration of 2.0 g·L<sup>-1</sup>. Cu(II) adsorption amount by MSAL increased significantly with the increase of pH and high removal rate was maintained at pHs of 3.0~5.0. When the pH was 5, Cu(II) removal rate in electroplating wastewater reached 94.02%. Adsorption followed well with the pseudo-second-order kinetic model and Langmuir isothermal model, indicating that the adsorption was dominated by monolayer adsorption and was controlled by chemical processes, and the maximum adsorption capacity reached 175.45 mg·g<sup>-1</sup>. Characterization results revealed that MSAL exhibited excellent magnetic responsiveness and was easily removed from the solution. The adsorption process was mainly affected by ion exchange and coordination between amino, carboxyl and copper ions. This study will lay a solid foundation for control heavy metal pollution in electroplating wastewater by magnetic composite materials.

**Keywords** sodium alginate; L-cysteine; electroplating wastewater; adsorption mechanism; magnetic response