

doi:10.11918/j.issn.0367-6234.2016.02.009

磁性活性炭的制备及其吸附性能

马放^{1,2}, 周家晖^{1,2}, 郭海娟^{1,3}, 杨乐^{1,2}

(1.城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学), 150090 哈尔滨;
2.哈尔滨工业大学 宜兴环保研究院, 214205 江苏 宜兴; 3. 台州学院, 318000 浙江 台州)

摘要:为改善粉末活性炭的可分离性,采用化学共沉淀法制备新型磁性活性炭,以亚甲基蓝为目标污染物配制染料废水,对粉末态磁性活性炭对目标污染物的处理效能进行探讨,并与粉末活性炭处理效果进行对比,考察pH、接触时间以及污染物质量浓度对其处理效能的影响.结果表明:合成的粉末态磁性活性炭吸附能力高于粉末活性炭,pH为影响其处理效能的关键因素,偏碱性的pH和适宜的接触时间有利于污染物的去除.当亚甲基蓝初始质量浓度为100 mg/L、磁性活性炭投量为0.4 g/L、pH为9、反应时间为300 min时,亚甲基蓝的去除率达98.9%.亚甲基蓝在磁性活性炭上的吸附过程符合Langmuir吸附等温线和Elovich动力学模型,热力学分析表明,该吸附过程为自发进行的单分子层吸热反应,且以化学吸附为主.该磁性活性炭具有很好的分离性能,在自然重力沉降条件下10 min内沉淀完全,而在外强磁场作用下30 s内可实现快速分离.

关键词: 磁性活性炭; 粉末活性炭; 吸附; 亚甲基蓝

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2016)02-0050-07

Study on preparation and adsorption properties of magnetic activated carbon

MA Fang^{1,2}, ZHOU Jiahui^{1,2}, GUO Haijuan^{1,3}, YANG Le^{1,2}

(1.State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment(Harbin Institute of Technology), 150090 Harbin, China;
2.HIT Yixing Academy of Environmental Protection, 214205 Yixing, Jiangsu, China;
3.Taizhou University, 318000 Taizhou, Zhejiang, China)

Abstract: In order to improve the separability of powdered activated carbon, a new type of magnetic activated carbon was prepared using chemical co-precipitation. Using methylene blue as target pollutants, performance of the powdered magnetic activated carbon was studied under varied conditions of pH, contact time and initial methylene blue concentrations, via the comparison with powdered activated carbon. The results showed that the adsorption capacity of synthetic magnetic powdered activated carbon was higher than that of the powdered activated carbon, and an alkaline pH value and adequate contact time were favorable for the pollutants removal. Under the condition of 100 mg/L methylene blue concentration, 0.4 g/L magnetic activated carbon dosage of, pH 9 and a reaction time of 300 minutes, the removal rate of methylene blue reached 98.9%. The adsorption behavior of methylene blue on magnetic activated carbon fitted the Langmuir isotherm and Elovich dynamics model. Thermodynamic analysis indicated that the adsorption was spontaneous endothermic reaction of single molecule layer, and the chemical adsorption played an important role during the adsorption process. The magnetic activated carbon had a good recyclable performance, it could complete precipitation in 10 minutes under natural condition, and could be quickly separated in 30 seconds under the action of outside magnetic field.

Keywords: magnetic powdered activated carbon; PAC; adsorption; methylene blue

印染废水具有水量变化大、色度深、碱性大、成

分复杂等特点^[1-5], 常规的生物处理法虽处理成本低, 但处理过程缓慢, 占地面积大, 且不能保证印染出水的达标排放; 相比而言, 物理吸附法在场地需求、操作管理以及处理效果方面均有明显的优势^[6-9]. 粉末活性炭是常用的吸附剂, 其比表面积大, 具有很强的吸附能力, 对于一般生物法难以去除的难降解物质具有很好的去除效果^[10-13], 广泛应用于

收稿日期: 2015-04-07.

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07201-003); 城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学)开放课题(QA201319).

作者简介: 马放(1963—), 男, 教授, 博士生导师.

通信作者: 郭海娟, guohaijuan@163.com.

工业废水的深度处理, 以保证出水稳定达标排放。但由于粉末活性炭自身粒径小、比重轻的特点, 在使用过程中存在与处理后水难以分离、易流失、成本高昂等缺点^[14]。

对粉末活性炭进行改性解决其与处理后废水分离困难、分离成本高的问题一直是关注的焦点, 磁性分离是解决途径之一, 且经过铁氧化物改性过后的粉末活性炭可能具有良好的再生性能(如高级氧化再生、热再生等), 能有效降低其处理成本。近年来, 关于制备磁性活性炭的报道有很多, 但材料的制备条件普遍比较复杂, 不利于实际工程的应用。王崇琳^[15]以含有铁、钴、镍的金属盐溶液与活性炭混合, 再浸入某些铵盐溶液中, 在适宜的温度下通入 H₂ 和 N₂, 对活性炭进行磁化, 得到了磁性活性炭。Do 等^[16]将粉末活性炭与含 Fe(NO₃)₃·9H₂O 的硝酸溶液在 100 ℃ 条件下充分混合磁力搅拌 8 h, 再通过过滤脱水、通氮气 600 ℃ 炉内加热后得到了磁性活性炭。本实验采用化学共沉淀法制备磁性活性炭, 相比其他方法具有过程简单、反应快速的特点, 且由于反应是在液相中进行, 合成材料的表面负载物质均匀分布, 合成效果稳定。对合成材料进行表征, 将其应用于亚甲基蓝染料的吸附, 考察 pH、接触时间以及污染物质量浓度对其处理效能的影响以及合成材料的分离性能, 为其在实际工程中应用的可行性提供指导。

1 实 验

1.1 实验试剂

六水合三氯化铁 (FeCl₃·6H₂O)、四水合氯化亚铁 (FeCl₂·4H₂O)、氢氧化钠 (NaOH)、粉末活性炭 (PAC)、亚甲基蓝 (C₁₆H₁₈ClN₃S·3H₂O), 以上试剂均为市售分析纯试剂。实验用水为高纯水。

1.2 实验方法

1.2.1 磁性活性炭的制备

采用化学共沉淀法制备磁性活性炭, 其制备主要依据反应为: $2\text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{Fe}(\text{OH})^+ + 3\text{OH}^- \longrightarrow (\text{Fe}^{3+})_2(\text{Fe}^{2+})(\text{OH}^-)_8 \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$ 。分别取 3.9 g FeCl₃·6H₂O 及 1.4 g FeCl₂·4H₂O 溶解于烧杯中 (即 Fe³⁺ 与 Fe²⁺ 摩尔比为 2 : 1), 加入 1.65 g 粉末活性炭, 使之充分混合均匀, 在 75 ℃ 条件下, 机械搅拌的同时缓慢逐滴加入 50 mL 5.0 mol/L 的氢氧化钠水溶液作为沉淀剂, 反应 1 h 后将烧杯静置沉淀, 移去上清液, 将剩余悬浊液放入烘箱烘干, 用超纯水将所得材料反复冲洗至上清液呈中性, 磁力回收烘干后移入样品瓶中密封保存。

1.2.2 脱色实验

在 20 ℃ 恒温条件下, 准确量取 12.5 mL 含亚甲

基蓝的染料标准储备液 (10 g/L) 于 1 000 mL 烧杯中, 加入高纯水配制成 500 mL 的模拟染料废水。置于恒温水浴锅中机械搅拌, 控制转速 3 rad/s, 投加一定量的磁性活性炭或粉末活性炭, 用配制的硫酸和氢氧化钠溶液调节 pH 至设定值, 定时取样, 将处理后的废水用 0.45 μm 的微孔滤膜过滤, 部分滤液取样测定 COD, 剩余滤液稀释一定倍数后用紫外可见分光光度计测定吸光度, 并计算染料的剩余质量浓度。

1.3 分析项目及方法

磁性活性炭及 PAC 的孔结构分析采用全自动比表面和孔隙分析仪 (Tristar II 3020, Micromeritics Instrument Corporation, America) 进行表征。晶体参数采用全自动多晶粉末 X 射线衍射仪 (XD-2/XD-3, 北京普析通用仪器有限责任公司) 进行表征, Cu-Kα, 波长 λ = 0.154 178 nm, 管电压 36 kV, 电流 20 mA, 扫描范围 10° ~ 70°, 扫描速度 4 (°)/min。形貌采用场发射扫描电子显微镜 FESEM (日立 S-4800 冷场发射扫描电镜) 进行表征。COD 采用快速消解分光光度法 (HJ/T 399-2007) 测定, 亚甲基蓝质量浓度采用亚甲基蓝分光光度法测定, 仪器为紫外可见分光光度计 (T6 新世纪, 北京普析通用仪器有限责任公司)。

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

2.1.1 XRD 分析

图 1、2 分别为磁性活性炭和 PAC 的 XRD 图, 可以看出, 磁性物质的衍射谱峰出现在 2θ = 30.29°、35.55°、43.08°、57.36°、62.74° 处, 与 Fe₃O₄ 的 X 射线衍射标准卡 JCPDS (19-0629) 的图谱特征峰基本一致, PAC 表面负载的物质为 Fe₃O₄。从 PAC 的 XRD 图分析可知, 在 20° 左右呈现一个大峰, 而负载后的磁性活性炭不存在, 说明在制备过程中对 PAC 的烧蚀作用较强, 磁性活性炭中所含 PAC 呈现无定型结构。

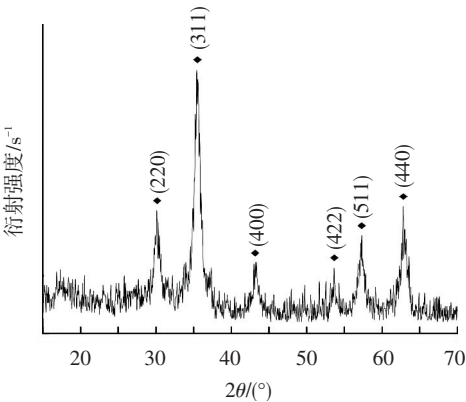


图 1 磁性活性炭 XRD 图

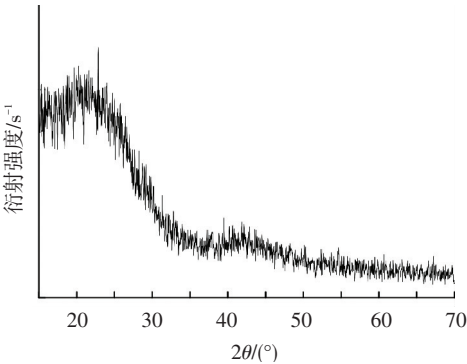


图 2 粉末活性炭 XRD 图

2.1.2 SEM 分析

图 3、4 分别为磁性活性炭和 PAC 的 FESEM 图,可以看出,PAC 表面较为平滑,形貌呈现片块状,而进行负载之后得到的磁性活性炭在 PAC 表面形成了许多类似小球状的颗粒物,对 PAC 的内部孔隙结构没有造成太大的影响。

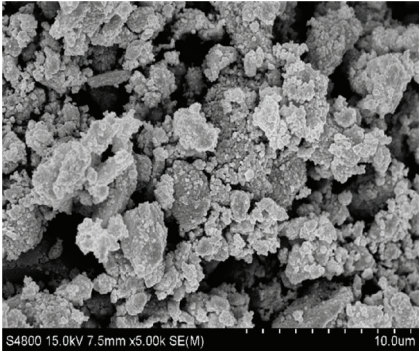


图 3 磁性活性炭 FESEM 图

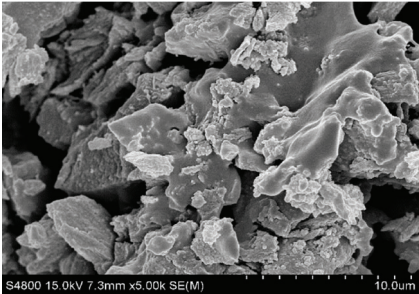


图 4 粉末活性炭 FESEM 图

2.1.3 孔结构分析

在 523 K 条件下将样品脱气 4 h,以高纯氮(99.99%)为吸附介质进行测定,通过计算吸附等温线,得到样品的比表面积和孔结构等参数,结果如表 1 所示。

表 1 材料的孔结构分析

样品	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	平均孔 径/nm	总孔体积/ (mL·g ⁻¹)	中孔、大 孔体积/ (mL·g ⁻¹)	微孔体积/ (mL·g ⁻¹)
PAC	1 106	5.06	0.97	0.73	0.24
磁性 活性炭	254	5.13	0.29	0.26	0.03

由表 1 可以看出,本实验采用的 PAC 比表面积很大,可达 1 106 m²/g,且以中孔、大孔为主.负载后的磁性活性炭比表面积为 254 m²/g,比表面积下降较明显,平均孔径略有上升,孔体积相对 PAC 明显减小.这一现象主要是因为磁性活性炭是由 PAC 和其表面负载的铁氧化物按质量比 1 : 1 合成的,而比表面积是以单位质量的吸附材料进行测量得出的结果,铁氧化物的比表面积相对 PAC 很小可忽略不计,所以表现为磁性活性炭的比表面积有明显下降.这一现象表明,负载前后 PAC 表面性质发生了明显的变化,该现象与 XRD 及 FESEM 分析结果吻合。

2.2 吸附等温线

磁性活性炭对亚甲基蓝的吸附过程是动态平衡的,为了探讨其吸附过程的规律,使用描述固-液吸附等温线的 Langmuir 和 Freundlich 方程模型对其进行拟合。

Langmuir 等温线是假设所有的吸附位点具有相同的能量,吸附过程为单分子层吸附,已经吸附的分子相互之间没有作用力,且吸附平衡是动态平衡;Freundlich 模型假设吸附过程为多层吸附,吸附剂表面的吸附位点遵循能量指数分布.其方程形式分别为

$$q_e = \frac{K_L q_m \rho_e}{1 + K_L \rho_e}, \tag{1}$$

$$q_e = K_F \rho_e^{\frac{1}{n}}. \tag{2}$$

式中: ρ_e 为平衡质量浓度 (mg/L); q_e 为平衡吸附量 (mg/g); q_m 为饱和吸附量 (mg/g); K_L 为 Langmuir 常数 (L/mg),表示吸附剂对吸附质结合力的大小; K_F 为 Freundlich 平衡吸附常数,反应吸附能力的强弱; $\frac{1}{n}$ 为组分因数,表示吸附量随质量浓度增长的强度,反应吸附的难易。

所用磁性活性炭和 PAC 比表面积分别为 254、1 106 m²/g,在 pH=9、温度 293 K 条件下,固定吸附剂的投量均为 0.4 g/L,改变废水中染料的质量浓度,待其达到吸附平衡后测定水中残余染料质量浓度,绘制吸附等温线.图 5 为磁性活性炭及 PAC 分别通过 Langmuir 方程模型及 Freundlich 方程模型进行非线性拟合所得吸附等温线。

由图 5 可知,随着亚甲基蓝平衡质量浓度的增加,磁性活性炭对亚甲基蓝的吸附优势逐渐体现,磁性活性炭的最大吸附容量可达 307.4 mg/g,而 PAC 的最大吸附容量为 285.8 mg/g.图 6 为不同初始质量浓度的亚甲基蓝对磁性活性炭及 PAC 的平衡吸附量的影响,可以看出,两者的平衡吸附量均随着亚甲基蓝初始质量浓度的增加先快速增加.在亚甲基蓝初始质量浓度小于 100 mg/L 时,两者均呈现良好

的线性关系;当亚甲基蓝初始质量浓度大于 100 mg/L 时,两者的吸附量趋于稳定,直至平衡.应用式(1)和式(2)分别对温度为 293 K 的吸附实验数据进行非线性拟合,所得参数如表 2 所示.

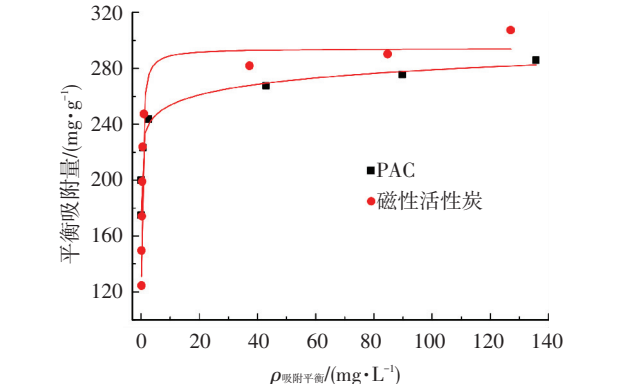


图5 磁性活性炭、PAC 吸附等温线

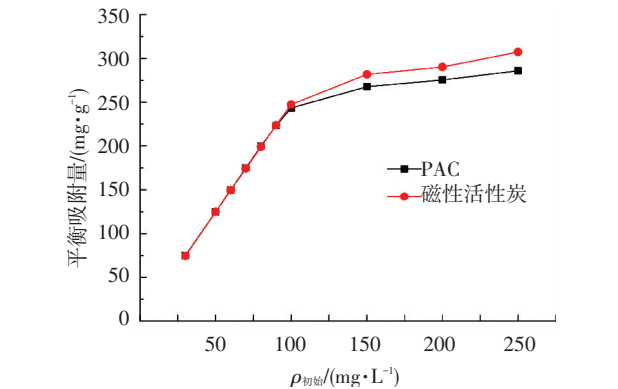


图6 初始质量浓度对吸附亚甲基蓝的影响

表2 Langmuir、Freundlich 等温方程拟合结果

吸附剂	Langmuir 等温方程			Freundlich 等温方程		
	q_m	K_L	R^2	K_F	n	R^2
磁性活性炭	294.267	5.438	0.982	203.010	11.300	0.819
PAC	261.012	82.862	0.593	230.596	24.180	0.994

由表 2 可以看出,Langmuir 方程模型能更好地反映磁性活性炭对亚甲基蓝的吸附特点,磁性活性炭表面性质较为均一,吸附位点分布均匀,吸附过程为单分子层吸附.Freundlich 方程能更好地表征 PAC 对亚甲基蓝的吸附能力,PAC 吸附过程为多分子层物理吸附,且 Freundlich 方程拟合指数 n 大于 1,说明 PAC 对亚甲基蓝的吸附为优惠吸附^[17].

2.3 亚甲基蓝去除效果分析

2.3.1 微孔滤膜过滤法对实验的影响

如图 7 所示,配制亚甲基蓝模拟染料废水 0、50、100、150、200、250 mg/L 6 个质量浓度,分别各自测定过滤前原水以及经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后废水的吸光度和 COD.可以看出,经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后的废水染料质量浓度和 COD 均未发生变化,可以排除由于微孔滤膜本身对废水中污染物的分离

作用而对实验造成的影响.

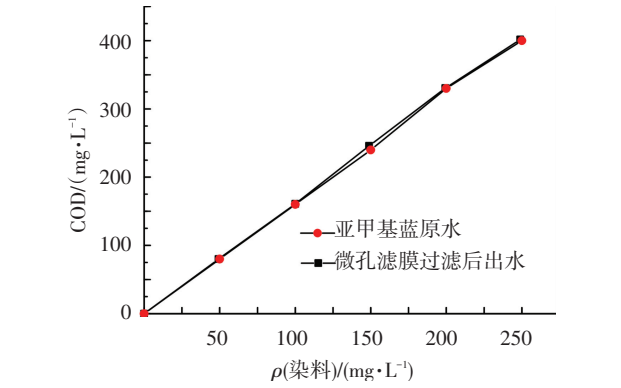


图7 微孔滤膜对实验的影响

2.3.2 pH 对吸附的影响

对于一般吸附过程,溶液 pH 对吸附有较明显的影响,主要涉及吸附剂的官能团、表面电荷、活性位点,同时还能影响吸附质的电离程度和结构,进而影响吸附剂表面化学性质以及吸附质在溶液中的存在形态^[18].实验设计磁性活性炭及 PAC 投加量为 0.4 g/L、亚甲基蓝废水初始质量浓度为 250 mg/L、接触时间为 300 min 时,考察材料吸附容量随 pH 的变化,结果如图 8 所示.

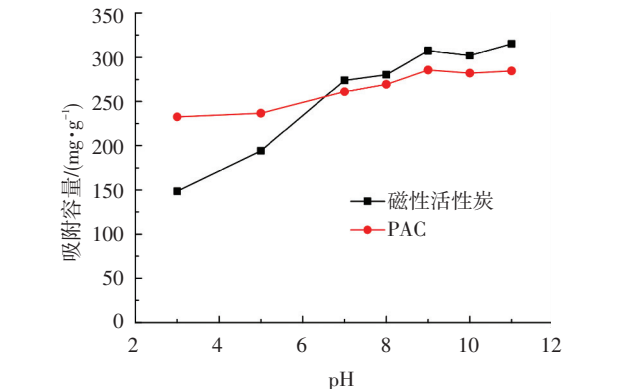


图8 pH 对磁性活性炭、PAC 吸附容量的影响

由图 8 可以看出,pH 为 3 时,磁性活性炭及 PAC 对亚甲基蓝的吸附容量分别为 148.5、232.6 mg/g;pH 为 9 时,磁性活性炭及 PAC 的吸附容量分别提升至 307.4、285.8 mg/g.可见提高 pH 可大幅提高磁性活性炭对亚甲基蓝的吸附容量,而对 PAC 的吸附容量影响较小.由于亚甲基蓝为阳离子型染料,即在水中以带正电荷的阳离子形式存在,而一般认为 Fe_3O_4 的等电点为 $\text{pH} = 6.5$ ^[19],因此 $\text{pH} > 6.5$ 时,磁性活性炭颗粒表面大量吸附位点处于去质子化形式,表现为位点的负电荷增加,故在碱性条件下有利于阳离子型染料吸附,且在酸性条件下 PAC 表面带正电荷的基团影响了其对亚甲基蓝的吸附,当溶液转为中性所形成的双电荷层改变了 PAC 的表面极性^[20],故 pH 在中性附近时磁性活性炭及 PAC 吸附效果均发生了明显变化.

此外,配制的染料废水投入对应比例的磁性活性炭后 pH 稳定在 9 左右,与磁性活性炭吸附亚甲基蓝的最佳 pH 刚好吻合,因此,整个处理过程无需人为调节 pH,出水 pH 也可实现达标。

2.3.3 接触时间对染料去除率和 COD 去除率的影响

磁性活性炭投加量为 0.4 g/L,pH=9,亚甲基蓝废水质量浓度为 100 mg/L,考察接触时间(10、20、30、60、120、180、300、360 min)对染料去除率和 COD 去除率的影响,结果如图 9 所示。

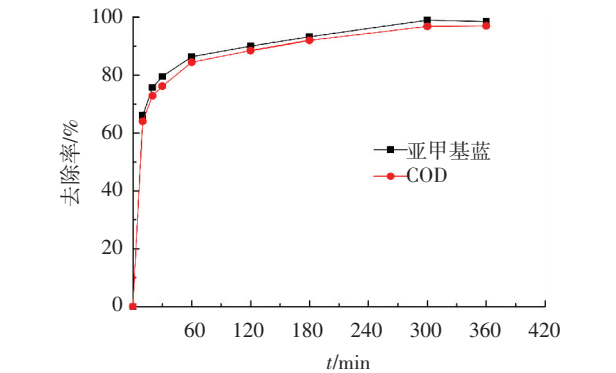


图 9 接触时间对去除率的影响

由图 9 可以看出,在给定实验条件下,磁性活性炭处理染料废水吸附速度非常快,接触 60 min 后,亚甲基蓝去除率和 COD 去除率已分别达 86.3%和 84.4%.达到最大去除率所需时间为 300 min,此时亚甲基蓝去除率和 COD 去除率为 98.9%和 96.8%.继续增加接触时间则去除率几无变化,表明磁性活性炭对亚甲基蓝已达吸附饱和。

2.4 吸附热力学

磁性活性炭对亚甲基蓝吸附过程的 ΔG^0 可通过式(3)计算, ΔH^0 和 ΔS^0 通过式(5)计算:

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_D, \tag{3}$$

$$K_D = \frac{\rho_A}{\rho_e}, \tag{4}$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}. \tag{5}$$

式中: ρ_A 和 ρ_e 分别为平衡状态下亚甲基蓝在固相和液相中的质量浓度; ΔS^0 和 ΔH^0 分别为吸附熵变和吸附焓变; R 为通用气体常数,8.314 J·(mol·K)⁻¹; T 为热力学温度.得到相应的热力学参数见表 3.

表 3 磁性活性炭吸附亚甲基蓝的热力学参数

$T/$ K	$\Delta G^0/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta H^0/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta S^0/$ (kJ·(mol·K) ⁻¹)
293	-11.106	53.529	0.220
303	-13.074	53.529	0.220
313	-15.523	53.529	0.220

如表 3 所示, $\Delta G^0 < 0$,说明磁性活性炭对亚甲基蓝的吸附过程是自发进行的,且随着温度的升高,

ΔG^0 的绝对值逐渐增大,表明温度越高,磁性活性炭对亚甲基蓝的吸附量越大.吸附焓变 $\Delta H^0 > 0$,说明磁性活性炭对亚甲基蓝的吸附是吸热过程,进一步说明升高温度有利于该吸附过程.一般认为当 $\Delta H^0 < 40$ kJ·mol⁻¹时,吸附过程以物理吸附为主,如氢键作用力、范德华力、偶极-偶极间作用力等; $\Delta H^0 > 50$ kJ·mol⁻¹时,吸附过程以化学吸附为主.而由表 3 可知,磁性活性炭对亚甲基蓝的吸附过程中 ΔH^0 为 53.529 kJ·mol⁻¹,表明该吸附过程以化学吸附为主. $\Delta S^0 > 0$,表明亚甲基蓝在吸附界面上是无序随机被吸附的^[21].通过分析发现,磁性活性炭对亚甲基蓝的吸附过程可能是化学键力、配位基交换、静电引力和氢键作用力等综合作用的结果^[22].

2.5 吸附动力学

设置亚甲基蓝模拟染料废水初始质量浓度为 100、150、200 和 250 mg/L,对亚甲基蓝在磁性活性炭上的吸附数据进行分析,并用准一级、准二级、Elovich 及内扩散动力学方程对其吸附动力学数据进行非线性拟合,拟合所得参数如表 4 所示.可以看出,准一级、准二级及 Elovich 方程的相关系数 R^2 均较高,分别能达 0.96、0.98、0.99;相比而言,内部扩散方程的拟合结果不是很好,表明颗粒内扩散不是该吸附过程的控速步骤,吸附过程受其他吸附阶段的共同控制.图 10 分别为拟合相关系数较高的准一级、准二级以及 Elovich 动力学方程拟合曲线.可以看出,在吸附初期磁性活性炭对亚甲基蓝的吸附速率较快,在最初的 30 min 内已达到总吸附量的 70%以上.而后随着时间的延长,吸附速率逐渐下降,吸附 180 min 后,吸附量趋于平稳.且随着亚甲基蓝初始质量浓度的增大,其吸附量也相应增大,该现象与等温吸附分析结果一致。

从图 10 和表 4 中的数据综合分析可以看出,尽管准一级、准二级方程的相关系数比较高,但是由方程计算得到的饱和吸附量 $q_{e,cal}$ 与实验得到的饱和吸附量 $q_{e,max}$ 相差较大,相比而言,Elovich 动力学方程能更好地描述磁性活性炭在不同亚甲基蓝初始质量浓度时对亚甲基蓝的吸附动力学过程,吸附过程倾向于非理想化的单分子层化学吸附^[23].

2.6 材料的分离效果

图 11 分别为磁性活性炭开始沉淀、自然沉淀 10 min、磁力回收 30 s、PAC 自然沉淀 5 h 时的沉淀效果图.可以看出,磁性活性炭在自然重力沉降条件下 10 min 内沉淀完全,在外强磁场作用下 30 s 内可实现快速分离,而自然沉淀 5 h 后 PAC 混合液未见明显变化,需经过过滤装置进行过滤才能实现固液分离。

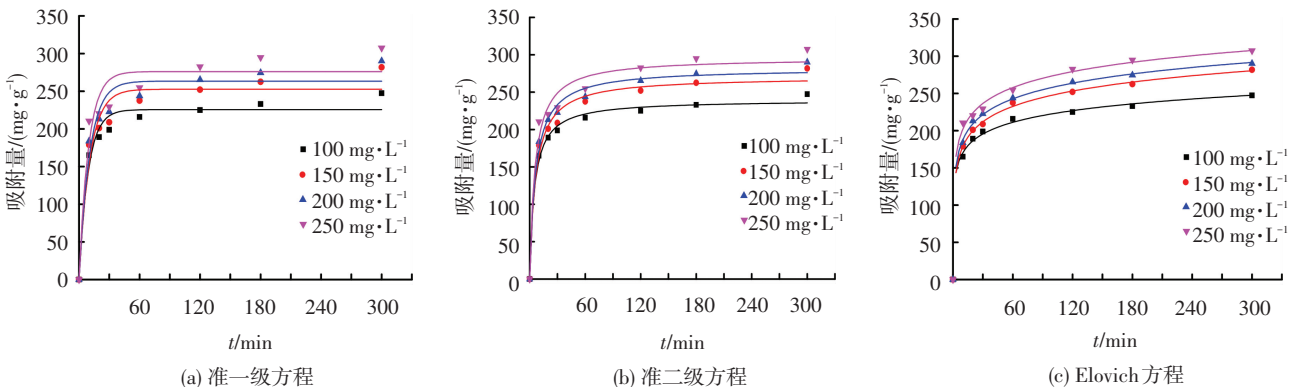


图 10 磁性活性炭对亚甲基蓝的吸附动力学曲线

表 4 亚甲基蓝在磁性活性炭上的吸附动力学拟合曲线参数

$p/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$q_{e,\text{max}}/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	准一级方程			准二级方程			Elovich 方程			内部扩散方程	
		$q_t = q_e - q_e e^{-k_1 t}$			$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$			$q_t = \frac{1}{\beta_E} \ln \frac{\alpha_E}{\beta_E} + \frac{1}{\beta_E} \ln t$			$q_t = k_{id} t^{\frac{1}{2}} + L$	
		$q_{e,\text{cal}}/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$k_1/$ (min^{-1})	R^2	$q_{e,\text{cal}}/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$k_2/$ (s^{-1})	R^2	$\alpha_E/$ ($\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$)	$\beta_E/$ ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$)	R^2	$k_{id}/$ ($\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$)	R^2
100	239	225.643	0.110	0.970	239.551	0.049	0.994	4 292.914	0.044	0.998	10.732	0.610
150	282	252.719	0.094	0.950	270.671	0.035	0.986	1 230.089	0.034	0.999	12.670	0.672
200	290	263.405	0.096	0.959	281.880	0.034	0.991	1 477.459	0.033	0.999	13.072	0.660
250	307	276.159	0.107	0.934	295.887	0.035	0.977	2 171.176	0.032	0.998	13.790	0.658



图 11 磁性活性炭及 PAC 沉淀效果对比

3 结 论

1) 经化学共沉淀法合成的磁性活性炭颗粒表面性质均一,具有良好的吸附性能,pH 是影响其处理效能的关键因素.在偏碱性条件下,磁性活性炭对亚甲基蓝的吸附容量比 PAC 有所提升.当 pH 为 9 时,磁性活性炭对亚甲基蓝的脱色能力达到最佳,接触时间为 300 min 时,达到吸附饱和,饱和吸附容量为 307.4 mg/g.

2) 磁性活性炭对亚甲基蓝的等温吸附过程符合 Langmuir 模型,磁性活性炭表面性质较为均一,吸附位点分布均匀,吸附过程为单分子层吸附.

3) 热力学分析结果表明, $\Delta G^0 < 0$, $\Delta H^0 >$

$50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,说明磁性活性炭对亚甲基蓝的吸附过程是自发进行的吸热过程,且化学作用在吸附过程中占主导地位.

4) Elovich 动力学方程能更好地描述磁性活性炭在不同亚甲基蓝初始质量浓度时对亚甲基蓝的吸附动力学过程,吸附过程倾向于非理想化的单分子层化学吸附.

5) 该合成材料解决了常规 PAC 在使用过程中分离困难的弊端,在自然重力沉降条件下 10 min 内沉淀完全,而在外强磁场作用下 30 s 内可实现快速分离.且该合成材料在再生方面(如高级氧化再生等)非常具有前景.相比常规 PAC 工艺,该合成材料实际应用价值很高.本文仅对特定制备条件下的磁

性活性炭进行了吸附性能的探讨,结果表明该磁性活性炭相比 PAC 具有吸附容量大、可分离性能强等明显优势,但后期还需对材料的制备条件、大批量生产、再生以及在实际废水处理工艺中应用的稳定性等方面做进一步研究。

参考文献

- [1] 温珺琪. 印染废水处理回用工艺现状研究[J]. 环境科学与管理, 2014, 39(2): 156-158.
- [2] 刘圣厚, 张笑吟, 刘楠. 印染废水排放及处理现状综述[J]. 科技视界, 2014(8): 158.
- [3] LU Xujie, LIU Lin, YANG Bo, et al. Reuse of printing and dyeing wastewater in processess assessed by pilot-scale test using combined biological process and sub-filter technology[J]. Journal of Cleaner Production, 2009, 17(2): 111-114.
- [4] KUMAR P, PRASAD B, MISHRA I M, et al. Decolorization and COD reduction of dyeing wastewater from a cotton textile mill using thermolysis and coagulation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 153(1/2): 635-645.
- [5] ALLEGRE C, MOULIN P, MAISSEU M, et al. Treatment and reuse of reactive dyeing effluents[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 269(1/2): 15-34.
- [6] KADIRVELU K, PALANIVAL M, KALPANA R, et al. Activated carbon from an agricultural by-product, for the treatment of dyeing industry wastewater[J]. Bioresource Technology, 2000, 74(3): 263-265.
- [7] 刘亮, 安晓玲, 李雅轩. 印染废水处理技术的研究现状[J]. 河北工业科技, 2008, 25(3): 177-180.
- [8] 史会剑, 朱大伟, 胡欣欣, 等. 印染废水处理技术研究进展探析[J]. 环境科学与管理, 2015, 40(2): 74-76.
- [9] RANGABHASHIYAM S, ANU N, SELVARAJU N. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013, 1(4): 629-641.
- [10] 廖钦洪, 刘庆业, 蒙冕武, 等. 稻壳基活性炭的制备及其对亚甲基蓝吸附的研究[J]. 环境工程学报, 2011, 5(11): 2447-2452.
- [11] NGUYEN L N, HAI F I, NGHIEM L D, et al. Enhancement of removal of trace organic contaminants by powdered activated carbon dosing into membrane bioreactors[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014, 45(2): 571-578.
- [12] NG C A, SUN D, BASHIR M J K, et al. Optimization of membrane bioreactors by the addition of powdered activated carbon[J]. Bioresource Technology, 2013, 138: 38-47.
- [13] YENER J, KOPAC T, DOGU G, et al. Dynamic analysis of sorption of Methylene Blue dye on granular and powdered activated carbon[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 144(3): 400-406.
- [14] XU J C, XIN P H, HAN Y B, et al. Magnetic response and adsorptive properties for methylene blue of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Co}_x\text{Fe}_y$ /activated carbon magnetic composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 617: 622-626.
- [15] 王崇琳. 一种磁性活性炭的制备工艺: CN1026215[P]. 1990-12-13.
- [16] DO M H, PHAN N H, NGUYEN T D, et al. Activated carbon/ Fe_3O_4 nanoparticle composite: fabrication, methyl orange removal and regeneration by hydrogen peroxide[J]. Chemosphere, 2011, 85(8): 1269-1276.
- [17] FREUNDLICH H M F. Over the adsorption in solution[J]. Journal of Physical Chemistry, 2006, 57(3): 385-471.
- [18] 徐恩兵, 李坤权, 朱志强, 等. 双孔介孔碳的合成及其对亚甲基蓝的吸附[J]. 环境化学, 2015, 34(1): 137-143.
- [19] CHEN M J, SHEN H, LI X, et al. Facile synthesis of oil-soluble Fe_3O_4 nanoparticles based on a phase transfer mechanism[J]. Applied Surface Science, 2014, 307: 306-310.
- [20] HAMEED B H, EL-KHAIRY M I. Equilibrium, kinetics and mechanism of malachite green adsorption on activated carbon prepared from bamboo by K_2CO_3 activation and subsequent gasification with CO_2 [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 157(2/3): 344-351.
- [21] FAKHRI A, ADAMI S. Adsorption and thermodynamic study of cephalosporins antibiotics from aqueous solution onto MgO nanoparticles[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014, 45(3): 1001-1006.
- [22] MITROGIANNIS D, MARKOU G, ÇELEKLI A, et al. Biosorption of methylene blue onto *Arthrospira platensis* biomass: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, 3(2): 670-680.
- [23] WU F C, TSENG R L, JUANG R S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 150(2/3): 366-373.

(编辑 刘 彤)