

Fe₃O₄@SJC 固定床吸附去除 亚甲蓝及其再生

张霞¹, 白波^{2*}, 丁晨旭², 王洪伦², 索有瑞²

(1. 长安大学环境科学与工程学院, 陕西 西安 710054;

2. 中科院西北高原生物研究所, 青海 西宁 810001)

摘要:通过热裂解法经一步合成了 Fe₃O₄@SJC 复合吸附剂, 并对其进行了 XRD、SEM 结构表征和磁性检测。结果表明, 沙棘枝炭(SJC)呈无定形态, Fe₃O₄ 晶型为面心立方型。微观负载 Fe₃O₄ 纳米颗粒使得 Fe₃O₄@SJC 复合吸附剂展示出了宏观磁性。运用 BBD 型响应面法建立了 Fe₃O₄@SJC 固定床吸附去除亚甲蓝固定床反应器的吸附模型, 对其响应面进行了分析。结果表明, 响应面法建立的模型可准确描述吸附过程, 且随着流速、浓度的降低和 pH 的升高, 去除率增大。再生实验表明, 该铁系非均相 Fenton 氧化可有效实现吸附剂的再生重复利用。

关键词: Fe₃O₄@SJC; 响应面法; 非均相 Fenton; 再生

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)06-0113-05

Removal of methylene blue by Fe₃O₄@SJC fixed-bed adsorption and regeneration of Fe₃O₄@SJC adsorbents

ZHANG Xia¹, BAI Bo^{2*}, DING Chen-xu², WANG Hong-lun², SUO You-rui²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710054, China;

2. Northwest Plateau Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001, China)

Abstract: Fe₃O₄@SJC composite adsorbents are prepared through a one-step thermal cracking method. XRD and SEM are used to characterize the structure. The magnetism is also detected. The results show that seabuckthorn branches carbon (SJC) belongs to amorphous structure, whereas Fe₃O₄ nanoparticles are face-centered cubic crystalline. The macroscopically magnetic property of Fe₃O₄@SJC composite adsorbents have been endowed due to the attachment of Fe₃O₄ nanoparticles. Then, the adsorption model of methylene blue through Fe₃O₄@SJC composite adsorbents within the fixed bed reactor are established by using the BBD type of response surface method, and their response surface are analyzed as well. It has been verified that the mode presented above can accurately describe the process of adsorption. With the decrease of the flow rate and concentration, and the increase of the bed height, the removal rate can be enhanced. The regeneration experiments of Fe₃O₄@SJC composite adsorbents show that the heterogeneous Fenton oxidation can effectively realize the regeneration and recycle, and the regeneration mechanism is also discussed.

Key words: Fe₃O₄@SJC; response surface methodology; heterogeneous Fenton; regeneration

沙棘是一种亚乔木落叶树种, 在中国、蒙古、俄罗斯等高原地带广泛分布。我国是沙棘种植面积最大的国家^[1]。沙棘采摘普遍采用果枝同剪工序, 因而生产中产生了大量的废弃沙棘枝条。对于这种废弃生物资源, 现阶段多采用燃烧等一次性利用方式, 不利于环境的可持续发展。

吸附法被认为是具有广泛应用潜力的污水净化措施, 最常用的高效吸附剂是活性炭, 但是其价格昂贵, 不适合发展中国家利用。近年来, 国内外利用一些农业废弃物如稻秆^[2]、可可皮^[3]、花生壳^[4]、甘蔗渣^[5]、葡萄藤^[6]等制备吸附剂, 用于处理有机废水。然而, 这种生物质吸附剂通常只能使用 1 次并且再生困难, 使得该技术路线受到限制。

基于上述考虑, 笔者以废弃沙棘枝条为生物基质, 制备 Fe₃O₄@SJC 复合吸附剂, 以亚甲蓝染料废水为目标物质, 经 Fe₃O₄@SJC 固定床反应吸附, 并通过 Fe₃O₄ 与 H₂O₂ 构建形成非均相 Fenton 体系, 实现了吸附剂的再生利用。采用响应面法建立了 Fe₃O₄@SJC 固定床反应吸附亚甲蓝染料废水的吸附模型, 并评价了主要影响因素及交互因素的影响趋势。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: 沙棘枝条采自青海德令哈区; 氯化铁 (FeCl₃·6H₂O, 分析纯), 天津永晟精细化工有限公

收稿日期: 2014-12-21

基金项目: 中国博士后特别资助项目(201104615); 中央高校基本科研业务费专项资金(2013G2291015)

作者简介: 张霞(1990-), 女, 硕士生, 主要从事新型功能材料方面的研究工作, 1033665992@qq.com; 白波(1972-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事纳米复合物的制备及应用, 通讯联系人, baibochina@163.com。

司生产;氯化锌($ZnCl_2$,分析纯),广东光华化学厂有限公司生产;亚甲基蓝染料,西安化学试剂厂生产;实验用水为蒸馏水。

仪器:FZ102 型微型植物粉碎机,天津泰斯特仪器有限公司生产;SK-2.5-13 型单管定碳炉,北京科伟永兴仪器有限公司生产;LDZ4-1,2 型低速自动平衡离心机,北京京立离心机有限公司生产;752N 型紫外可见分光光度计,上海精密科学仪器有限公司生产;TE124S 型电子天平,赛多利斯科学仪器有限公司生产;101-1AB 型恒温干燥箱,天津泰斯特仪器有限公司生产。

1.2 $Fe_3O_4@SJC$ 复合材料的制备及表征

沙棘枝条经水洗,烘干后粉碎,过筛。按照 1:1 的质量比,称取 10 g 过筛后的沙棘,加入 $ZnCl_2$ 活化 24 h。蒸馏水洗、分离。将分离后的沙棘浸泡于高浓度的 $FeCl_3$ 溶液中,12 h 之后分离,取沉淀物于 80℃ 干燥箱中干燥 4 h。待沉淀物干燥之后,将其置于单管炭化炉中,在 N_2 环境下 500℃ 碳化 1 h。冷却、研磨备用。制得 $Fe_3O_4@SJC$ 复合吸附剂。SEM 及 EDS 分析通过 Hitachi S-4800 型冷场发射扫描电镜表征;XRD 分析由 X' Pert Pro X 射线粉末衍射仪(丹东射线仪器股份有限公司生产)进行测定,

($Cu K\alpha$,40 kV,20 mA), $Cu K\alpha$ 辐射扫描范围 2θ 为 $5 \sim 70^\circ$ 。

1.3 吸附实验

采用 Design Expert v. 8.0.5.0 软件,通过 BBD 型响应面法设计实验,建立模型及响应面分析。根据文献报道^[7-8],结合实验经验选取研究浓度(X_1)、流速(X_2)和 pH(X_3)三个因素在三水平的分析实验。共 17 个试验点,去除率为响应值。实验方案及结果分别如表 1、表 2 所示。

表 1 响应面设计因素编码及水平

因素	编码	各水平实际值		
		-1	0	+1
亚甲基蓝质量浓度/($mg \cdot L^{-1}$)	X_1	100	150	200
物料的流速/($mL \cdot min^{-1}$)	X_2	5	10	15
pH	X_3	3	7	11

吸附实验在固定床反应器中进行。离心分离测吸光度。去除率为:

$$\eta = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

其中, η 为相对应的去除率(%); C_0 和 C_e 分别为亚甲基蓝的初始浓度和吸附平衡时的平衡浓度(mg/L)。

(上接第 112 页)

影响酚类分离回收效率的主次顺序。极差和方差分析结果都显示,影响酚类分离回收效率的试验条件的主次顺序依次为:碱性盐质量分数 > 碱洗温度 > CO_2 过量程度 > 酸化温度。实验结果表明,在碱洗温度为 60℃,碱性盐质量分数为 30%,酸化温度为 60℃, CO_2 过量 4 倍条件下,粗酚的回收率最高,达到 87.64%。

(2)煤液化油中分离回收的粗酚中含有大量的苯酚、甲基苯酚、二甲基苯酚和乙基酚等低级酚,其中甲酚比例超过 51%,经过加工精制后的酚类产品具有很高经济价值。

参考文献

- [1] 高晋生,张德祥.煤液化技术[M].北京:化学工业出版社,2005:123-326.
- [2] 黄珏,张德祥,蔺华林,等.云南先锋褐煤液化轻质油的分析[J].石油化工,2008,(11):1206-1210.
- [3] 黄珏,张德祥,李洋洋,等.神华煤液化轻质油的分离、分析及优化利用[J].石油化工,2010,(8):936-940.
- [4] Mohan T,Verkade J G. Determination of total phenol concentrations

in coal liquefaction resid by ^{31}P NMR spectroscopy[J]. Energy & Fuel,1993,7(2):222-22.

- [5] 吕京鹏,曹祖宾,李建华,等.中低温煤焦油馏分油的酚抽提精制工艺研究[J].煤化工,2007,35(1):55-57.
- [6] 孙策,姜元博,李延红,等.煤液化油中酚类化合物提取方法的研究[J].现代化工,2013,(12):56-59.
- [7] 李伟,申峻,侯丽红,等.煤直接液化过程中酚类的转化规律及检测方法[J].现代化工,2011,(7):92-95.
- [8] 毛学锋,李文博,朱晓苏,等.煤炭直接液化油中酚类化合物的分析方法:中国,2009100186159.9[P].2009-11-18.
- [9] 刘巧霞.陕北中低温煤焦油中酚类化合物的提取研究[D].西安:西北大学,2010.
- [10] 王汝成,孙鸣,刘巧霞,等.陕北中低温煤焦油中酚类化合物的抽提研究[J].煤炭转化,2011,(1):34-38.
- [11] 徐述华.有机化学(上)[M].山东:中国石油大学出版社,2000:246-247.
- [12] 毛学锋,张晓静,高振楠,等.煤液化中油馏分中酚类的影响因素研究[J].煤炭转化,2010,33(2):14-18.
- [13] 高振楠,杜淑凤,李文博,等.煤炭直接液化产品油碱洗提酚过程研究[J].煤炭学报,2009,(10):1188-1192.
- [14] 龙云.提高粗酚收率的改进措施[J].燃料与化工,2013,(3):62-63. ■

表2 响应面分析实验设计及结果

序号	各因素取值			Y/%
	X_1	X_2	X_3	
1	200	10	11	53.24
2	150	15	3	34.96
3	100	15	7	49.30
4	150	5	11	61.02
5	200	15	7	44.32
6	150	10	7	50.62
7	100	10	3	44.60
8	150	15	11	50.86
9	150	10	7	48.94
10	200	5	7	54.33
11	200	10	3	39.54
12	150	10	7	49.22
13	150	5	3	45.76
14	150	10	7	49.45
15	100	5	7	60.02
16	150	10	7	51.37
17	100	10	11	58.62

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

样品的 XRD 分析如图 1 所示。图 1 谱线 1 中, 在 $2\theta = 20^\circ$ 处有一馒头峰, SJC 为无定形态。在图谱线 3 中, $2\theta = 30.1^\circ, 35.5^\circ, 43.1^\circ, 53.5^\circ, 57.0^\circ$ 和 62.6° 的 6 个特征峰与面心立方型的 Fe_3O_4 标准峰一一对应 (JCPDS 65-3107)。用 Scherrer 方程在衍射峰 (311) 处计算 Fe_3O_4 粒径长度, 得到 Fe_3O_4 粒径长度为 41.26 nm。图 1 谱线 2 为 300°C 下热裂解生成的 Fe_3O_4 的 XRD, 相比较于 500°C 的 SJC, 特征峰位置没有明显的改变, 表明纳米 Fe_3O_4 仍为面心立方晶型。

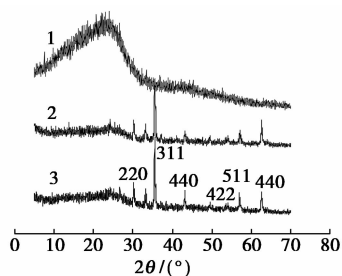
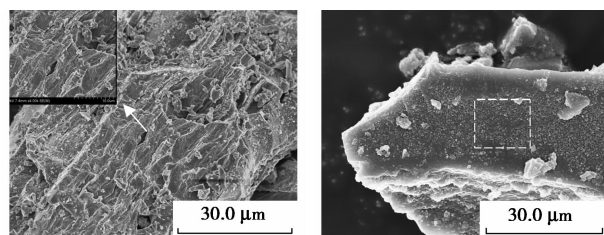
1—SJC; 2— 300°C 下 Fe_3O_4 @SJC; 3— 500°C 下 Fe_3O_4 @SJC

图1 样品的 XRD 分析谱图

2.2 SEM 分析

样品的 SEM 分析结果如图 2 所示。从图 2 (a) 中可以观测到, SJC 表面粗糙、凹凸不平, 其与文献

报道的以纤维素和木质素为主成分的生物炭的结构非常类似^[6,9]。与空白 SJC 的粗糙、不光滑表面相比, 图 2 (b) 中, 可看到大量的纳米 Fe_3O_4 颗粒成功地负载在 SJC 的外表面, 周围没有散落的 Fe_3O_4 球形粒子, 说明基体与载体之间的粘结强度高, 负载力强。在图 (c) 中, Fe_3O_4 @SJC 表面选择区域的 SEM 观察图显示纳米 Fe_3O_4 颗粒呈孤岛状, 星点分布。 Fe_3O_4 纳米粒子为球状, 颗粒粒径约为 40 nm, 与 XRD 结果基本一致。大小均匀, 粒径分布窄, 无明显团聚, 且具有较好的单分散状态。



(a) SJC

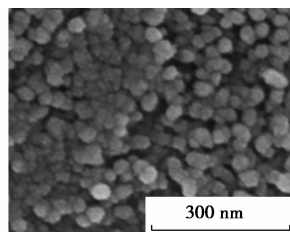
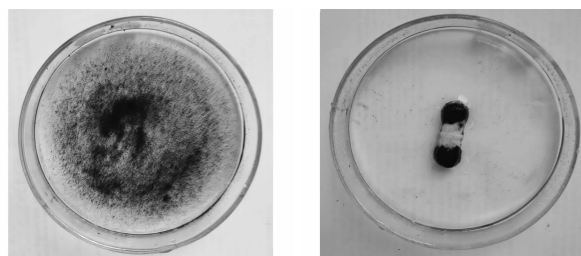
(b) Fe_3O_4 @SJC(c) Fe_3O_4 @SJC 局部放大

图2 样品的 SEM 分析

2.3 磁性

样品的磁性分析如图 3 所示。由图 3 可知, 将制得的 Fe_3O_4 @SJC 复合吸附剂投入盛有蒸馏水的培养皿中, 材料随即在水中分散, 吸附剂在极性水溶液里面具有较好的分散效果, 亲水性明显。之后将磁子放入培养皿中心位置, 观察到 Fe_3O_4 @SJC 迅速向磁子移动, 并包裹于磁子两极, 使得溶液澄清。从而进一步说明 Fe_3O_4 在 SJC 表面的成功负载, 且纳米 Fe_3O_4 粒子具有可观的负载量, 使得材料在宏观上体现出较好的磁性。从而使处理过程易于分离, 控制方便。

(a) Fe_3O_4 @SJC 在水中分散

(b) 裹覆在磁子两极

图3 样品的磁性分析

2.4 Fe₃O₄@SJC 对亚甲基蓝的吸附去除率预测模型

对表 2 中的数据进行分析,得到如下二次多项式:

$$Y = 49.92 - 2.64 \times X_1 - 5.21 \times X_2 + 7.36 \times X_3 + 0.18 \times X_1X_2 - 0.08 \times X_1X_3 + 0.16 \times X_2X_3 + 1.46 \times X_1^2 + 0.61 \times X_2^2 - 2.38 \times X_3^2 \quad (2)$$

表 3 回归方程方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	739.31	9	82.15	99.9	<0.0001
X ₁	55.7	1	55.7	67.74	<0.0001
X ₂	217.26	1	217.26	264.2	<0.0001
X ₃	433.36	1	433.36	526.99	<0.0001
X ₁ X ₂	0.13	1	0.13	0.15	0.7071
X ₁ X ₃	0.026	1	0.026	0.031	0.8649
X ₂ X ₃	0.1	1	0.1	0.12	0.7346
X ₁ ²	8.99	1	8.99	10.93	0.013
X ₂ ²	1.57	1	1.57	1.91	0.2091
X ₃ ²	23.88	1	23.88	29.03	0.0010

方差分析结果如表 3 所示。F 值和 P 值代表相关系数的显著性,由表 3 可知,模型的适应性非常显著(F 值为 99.9, P < 0.000 1),失拟项不显著(P = 0.721 3 > 0.05)说明该回归方程描述各个因素与响应值之间的非线性方程关系是显著的。自变量 X₁、X₂、X₃、X₁² 和 X₃² 的效应显著(P 值均小于 0.05),即质量浓度、流速、pH 和质量浓度、pH 的平方效应显著,其他因素的效应不显著(P 值均大于 0.05)。该模型矫正决定系数 R_{Adj}² = 0.982 3,表明它能够解释 98.23% 的响应变化,说明模型拟合度高。变异系数 CV = 1.82% < 10%,表明该模型的可信度高。信噪比 36.150 > 4.0,说明模型的精密度高。综上所述,该二次响应曲面数据合理,回归模型达到显著性水平。在研究范围内拟合较好,可通过该模型绘制各因素间的相应曲面。

2.5 Fe₃O₄@SJC 吸附亚甲基的响应面分析

借助模型绘制的响应面如图 4、图 5 所示,通过三维曲面图可以观察在其他影响因素不变的情况下,某 2 个因素的交互效应对去除率的影响。

图 4 为 pH 和质量浓度对去除率的影响。从图 4 中可以看出,随着 pH 的升高和质量浓度的减小,去除率呈现上升趋势。这是因为 SJC 和 Fe₃O₄ 的零电点分别为 3.3 和 6.8,同时亚甲基蓝是一种弱酸性的阳离子染料。在酸性条件下(即 pH = 3 时),Fe₃O₄@SJC 表面带正电,与亚甲基蓝染料分子之间存在静电斥力,此外,溶液中的 H⁺ 会和亚甲基蓝分子

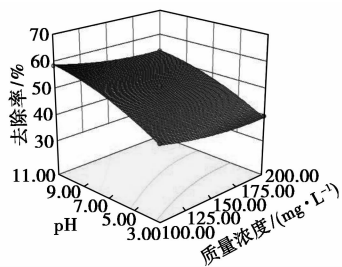


图 4 pH 和质量浓度对 Fe₃O₄@SJC 吸附亚甲基蓝影响的三维曲面图

上的亚胺基团竞争吸附位点,导致亚甲基蓝很难和吸附位点形成紧密离子对,从而使得去除率低。当 pH 增大到 7 时,Fe₃O₄@SJC 表面开始呈现负电性,与亚甲基蓝分子之间产生静电吸引作用,且这种静电吸引随着 pH 的增大而增强,从而使得去除率随着 pH 的增大而升高。物料初始质量浓度是固定床操作过程中的重要参数,随着进水浓度的增加,其传质驱动力逐渐增大,增加了传质区的移动速度,并降低了移动一个传质区长度所需的时间,床层利用率降低,从而使得去除率较低。

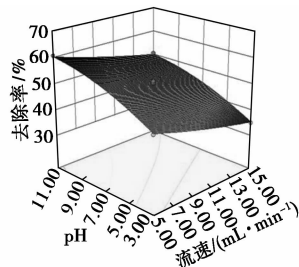


图 5 pH 和流速对 Fe₃O₄@SJC 吸附亚甲基蓝影响的三维曲面图

图 5 为 pH 和流速对去除率的影响。从图 5 中可以看出,随着流速的降低和 pH 的增大,去除效率相应增大。进水流速直接影响 Fe₃O₄@SJC 与亚甲基蓝的接触时间,从而影响吸附的传质速率。由于 Fe₃O₄@SJC 的吸附量是有限的,且亚甲基蓝在 Fe₃O₄@SJC 上的吸附为非平衡吸附过程,其扩散速度较慢,随着流量增加到一定程度,受到有限的扩散速率的影响,使得溶液中的亚甲基蓝分子不能被充分吸附,这样就导致了穿透时间的缩短,二者的吸附不完全,从而降低了去除率。这与相关文献报道相一致^[10]。通过响应面各因素对去除率影响的分析,得出物料初始质量浓度越小,流速越低,pH 越强,可使得去除率较高,得到更佳的去 除效果。

2.6 非均相 Fenton 氧化再生及机理

再生试验在 100 mg/L、5 mL/min 和 1.2 cm 固

定床条件下进行。待第1次吸附反应平衡之后,利用磁铁将 Fe₃O₄@SJC 从溶液中磁力分离,用蒸馏水清洗吸附剂,将 10 mL 质量分数为 6% 的 H₂O₂ 与表面富集有亚甲蓝的 Fe₃O₄@SJC 混合,构建非均相 Fenton 体系,使吸附在 Fe₃O₄@SJC 上的亚甲蓝氧化降解。再生循环趋势如表 4 所示。

表 4 再生循环趋势

循环次数	1	2	3
去除率/%	60.19	59.04	57.75

从表 4 可以明显地观察到,随着再生次数的增加,去除率降低的趋势并不是十分明显,从而成功实现了吸附剂的再生循环利用。Fe₃O₄@SJC 的非均相 Fenton 再生机理为 Fe₃O₄ 与 H₂O₂ 构成了铁系非均相 Fenton 氧化体系,可氧化降解亚甲蓝。再生过程如反应式(3)~反应式(5)所示(SJC≡代表吸附剂表面)。铁化合物表面的含水配合物 SJC≡Fe²⁺·H₂O 被 H₂O₂ 取代为 SJC≡Fe²⁺·H₂O₂,然后通过分子内电子转移产生·OH,SJC≡Fe³⁺ 在吸附剂表面被还原为 SJC≡Fe²⁺,使得反应位点再生,从而吸附剂表面 SJC≡Fe²⁺ 和 SJC≡Fe³⁺ 之间形成氧化还原循环,降解过程中不断产生羟基自由基。吸附剂表面产生的·OH 具有强氧化性,几乎无选择性的氧化降解有机物,通过氧化将表面富集的亚甲蓝降解为零污染的无机物,从而实现了 Fe₃O₄@SJC 的再生利用,如图 6 所示。

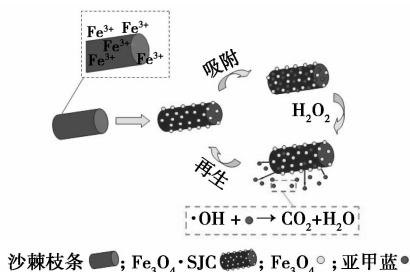
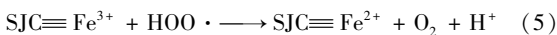
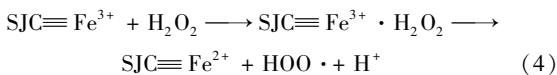
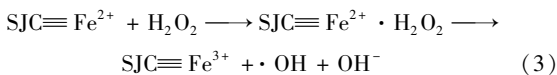


图 6 Fe₃O₄@SJC 形成及非均相 Fenton 氧化再生机理

3 结论

(1) 以沙棘枝条废弃生物资源为基体,通过热

裂解经一步成功制备了 Fe₃O₄@SJC 复合吸附剂。复合吸附剂中的炭基体为无晶型;Fe₃O₄ 为面心立方晶型,颗粒的粒径约为 40 nm,在炭表面呈孤岛状、单层、单分散、星点覆盖,无明显团聚现象。Fe₃O₄@SJC 可被磁子吸引,具有较好的磁性。

(2) 以亚甲蓝为处理对象,运用 BBD 型的响应面法建立了 Fe₃O₄@SJC 固定床反应器的吸附模型,对主要影响因素进行了分析。证实了质量浓度、pH、流速、质量浓度的平方和 pH 的平方效应显著。进一步引入 H₂O₂,成功实现了 Fe₃O₄@SJC 吸附剂的再生利用。

(3) 以沙棘枝条废弃生物资源为原料制备 Fe₃O₄@SJC 复合吸附剂有效地实现废弃沙棘枝条的资源化。该路线对其他类似结构的废弃生物资源的利用以及其他染料类废水的处理具有一定的借鉴作用。

参考文献

- [1] 王建忠,邢菊香,王雪,等. 沙棘资源开发利用效益分析[J]. 内蒙古农业大学学报,2009,11(2):81-85.
- [2] Ding L L, Zou B, Gao W, *et al.* Adsorption of Rhodamine-B from aqueous solution using treated rice husk-based activated carbon [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 446: 1-7.
- [3] Ribas M C, Adebayo M A, Prola L D, *et al.* Comparison of a home-made cocoa shell activated carbon with commercial activated carbon for the removal of reactive violet 5 dye from aqueous solutions [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 248: 315-326.
- [4] Gong R M, Ding Y, Li M, *et al.* Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution [J]. Dyes Pigments, 2005, 64(3): 187-192.
- [5] Liu W F, Zhang J, Zhang C L, *et al.* Adsorptive removal of Cr(VI) by Fe-modified activated carbon prepared from Trapa natans husk [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 162(2): 677-684.
- [6] Ozdemir I, Şahin M, Orhan R, *et al.* Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation [J]. Fuel Processing Technology, 2014, 125: 200-206.
- [7] Ye C S, Wang H X, Huang G Q, *et al.* Adsorption and desorption of DMF on macroporous resin NKA-II in the fixed bed [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2013, 91: 2713-2720.
- [8] Malkoc E, Nuhoglu Y, Abali Y. Cr(VI) adsorption by waste acorn of *Quercus ithaburensis* in fixed beds: Prediction of breakthrough curves [J]. Chemical Engineering Journal, 2006, 119(1): 61-68.
- [9] Huang L H, Kong J J, Wang W L, *et al.* Study on Fe(III) and Mn(II) modified activated carbons derived from *Zizania latifolia* to removal basic fuchsin [J]. Desalination, 2012, 286: 268-276.
- [10] Meng M J, Feng Y H, Zhang M, *et al.* Highly efficient adsorption of salicylic acid from aqueous solution by wollastonite-based imprinted adsorbent: A fixed-bed column study [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 225: 331-339. ■