

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2015.07.025

CoFe₂O₄-活性炭磁性纳米复合材料 吸附去除罗丹明 B 染料^①

姚志鹏, 张颖, 王慧, 吴茂玲, 黄玉明

三峡库区生态环境教育部重点实验室/西南大学 化学化工学院, 重庆 400715

摘要: 合成了 CoFe₂O₄-AC(活性炭)磁性纳米复合物, 并将其用于对罗丹明 B(RhB)的吸附去除. 对 pH 值的影响、吸附动力学、吸附等温线以及 CoFe₂O₄-AC 的重复利用进行了考察. 结果表明, CoFe₂O₄-AC 可有效吸附去除 RhB, 用 Langmuir 和 Freundlich 吸附模型进行拟合, 得到最大吸附容量为 58.51 mg/g, CoFe₂O₄-AC 对 RhB 的吸附过程符合准二级动力学模型; CoFe₂O₄-AC 材料有很好的磁性, 易于分离, 可重复使用.

关键词: 罗丹明 B; 吸附; 磁性纳米复合物; 活性炭

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2015)07-0166-04

罗丹明 B(RhB)是一种重要的人工合成染料, 有潜在致癌风险, 属于难处理污染物. 在各种染料去除方法中, 吸附法是一种非常有效且成本低廉的方法^[1]. 由于具有高的表面积及多孔结构, 活性炭(AC)是一种使用广泛且廉价的吸附剂^[2-4]. 然而, 分离 AC 的传统过滤法会导致过滤器堵塞、碳损失或耗时长, 且使用后的 AC 丢弃在水或污泥中会导致二次污染^[5], 这些问题限制了 AC 的应用. 磁性分离是一种快速且有效的分离方法, 近年来, 磁分离技术在水处理中的应用受到关注^[6-8]. 在磁性铁氧体中, CoFe₂O₄ 由于其饱和磁化强度适中、优良的化学稳定性和机械强度等特性受到青睐^[8]. 因此, 将吸附性能优良的 AC 和磁性 CoFe₂O₄ 易于分离的优点结合起来, 制备吸附性能优良的磁性复合材料, 可用于 RhB 的去除. 据此, 本文采用文献方法合成了 CoFe₂O₄-AC 磁性纳米复合物, 探讨其对 RhB 的吸附性能.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

UV-2450 紫外可见分光光度计(岛津, 苏州); PHS-3D pH 计(上海精密科学仪器有限公司); 超纯水仪 LD-50G-E(重庆利迪实验仪器设备有限公司); 隔膜抽滤器, 恒温振荡培养箱, 锥形瓶. RhB、硝酸铁、硝酸钴、氨水、氢氧化钠、盐酸、活性炭均购买于重庆化学试剂公司, 所有试剂均为分析纯. 溶液 pH 值由稀 HCl 和 NaOH 溶液调节.

CoFe₂O₄-AC 合成按文献[9]的方法进行, 简要叙述如下: 在 150 mL NaOH 溶液(含 3.4 g NaOH)中加入 1.6 g AC, 室温搅拌 30 min 得到 AC 悬液, 然后升温维持在 100 °C, 保持沸腾状态, 加入 50 mL 金属硝酸盐水溶液(溶解 Fe(NO₃)₃ · 9 H₂O 5.494 4 g 和 Co(NO₃)₂ · 6 H₂O 1.979 0 g). 在 100 °C 下回流 2 h 之后, 用磁铁分离即得 CoFe₂O₄-AC 磁性纳米复合物, 在 80 °C 下干燥 12 h 后备用.

1.2 吸附实验方法

取 25 mL 50 mg/L 的 RhB 溶液至 100 mL 锥形瓶中, 调节 pH 值后加入适量吸附剂, 放入恒温摇床

① 收稿日期: 2014-08-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(21277111).

作者简介: 姚志鹏(1989-), 男, 河南淮阳人, 硕士研究生, 主要从事水污染控制技术的研究.

通信作者: 黄玉明, 教授, 博士研究生导师.

中振摇 2.5 h 后(转速为 180 r/min),用磁铁将 $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-AC}$ 与溶液分离,上清液用紫外分光光度计在 554 nm 处测定 RhB 的质量浓度,计算复合材料对 RhB 的吸附量.所有实验均做平行样品,结果取其平均值. RhB 的吸附量的计算公式

$$q = V \times (C_0 - C_e) / m$$

式中: C_0 为吸附前溶液中 RhB 的质量浓度(mg/L), C_e 为吸附平衡后溶液中 RhB 的质量浓度(mg/L), q 为吸附量(mg/g), V 为溶液体积(L), m 为吸附剂的质量(g).

为了评价 $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-AC}$ 复合磁性材料的实用性,进行了解吸实验:向 25 mL 40 mg/L 的 RhB 溶液中加入 0.0125 g 复合磁性材料,达到吸附平衡后,用磁铁将复合磁性材料从溶液中分离出来,加入乙醇洗涤,再用超纯水洗涤两次后用于下一次循环.

2 结果与讨论

2.1 初始 pH 值对 RhB 去除的影响

考察了染料溶液初始 pH 值对 $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-AC}$ 吸附 RhB 的影响,图 1 结果表明, pH 值在 4~9 的范围内对 $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-AC}$ 吸附 RhB 的影响不大.当 pH 值为 6 时吸附量最大,当 pH 值小于 6 或者大于 6 吸附量均有所降低.因此 $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-AC}$ 可以处理较宽 pH 值范围的染料废水.

2.2 吸附动力学

考察了吸附时间对 $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-AC}$ 吸附去除 RhB 的影响.结果表明,随着时间增加吸附量也相应增加,当吸附时间达到 150 min 时,吸附基本达到平衡(图 1).在反应开始的 30 min 内,吸附量增加较快,可能是因为反应初始阶段 RhB 先吸附到 $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-AC}$ 表面或者两者之间,存在静电吸附;随着时间增加吸附量增大缓慢可能是因为吸附剂表面吸附饱和后,染料扩散到吸附剂内部所致.用准一级和准二级动力学模型对实验数据进行拟合,发现准二级动力学模型能很好拟合实验数据(表 1).

表 1 $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-AC}$ 吸附 RhB 的动力学模型拟合参数

实验值 $q_{e, \text{exp}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_1 / min^{-1}	r^2	q_e	k_2 / min^{-1}	r^2
45.25	10.87	0.009	0.945	48.24	0.14	0.997

2.3 吸附等温线

图 2 为不同温度下 $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-AC}$ 吸附 RhB 的等温线,结果表明,在 25, 45 及 65 °C 下, $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-AC}$ 对 RhB 的吸附量均随 RhB 质量浓度增大而增加,但当吸附温度升高时, $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-AC}$ 对 RhB 的吸附量有一定降低,可能是由于随着温度升高,吸附在复合材料表面的 RhB 分子又回到溶液中,不利于染料分子在 $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-AC}$ 表面的吸附.用 Langmuir 等温方程和 Freundlich 等温方程对 25 °C 下的实验数据进行处理:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1)$$

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2)$$

式中: q_e 为平衡吸附量(mg/g), q_m 为最大吸附量(mg/g), C_e 是吸附平衡时溶液中 RhB 的质量浓度(mg/L), b (L/mg) 为 Langmuir 常数; K_f (mg/g) 和 n 为 Freundlich 常数,各拟合参数列于表 2.

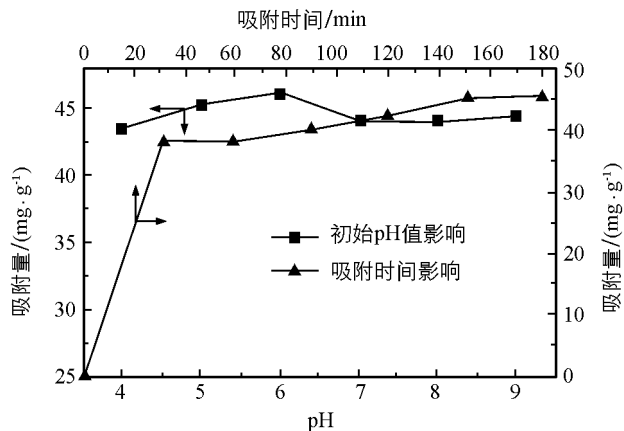


图 1 RhB 溶液初始 pH 值及吸附时间的影响

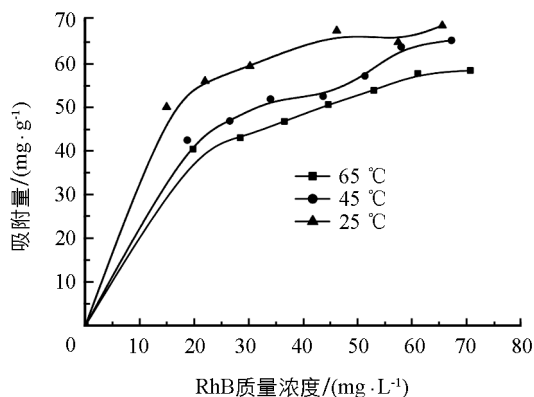


图 2 吸附等温线

表 2 CoFe_2O_4 -AC 对 RhB 的 Freundlich 与 Langmuir 模型拟合参数

Freundlich 等温式			Langmuir 等温式		
$k_f/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	n	r^2	$q_{\text{max}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$b/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	r^2
15.98	3.33	0.987	61.69	0.134	0.982

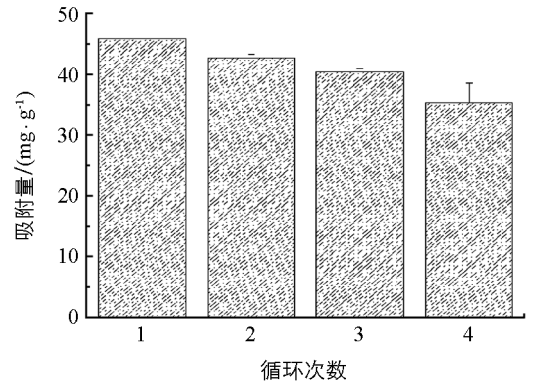
可见, CoFe_2O_4 -AC 对 RhB 的吸附用 Langmuir 等温方程拟合的相关系数为 0.982, 且最大吸附量 q_m 为 61.69 mg/g 与实验所得值 58.51 mg/g 接近. 用 Freundlich 等温方程拟合的相关系数为 0.987, 表明 Langmuir 等温方程和 Freundlich 等温方程均能很好地描述 CoFe_2O_4 -AC 对 RhB 的吸附. 另外, 将 CoFe_2O_4 -AC 磁性纳米复合物对 RhB 的吸附容量与文献报道的一些吸附剂对 RhB 的吸附容量进行了比较 (表 3), 可见, CoFe_2O_4 -AC 对 RhB 的吸附容量处于相对较高的水平.

表 3 不同吸附剂对 RhB 吸附容量比较

吸 附 剂	吸附容量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	数据来源
CoFe_2O_4 -AC	58.51	本研究工作
表面活性剂改性的椰壳髓	14.9	文献[10]
N-肉桂苦-O-羧基壳聚糖	38.5	文献[11]
蒙脱石	42.19	文献[12]
酸化活性炭	51.55	文献[13]
AC	60.84	文献[14]
菠萝蜜果皮碳	121.47	文献[15]

2.4 循环利用

为了考察 CoFe_2O_4 -AC 的可再生性, 进行了解吸实验. 如图 3 所示, 吸附解吸实验进行了 4 次. 结果表明, CoFe_2O_4 -AC 对 RhB 的吸附进行第 4 次循环后, 吸附容量为初始吸附量的 82% 左右, 表明复合材料可循环使用, 而且其在外加磁场的作用下可以快速分离, 因此 CoFe_2O_4 -AC 是一种廉价、无二次污染的吸附剂.

图 3 CoFe_2O_4 -AC 的循环使用

参考文献:

- [1] WALKER G M, WEATHERLEY L R. Adsorption of Dyes from Aqueous Solution—the Effect of Adsorbent Pore Size Distribution and Dye Aggregation [J]. Chemical Engineering Journal, 2001, 83(3): 201–206.
- [2] NAKAGAWA K, NAMBA A, MUKAI S R, et al. Adsorption of Phenol and Reactive Dye from Aqueous Solution on Activated Carbons Derived from Solid Wastes [J]. Water Research, 2004, 38(7): 1791–1798.
- [3] WU F C, TSENG R L. High Adsorption Capacity NaOH-Activated Carbon for Dye Removal from Aqueous Solution [J]. Journal of Hazardous Material, 2008, 152(3): 1256–1267.
- [4] TSENG R L. Physical and Chemical Properties and Adsorption Type of Activated Carbon Prepared from Plum Kernels by NaOH Activation [J]. Journal of Hazardous Material, 2007, 147(3): 1020–1027.
- [5] ZHANG G, QU J, LIU H, et al. CuFe_2O_4 /Activated Carbon Composite: A Novel Magnetic Adsorbent for the Removal of Acid Orange II and Catalytic Regeneration [J]. Chemosphere, 2007, 68(6): 1058–1066.
- [6] AI L, ZHANG C, LIAO R, et al. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution with Magnetite Loaded Multi-Wall Carbon Nanotube: Kinetic, Isotherm and Mechanism Analysis [J]. Journal of Hazardous Material, 2011, 198: 282–290.
- [7] AI L, HUANG H, CHEN Z, et al. Activated Carbon/ CoFe_2O_4 Composites: Facile Synthesis, Magnetic Performance and Their Potential Application for the Removal of Malachite Green from Water [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 156(2): 243–249.
- [8] LIU X, FU S, ZHU L. High-Yield Synthesis and Characterization of Monodisperse Sub-Microsized CoFe_2O_4 Octahedra [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2007, 180(2): 461–466.
- [9] HO Y S, MCKAY G. Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat [J]. Chemical Engineering Journal, 1998, 70(2): 115–124.
- [10] SURESHKUMAR M V, NAMASIVAYAM C. Adsorption Behavior of Direct Red 12B and Rhodamine B from Water on-

to Surfactant-Modified Coconut Coir Pith [J]. Colloid Surf A, 2008, 317(1-3): 277-283.

- [11] LARGURA M C T, DEBRASSI A, DOS SANTOS H H, et al. Adsorption of Rhodamine B onto O-Carboxymethylchitosan-N-Lauryl [J]. Separation Science and Technology, 2010, 45(10), 1490-1498.
- [12] SELVAM P P, PREETHI S, BASAKARALINGAM P, et al. Removal of Rhodamine B from Aqueous Solution by Adsorption onto Sodium Montmorillonite [J]. Journal of Hazardous Material, 2008, 155(1-2): 39-44.
- [13] ARIVOLI S, HENKUZHALI M. Kinetic, Mechanistic, Thermodynamic and Equilibrium Studies on the Adsorption of Rhodamine B by Acid Activated Low Cost Carbon [J]. E-Journal of Chemistry, 2008, 5(2): 187-200.
- [14] HEMA M, ARIVOLI S. Rhodamine B Adsorption by Activated Carbon: Kinetic and Equilibrium Studies [J]. Indian Journal of Chemical Technology, 2009, 16(1): 38-45.
- [15] INBARAJ B S, SULOCHANA N. Use of Jackfruit Peel Carbon (JPC) for Adsorption of Rhodamine B, a Basic Dye from Aqueous Solution [J]. Indian Journal of Chemical Technology, 2006, 13(1): 17-23.

Removal of Rhodamine B by an Activated Carbon-CoFe₂O₄ Magnetic Nanocomposite

YAO Zhi-peng, ZHANG Ying, WANG Hui,
WU Mao-ling, HUANG Yu-ming

*The Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environments, Ministry of Education, /
School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China*

Abstract: A CoFe₂O₄-AC magnetic nanocomposite was synthesized and used as adsorbent for the removal of RhB dye from water. The effect of pH, adsorption isotherms and kinetics, and recycling were investigated. The results indicated that the nanocomposite obtained could effectively remove RhB. The adsorption of RhB onto the CoFe₂O₄-AC nanocomposite fitted well with the Langmuir and Freundlich models. The maximum adsorption capacity for RhB was 58.51 mg/g. The adsorption kinetics was found to follow the pseudo-second-order kinetic model. The CoFe₂O₄-AC nanocomposite could be reused and was easy to separate under the external magnetic field.

Key words: rhodamine B; adsorption; magnetic nanocomposite; activated carbon

责任编辑 潘春燕

