

改性磁性材料对亚甲基蓝的吸附特性研究

彭传云,张少文,张星星,吴春来,冯勇,赵丹,赵联朝

(洛阳理工学院 环境工程与化学学院,河南 洛阳 471023)

摘要:制备了壳聚糖、 SiO_2 改性 Fe_3O_4 磁性复合材料,并用于亚甲基蓝的吸附研究.利用 FT-IR, XRD, BET 和 VSM 等手段表征了材料的结构和形貌.结果表明,壳聚糖、 SiO_2 成功修饰在 Fe_3O_4 磁性材料表面,新制备磁性复合材料具有较大的比表面积和多孔结构,且饱和磁化强度为 85.84 emu/g,磁响应明显;新材料对亚甲基蓝的吸附动力学数据与准二级动力学方程拟合较好,等温吸附过程符合 Freundlich 等温模型.

关键词:壳聚糖; SiO_2 ; 磁性复合材料; 吸附性能; 亚甲基蓝; 吸附动力学; 吸附热力学

中图分类号: O657

文献标志码: A

吸附法是常见的复杂体系分离方法,常用于去除污水中的有毒有害污染物,相比生化处理和高级氧化技术,具有操作简单、成本低、安全高效等优势.当前,污染控制与治理技术已经成为影响经济社会发展的重要因素,其中水体中有机染料的吸附处理技术一直受到广泛关注^[1-4].传统吸附材料与被吸附物质不易分离、难再生,存在二次污染风险,用于水处理的成本较高^[5],近年来发展的 Fe_3O_4 磁性材料作为吸附介质可借助于外磁场作用较易实现与被吸附物质分离,方便重复使用;且通过对其进行表面修饰能显著改善吸附性能,提高可再生性,已逐渐成为近年的研究热点^[6-7].例如聚吡咯修饰 Fe_3O_4 用于吸附合成纺织染料活性蓝,最大吸附量达到 112.36 mg/g,用甲醇洗脱即可再生使用^[8].GO/ Fe_3O_4 磁性复合材料和季铵盐修饰 Fe_3O_4 磁性材料均能实现对水中有机染料的有效富集^[9].

壳聚糖作为一种来源丰富、成本低、无毒、可生物降解的天然高分子聚合物,与常见的 Fe_3O_4 磁性材料复合形成多功能复合材料,对有机染料^[10]、抗生素^[11]、重金属^[12]有良好的吸附效果.但是, Fe_3O_4 在空气中极易被氧化成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,还易发生团聚,限制了其在吸附领域的应用.在 Fe_3O_4 颗粒表面包覆 SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 等材料,将能有效地弥补以上不足^[13],其中 SiO_2 能阻止颗粒团聚,具有良好的生物兼容性、亲水性,同时其表面的 Si-OH 有较高的反应活性,易于修饰改性.

本研究以共沉淀法制备 Fe_3O_4 磁性材料,用溶胶-凝胶法制得壳聚糖@ SiO_2 包覆 Fe_3O_4 复合材料,以此提高磁性材料对亚甲基蓝的吸附效果.这种新型复合材料具有较高的比表面积、外磁场响应能力和重复利用性,在污水处理和生物分离等领域将具有广泛的应用前景.本文测定所制备磁性材料的吸附性能,研究不同吸附条件下,磁性复合材料对亚甲基蓝的吸附效果,并对吸附亚甲基蓝的吸附机理进行探讨.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

UV-1800pc 型紫外可见分光光度计(济南来宝医疗器械有限公司);CHA-S 型水浴恒温振荡器(常州国

收稿日期:2021-08-30;修回日期:2022-04-09.

基金项目:国家自然科学基金(22104046);河南省基础与前沿技术研究计划项目(162300410017);河南省科技攻关项目(182102311037);河南省高等学校重点科研项目(22B150012).

作者简介:彭传云(1981-),女,河南新乡人,洛阳理工学院讲师,研究方向为色谱分析、环境分析, E-mail: chuanyunpeng@126.com.

通信作者:张少文(1964-),男,河南洛阳人,洛阳理工学院教授,博士,研究方向为选择性萃取吸附材料制备、色谱分析, E-mail: zhsw155@163.com.

华电器有限公司);Vector 22 型傅里叶变换红外光谱仪(德国 Bruker 公司);DX-2000 型 X 射线粉末衍射仪(丹东方园仪器有限公司);ASAP 2020 型 N_2 吸附-脱附仪(美国 Micromeritics Instruments 公司);PPMS-VSM 型振动样品磁强计(美国 Quantum 公司)。

$FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (天津市大茂化学试剂厂);壳聚糖(生化试剂)、氨水、冰醋酸和无水乙醇(国药集团化学试剂有限公司);正硅酸乙酯(天津市光复精细化工研究所);亚甲基蓝(天津红岩试剂厂),实验用水为实验室自制去离子水。

1.2 样品的制备

1.2.1 Fe_3O_4 磁性材料的制备

分别称取 3.50 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 和 5.00 g $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 置于洁净的三颈烧瓶中,加入 20 mL 去离子水,剧烈搅拌下水浴加热,升温至 $40\text{ }^\circ\text{C}$,缓慢滴加 10 mL 浓氨水,在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 1 h,生成黑色沉淀,产物用去离子水洗至中性,再用无水乙醇洗涤 5~8 次,并进行磁分离,即制得 Fe_3O_4 磁性材料,其反应原理见图 1。

1.2.2 改性 Fe_3O_4 磁性材料的制备

称取 0.25 g 壳聚糖溶解于 25 mL 冰醋酸(3%,质量分数)中,室温下搅拌 2 h,加入 1 mL 硅酸乙酯,继续反应 2 h,然后分别加入 60 mL 无水乙醇和去离子水($V_{乙醇}/V_{水}=1/1$)和自制 Fe_3O_4 材料,用 6 mol/L 的氨水调节反应体系 pH 为 8~9,于 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 下继续搅拌 4 h,所得产物用无水乙醇洗涤至中性,在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥后即制得改性 Fe_3O_4 磁性材料(图 2)。

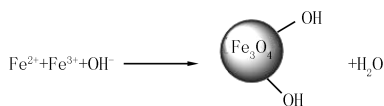


图1 Fe_3O_4 磁性材料的合成示意图

Fig. 1 The synthesis of Fe_3O_4 magnetic material

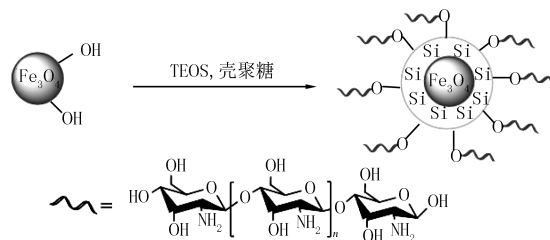


图2 改性 Fe_3O_4 磁性材料制备过程

Fig. 2 The preparation process of modified Fe_3O_4 magnetic material

1.3 改性 Fe_3O_4 磁性材料表征

采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR)对 Fe_3O_4 , 改性 Fe_3O_4 磁性材料的化学键进行表征;通过 X 射线衍射分析仪(XRD)测定 Fe_3O_4 , 改性 Fe_3O_4 磁性材料的晶体结构;采用 SSA-4220 微型仪器进行 N_2 吸附-脱附等温线(77 K)研究,分析改性 Fe_3O_4 磁性材料的比表面积(BET);用振动样品磁强计(VSM)测定改性 Fe_3O_4 磁性材料的磁滞线(B-H)。

1.4 吸附实验

1.4.1 亚甲基蓝标准曲线的绘制

准确称取 50 mg 的亚甲基蓝试剂,将其溶解,配制成 100 mg/L 的亚甲基蓝标准溶液,分别移取一定体积标准溶液至 25 mL 容量瓶,用去离子水定容,配制质量浓度分别为 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0 mg/L 的亚甲基蓝标准溶液.以去离子水做空白,用紫外可见分光光度计测定吸收波长 $\lambda_{max} = 664\text{ nm}$ 处的吸光度,以质量浓度为横坐标作图,通过线性回归线得到标准曲线 $y = 0.2023x - 0.017$ ($R^2 = 0.9998$)。

1.4.2 亚甲基蓝溶液的吸附实验

采用静态实验分析法,取 25 mg 吸附剂加入到 20 mL 15 mg/L 亚甲基蓝溶液中,调节 $pH = 8.0$,在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 下震荡吸附 30 min 后,用磁铁进行磁分离,取上清液,用紫外分光光度计测定波长在 664 nm 时上清液的吸光度,由(1)式计算吸附剂对亚甲基蓝的去除率 η (%)。

$$\eta = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\%, \quad (1)$$

式中: c_0 表示亚甲基蓝在吸附前的质量浓度,mg/L; c_e 表示亚甲基蓝达到吸附平衡时的质量浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 改性 Fe_3O_4 磁性材料表征

Fe_3O_4 和改性 Fe_3O_4 磁性材料的红外光谱分析结果如图 3 中(a)所示,在 549 cm^{-1} 处出现明显的 $\text{Fe}-\text{O}$ 特征吸收峰;经过改性后,在 2914 cm^{-1} 和 2863 cm^{-1} 处的吸收峰是非对称和对称的 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动峰, 1614 cm^{-1} 和 1424 cm^{-1} 处对应的是 $\text{N}-\text{H}$ 弯曲振动和 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动特征峰,表明壳聚糖成功修饰到材料表面;同时在 1062 cm^{-1} 处的吸收峰为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的反对称伸缩振动峰,表明在 Fe_3O_4 磁性材料中引入 SiO_2 .

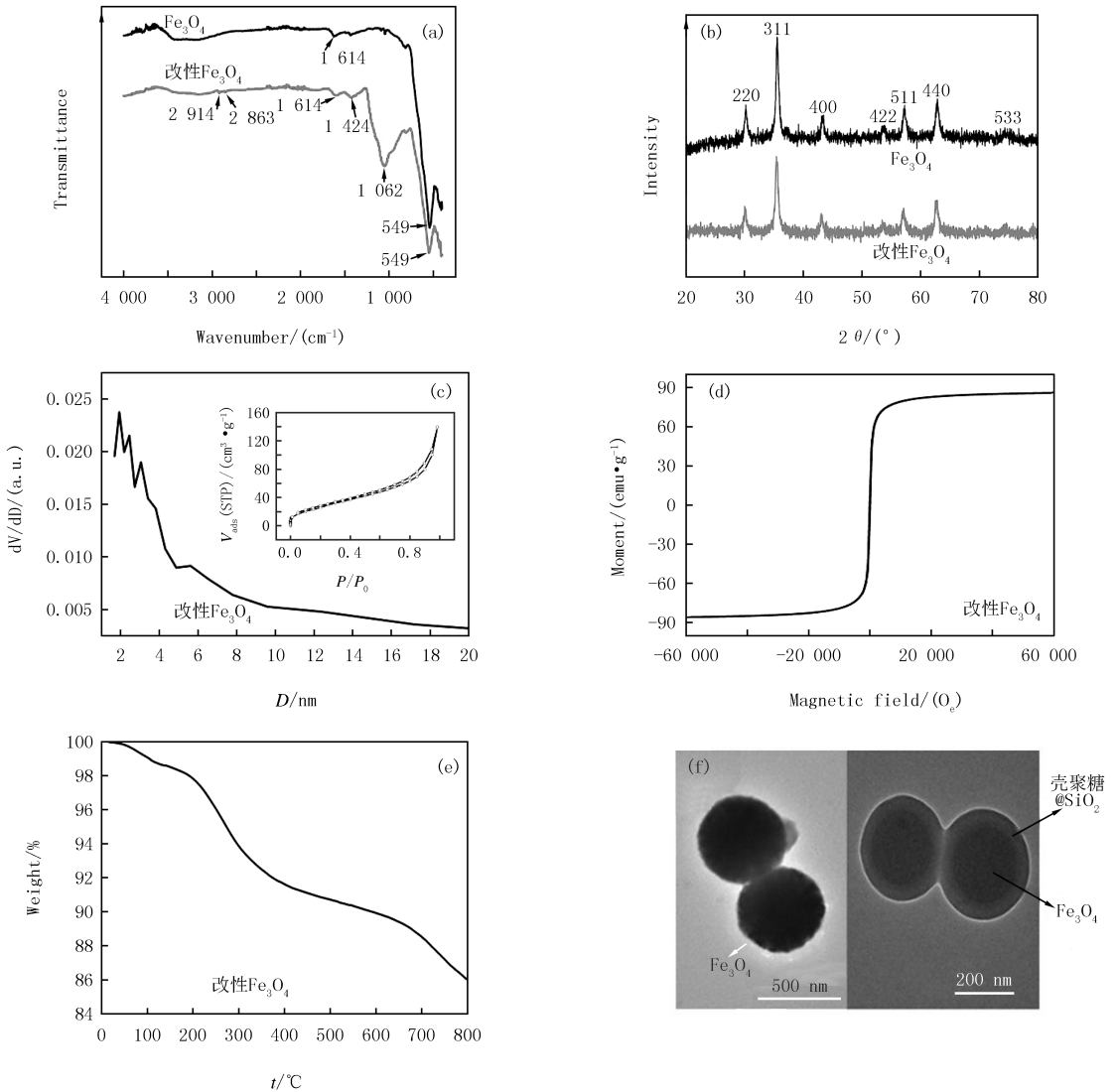


图3 Fe_3O_4 和改性 Fe_3O_4 的红外光谱图(a)和XRD谱图(b);改性 Fe_3O_4 的孔径分布图和吸附-脱附等温线(c),磁滞曲线(d)和热失重曲线(e); Fe_3O_4 和改性 Fe_3O_4 磁性材料TEM图(f)

Fig.3 The FT-IR spectra(a) and XRD patterns(b) of Fe_3O_4 and modified Fe_3O_4 ; pore size distributions and adsorption-desorption isotherms(c), magnetic hysteresis loop(d) and TGA curves(e) of modified Fe_3O_4 magnetic materials; TEM images of Fe_3O_4 and modified Fe_3O_4 (f)

Fe_3O_4 和改性 Fe_3O_4 磁性材料的 XRD 谱图如图 3(b)所示,两种材料均在衍射角 2θ 为 $30.14^\circ, 35.54^\circ, 43.14^\circ, 53.58^\circ, 57.1^\circ, 62.7^\circ, 74.2^\circ$ 处出现了不同强弱的衍射峰,分别对应 Fe_3O_4 立方相的(220),(311),(400),(422),(511),(440),(533)晶面.对比之后可以发现,修饰前后,各衍射峰的峰位基本没有发生变化,改性 Fe_3O_4 并没有改变 Fe_3O_4 粒子的尖晶石结构.

利用 N_2 吸附-脱附等温吸附表征改性 Fe_3O_4 磁性材料的比表面积和孔径分布,结果如图 3(c)所示,按照 IUPAC 物理吸附等温线分类,该曲线符合 IV 型吸附脱附等温线(图 3(c)插图),表明制备材料存在介孔结构.孔径分布图(图 3(c))表明材料并没有形成较为集中的孔径分布,平均孔径为 1.93 nm,主要分布在 1.5~5.5 nm 之间,材料的比表面积为 $131.73 \text{ m}^2/\text{g}$.表明材料具有较大的比表面积,有利于吸附作用.

在室温下用振动样品磁强计测试了改性 Fe_3O_4 磁性材料的磁学性能,所得磁滞曲线,如图 3(d)所示,改性 Fe_3O_4 粒子的饱和磁化强度为 85.84 emu/g ,与文献报道的 SiO_2 包覆铁氧体磁性复合材料饱和磁化强度 26 emu/g ^[14] 及 $Fe_3O_4@C$ 磁性复合材料饱和磁化强度为 18.45 emu/g ^[15] 相比,磁性强度大,表明制备的改性 Fe_3O_4 磁性材料具有很好的磁性;所制备磁性材料的磁滞回线通过原点,且以原点为中心对称,表明无剩磁现象,矫顽力为 0.磁滞和零矫顽力结果说明改性 Fe_3O_4 为超顺磁性^[16],即在外磁场作用下,磁性材料可以快速地分离.震荡吸附前后对比显示,常温常压下,通过外加磁场作用,吸附剂能够被快速有效地吸引,使亚甲基蓝溶液变澄清.

图 3(e)是改性 Fe_3O_4 热失重曲线,在 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下所失去的质量约为 3%,主要是材料表面吸附的水, $200\sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$ 失去的质量约为 11%,应为壳聚糖的分解.图 3(f)是 Fe_3O_4 及改性 Fe_3O_4 TEM 图,改性 Fe_3O_4 磁性材料为核壳结构,其中颜色较深的为 Fe_3O_4 纳米颗粒,外层颜色较浅的是壳聚糖复合 SiO_2 层.

2.2 改性磁性材料的吸附特性

比较 Fe_3O_4 和改性 Fe_3O_4 材料对亚甲基蓝吸附效果(图 4),壳聚糖、 SiO_2 分子的引入明显提升 Fe_3O_4 对亚甲基蓝的吸附作用,壳聚糖分子结构中的羟基、氨基等基团有助于和亚甲基蓝分子间的相互作用^[17].

2.2.1 pH 值

实验探究了 $\text{pH} = 6\sim 11$ 条件下,改性 Fe_3O_4 磁性材料对亚甲基蓝的吸附效果.如图 5(a)所示,吸附剂对亚甲基蓝的去除率 η 在 pH 为 $6\sim 8$ 时逐步增大;当 $\text{pH} = 8$ 时, η 达到最大值为 94.53% .产生这种变化的原因可能是亚甲基蓝为偶氮有机阳离子型染料,在 pH 值较小时,溶液显酸性,过剩的氢离子与亚甲基蓝阳离子之间会产生竞争吸附,从而导致吸附剂对亚甲基蓝的去除效果较差;随后,当 $\text{pH} \geq 8$ 时,吸附剂表面的含氧基团不断电离,并带有更多的负电荷,为吸附亚甲基蓝提供了众多的带电吸附位点,增加了吸附剂与亚甲基蓝阳离子的静电引力,使得亚甲基蓝的去除率趋于吸附平衡,因此将亚甲基蓝溶液的 pH 值控制在 8 最合适.

2.2.2 吸附时间

实验探究了吸附时间在 $1\sim 120 \text{ min}$ 的条件下,改性 Fe_3O_4 磁性材料对亚甲基蓝的吸附效果.如图 5(b)所示,在最初 10 min 内,吸附剂的去除率 η 从 65.56% 迅速增加到 89.39% ;当吸附时间从 10 min 增加到 30 min 时, η 增加到 92.95% ,增速减慢;当吸附时间继续增加到 120 min 时, η 在 92.95% 左右波动.这是因为在吸附初期,亚甲基蓝质量浓度梯度大,扩散速率快,壳聚糖表面氨基、羟基等活性基团数量充足,表面活性空位多,故 η 增幅大^[17];到 30 min 时吸附趋于饱和,随着吸附时间的延长,吸附剂表面活性空位逐渐被消耗逐步而减少,同时,亚甲基蓝的吸附使吸附剂表面显示一定的正电性,由于同种电荷相互排斥,亚甲基蓝不易被吸附.综合考虑最佳吸附时间为 30 min .

2.2.3 温度

实验探究了吸附温度在 $20\sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下,改性 Fe_3O_4 磁性材料对亚甲基蓝的吸附效果.如图 5(c)所示,保持其他条件不变,当吸附温度从 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 上升到 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, η 逐渐降低,在 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, η 最高为 92.70% .说明升高温度并不利于吸附剂对亚甲基蓝的去除,吸附过程为放热过程.

2.2.4 吸附剂用量

实验探究了吸附剂用量在 $1\sim 100 \text{ mg}$ 的条件下,改性 Fe_3O_4 磁性材料对亚甲基蓝的吸附效果.如图 5(d)所示,当改性 Fe_3O_4 磁性材料的用量从 1 mg 增加到 25 mg 时, η 急剧增大,从 18.26% 增加到 94.53% ;当吸

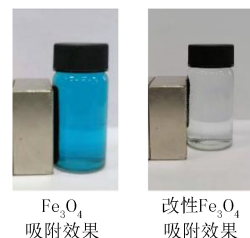
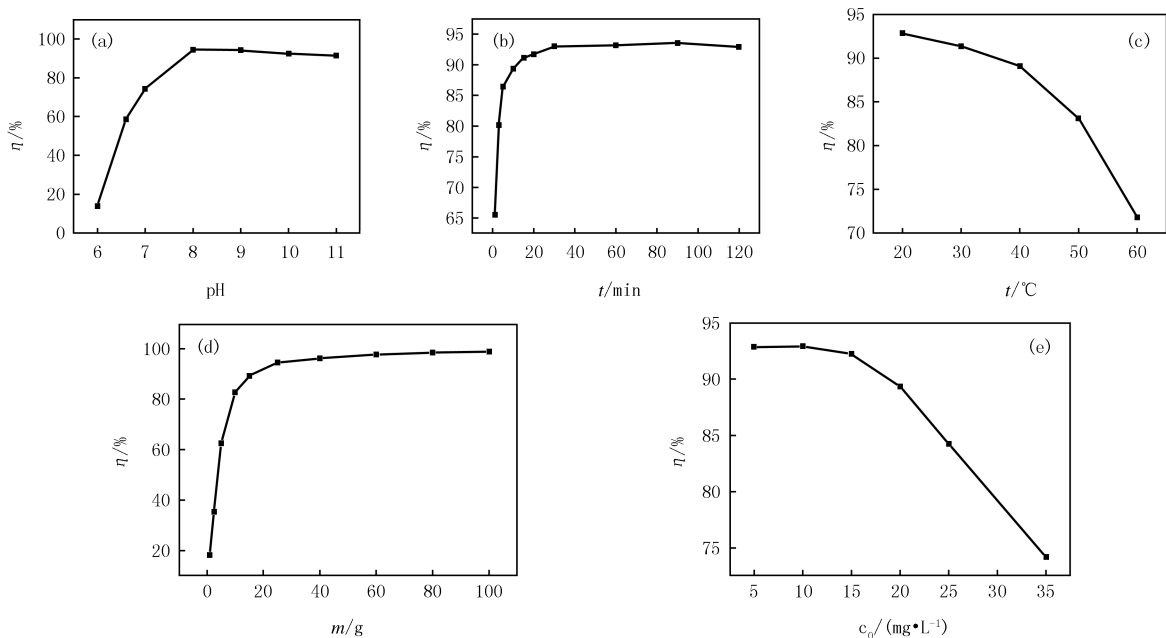


图4 Fe_3O_4 和改性 Fe_3O_4 对亚甲基蓝的吸附效果对比
Fig.4 The adsorption results of Fe_3O_4 and modified Fe_3O_4 for methylene blue

附剂用量从 25 mg 增加到 100 mg 时, η 的增幅相对缓慢, 最高可达 98.73%。当亚甲基蓝的初始质量浓度一定时, 去除率的变化主要由吸附剂表面吸附活性位点决定, 当吸附剂用量较少时, 较少的吸附位点导致去除效果较低, 即单位质量吸附剂所包围的亚甲基蓝分子越多, 吸附剂与亚甲基蓝分子越易结合; 随后吸附剂用量不小于 25 mg 时, 吸附剂提供足够的吸附活性位点, 亚甲基蓝几乎被完全吸附, 去除效果趋于吸附平衡, 因此加入吸附剂最佳用量为 25 mg。

2.2.5 染料初始质量浓度

实验探究了染料初始质量浓度在 5~35 mg/L 的条件下, 改性 Fe_3O_4 磁性材料对亚甲基蓝的吸附效果。如图 5(e) 所示, 当亚甲基蓝初始质量浓度为 5 mg/L 时, 改性 Fe_3O_4 磁性材料对亚甲基蓝的 η 稳定在 92.81%; 随着亚甲基蓝初始质量浓度从 5 mg/L 增加到 15 mg/L 时, 改性 Fe_3O_4 磁性材料对亚甲基蓝的 η 稳定在 92.23% 以上; 当亚甲基蓝初始质量浓度大于 15 mg/L 时, η 急剧下降。说明在亚甲基蓝初始质量浓度较低时, 亚甲基蓝的质量浓度与吸附剂表面的有效吸附活性位点的比率较低, 亚甲基蓝质量浓度不限制吸附行为; 当初始质量浓度在一定范围增加时, 亚甲基蓝的质量浓度与吸附剂表面的有效吸附活性位点的比率增加, 同时增加了传质的推动力, 减少了吸附的阻力, 增加了吸附活性位点与亚甲基蓝的接触面积, 使吸附率变化很小, 处于吸附平衡状态; 随着初始质量浓度的增大, 亚甲基蓝对数量一定的活性位点的竞争更加激烈, 一定量的吸附剂只能提供一定量的活性位点用来吸附, 导致吸附率急剧下降。因此亚甲基蓝的初始质量浓度控制在 15 mg/L 较为合适。



(a) pH值; (b) 吸附时间; (c) 温度; (d) 吸附剂用量; (e) 染料液初始质量浓度。

图5 不同因素对亚甲基蓝去除效果的影响

Fig.5 Effect of different conditions on the removal efficiency of methylene blue

2.2.6 吸附动力学研究

吸附动力学在分析吸附过程扮演着重要的角色, 能够形象地描述吸附剂与吸附质发生的表面吸附和化学反应的控制机理。为了研究改性 Fe_3O_4 磁性材料去除亚甲基蓝的动力学特征, 本文采用准一级动力学模型和准二级动力学模型对实验数据进行拟合, 并用相关系数 R^2 作为评价标准。

准一级、准二级动力学线性表达方程分别为(2)和(3)式:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e - k_1 t), \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}, \quad (3)$$

式中, q_e 为平衡时的吸附量, mg/g ; q_t 为吸附 t 时的吸附量, mg/g ; k_1 为准一级动力学常数, $1/\text{min}$; k_2 为准二级动力学常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; t 为吸附时间, min .

图 6 是改性 Fe_3O_4 磁性材料吸附亚甲基蓝经吸附动力学拟合曲线, 通过对吸附数据进行动力学模型拟合之后得到的参数 k_1 , k_2 , q_e 及 R^2 列于表 1. 从拟合结果来看, 采用准一级动力学方程线性拟合得到的平衡吸附容量 $q_{e,\text{cal}}$ (0.329) 与实际测的真实值 $q_{e,\text{exp}}$ (7.562) 相差很大, 而采用准二级动力学方程线性拟合得到的平衡吸附容量 $q_{e,\text{cal}}$ (7.547) 十分接近实测结果. 另外亚甲基蓝溶液所对应的准一级吸附速率方程的相关系数 R^2 为 0.497 2 低于准二级吸附速率方程的相关系数 $R^2 = 1$. 由此判断, 吸附剂对亚甲基蓝溶液的吸附过程符合准二级动力学模型, 同时表明该吸附过程可能受化学吸附速率控制^[18].

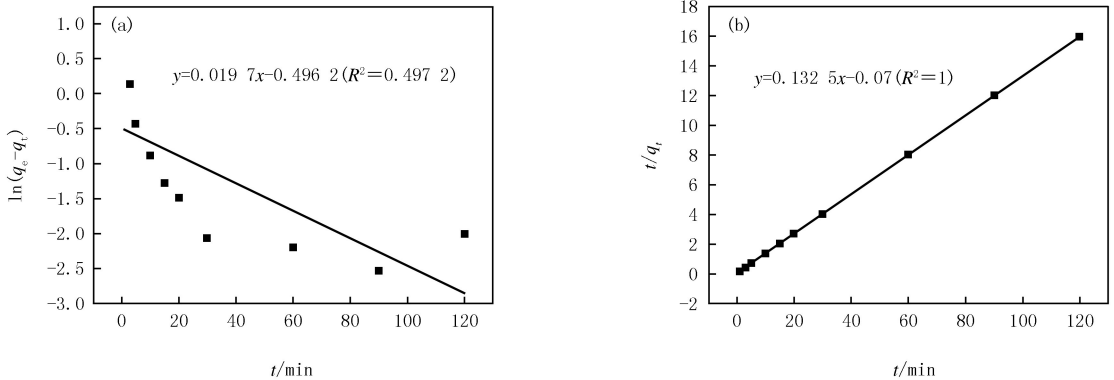


图6 准一级动力学拟合曲线(a)和准二级动力学拟合曲线(b)

Fig. 6 Pseudo-first-order model fitted curve(a) and pseudo-second-order model fitted curve(b)

表 1 吸附剂对亚甲基蓝的吸附动力学参数表

Tab. 1 The parameters of the adsorption kinetic of methylene blue on adsorbent

$c_e/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	Pseudo-first-order model				Pseudo-second-order model		
	$k_1/(1 \cdot \text{min}^{-1})$	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$		R^2	$k_2/(\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1})$	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
		Exp	Cal				
15	0.045 4	7.562	0.329	0.497 2	0.363	7.547	1

2.2.7 吸附热力学研究

吸附等温线是描述吸附质与吸附剂之间的相互关系, 常用 Langmuir 等温吸附模型和 Freundlich 等温吸附模型研究液固间平衡吸附的机制, 并对吸附平衡的数据进行拟合和分析. Langmuir 等温吸附模型主要是假设吸附过程为单分子层吸附, Freundlich 模型是吸附等温经验式, 吸附过程比较复杂, 其假设是非均相的多分子层吸附. 本文以 Langmuir 等温吸附模型和 Freundlich 等温吸附模型拟合实验数据.

Langmuir 等温线性表达方程和 Freundlich 等温线性表达方程分别见(4)式和(5)式:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad (4)$$

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg c_e, \quad (5)$$

式中, q_e 为平衡吸附量, mg/g ; q_m 为最大吸附量, mg/g ; c_e 为平衡时染料的质量浓度, mg/L ; K_L 为 Langmuir 吸附常数, L/mg ; K_F 为 Freundlich 吸附常数, L/mg ; n 为 Freundlich 指数.

图 7 是改性 Fe_3O_4 磁性材料对亚甲基蓝的吸附等温拟合图, 通过拟合直线的斜率和截距, 可以求出 K_L , q_m , $1/n$, K_F 和 R^2 等参数, 列于表 2. 从拟合结果可以看出, Freundlich 模型的线性相关系数 R^2 相比于 Langmuir 模型的 R^2 更接近 1, 表明吸附剂对亚甲基蓝的吸附过程符合 Freundlich 等温吸附, 该吸附属于吸附剂不均匀表面的多层吸附^[19]. K_F 随着温度的升高而减小, 进一步说明温度升高不利于吸附进行, 该吸附是个放热过程^[20].

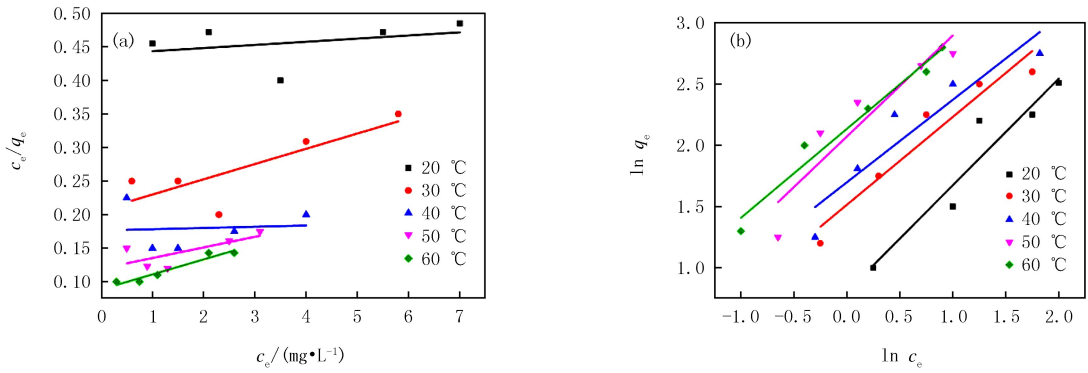


图7 Langmuir吸附模型(a)和Freundlich吸附模型(b)

Fig.7 Langmuir isotherm(a) and Freundlich isotherm(b)

表2 Langmuir 与 Freundlich 吸附模型的参数表

Tab. 2 The parameters for the Langmuir and Freundlich models on adsorbent

$t/^\circ\text{C}$	Langmuir model			Freundlich model		
	$q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	$K_F/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$1/n$	R^2
20	38.168	0.002 16	0.919 3	148.184	0.762	0.976 9
30	50.761	0.002 30	0.540 9	92.619	0.842	0.928 2
40	85.470	0.001 96	0.206 9	50.793	0.928	0.931 4
50	34.014	0.005 85	0.849 9	29.343	0.775	0.953 2
60	188.679	0.002 40	0.105 7	6.008	0.975	0.983 9

通过研究吸附热力学参数来研究吸附过程所能达到的程度,吸附过程的热力学参数主要包括自由能(ΔG)、焓(ΔH)和熵(ΔS)等.这些热力学参数可由(6~8)式计算得到^[21]:

$$K_d = \frac{q_e}{c_e}, \tag{6}$$

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}, \tag{7}$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d, \tag{8}$$

式中, q_e 为平衡吸附量, mg/g ; c_e 为溶液平衡质量浓度, g/L ; K_d 为平衡分配系数常数, L/g ; T 是绝对温度, K , R 是理想气体常数.

热力学相关参数计算结果如表3所示, $\Delta G < 0$, 表明改性 Fe_3O_4 磁性材料吸附亚甲基蓝的过程是自发进行; $\Delta S = -48.12(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$, 表明在吸附过程中, 体系熵值减少, 即改性 Fe_3O_4 吸附亚甲基蓝的过程中, 整个水溶液体系的混乱度减少^[22]; $\Delta H = -14.22(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$, 吸附过程放出热量, 升高温度不利于吸附, 与实验结果符合. 以上结果表明, 该材料对亚甲基蓝的吸附是自发进行的, 同时伴随体系能量的降低.

表3 吸附热力学参数

Tab. 3 Thermodynamic parameters for the adsorption

T/K	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
298	-2.12		
318	-1.76	-14.22	-48.12
338	-0.84		

2.3 吸附材料的重复利用

实验取 25 mg 材料进行重复性实验, 用 20 mL 初始质量浓度 15 mg/L 的亚甲基蓝溶液为吸附对象, 按 1.4.2 节实验步骤重复吸附实验 8 次. 以 0.1 mol/L 的 NaOH 为解析剂, 改性 Fe_3O_4 对亚甲基蓝去除率的变化如图 8. 通过 8 次吸附实验, 吸附剂对亚甲基蓝的去除率由 94.53% 变为 89.76%, 数值略有下降. 改性

Fe_3O_4 材料具有较好的吸附能力和良好的重复性。

3 结 论

将壳聚糖和 SiO_2 功能化修饰在 Fe_3O_4 磁性材料的表面,成功合成了改性 Fe_3O_4 磁性材料.采用了 FT-IR, XRD, BET 和 VSM 表征手段对磁性复合材料进行表征,探讨了不同吸附条件对亚甲基蓝吸附过程的影响,并进一步对吸附过程进行动力学和热力学的研究.结果表明,经过改性, Fe_3O_4 磁性材料对亚甲基蓝有较好的去除效果,当磁性材料的投加量为 25 mg, pH 为 8, 吸附时间为 30 min, 吸附温度为 20 °C 时,对亚甲基蓝的去除效果最佳,去除率为 94.53%. 该吸附过程可能是化学吸附及不均匀表面的多层吸附; 吸附过程是自发放热过程,且体系的混乱度减少; 具有较好的吸附能力和良好的重复性。

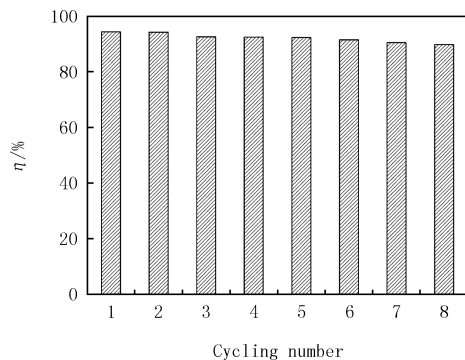


图8 循环次数对亚甲基蓝去除效果的影响

Fig. 8 Effect of cycle times on the on the removal efficiency of methylene blue

参 考 文 献

- [1] 李甫,董永春,程博闻,等.混合改性 PAN 纳米纤维铁配合物的吸附—催化双功能在有机染料去除中的应用[J].高等学校化学学报, 2018, 39(1): 115-123.
LI F, DONG Y C, CHENG B W, et al. Application of hybrid modified PAN nanofibrous membrane Fe complexes with adsorption-photocatalysis bifunctions for removal of organic dye from water[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2018, 39(1): 115-123.
- [2] CHEN M Q, CHEN Y, SHU Z, et al. Template-free synthesis of mesoporous silica with high specific surface area from natural halloysite and its application in methylene blue adsorption[J]. Journal of Inorganic Materials, 2018, 33(12): 1365-1370.
- [3] 白书立,陈凯,李换英,等. ZIF-8 吸附罗丹明 B 模拟废水热力学和动力学研究[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2020, 48(4): 73-77.
BAI S L, CHEN K, LI H Y, et al. Study of thermodynamics and kinetics of adsorption of rhodamine B wastewater on ZIF-8[J]. Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition), 2020, 48(4): 73-77.
- [4] 陈望香,李强,朱振华,等.复合改性黏土吸附净化水中染料污染物研究[J].灌溉排水学报, 2018, 37(9): 116-122.
CHEN W X, LI Q, ZHU Z H, et al. Using modified compost clays to adsorb dye pollutants in water[J]. Journal of Irrigation and Drainage, 2018, 37(9): 116-122.
- [5] 巢艳红.几种新型吸附剂的设计、制备及其对水中抗生素污染物的吸附性能研究[D].镇江:江苏大学, 2014.
CHAO Y H. Design, synthesis and adsorption performance of several novel adsorbents for the antibiotics contaminants in aquatic environment[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2014.
- [6] ZHANG Y R, SU P, HUANG J, et al. A magnetic nanomaterial modified with poly-lysine for efficient removal of anionic dyes from water[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 262: 313-318.
- [7] ZHANG Y R, SHEN S L, WANG S Q, et al. A dual function magnetic nanomaterial modified with lysine for removal of organic dyes from water solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 239: 250-256.
- [8] SHANEHSAZ M, SEIDI S, GHORBANI Y, et al. Polypyrrole-coated magnetic nanoparticles as an efficient adsorbent for RB19 synthetic textile dye: removal and kinetic study[J]. Spectrochimica Acta Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015, 149: 481-486.
- [9] LI K, LI P, CAI J, et al. Efficient adsorption of both methyl orange and chromium from their aqueous mixtures using a quaternary ammonium salt modified chitosan magnetic composite adsorbent[J]. Chemosphere, 2016, 154: 310-318.
- [10] 黄文涛,邓呈逊,吉宇尘,等.壳聚糖功能化磁性氧化石墨烯复合材料的制备及对甲基橙的吸附[J].复合材料学报, 2021, 38(4): 1262-1271.
HUANG W T, DENG C X, JI Y C, et al. Synthesis of chitosan functionalized magnetic graphene oxide composite and adsorption on methyl orange[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(4): 1262-1271.
- [11] 丁杰,沙焕伟,赵双阳,等.磁性氧化石墨烯/壳聚糖制备及其对磺胺嘧啶吸附性能研究[J].环境科学学报, 2016, 36(10): 3691-3700.
DING J, SHA H W, ZHAO S Y, et al. Synthesis of graphene oxide/magnetite chitosan composite and adsorption performance for sulfadiazine[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36(10): 3691-3700.
- [12] 王毓,任俊鹏,赵君,等.磁性壳聚糖半互穿热膨胀水凝胶的制备及对 Cr(VI)的吸附性能[J].材料导报, 2021, 35(10): 10205-10210.
WANG Y, REN J P, ZHAO J, et al. Preparation of magnetic chitosan semi-interpenetrating thermo-swelling hydrogels and its adsorption for Cr(VI)[J]. Materials Reports, 2021, 35(10): 10205-10210.
- [13] 李楠,代红艳. Fe_3O_4 @ SiO_2 核壳磁性纳米材料的制备及其对 $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸附研究[J].功能材料, 2021, 52(8): 8151-8155.

- LI N, DAI H Y. The preparation of $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ core-shell magnetic nanomaterials and their $\text{Cu}(\text{II})$ adsorption study[J]. *Journal of Functional Materials*, 2021, 52(8): 8151-8155.
- [14] 李品华. SiO_2 包覆磁性 Fe_3O_4 纳米粒子负载催化剂的制备及其在有机合成中的应用[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.
- LI P H. Preparation of $\text{SiO}_2 @ \text{Fe}_3\text{O}_4$ magnetic nanoparticles supported catalysts and their applications in organic synthesis[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2019.
- [15] 陈齐亮, 王赛丹, 张佳, 等. 常压下 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C}$ 磁性复合材料的制备及其对亚甲基蓝的吸附[J]. *化工进展*, 2018, 37(2): 767-774.
- CHEN Q L, WANG S D, ZHANG J, et al. Preparation of magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C}$ composites under ambient pressure and their adsorption of methylene blue[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37(2): 767-774.
- [16] 赫文芳, 陈元涛, 张炜, 等. 磁性埃洛石复合材料的制备及其对十八烷胺吸附性能研究[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(3): 873-879.
- HE W F, CHEN Y T, ZHANG W, et al. Preparation of magnetic halloysite composite and its sorption behavior for octadecylamine[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(3): 873-879.
- [17] 陈培. 磁性高岭石/高岭石纳米管制备及对亚甲基蓝的吸附研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2015.
- CHEN P. Preparation of magnetic kaolinite/kaolinite nanotubes and their adsorption for methylene blue[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2015.
- [18] SONG X T, NIU Y Z, QIU Z M, et al. Adsorption of $\text{Hg}(\text{II})$ and $\text{Ag}(\text{I})$ from fuel ethanol by silica gel supported sulfur-containing PAM-AM dendrimers; Kinetics, equilibrium and thermodynamics[J]. *Fuel*, 2017, 206: 80-88.
- [19] 徐继红, 段贤扬, 何梦奇, 等. GA-g-PAMPS/AA/ST 凝胶的制备及对亚甲基蓝吸附性能[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(10): 4362-4369.
- XU J H, DUAN X Y, HE M Q, et al. Preparation of GA-g-PAMPS/AA/ST hydrogel and adsorption properties for methylene blue[J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(10): 4362-4369.
- [20] 于年吉, 王海玲, 朱兆连, 等. 海藻酸钠包埋凹凸棒土颗粒吸附剂的制备及其对单宁酸的吸附[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(10): 4753-4758.
- YU N J, WANG H L, ZHU Z L, et al. Preparation of alginate entrapped attapulgite adsorbent particles and its adsorption to tannic acid[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(10): 4753-4758.
- [21] 宋应华, 龚利云. 酸甲醛改性花生壳吸附 Pb^{2+} 的动力学和热力学研究[J]. *环境科学与技术*, 2011, 34(8): 57-60.
- SONG Y H, GONG L Y. Kinetics and thermodynamics for Pb^{2+} adsorption by acidic formaldehyde modified peanut hull[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 34(8): 57-60.
- [22] XIONG Y Y, LI J Q, GONG L L, et al. Using MOF-74 for Hg^{2+} removal from ultra-low concentration aqueous solution[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2017, 246: 16-22.

Adsorption characteristics of modified magnetic materials for methylene blue

Peng Chuanyun, Zhang Shaowen, Zhang Xingxing, Wu Chunlai, Feng Yong, Zhao Dan, Zhao Lianchao

(School of Environmental Engineering and Chemistry, Luoyang Institute of Science and Technology, Luoyang 471023, China)

Abstract: In this research, chitosan and SiO_2 modified Fe_3O_4 magnetic materials were prepared, and the adsorption property for methylene blue was studied thoroughly. The structure and morphology of the materials were characterized by FT-IR, XRD, BET and VSM. The results indicated that chitosan and SiO_2 were successfully modified Fe_3O_4 . The prepared magnetic material obtained a large specific surface area and porous structure, which was beneficial to adsorption. Meanwhile, the saturation magnetization of modified Fe_3O_4 was 85.84 emu/g. The adsorption kinetic data of methylene blue by the new material fitted well with the quasi second-order kinetic equation, and the isothermal adsorption process accorded with the Freundlich isothermal model.

Keywords: chitosan; SiO_2 ; magnetic composite; adsorption property; methylene blue; adsorption kinetics; adsorption thermodynamics

[责任编辑 赵晓华 陈留院]