

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2015.0643

曾淦宁, 吴勇, 柳慧敏, 等. 2016. 铜藻基载铁活性炭的制备及其对亚甲基蓝的吸附特性研究[J]. 环境科学学报, 36(5): 1655-1662

Zeng G N, Wu Y, Liu H M, et al. 2016. Preparation of *Sargassum Horneri* based activated carbon coated with iron oxide and its adsorptive properties for methylene blue[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 36(5): 1655-1662

铜藻基载铁活性炭的制备及其对亚甲基蓝的吸附特性研究

曾淦宁^{1,*}, 吴勇¹, 柳慧敏¹, 杨刚胜², 屠美玲², 张鹏³, 艾宁²

1. 浙江工业大学海洋学院, 杭州 310014

2. 浙江工业大学化学工程学院, 杭州 310014

3. 浙江省海洋水产养殖研究所, 温州 325005

收稿日期: 2015-07-08

修回日期: 2015-09-06

录用日期: 2015-09-06

摘要:以一种大型海藻——铜藻为原料, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为活化剂, 采用超声浸渍-原位合成法制备了铜藻基载铁活性炭 (Fe/SAC), 并以活性炭得率和亚甲基蓝吸附值为指标, 通过正交法考察了活化温度、活化时间和浸渍比的影响。同时, 采用 X 射线衍射、扫描电镜和比表面积分析仪对最优结果进行表征, 并考察了 Fe/SAC 吸附亚甲基蓝的热力学与动力学特性。结果表明, Fe/SAC 的最优制备工艺条件为活化温度 600 °C、活化时间 1 h、浸渍比 1:1, 此时的活性炭得率为 39.5%, 亚甲基蓝吸附值为 255.67 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 最优工艺条件下制得的 Fe/SAC 比表面积为 558.31 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 其负载的铁组分主要为 Fe_3O_4 和 FeO; 亚甲基蓝在 Fe/SAC 上的吸附过程符合准二级动力学模型, Langmuir 等温吸附模型能够很好地描述吸附平衡过程, 该吸附是熵增加的自发吸热 ($\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$, $\Delta H > 0$) 过程, 升温有利于吸附。

关键词:铜藻; 原位合成法; 载铁活性炭; 亚甲基蓝; 吸附

文章编号: 0253-2468(2016)05-1655-08

中图分类号: X703

文献标识码: A

Preparation of *Sargassum Horneri* based activated carbon coated with iron oxide and its adsorptive properties for methylene blue

ZENG Ganning^{1,*}, WU Yong¹, LIU Huimin¹, YANG Gangsheng², TU Meiling², ZHANG Peng³, AI Ning²

1. Ocean College, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014

2. College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014

3. Zhejiang Mariculture Research Institute, Wenzhou 325005

Received 8 July 2015;

received in revised form 6 September 2015;

accepted 6 September 2015

Abstract: *Sargassum Horneri* based activated carbon coated with iron oxide (Fe/SAC) was prepared by ultrasonic immersing and in-situ synthesis method using *S. Horneri* as a raw material and ferric chloride hexahydrate as activating agent. Effects of activation temperature, time and impregnation ratio on the yield and the adsorption of methylene blue (MB) on Fe/SAC were investigated by using orthogonal experiments. The Fe/SAC was characterized with X-ray diffraction, scanning electron microscopy and surface area analyzer. Furthermore, the kinetics, equilibrium and thermodynamics of MB adsorption onto Fe/SAC were studied. The results indicate that the Fe/SAC yield, MB adsorption, and specific surface area could reach 39.5%, 255.67 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and 558.31 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ under the optimal condition with activation temperature of 600 °C, 1 h of activation time and impregnation ratio of 1:1. The results also show that the main components on Fe/SAC are Fe_3O_4 and FeO. The pseudo-second-order equation could describe the adsorption kinetics well, and the Langmuir model provided the best correlation of the equilibrium data. Calculation of ΔG^0 , ΔH^0 and ΔS^0 indicates that the adsorption of MB onto Fe/SAC was an entropy increasing, spontaneous and endothermic process, which was promoted by increasing process temperature.

Keywords: *Sargassum Horneri*; in-situ synthesis; iron supported activated carbon; methylene blue; adsorption

基金项目: 浙江省科技厅公益项目 (No. 2013C33005); 浙江省海洋经济创新发展区域示范成果转化及产业化项目 (No.2015-83)

Supported by the Public Welfare Project of Science and Technology Committee of Zhejiang Province (No. 2013C33005) and the Innovation and Development of Marine Economy Demonstration and Industrialization Project of Zhejiang Province (No.2015-83)

作者简介: 曾淦宁 (1977—), 男, 副教授 (博士); * 通讯作者 (责任作者), E-mail: gnzeng@zjut.edu.cn

Biography: ZENG Ganning (1977—), male, associate professor (Ph. D.); * Corresponding author, E-mail: gnzeng@zjut.edu.cn

1 引言 (Introduction)

染料废水具有“三高一低”的特点(高 COD、高色度、高含盐量、低 BOD₅/COD),且染料抗光解、抗氧化性强,难生物降解,具有致癌、致畸、致突变作用,是废水治理的难点、热点之一 (Ali *et al.*, 2009; Xu *et al.*, 2010). 2013 年我国染料产量为 89.5 万 t, 同比增长 7.5%, 占世界总产量的 60% 左右, 是世界上染料废水处理压力最大的国家。

吸附法工艺设备简单、易操作、成本低廉, 是染料废水领域最常见的处理技术 (Rafatullah *et al.*, 2010). 活性炭是最常使用的一种吸附剂, 具有比表面积大、孔隙结构发达、化学性质稳定等优点. 但活性炭的吸附性能不仅取决于其孔隙结构, 更取决于其表面化学性质 (Dias *et al.*, 2007). 不同原料和制备方法制得的活性炭, 其孔隙结构和表面化学性质相差较大, 从而造成了对不同吸附质的吸附性能有较大差别 (Pereira *et al.*, 2014; Kılıç *et al.*, 2012). 研究表明, 通过铁盐改性在活性炭上负载一定量的铁及其氧化物颗粒, 可提高活性炭对某些重金属和有机物的吸附性能 (Zhang *et al.*, 2007; Goncalves *et al.*, 2013; 曾滢宁等, 2015). 载铁活性炭的制备一般分两步完成, 即先以 ZnCl₂、KOH 或 H₃PO₄ 等化学试剂为活化剂制备活性炭, 然后以不同铁盐为铁源采用不同方法进行负载. 如谢明等 (2011)、黄红梅等 (2013) 以 Fe(NO₃)₃ 为负载铁源, 分别通过浸渍-焙烧法和浸渍-微波法制备了用于吸附有机物的载铁活性炭, 并表现出了较优的吸附性能. 同样是过渡金属盐, FeCl₃ 与 ZnCl₂ 具有相似的化学结构, 尽管与 ZnCl₂ 相比其侵蚀和脱水作用相对较弱, 但 FeCl₃ 具有廉价易得、污染小等优势, Fe³⁺ 半径小于 Zn²⁺ 半径, 以 FeCl₃ 为活化剂可以制得孔径更小的活性炭材料 (Almansa *et al.*, 2004; Oliveira *et al.*, 2009). 近年来, 国际上开始有研究将 FeCl₃ 等铁盐用作活性炭制备活化剂 (Theydan *et al.*, 2012; Fu *et al.*, 2014). 但研究者们只是以 FeCl₃ 等铁盐为活化剂制备了活性炭, 而很少研究活性炭上负载铁组分特殊的吸附和催化作用. 因此, 以氯化铁盐为活化剂一步法制备载铁活性炭并将其用于有机染料的去除不仅简化了其制备工艺, 还拓展了其应用领域, 具有积极的意义。

本研究选取浙南大型海藻——铜藻为原料, 以 FeCl₃·6H₂O 为活化剂, 采用超声浸渍-原位合成法直

接制备负载铁氧化物的铜藻基活性炭. 同时, 以有机染料亚甲基蓝为吸附对象, 研究铜藻基载铁活性炭吸附亚甲基蓝过程的动力学及热力学特征, 以期铜藻基载铁活性炭处理有机染料废水提供理论依据。

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 实验材料

铜藻取自浙江温州南麂海域, 其 C、H、O、N 和 S 元素含量分别为 29.12%、3.83%、62.94%、2.96%、1.47% (曾滢宁等, 2013). 首先用去离子水多次洗涤, 去除表面盐分和杂质, 然后置于红外干燥箱中干燥 24 h, 最后将干燥的铜藻粉碎, 过 80 目筛. 氯化铁 (FeCl₃·6H₂O, AR)、亚甲基蓝 (指示剂)、盐酸 (HCl, AR), 实验用水为自制去离子水。

2.2 实验方法

2.2.1 正交法制备铜藻基载铁活性炭 (Fe/SAC)

按一定浸渍比 ($m(\text{氯化铁})/m(\text{铜藻}) = 1:1, 1.5:1, 2:1$) 称取 25.00 g 过 80 目筛的铜藻粉和相应质量的 FeCl₃·6H₂O 溶于一定体积去离子水中, 室温下, 超声浸渍 2 h; 将样品放入真空管式炉中, 在 N₂ 保护下, 以 10 °C·min⁻¹ 的速率升温至活化温度 (500、600、700 °C), 活化一定时间 (1、2、3 h). 待样品冷却至室温后, 用 0.1 mol·L⁻¹ HCl 浸渍 12 h, 抽滤并用 60 °C 去离子水洗涤至中性, 最后将洗净的样品放入真空干燥箱中 105 °C 下干燥 24 h.

2.2.2 Fe/SAC 的分析及表征 原位合成法制备 Fe/SAC 得率的计算公式如下:

$$\eta = \frac{m_1}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, m_0 为铜藻粉质量 (g), m_1 为制得的 Fe/SAC 质量 (g).

Fe/SAC 亚甲基蓝吸附值按 GB/T12496.10—1999《木质活性炭试验方法亚甲基蓝吸附值的测定》测定. Fe/SAC 比表面积和孔径分布采用 3H-2000PS1 型比表面积分析仪 (贝士德仪器科技有限公司, 北京) 测定, 测定前样品经过 200 °C 真空脱气处理 180 min. 样品的表面形态和尺寸用 HitachiS-4700 扫描电子显微镜检测 (Hitachi 公司, 日本). 样品相组成采用 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪 (PANalytical 公司, 荷兰) 测定, X 射线源为 Cu 靶 K α 射线, 检测条件为管电压 40 kV、管电流 40 mA, 扫描范围 (2 θ) 为 10°~80°.

2.2.3 吸附平衡试验 准确称取多份 0.1000 g Fe/SAC,放入 250 mL 锥形瓶中,然后加入 100 mL 质量浓度分别为 150、200、250、300、350、400、450 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝溶液,将锥形瓶放入水浴恒温摇床中,控制转速为 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,分别测定温度为 293、303、313 K 时的吸附平衡浓度,每组实验平行 3 组.浓度的测定采用标准曲线-紫外可见分光光度法,波长为 665 nm, t 时刻吸附量 q_t 和平衡吸附量 q_e 计算公式为:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) V}{m} \quad (2)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (3)$$

式中, q_t 、 q_e 分别为 t 时刻和吸附平衡时 Fe/SAC 对亚甲基蓝的单位吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); C_0 为亚甲基蓝溶液初始浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); C_t 、 C_e 分别为 t 时刻和吸附平衡时亚甲基蓝溶液的浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); V 为溶液体积 (L); m 为 Fe/SAC 用量 (g).

2.2.4 吸附动力学实验 量取 100 mL 一定质量浓度 (200、300、400 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的亚甲基蓝溶液于 250 mL 碘量瓶中,溶液 pH 为自然条件下的值,加入 0.1000 g Fe/SAC,置于转速 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、温度 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 的水浴恒温摇床中振荡吸附,每隔一定时间取一次样,直到吸附平衡.采用紫外分光光度计测量吸光度,计算浓度和单位吸附量,每组实验平行 3 组.

3 结果与讨论 (Results and discussion)

3.1 Fe/SAC 最优制备工艺条件的确定

已有研究表明,活化剂、浸渍比、活化温度和活化时间是化学活化法制备活性炭过程的关键因素,其共同作用决定了制得的铜藻基活性炭性能的优劣(周鸿艳,2013).在此基础上,本文以 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为活化剂,选取浸渍比 ($m(\text{氯化铁})/m(\text{铜藻})$)、活化温度和活化时间 3 个因素作为正交试验的考察对象,每个因素考察 3 个水平,以活性炭得率和亚甲基蓝吸附值为指标,建立三因素三水平正交实验,采用 $L_9(3^4)$ 正交表对 Fe/SAC 制备工艺进行优化,具体工艺条件见表 1,正交试验结果见表 2,极差分析见表 3.

由表 2 可以看出,以 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为活化剂制备 Fe/SAC,初选优化工艺条件试验中,以活性炭得率、

亚甲基蓝吸附值作为考察指标,最优工艺条件均为 $A_2B_3C_1$.

表 1 Fe/SAC 正交试验因素水平表

水平编号	各因素取值		
	活化温度 A/ $^\circ\text{C}$	活化时间 B/h	浸渍比 C
1	500	3	1:1
2	600	2	1.5:1
3	700	1	2:1

表 2 Fe/SAC 正交试验结果

编号	因素水平	活性炭得率	亚甲基蓝吸 附值/ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
1	$A_1B_1C_1$	34.9%	155.16
2	$A_1B_2C_2$	37.4%	85.40
3	$A_1B_3C_3$	37.9%	178.17
4	$A_2B_1C_2$	38.3%	69.65
5	$A_2B_2C_3$	37.0%	209.90
6	$A_2B_3C_1$	39.5%	255.67
7	$A_3B_1C_3$	33.0%	170.66
8	$A_3B_2C_1$	33.2%	227.34
9	$A_3B_3C_2$	31.7%	220.55

由表 3 可以看出,对于不同的指标,不同因素的影响程度是不一样的,对应的优方案也是不同的.对 Fe/SAC 得率,因素主次顺序为 $A>B>C$;对亚甲基蓝吸附值,因素主次顺序为 $C>B>A$.本文通过综合平衡法可以得到最优工艺条件.因素 A:其对活性炭得率影响最大,为最主要因素,此时取 A_2 最优;对亚甲基蓝吸附值指标,取 A_3 最优,但此指标下因素 A 极差最小,为末位次要因素,故因素 A 取 A_2 .因素 B:对于两个指标,都是取 B_3 最优,故因素 B 取 B_3 .因素 C:对活性炭得率指标为末位次要因素,取 C_3 最优;而对亚甲基蓝吸附值指标为主要因素,取 C_1 最优,故因素 C 取 C_1 .通过综合平衡法得到的优方案与初选工艺条件试验一致,最优工艺条件为 $A_2B_3C_1$,即活化温度 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 、活化时间 1 h、浸渍比 1:1,此条件下制得的 Fe/SAC 得率为 39.5%,亚甲基蓝吸附值为 $255.67\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,与周鸿艳(2013)以 ZnCl_2 为活化剂制得的铜藻基活性炭相比,亚甲基蓝吸附值提高了约 42%.

表 3 铜藻基载铁活性炭正交试验结果极差分析

Table 3 Analysis of orthogonal tests of Fe/SAC

因素	活性炭得率				亚甲基蓝吸附值/(mg·g ⁻¹)				因素主次	优方案		
	k ₁	k ₂	k ₃	极差 R	k ₁	k ₂	k ₃	极差 R				
A	36.73%	38.27%	32.63%	5.63%	139.577	178.407	206.183	66.606				
B	35.40%	35.87%	36.37%	0.97%	A>B>C	A ₂ B ₃ C ₃	131.823	174.213	218.13	86.307	C>B>A	A ₃ B ₃ C ₁
C	35.87%	35.80%	35.97%	0.17%			212.723	125.2	186.243	87.523		

3.2 铜藻基载铁活性炭的表征

3.2.1 比表面积及孔结构 Fe/SAC 在 77 K 下的 N₂ 吸脱附等温线如图 1 所示, 根据国际纯理论与化学联合会 (IUPAC) 的分类, 该吸附等温线为 II 型等温线, 同时存在 H3 型滞后环, 表明 Fe/SAC 中具有片状颗粒堆积的裂缝型孔结构, 小孔和大孔都以两端开放形式存在 (Wang *et al.*, 2012). 计算得到的 BET 比表面积及孔结构参数见表 4.

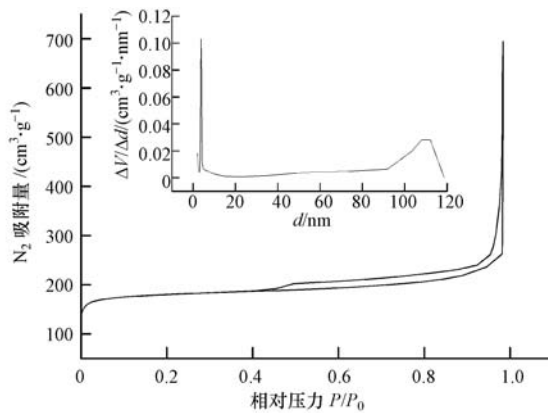


图 1 Fe/SAC 吸脱附曲线及孔径分布

Fig.1 Adsorption-desorption isotherm and pore size distribution of Fe/SAC

表 4 Fe/SAC 比表面积和孔结构参数

Table 4 Specific surface areas and pore structure parameters of Fe/SAC

比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	总孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	微孔孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
558.31	0.8638	0.2817	7.70

3.2.2 扫描电镜和 X 射线衍射分析 Fe/SAC 扫描电镜分析结果如图 2 所示, 从图中可以看出, Fe/SAC 具有明显的表面形貌, 孔隙结构丰富. 同时, 铁组分以细小的铁氧化物颗粒形态负载在 Fe/SAC 外表面及孔道内表面, 依靠强结合力形成了热力学稳定的复合吸附材料. X 射线衍射分析表明 (图 3), 负载在 Fe/SAC 上的铁氧化物为 Fe₃O₄ 和 FeO, 其特征衍射峰分别出现在 2θ 为 30.000°、36.350°、42.978°、56.862°、62.448° 处和 36.222°、42.073°、61.224° 处.

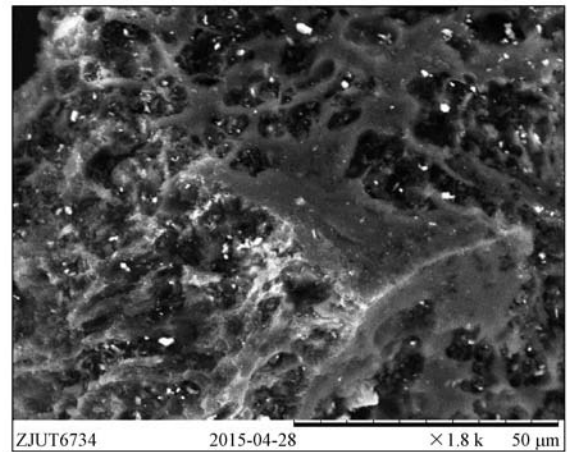


图 2 Fe/SAC 扫描电镜图

Fig.2 SEM images of Fe/SAC

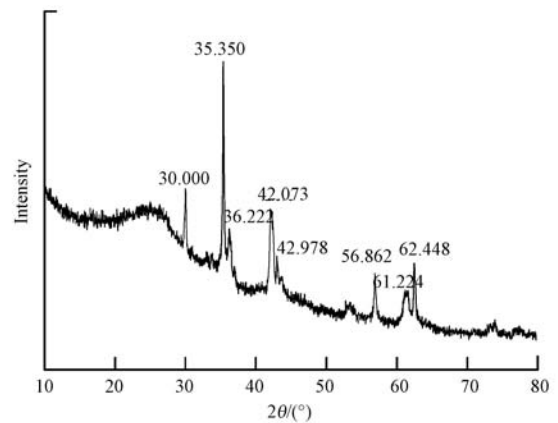


图 3 Fe/SAC 的 X 射线衍射图

Fig.3 XRD pattern of Fe/SAC

3.3 吸附动力学

采用 Lagergren 准一级动力学模型 (4)、准二级动力学模型 (5) 及颗粒内扩散模型 (6) 对 Fe/SAC 吸附亚甲基蓝的过程进行动力学模拟, 其积分表达式分别为:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

$$q_t = k_d t^{1/2} + C \quad (6)$$

式中, t 为吸附时间 (min); q_t 、 q_e 为 t 时刻和吸附平衡时的吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); k_1 为 Lagergren 准一级动力学速率常数 (min^{-1}); k_2 为准二级动力学速率常数 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$); k_d 为颗粒内扩散速率常数 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$); C 为截距, 与边界层厚度有关.

30 °C、自然 pH 下, Fe/SAC 对不同初始浓度

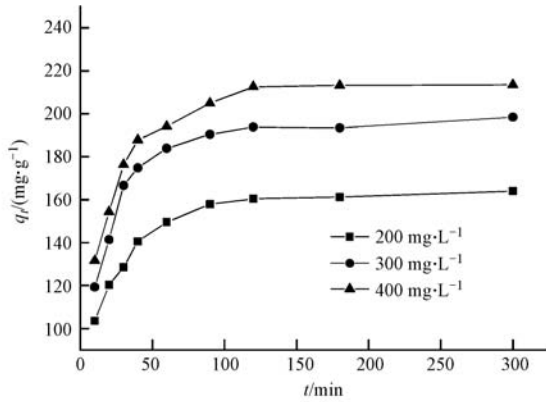


图 4 30 °C 下 Fe/SAC 吸附亚甲基蓝动态曲线

Fig.4 Kinetics curve of MB adsorption onto Fe/SAC at 30 °C

(200、300、400 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 亚甲基蓝溶液的吸附动态曲线如图 4 所示. 当初始浓度从 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 上升至 400 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Fe/SAC 对亚甲基蓝吸附值不断增加, 且表现出了相近的吸附动力学行为. 前 60 min 内, 吸附量随着时间增加急剧增大; 60~120 min 内, 吸附量随时间增加缓慢增大; 120 min 后, 吸附趋于平缓, 吸附量基本不再增大. 初始浓度为 200、300、400 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 实验测得平衡吸附量分别为 165.39、200.42、215.27 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

采用准一级动力学模型、准二级动力学模型对上述 Fe/SAC 吸附亚甲基蓝过程进行拟合, 拟合曲线如图 5 所示, 动力学模型相关参数见表 5. 结果表明, 所有浓度下准二级动力学模型拟合曲线都具有较好的线性, R^2 均大于 0.999, 且平衡吸附量的计算值与实验值吻合良好, 表明亚甲基蓝在 Fe/SAC 上的吸附是以化学吸附占主导的吸附. 随着亚甲基蓝初始浓度的增大, 准二级动力学初始吸附速率 h ($h=k_2q_e^2$) 也随之增大, 这是因为较大的初始浓度提高了传质推动力, 从而加快了亚甲基蓝分子从液相主体向吸附剂表面的扩散速度.

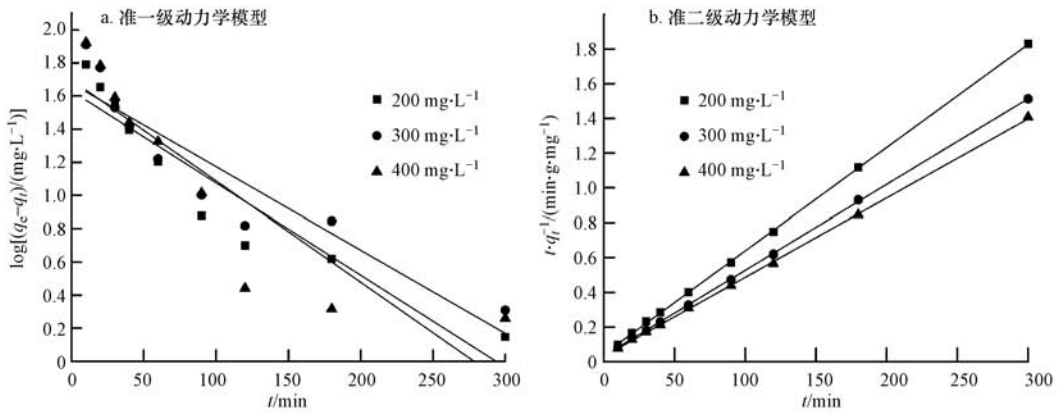


图 5 Fe/SAC 吸附亚甲基蓝动力学模型拟合曲线

Fig.5 Linear kinetic plots of MB adsorption onto Fe/SAC

表 5 Fe/SAC 吸附亚甲基蓝动力学参数

Table 5 Kinetics parameters for the MB adsorption onto Fe/SAC

$C_0/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$q_{e,\text{exp}}/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		$q_{e,\text{cal}}/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$k_1/$ min^{-1}	R^2	$q_{e,\text{cal}}/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$k_2/$ ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	R^2
200	165.39	42.72	1.280×10^{-2}	0.8823	168.35	8.028×10^{-4}	0.9998
300	200.42	47.44	1.158×10^{-2}	0.8432	202.84	7.216×10^{-4}	0.9998
400	215.27	49.86	1.405×10^{-2}	0.7727	219.78	6.642×10^{-4}	0.9997

颗粒内扩散模型中, 如果拟合结果为一条直线且直线通过原点, 则说明内扩散是控制吸附过程唯

一的限速步骤, 否则吸附过程受其它吸附阶段的共同控制 (Mahmoud *et al.*, 2012). 将 q_t 与 $t^{1/2}$ 数据分段

拟合,拟合曲线如图 6 所示,亚甲基蓝在 Fe/SAC 上的吸附明显地可分为连续的 3 个阶段:第一阶段为快速吸附阶段,主要是液相主体中的亚甲基蓝分子向固体吸附剂表面扩散;第二阶段为慢速吸附阶段,是亚甲基蓝分子在 Fe/SAC 颗粒内部扩散并被迅速吸附过程;第三阶段为吸附平衡阶段,吸附趋于饱和.

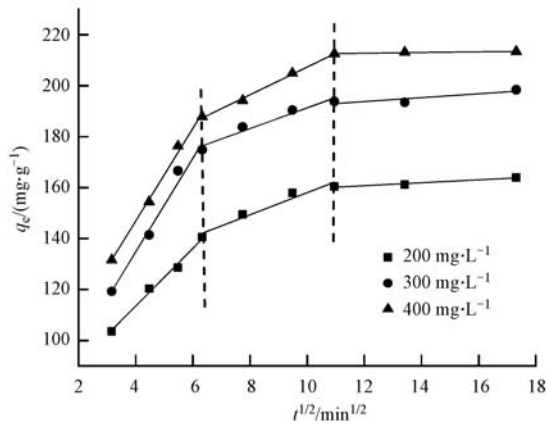


图 6 Fe/SAC 吸附亚甲基蓝颗粒内扩散模型拟合曲线

Fig.6 The curve fitting of MB adsorption onto Fe/SAC with The intraparticle diffusion model

3.4 吸附等温线

采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程对不同温度下 Fe/SAC 吸附亚甲基蓝的吸附平衡数据进行拟合,其表达式分别为方程(7)和方程(8).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m b} \quad (7)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (8)$$

式中, q_e 、 q_m 分别为吸附平衡时和吸附饱和时的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); C_e 为吸附平衡时溶液中亚甲基蓝浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); b 、 K_F 分别为 Langmuir 常数和 Freundlich 常数.

不同温度下 Fe/SAC 对亚甲基蓝的吸附等温线见图 7, Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程拟合得到的相关参数见表 6. 从表 6 中数据可以看出, Langmuir 模型拟合曲线的 R^2 值明显优于 Freundlich 模型拟合曲线的值, 这说明 Fe/SAC 对亚甲基蓝的吸附更符合 Langmuir 模型, 可以认为亚甲基蓝在 Fe/SAC 上的吸附以单分子层吸附为主. 计算得到 293、303 和 313 K 3 个温度下的饱和吸附量分别为 207.90、224.22 和 268.10 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 饱和吸附量随着温度上升而增加. 此外, Langmuir 吸附等温线特性可由无量纲的分离因子 R_L 表示, 根据式(9)计算得到本实验中不同温度下分离因子均满足 $1 > R_L > 0$, 表明亚甲基蓝在 Fe/SAC 上的吸附为有利吸附 (Hameed *et al.*, 2007).

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (9)$$

式中, b 为 Langmuir 常数 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$); C_0 为亚甲基蓝溶液初始浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

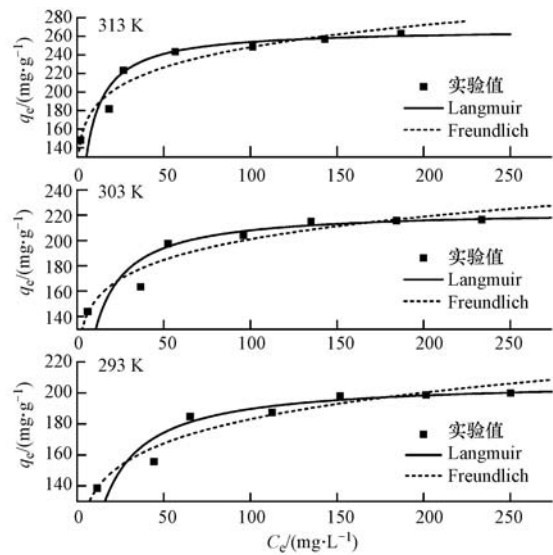


图 7 不同温度下 Fe/SAC 对亚甲基蓝的吸附等温线

Fig.7 Adsorption isotherm of MB onto Fe/SAC at different temperature

表 6 Fe/SAC 吸附亚甲基蓝等温线参数

Table 6 Parameters of isotherm for the MB adsorption onto Fe/SAC

T/K	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_{max}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$b/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	$K_F/$ ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$)	$1/n$	R^2
293	207.90	0.1039	0.9985	100.96	0.1292	0.9106
303	224.22	0.1281	0.9982	114.21	0.1228	0.8960
313	268.10	0.1773	0.9985	134.69	0.1327	0.9284

3.5 吸附热力学

吉布斯自由能变 ΔG 由式(10)计算求得,根据式(11)焓变 ΔH 和熵变 ΔS 由 $\ln K_0 - 1/T$ 拟合曲线的斜率和截距计算求得, K_0 为吸附平衡常数,表达式如(12)所示.

$$\Delta G = -RT \ln K_0 \quad (10)$$

$$\ln K_0 = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (11)$$

$$K_0 = \frac{q_e}{C_e} \quad (12)$$

式中, R 为理想气体常数,取值为 $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; T 为绝对温度(K).

不同温度下亚甲基蓝在 Fe/SAC 上吸附过程的 ΔG 、 ΔH 和 ΔS 计算结果见表 7. ΔH 为正值表明该吸附为吸热过程, ΔG 均为负值且随着温度增高而降低,说明 Fe/SAC 吸附亚甲基蓝是自发进行的, ΔH 和 ΔG 的计算结果都表明了升温有利于吸附,这与前述 Langmuir 等温吸附模型拟合的饱和吸附量随着温度的增加而增加的结果一致.熵变 ΔS 为正值说明吸附过程中固液界面的混乱度增加,这是因为在 Fe/SAC 吸附亚甲基蓝的过程中同时存在溶剂的解吸(Wang, 2012).

表 7 Fe/SAC 吸附亚甲基蓝热力学参数

Table 7 Thermodynamics parameters of MB adsorption onto Fe/SAC

T/K	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
293	-4.27		
303	-4.94	20.32	83.73
313	-5.95		

4 结论(Conclusions)

1)以铜藻为原料, $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为活化剂,超声浸渍-原位合成法制备 Fe/SAC 的最佳工艺条件为:活化温度 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 、活化时间 1 h、浸渍比 1:1,此时的得率为 39.5%,亚甲基蓝吸附值较 ZnCl_2 铜藻基活性炭提高了约 42%.该条件下成功制备了负载有 Fe_3O_4 和 FeO 的磁性 Fe/SAC 复合材料,比表面积为 $558.31 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,平均孔径为 7.7 nm.

2)准二级动力学模型能够很好地模拟亚甲基蓝在 Fe/SAC 上的吸附动力学过程,亚甲基蓝在 Fe/SAC 上的吸附以化学吸附占主导;颗粒内扩散拟合结果表明,该吸附过程由多个吸附阶段共同控制.

3)Langmuir 模型适于描述亚甲基蓝在 Fe/SAC 上的吸附平衡过程,在 313 K 下饱和吸附量可达到

$268.10 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.热力学分析表明,该吸附过程是熵增加的自发吸热过程,升温有利于吸附.

参考文献(References):

- Ali N, Hameed A, Ahmed S. 2009. Physicochemical characterization and Bioremediation perspective of textile effluent, dyes and metals by indigenous Bacteria[J]. J Hazard Mater, 164: 322-328
- Almansa C, Molina-Sabio M, Rodr Guez-Reinoso F. 2004. Adsorption of methane into ZnCl_2 -activated carbon derived discs[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 76: 185-191
- Dias J M, Alvim-Ferraz M C, Almeida M F, et al. 2007. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review[J]. J Environ Manage, 85: 833-846
- Fu K, Yue Q, Gao B, et al. 2014. Physicochemical and adsorptive properties of activated carbons from Arundo donax Linn utilizing different iron salts as activating agents[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 45: 3007-3015
- Goncalves M, Guerreiro M C, De Oliveira L C, et al. 2013. A friendly environmental material: iron oxide dispersed over activated carbon from coffee husk for organic pollutants removal[J]. J Environ Manage, 127: 206-211
- Hameed B H, Din A T, Ahmad A L. 2007. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies [J]. J Hazard Mater, 141: 819-825
- 黄红梅,程方,王赛璐. 2013. 浸渍-微波法载铁活性炭对双酚 A 的吸附[J]. 环境科学与技术, 36(3): 125-129
- Kılıç M, Apaydın-Varol E, Pütün A E. 2012. Preparation and surface characterization of activated carbons from Euphorbia rigida by chemical activation with ZnCl_2 , K_2CO_3 , NaOH and H_3PO_4 [J]. Applied Surface Science, 261: 247-254
- Mahmoud D K, Salleh M A M, Karim W A W A, et al. 2012. Batch adsorption of basic dye using acid treated kenaf fibre char: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies [J]. Chemical Engineering Journal, 181-182: 449-457
- Oliveira L C, Pereira E, Guimaraes I R, et al. 2009. Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl_3 and ZnCl_2 as activating agents[J]. J Hazard Mater, 165: 87-94
- Pereira R G, Veloso C M, Da Silva N M, et al. 2014. Preparation of activated carbons from cocoa shells and siriguela seeds using H_3PO_4 and ZnCl_2 as activating agents for BSA and α -lactalbumin adsorption [J]. Fuel Processing Technology, 126: 476-486
- Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, et al. 2010. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review [J]. J Hazard Mater, 177: 70-80
- Theydan S K, Ahmed M J. 2012. Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by FeCl_3 activation: Equilibrium,

- kinetics, and thermodynamic studies [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 97: 116-122
- Wang L. 2012. Application of activated carbon derived from waste bamboo culms for the adsorption of azo disperse dye: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies [J]. *J Environ Manage*, 102: 79-87
- Wang W, Liu P, Zhang M, *et al.* 2012. The pore structure of phosphoaluminate cement [J]. *Open Journal of Composite Materials*, 2: 104-112
- 谢明, 徐炎华. 2011. 载铁活性炭对水中草甘膦吸附性能研究 [J]. *中国环境科学*, 31(2): 239-244
- Xu X, Gao B Y, Yue Q Y, *et al.* 2010. Preparation and utilization of wheat straw bearing amine groups for the sorption of acid and reactive dyes from aqueous solutions [J]. *J Hazard Mater*, 182: 1-9
- 曾滢宁, 武晓, 郑林, 等. 2015. 负载纳米零价铁铜藻基活性炭的制备及其去除水中 Cr(VI) 的研究 [J]. *环境科学学报*, 35(2): 530-536
- 曾滢宁, 周鸿艳, 艾宁, 等. 2013. 高比表面积铜藻基活性炭的制备及工艺优化 [J]. *环境科学学报*, 33(8): 2209-2217
- Zhang Q L, Lin Y C, Chen X, *et al.* 2007. A method for preparing ferric activated carbon composites adsorbents to remove arsenic from drinking water [J]. *J Hazard Mater*, 148: 671-678
- 周鸿艳. 2013. 高性能铜藻基活性炭的制备及其改性研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学