



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202109010

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

邹成龙, 徐志威, 聂发辉, 等. $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ 凝胶球的制备及对亚甲基蓝的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2022, 16(1): 121-132. [ZOU Chenglong, XU Zhiwei, NIE Fahui, et al. Preparation of $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ gel ball and its adsorption performance towards methylene blue[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(1): 121-132.]

$\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ 凝胶球的制备及对亚甲基蓝的吸附性能

邹成龙[✉], 徐志威, 聂发辉, 吴道, 王佳琪

华东交通大学土木建筑学院, 南昌 330013

摘要 以海藻酸钠为骨架, 结合 Fe_3O_4 及氧化石墨烯制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ 复合凝胶球。采用 SEM、FT-IR、XRD、VSM 等对制备的材料进行了表征分析, 并且考察了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ 对水中亚甲基蓝的吸附性能。结果表明: $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ 凝胶球空隙较多, 表面含有丰富的羧基、羟基等含氧官能团; 材料磁性能良好, 饱和磁化强度达到了 $17.88 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, 具有超顺的磁性; 在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}=9$ 的条件下, 投加量为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的吸附剂对 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 亚甲基蓝吸附 300 min, 吸附率达到了 92.4%, 吸附量可达 $94 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 吸附过程相对符合伪一级动力学方程, 吸附过程偏向于物理吸附; Langmuir 等温模型能够更好地反应吸附平衡, 吸附以表面单层覆盖为主, 最大吸附量为 $452 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 在相同条件下, $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ 对混合液中亚甲基蓝的吸附效果优于碱性品红; 该吸附剂具有良好的循环利用性能, 5 次脱附循环使用后对亚甲基蓝的吸附率依旧保持在 70% 以上。以上研究结果可为处理印染废水提供参考。

关键词 海藻酸钠; 氧化石墨烯; 亚甲基蓝; 染料共存; 吸附; 磁性

在印染行业, 未经处理排出的染料废水会对水生环境及人类健康造成了极大的威胁^[1-3]。因此, 去除印染废水中的染料十分有必要。目前, 诸多方法被用于印染废水的净化, 如吸附、膜过滤、电化学、生物法^[4-7]等。吸附技术因其操作便捷、绿色环保、经济高效、再生性能良好等优点被广泛使用^[3,5,8]。开发一种高效、经济可行的吸附材料已成为研究的热点^[9]。此外, 传统的吸附剂在吸附-分离-循环的使用过程容易损耗, 难以固液分离再利用, 并易造成二次污染。引入磁性材料构建磁性吸附剂, 利用外磁场快速地将吸附剂从水体中分离, 能有效解决这个问题^[10]。

海藻酸钠 (sodium alginate, SA) 分子含有羟基和羧基, 可与阳离子发生静电吸附, 同时产生螯合作用。除此之外, 海藻酸钠还能与金属离子反应形成类似“蛋壳”结构的水凝胶, 可作为其他吸附剂的良好骨架^[11-12]。氧化石墨烯 (graphene oxide, GO) 因其具有巨大的比表面积, 分子表面含有丰富的含氧官能团, 亲水性很强, 在水中有着良好的分散性, 使得氧化石墨烯在废水处理领域可以作为理想的吸附剂^[13]。YANG 等^[14]使用 GO 去除废水溶液中的亚甲基蓝 (methylene blue, MB), 在 MB 初始质量浓度低于 $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 对 MB 的去除率可达到 99%, 溶液基本脱色至无色。

基于此, 本研究使用改良的 Hummers 法制备 GO, 以海藻酸钠为基结合 Fe_3O_4 及 GO, 制备了

收稿日期: 2021-09-03; 录用日期: 2021-11-19

基金项目: 江西省自然科学基金青年项目 (20212BAB214012); 江西省博士后科研项目择优资助项目 (2020KY38); 江西省教育厅科学技术研究项目 (GJJ190340); 大学生创新训练计划项目 (202110404003)

第一作者: 邹成龙 (1989—), 男, 博士, 讲师, zoujoseph@163.com; ✉通信作者

Fe₃O₄@SA/GO 凝胶球, 并对吸附剂进行了系列表征分析, 研究了 Fe₃O₄@SA/GO 吸附 MB 动力学以及单因素对吸附剂吸附 MB 的影响及吸附剂的循环利用性; 此外, 在不同 pH 下, 研究了吸附剂对含 MB 与碱性品红 (basic fuchsin, CB) 共存的废水中染料去除, 以期对处理实际印染废水提供参考。

1 材料与方 法

1.1 试剂及仪器

1) 主要原料及试剂。海藻酸钠 SA(AR, 西陇科学股份有限公司); 氯化钙 CaCl₂(AR, 天津市风船化学试剂科技有限公司); 四氧化三铁 Fe₃O₄(AR, 天津市精细化工研究所); 亚甲基蓝染料 C₁₆H₁₈ClN₃S(AR, 济南市历城区明鑫化工); 碱性品红染料 C₂₀H₁₉N₃(AR, 济南市历城区明鑫化工); 硫酸 H₂SO₄(GR, 广州化学试剂厂); 石墨粉 C(AR, 天津市永大化学试剂有限公司)、硝酸钠 NaNO₃(天津市百世化工有限公司)、高锰酸钾 K₂MnO₄(AR, 郑州润祥化工原料有限公司); 双氧水 H₂O₂(AR, 上海国药集团化学试剂有限公司); 乙醇 C₂H₆O(AR, 广州化学试剂厂)。

2) 主要仪器。紫外分光光度计 UV759(上海精密科学仪器有限公司); 扫描电子显微镜 Sigma HD(卡尔·蔡司股份公司); 傅里叶变换红外光谱仪 Nicolet6 700(赛默飞世尔科技(中国)有限公司); 振动样品磁强计 7 407(美国 Lake Shore 公司); 比表面积分析仪 ASAP(Micromeritics, USA)。

1.2 材料的制备

1) GO 的制备。采用改良的 Hummers 法处理石墨粉制备^[15]: 将盛有 150 mL 98%(质量分数)硫酸的烧杯置于冰水中冷却至 0 ℃, 快速搅拌下加入 5.0 g 石墨粉、2.5 g 硝酸钠以及 15.0 g 高锰酸钾。随后将烧杯转移至水浴锅中升温至 35 ℃。搅拌加入 150 mL 去离子水, 待呈棕色粘稠状时升温至 95 ℃。充分反应 3.0 h 后加入 50 mL 5%(质量分数)的双氧水, 待颜色变为亮红色时停止加热, 冷却至常温后将混合液进行超声 1.0 h, 然后采用 5%(质量分数)的盐酸、无水乙醇以及去离子水进行 3 次清洗后, 移至烘箱中 50 ℃ 干燥后研磨过筛备用。

2) Fe₃O₄@SA/GO 的制备。称取 200 mg 氧化石墨烯加入到 100 mL 去离子水中超声 4.0 h, 分别加入 0.5 g 四氧化三铁和 1.5 g 海藻酸钠粉末搅拌 4.0 h, 将混合液滴加至 6%(质量分数)的氯化钙溶液中静置交联 24 h 后采用去离子水对复合凝胶清洗 3~5 次, 置于真空干燥箱 60 ℃ 下干燥 48 h 后备用。

1.3 吸附性能测试实验

1) 模拟废水和混合废水的吸附实验。取 100 mL 一定质量浓度的 MB 溶液于锥形瓶中, 使用 0.1 mol·L⁻¹ 的盐酸与 0.1 mol·L⁻¹ 的氢氧化钠调节其 pH, 加入一定量的吸附剂; 于 25 ℃, 180 r·min⁻¹ 的条件下恒温振荡一定时间后取上清液, 稀释至一定倍数, 采用紫外分光光度计于 664 nm 处测定溶液的吸光度, 并计算 MB 对应的质量浓度。再取 100 mL 的 100 mg·L⁻¹ 含 MB 与 CB 废水于锥形瓶中, 后续步骤同上。采用紫外分光光度计于波长 664 nm 处和 542 nm 处分别测定 MB 和 CB 吸光度, 并折算对应的质量浓度。

2) 吸附再生实验。在 25 ℃、pH 为 9 的条件下, 以 1.0 g·L⁻¹ 的 Fe₃O₄@SA/GO 投加量吸附处理 100 mg·L⁻¹ 的 MB 溶液至吸附平衡。取一定体积混合液使用磁铁分离, 测定 MB 质量浓度, 剩余混合液过滤后得到固体吸附剂, 分别使用乙醇、去离子水清各洗 3 次后将样品烘干备用。再将一定质量待解吸的 Fe₃O₄@SA/GO 吸附剂投入 0.1 mol·L⁻¹ 的 HCl 中进行解吸, 放置于震荡器中震荡 1.0 h 后取样使用磁铁分离吸附剂, 测定上清液中 MB 质量浓度; 将解吸后样品过滤后分别用乙醇、去离子水各清洗 3 次后烘干备用^[16]。在相同条件下进行上述吸附再生实验, 重复 5 次, 测试每次的吸光度, 进而计算出每次对应的去除率。

1.4 实验数据分析方法

1) 吸附实验过程中 MB 的吸附量和吸附去除率分别根据式 (1) 和式 (2) 进行计算^[17]。

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t) \times v}{m} \quad (1)$$

$$r = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: q_t 为吸附过程 t 时刻的 MB 吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; c_0 、 c_t 、 c_e 为分别为吸附前、吸附某时刻、吸附后溶液 MB 质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; v 为吸附溶液体积, L; m 为吸附剂质量, g; r 为去除率, %。

2) 本研究使用伪一级动力学(式(3))^[18]、伪二级动力学(式(4))^[19]和 Weber-Morris 粒子扩散模型(式(5))^[20]对吸附过程进行拟合。

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (4)$$

$$q_t = k_{pi} t^{1/2} + c_{id} \quad (5)$$

式中: q_e 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_t 为吸附过程 t 时刻的吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1 为伪一级吸附速率常数, min^{-1} ; k_2 为伪二级吸附速率常数, min^{-1} ; k_{pi} 为在阶段内 i 的颗粒内扩散常数, $\text{mg} \cdot \text{min}^{1/2} \cdot \text{g}^{-1}$; c_{id} 为与边界厚度相关的常数, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

3) 本研究使用 Langmuir^[21](式(6))和 Freundlich^[22](式(7))等温线模型对吸附过程进行拟合。

$$q_e = \frac{q_m b c_e}{1 + b c_e} \quad (6)$$

$$q_e = c_e^{1/n} K_F \quad (7)$$

式中: q_e 为平衡时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_m 为最大吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; b 为 Langmuir 平衡常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; c_e 为吸附平衡质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; K_F 为吸附常数; n 为吸附强度指数。

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

1) 晶体结构。本研究采用 XRD 对所制备的材料的结构以及结晶度进行分析。如图 1 所示, 在 GO 的图谱中可以看到, 在 2θ 为 11.0° 出现了较强的衍射峰, 属于 GO 的特征衍射峰^[23], 表明 GO 被成功制备并具有完整的晶型。在 Fe₃O₄@SA/GO 图谱中, Fe₃O₄@SA/GO 在 2θ 值为 30.0° 、 35.4° 、 43.0° 、 56.9° 、 62.5° 处均出现了 Fe₃O₄ 的特征衍射峰, 说明 Fe₃O₄ 成功负载到 Fe₃O₄@SA/GO, 而 GO 在 2θ 为 11.0° 处的特征衍射峰消失。这可能是因为 GO 与 Fe₃O₄ 和 SA 结合后破坏了 GO 原有的晶体结构, 致使 GO 的特征衍射峰消失^[24]。

2) 材料形貌。本研究采用 SEM 对制备的 GO 以及 Fe₃O₄@SA/GO 吸附剂进行扫描拍照, 分析表面微观形貌。由图 2(a) 可以看出, GO 为二维片状结构, 表面光滑但带一些褶皱, 片层之间存在间距; 这些结构可以提高 GO 的比表面积, 有利于磁性粒子的负载和提高吸附性能^[25]。由图 2(b)、图 2(c) 观测到, 在凝胶球表面有明显的 Fe₃O₄ 与 GO 片层, Fe₃O₄ 与 GO 通过制备过程被成功负载到凝胶球中。图 2(d) 中的 Fe₃O₄@SA/GO 是在真空干燥箱 60°C 下干燥的扫描电镜图。可以看出, 小球表面凹

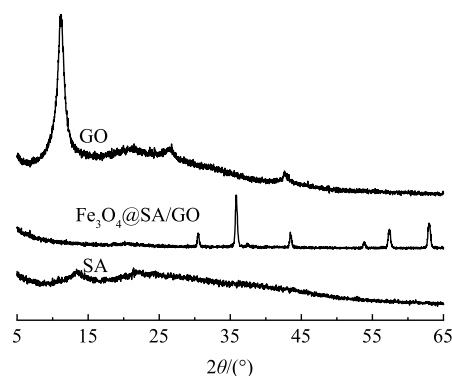


图 1 GO 和 Fe₃O₄@SA/GO 的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of GO and Fe₃O₄@SA/GO

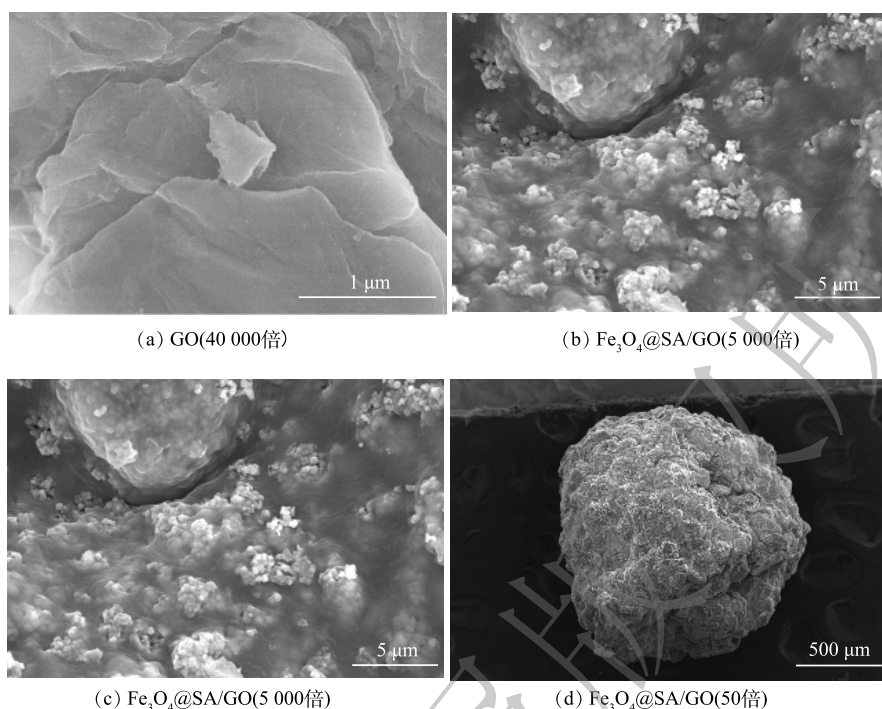


图2 GO和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ 的扫描电镜图

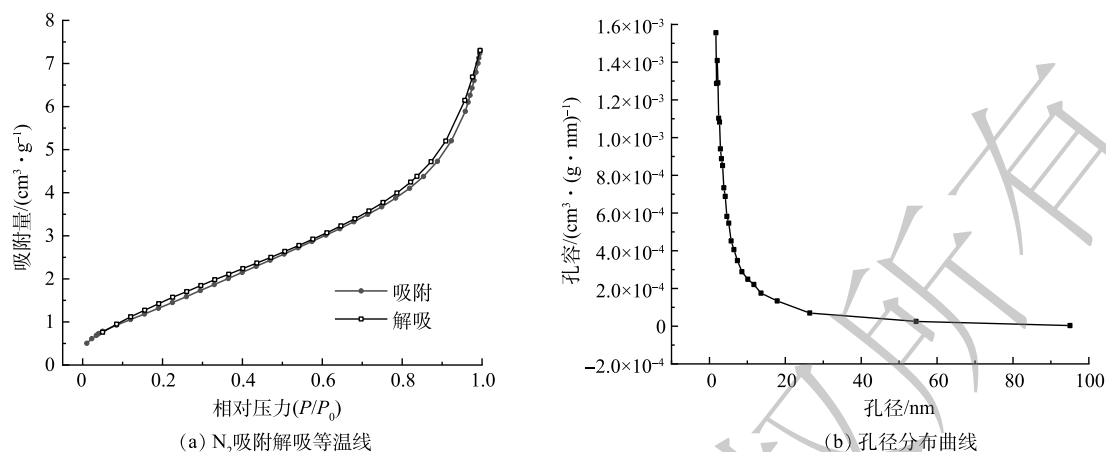
Fig. 2 SEM images of GO and $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$

处较多是由于在干燥过程中水分蒸发造成,但整体来看依旧是球形,其表面存在的空隙有利于增加吸附容量。

3) 比表面积及孔径分析。吸附剂表面是吸附过程的主要场所,吸附剂的吸附能力与其所具有的孔隙结构密切相关。本研究通过使用BET方法取得关于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ 材料结构特征有关参数。由图4可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ 的吸附等温线属于IUPAC分类中的IV型等温线^[26]。此外,在0.1~1.0的相对压力范围内能够观察到类似于 H_1 型的滞回环,说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ 材料是孔径分布很窄的介孔材料,同时也是形状及尺寸较为均匀的球形颗粒。这与SEM的分析结果相对应。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ 吸附剂的比表面积为 $5.31 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔体积为 $0.01 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ 的孔径分布图可以得知,制备的材料孔径主要分布在1.5~19 nm。

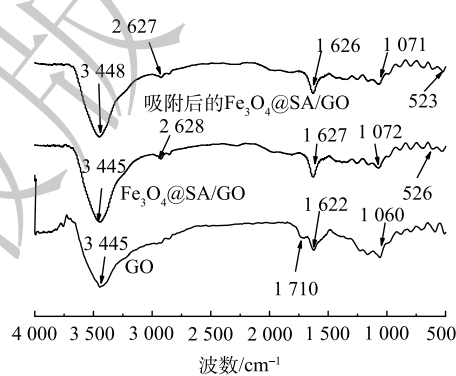
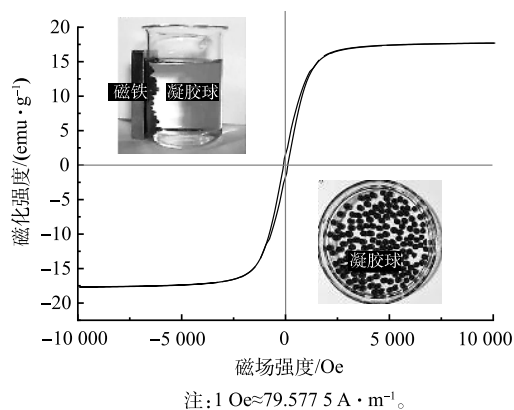
4) 吸附剂化学结构的表征。为分析吸附剂中含有的官能团结构,采用FT-IR对其进行表征,结果如图3所示。由图3可见,在GO的图谱中波数为 3445 、 1710 、 1622 、 1060 cm^{-1} 有明显的特征峰,其中 3445 cm^{-1} 是—OH伸缩所产生的特征峰, 1710 cm^{-1} 是由于C=O产生的伸缩振动峰, 1622 cm^{-1} 处为C=C产生的伸缩振动峰,在 1060 cm^{-1} 处出现的峰为C—O—C振动所形成的吸收峰。由上述结果可以看出,所制备的GO表面含有丰富的官能团,证明GO的制备较理想。在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ 的图谱中,在 3445 cm^{-1} 出现的峰是—OH振动所形成的吸收峰,而 2928 cm^{-1} 出现的峰是SA的特征峰, 526 cm^{-1} 出现的峰是Fe—O伸缩振动峰^[27], 1627 cm^{-1} 和 1072 cm^{-1} 可归为—COO的对称和反对称伸缩振动吸收峰。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ 材料官能团较为丰富,含有大量的含氧官能团,如羟基和羧基等。因此,在吸附MB后,—OH发生红移,其他各键的伸缩振动峰均向低波数方向移动。这说明MB与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ 的各含氧基团发生了配位反应或离子交换^[28-29],没有新的吸收峰形成,分子结构没有发生变化,这也进一步地佐证了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ 对MB的吸附机制偏向于物理吸附。

5) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ 复合材料的磁性能。本研究中材料负载 Fe_3O_4 的目的是使其获得磁性,便于

图 3 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ 的 N_2 吸附解吸等温线及孔径分布曲线Fig. 3 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$

快速回收。为验证 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ 复合材料的磁学特性,采用VSM对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ 测试,得到其磁滞回线。如图5所示,磁性复合材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ 的饱和磁化强度达到了 $17.88 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$,且其矫顽力(H_c)和剩磁(M_r)几乎接近于0。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ 复合材料具有良好的超顺磁性,属于软磁范畴,可实现外加磁场的快速分离回收,为其用于废水处理提供了较大的优势^[30]。

6) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ 复合材料表面元素及化学形态分析。XPS 表征手段不仅能探 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ 材料表面的化学组成,而且可以确定各元素的化学状态,对分析 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ 吸附MB的反应机理有较大帮助^[30]。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ 吸附剂吸附MB前后的XPS图谱见图6。由图6(a)可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ 吸附前后都检测出O、C、Fe等元素且在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ 吸附MB后的全谱图中出现了氮、氯元素。这可能归因于MB已成功吸附至 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ 的表面。由图6(b)~(e)可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ 吸附MB前后官能团中C=O、C—O、C—C和C=O—O等的结合能位置均发生了变化,如 $288.32 \text{ eV} \rightarrow 288.44 \text{ eV}$ 、 $286.72 \text{ eV} \rightarrow 286.46 \text{ eV}$ 、 $284.82 \text{ eV} \rightarrow 284.81 \text{ eV}$ 、 $531.64 \text{ eV} \rightarrow 531.41 \text{ eV}$ 、 $530.15 \text{ eV} \rightarrow 529.83 \text{ eV}$ 和 $528.82 \text{ eV} \rightarrow 528.48 \text{ eV}$ 。此外,官能团特别是含氧官能团的相对含量也发生了变化。这些键能大小以及官能团含量的变化进一步说明MB分子被吸附到了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ 表面,且这些官能团可能通过与MB分子上的部分官能团结合,进而参与了吸附过程。

图 4 GO、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ 和吸附后的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ 的 FT-IR 图Fig. 4 FT-IR spectra of GO, $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ samples after adsorption图 5 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ 吸附剂的 VSM 磁滞回线Fig. 5 VSM magnetization curve of $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ adsorbent

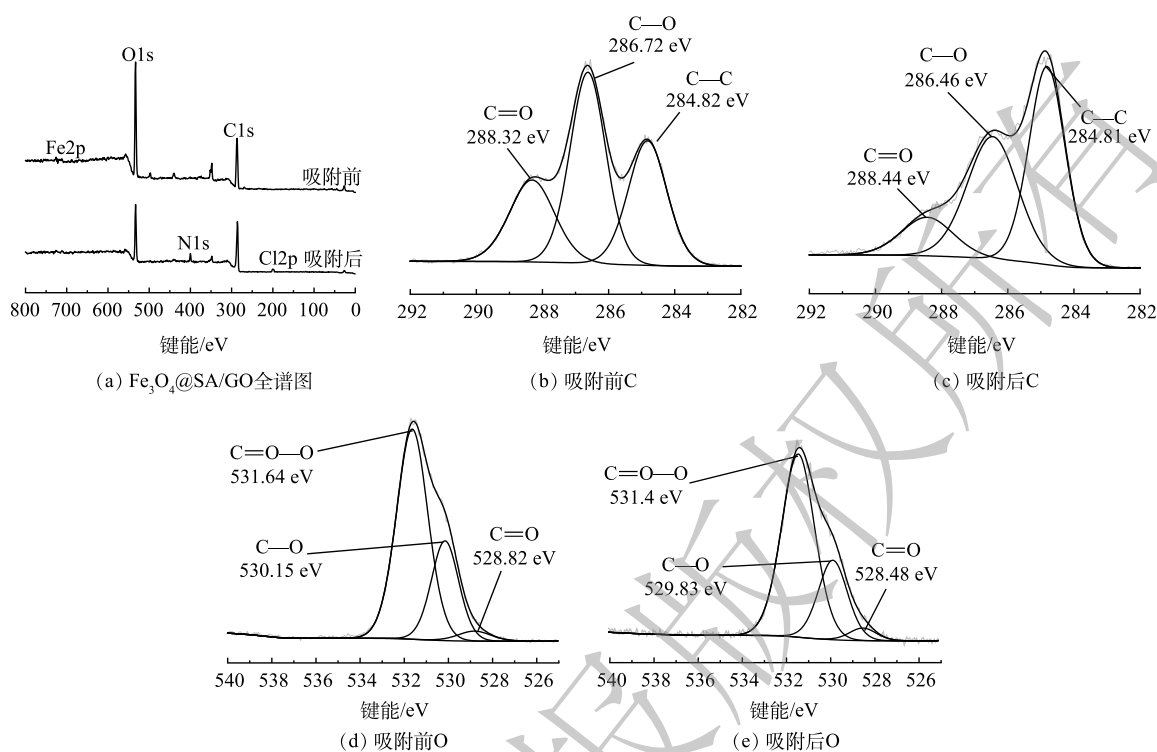


图6 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ 吸附剂吸附 MB 前后的 XPS 图谱

Fig. 6 XPS spectra of $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ adsorbent before and after MB adsorption

2.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ 对 MB 吸附效果的分析

1) 吸附时间对吸附性能的影响。在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、pH 为 9 的条件下，以 $1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ 投加量吸附处理 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 MB 溶液，其处理效果随时间的变化如图 7 所示。在吸附过程前 300 min 内， $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ 对 MB 的去除率随时间的增加而快速上升。在吸附初始阶段， $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ 吸附剂表面存在大量的吸附活性位点；但随着吸附继续进行，材料表面吸附点位被 MB 占据，剩余吸附点位逐渐减少，吸附的速率逐渐变缓，去除率最终也趋向于稳定。在吸附时间为 300 min 时，吸附几乎达到平衡状态，此时吸附去除率为 92.4%。时间进一步延长，则吸附去除率均趋于稳定，后续实验将 300 min 作为最佳吸附时间。

为进一步研究 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ 对 MB 的吸附过程，选用伪一级动力学和伪二级动力学及 Weber-Morris 粒子内扩散方程模型对实验数据进行拟合，用以了解 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ 对 MB 的吸附动力学行为及其吸附机理。

动力学方程拟合结果见图 8，拟合得到相关参数如表 1 所示。由表 1 可以看出，伪一级模型拟合度优于伪二级模型，伪一级模型得出的平衡吸附量与实验数据所得的平衡吸附量更接近。这表

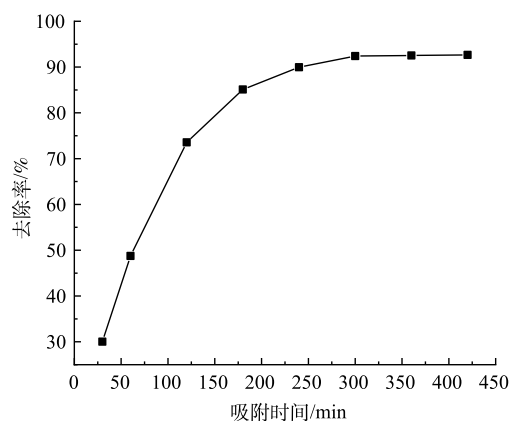


图7 吸附时间对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ 吸附 MB 的影响

Fig. 7 Effect of adsorption time on MB adsorption by the $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA/GO$ Absorbent

明 Fe₃O₄@SA/GO 对 MB 的吸附可以用伪一级吸附动力学方程描述, 染料 MB 在 Fe₃O₄@SA/GO 上的吸附过程更偏向于物理吸附。

一般吸附剂对吸附质的吸附过程可以使用表层扩散过程以及颗粒内扩散过程相结合来对吸附-脱附的平衡动态过程描述。本研究采用 Weber-Morris 粒子内扩散方程模型拟合分析 Fe₃O₄@SA/GO 吸附剂对 MB 的吸附数据。拟合结果见图 9, 拟合参数见表 2。由图 9 可见, 吸附过程可分为 3 个阶段: 第 1 阶段表示为 MB 在 Fe₃O₄@SA/GO 表面边界层迅速扩散; 第 2 阶段则表示颗粒的内扩散过程, 这时 Fe₃O₄@SA/GO 表面的活性位点被 MB 完全占据, MB 逐渐向颗粒内部扩散, 占据内部活性位点; 随着 MB 完全占据完 Fe₃O₄@SA/GO 活性位点, 吸附速率逐渐趋向于 0, 吸附达到平衡 (第 3 阶段)^[31]。颗粒内扩散模型拟合可以很好地拟合 Fe₃O₄@SA/GO 对 MB 的吸附, 颗粒内扩散是 Fe₃O₄@SA/GO 吸附 MB 的限速步骤之一。但本研究中拟合曲线均未过原点, 这说明吸附速率不仅受到颗粒内扩散的限制, 还存在其他影响因素^[32]。

2) pH 对吸附性能的影响。一般认为, pH 通过影响材料表面官能团的性质以及溶液中染料的形态, 进而影响吸附效果^[33-34]。在 25 °C, pH 为 9 的条件下, 以 1.0 g·L⁻¹ 的 Fe₃O₄@SA/GO 投加量吸附处理 100 mg·L⁻¹ 的 MB 溶液 3.0 h, 结果如图 10 所示。可以看出, Fe₃O₄@SA/GO 对 MB 的去除率和吸附量的走势几乎是一致的, pH 处于 4~9 时, 均随着 pH 的增加而增大。在 pH 为 4~5 时, Fe₃O₄@SA/GO 对 MB 吸附量及去除率均低于 20%; 当 pH 为 5~6 时, 吸附剂对 MB 吸附量及去除率均有显著的提升, MB 去除率达到 70% 左右。这是因为, 随着 pH 的升高, Fe₃O₄@SA/GO 材料表面的—COOH 电离程度在增加, —COOH 转变成—COO⁻, 对 MB 的吸附增加, 当 pH 为 9 时吸附量和去除率均达到最高, 分别为 86.3 mg·g⁻¹ 和 82.4%。当溶液为碱性时, MB 主要以一价阳离子存在, Fe₃O₄@SA/GO 表面带负电荷, 静电作用、内层络合、表面沉淀使得磁性吸附剂对

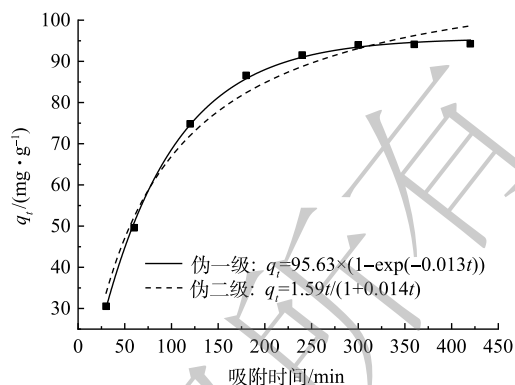


图 8 吸附动力学模型拟合曲线

Fig. 8 Fitting curves of adsorption kinetic model

表 1 Fe₃O₄@SA/GO 吸附 MB 动力学模型的拟合参数

Table 1 Fitting parameters for kinetic models of MB adsorption onto Fe₃O₄@SA/GO

伪一级动力学			伪二级动力学			$q_c(\text{exp})/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
$k_1/(\text{min}^{-1})$	$q_c(\text{cal})/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$k_2/(\text{min}^{-1})$	$q_c(\text{cal})/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	
1.263×10^{-2}	95.627	0.998 9	1.186×10^{-4}	115.717	0.978 7	94.261

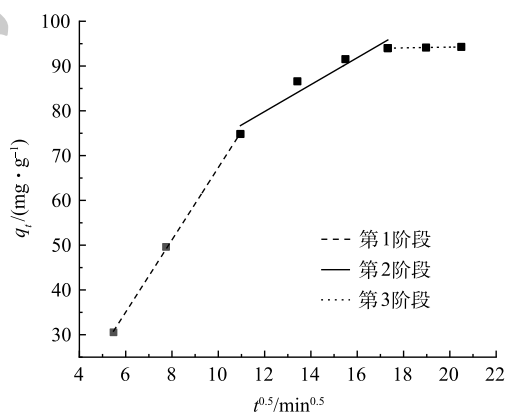


图 9 颗粒内扩散模型拟合曲线

Fig. 9 Fitting curves of intraparticle diffusion model

表 2 Fe₃O₄@SA/GO 吸附 MB 的颗粒内扩散模型拟合参数

Table 2 Intra-particle diffusion model parameters of MB on Fe₃O₄@SA/GO

模型	参数		
	$k_{id}/(\text{mg} \cdot \text{min}^{1/2} \cdot \text{g}^{-1})$	$c_{id}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
边界层扩散	8.07	-13.38	0.999 3
颗粒内扩散	2.38	54.60	0.900 5
平衡阶段	0.08	93.58	0.994 7

MB有较好的效果。当pH由9增加到10时,可能由于溶液中OH⁻离子浓度较高,易与MB染料结合,从而降低了MB与Fe₃O₄@SA/GO凝胶的结合概率,吸附量反而有所减小,故选择pH为9为最佳pH^[35]。

3) 投加量对吸附性能的影响。吸附剂投加量很大程度上决定了处理成本,过量的吸附剂造成浪费,而过少的吸附剂又达不到处理效果。故针对吸附过程中合理的投加量进行了研究。在25℃,pH为9的条件下,分别以不同的Fe₃O₄@SA/GO投加量吸附处理100 mg·L⁻¹的MB溶液,结果如图11所示。由随着Fe₃O₄@SA/GO的投加量从0.2 g·L⁻¹增加至2.0 g·L⁻¹,MB的去除率由38.4%增加至81.8%,去除效果较显著。而对MB的吸附量随着Fe₃O₄@SA/GO的投加量增加而降低,当吸附剂投加量由0.2 g·L⁻¹增加至2.0 g·L⁻¹时,吸附量由208.41 mg·g⁻¹降低至44.3 mg·g⁻¹;当继续增加吸附剂投加量至3.0 g·L⁻¹,去除率略微上升至86.9%,增幅较小。后续投加量增加至5.0 g·L⁻¹,去除率变化甚微。其主要原因是:吸附残存的MB质量浓度不仅与吸附剂吸附点位数量有关,而且遵循吸附平衡理论,即使投加量增加至5.0 g·L⁻¹,MB去除率也几乎没有变化。因此,从经济效益及去除率的角度考虑,后续实验采用吸附剂投加量为1.0 g·L⁻¹。

4) MB初始质量浓度对吸附性能的影响。在25℃、pH为9的条件下,以1.0 g·L⁻¹的Fe₃O₄@SA/GO投加量吸附处理不同质量浓度的MB溶液,结果如图12所示。随着MB的初始质量浓度的增加,Fe₃O₄@SA/GO对MB的吸附率下降,但对MB的吸附量一直处于上升趋势,而且去除率依旧保持在74%以上。这是因为:在MB质量浓度较低的时候,吸附剂Fe₃O₄@SA/GO表面有较多的饱和活性位点,这时MB的初始质量浓度是主要的影响因素。在MB为50 mg·L⁻¹时,Fe₃O₄@SA/GO对MB的去除率达到92.6%,而吸附量为45.6 mg·g⁻¹;随着MB初始质量浓度的增加,吸附量几乎呈直线上升的趋势,在500 mg·L⁻¹时达到最大,为390.5 mg·g⁻¹,此时Fe₃O₄@SA/GO表面可能还存在较多的活性位点,吸附平衡后材料表面的吸附点

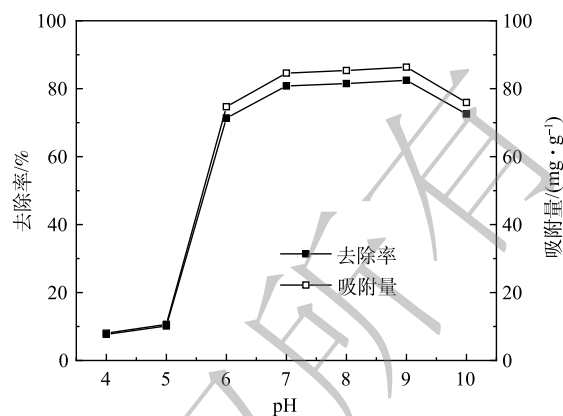


图10 pH对Fe₃O₄@SA/GO吸附MB的影响

Fig. 10 Effect of pH on MB adsorption by Fe₃O₄@SA/GO adsorbent

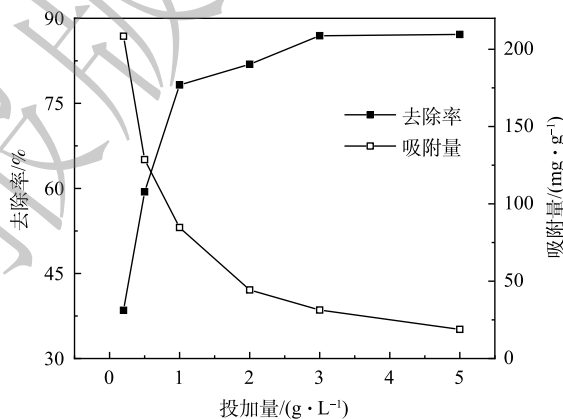


图11 Fe₃O₄@SA/GO投加量对吸附MB的影响

Fig. 11 Effect of Fe₃O₄@SA/GO dosage on MB adsorption

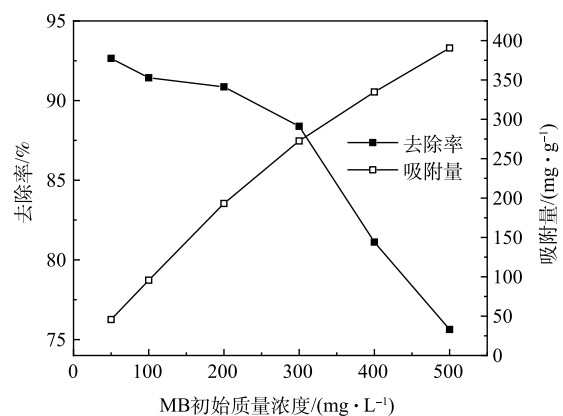


图12 初始质量浓度对Fe₃O₄@SA/GO吸附MB的影响

Fig. 12 Effect of initial mass concentration on MB adsorption by Fe₃O₄@SA/GO adsorbent

位并没有完全占满,未达到饱和和吸附,平衡吸附量远小于饱和吸附量。

为了进一步分析 Fe₃O₄@SA/GO 对 MB 的吸附机理和吸附等温线数据,采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型对吸附实验数据进行非线性拟合。拟合结果如图 13 所示,拟合所得相关参数如表 3 所示。可见,Langmuir 模型拟合度比 Freundlich 模型拟合度更大,达到了 0.975, Fe₃O₄@SA/GO 吸附剂对 MB 的吸附更符合 Langmuir 模型,同时也表明 MB 在吸附剂表面的吸附伴随着 MB 在吸附剂表面单层的形成^[34]。此外, n 的值为 2.37, 当 n 在 1~10 内,表明该吸附过程比较容易进行。 K_F 值越大,代表其吸附量越大。在本实验中, K_F 为 52.95, 表明 Fe₃O₄@SA/GO 吸附剂对 MB 具有较强的吸附能力。

5) pH 对 Fe₃O₄@SA/GO 在混合染料废水中吸附性能的影响。实际染料废水成分复杂,一般含有多种不同的染料,为探究材料对实际废水的吸附效果以及对不同染料的吸附选择性,选择了碱性品红与亚甲基蓝 2 种染料作为代表污染物进行混合来模拟实际废水进行研究。在 25 ℃、转速 180 r·min⁻¹ 的条件下,以 1.0 g·L⁻¹ 的 Fe₃O₄@SA/GO 投加量处理 100 mg·L⁻¹ 的 MB 和 CB 的混合液 5.0 h,并不断调节混合液的 pH,结果如图 14 所示。由图 14 可以看出,在 pH 为 5 时, Fe₃O₄@SA/GO 对 MB 和 CB 吸附量仅分别为 23.4 mg·g⁻¹ 和 12.4 mg·g⁻¹。这可能是因为: pH 较小时,溶液中 H⁺ 与染料阳离子产生竞争吸附, H⁺ 与 Fe₃O₄@SA/GO 上的官能团结合使得 Fe₃O₄@SA/GO 上的结合点变少,使得 Fe₃O₄@SA/GO 对混合染料的吸附量变小^[36]。在 pH 在 6~9 时, Fe₃O₄@SA/GO 对 MB 的吸附量处于上升状态,最大吸附量可达到 86.18 mg·g⁻¹; 而 pH 为 8 时, Fe₃O₄@SA/GO 对 CB 的吸附量达到最大,为 40.24 mg·g⁻¹。这可能是由于: 随着 pH 的升高, Fe₃O₄@SA/GO 表面的一COOH 电离程度在增加,一COOH 转变成一COO⁻, 对 CB 的吸附量增加。在 pH 为 9 时,材料对 CB 的吸附量骤降。这可能是由于: CB 的结构受溶液 pH 影响较大,其生色基团(醌式结构)被碱性溶液含有的大量 OH⁻ 破坏更加彻底,导致褪色,进而对实验结果造成了一定影响^[37-38]。由图 15 可以看出, MB 分子结构为“条状”而 CB 分子结构为“三角状”。“条状”的 MB 分子相对于“三角状”的 CB 分子可能更易于进入材料 1.5~1.9 nm 的孔隙中被吸附。上述结果表明, Fe₃O₄@SA/GO 对 MB 的吸附优于对 CB 的吸附。

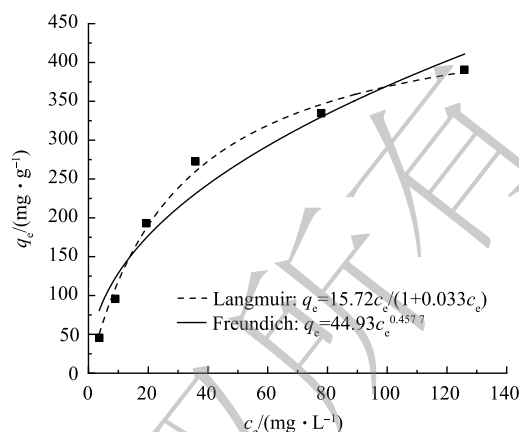


图 13 吸附等温线模型拟合曲线

Fig. 13 Fitting curves of adsorption isotherm model

表 3 Fe₃O₄@SA/GO 吸附 MB 等温线模型的拟合参数
Table 3 Fitting parameters for isotherm models of MB adsorption onto Fe₃O₄@SA/GO

朗格缪尔模型			弗朗德力西模型		
$b/(L \cdot mg^{-1})$	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	R^2	K_F	n	R^2
0.041 81	452.138	0.975	52.95	2.370	0.952

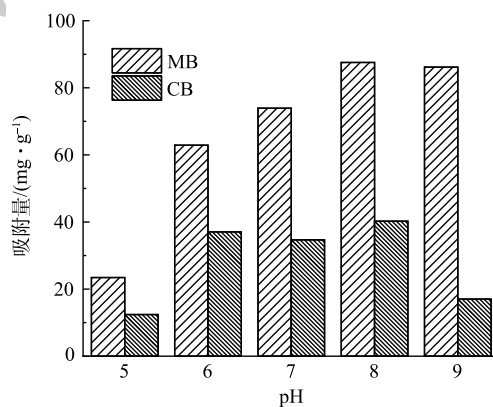


图 14 不同 pH 下 Fe₃O₄@SA/GO 对混合液的吸附量

Fig. 14 Adsorption capacity of Fe₃O₄@SA/GO to the mixture at different pHs

2.3 吸附再生实验分析

实验中采用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SA}/\text{GO}$ 进行解吸。发现酸性条件有利于从 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SA}/\text{GO}$ 吸附剂中解吸 MB。其原因为，在酸性条件下 H^+ 的浓度较高，吸附剂表面正电荷能够质子化基团，这有利于吸附剂的解吸。由图 16 可见，虽然随循环次数的增加， $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SA}/\text{GO}$ 对 MB 的去除率稍微有所下降，但经历 5 次脱附循环后吸附剂对 MB 的去除率依旧保持在 70% 以上。这说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SA}/\text{GO}$ 吸附剂能够有效去除 MB，且再生性能良好。

3 结论

1) 制备所得的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SA}/\text{GO}$ 复合材料空隙较多，材料表面官能团，尤其是羧基、羟基等含氧官能团丰富；材料具有良好的磁学特性，饱和磁化强度达到了 $17.88 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ ，具有超顺的磁性，属于软磁的范畴。

2) 在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}=9$ 、吸附剂投加量为 $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、MB 质量浓度为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、吸附时间为 300 min 时， $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SA}/\text{GO}$ 吸附剂对 MB 的去除率达到 92.4%，吸附量达到 $94 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ； $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SA}/\text{GO}$ 对混合液中的 MB 吸附优于 CB，在 pH 为 8 时， $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SA}/\text{GO}$ 对 MB 和 CB 的吸附量分别为 $86.18 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $40.24 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。吸附再生实验结果表明， $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SA}/\text{GO}$ 吸附剂在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 下脱附再生具有良好再生性能。

3) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SA}/\text{GO}$ 对 MB 吸附过程的拟合结果与伪一级动力学方程和 Langmuir 吸附等温线有较好的相关性，说明吸附过程偏向于物理吸附，是单分子层吸附；Weber-Morris 粒子内扩散方程模型拟合结果表明，吸附速率除了受到颗粒内扩散的限速作用之外，还受其他因素的影响。

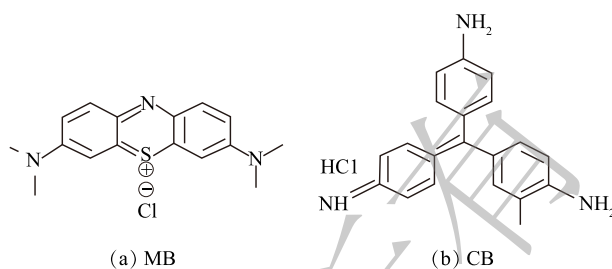


图 15 MB 与 CB 的结构式

Fig. 15 Molecular structure of MB and CB

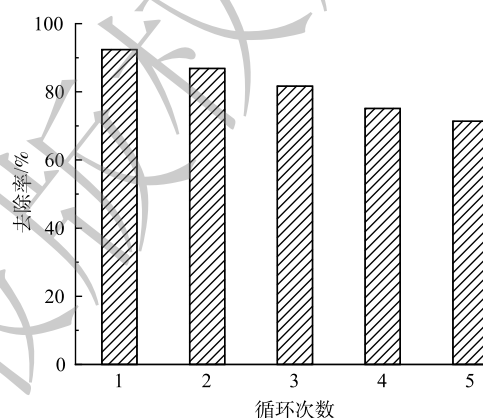


图 16 循环次数对 MB 去除率的影响

Fig. 16 Effect of recycling times on MB removal

参考文献

- [1] KONICKI W, ALESKANDRZAK M, MIJOWSKA E. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on adsorption of cationic dyes from aqueous solutions using graphene oxide[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2017, 123: 35-49.
- [2] TKACZYK A, MITROWSKA K, POSYNIK A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 717: 137222.
- [3] OTHMAN N H, ALIAS N H, SHAHRUDDIN M Z, et al. Adsorption kinetics of methylene blue dyes onto magnetic graphene oxide[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(2): 2803-2811.
- [4] WANG H, GAO H H, CHEN M X, et al. Microwave-assisted synthesis of reduced graphene oxide/titania nanocomposites as an adsorbent for methylene blue adsorption[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 360: 840-848.
- [5] YAO X X, JI L L, GUO J, et al. An abundant porous biochar material derived from wakame (*undaria pinnatifida*) with high adsorption performance for three organic dyes[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 318: 124082.
- [6] BAYAZIT S S, DANALIOĞLU S T, SALAM M A, et al. Preparation of magnetic MIL-101(Cr) for efficient removal of ciprofloxacin[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(32): 25452-25461.
- [7] 崔梦娇. 磁性金属-有机骨架复合材料的制备及其对水中有机污染物吸附性能的研究[D]. 保定: 河北大学, 2020.
- [8] LEI J P, QIAN R C, LING P H, et al. Design and sensing applications of metal-organic framework composites[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2014, 58: 71-78.
- [9] 叶霞, 刘长霞, 韩月, 等. 壳聚糖改性膨润土对有机染料的吸附研究[J]. *广东化工*, 2021, 48(12): 26-29.
- [10] 江湛如, 汤媛媛, 李冰玉, 等. 磁性海藻酸铁介孔碳微球的合成及对水体中砷的去除[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(6): 2382-2392.
- [11] 曹仕文, 张鸿, 孟驰涵, 等. 海藻酸钠/二氧化硅杂化微球结构与吸附性能[J]. *化工进展*, 2018, 37(9): 3512-3519.
- [12] 姚温浩, 于飞, 马杰. 海藻酸盐复合凝胶吸附材料的合成及其在水处理中的应用[J]. *化学进展*, 2018, 30(11): 1722-1733.
- [13] KHALILIFARD M, JAVADIAN S. Magnetic superhydrophobic polyurethane sponge loaded with Fe₃O₄@oleic acid@graphene oxide as high performance adsorbent oil from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 408: 127369.
- [14] YANG S T, CHEN S, CHANG Y, et al. Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 359(1): 24-29.
- [15] MARCANO D C, KOSYKIN D V, BERLIN J M, et al. Improved synthesis of graphene oxide[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(8): 4806-4814.
- [16] 邹成龙, 梁吉艳, 姜伟. 磁性膨润土吸附Cr(VI)离子解吸再生性能[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(10): 2127-2135.
- [17] MAHMOUD M, NABIL G M, KHALIFA M A, et al. Effective removal of crystal violet and methylene blue dyes from water by surface functionalized zirconium silicate nanocomposite[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(2): 103009.
- [18] MARŠÁLEK R, ŠVIDRNOCH M. The adsorption of amitriptyline and nortriptyline on activated carbon, diosmectite and titanium dioxide[J]. *Environmental Challenges*, 2020, 1: 100005.
- [19] MALLAKPOUR S, TABESH F. Tragacanth gum based hydrogel nanocomposites for the adsorption of methylene blue: comparison of linear and non-linear forms of different adsorption isotherm and kinetics models[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 133: 754-766.
- [20] ZHAO M, XU Y, ZHANG C, et al. New trends in removing heavy metals from wastewater[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2016, 100(15): 6509-6518.
- [21] CAO H L, WU X S, SYED-HASSAN S S A, et al. Characteristics and mechanisms of phosphorous adsorption by rape straw-derived biochar functionalized with calcium from eggshell[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 318: 124063.
- [22] TANG Y J, YANG R, MA D, et al. Removal of methyl orange from aqueous solution by adsorption onto a hydrogel composite[J]. *Polymers and Polymer Composites*, 2018, 26: 161-168.
- [23] 田希双. 氧化石墨烯/聚苯胺复合吸附剂的制备及其性能研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2020.
- [24] 陆焯敏. 改性氧化石墨烯去除离子染料和Cr(VI)的研究[D]. 南昌: 华东交通大学, 2020.
- [25] 常会, 范文娟, 曾成华, 等. 氨基功能化磁性氧化石墨烯吸附亚甲基蓝的性能探讨[J]. *冶金分析*, 2019, 39(8): 52-60.
- [26] ALQADAMI A A, KHAN M A, OTERO M, et al. A magnetic nanocomposite produced from camel bones for an efficient adsorption of toxic metals from water[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 178: 293-304.
- [27] DUAN H M, LI L L, WANG X J, et al. β -Cyclodextrin/chitosan-magnetic graphene oxide-surface molecularly imprinted polymer nanocomplex coupled with chemiluminescence biosensing of bovine serum albumin[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(84): 68397-68403.
- [28] 于长江, 王苗, 董心雨, 等. 海藻酸钙@Fe₃O₄/生物碳磁性复合材料的制备及其对Co(II)的吸附性能和机制[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(6): 1549-1557.
- [29] 王磊, 白成玲, 朱振亚. 氧化石墨烯/海藻酸钠复合膜对Pb(II)的吸附性能和机制[J]. *复合材料学报*, 2020, 37(3): 681-689.
- [30] 邹成龙. 磁性膨润土材料制备及吸附重金属离子与再生研究[D]. 沈

- 阳: 沈阳工业大学, 2019.
- [31] ZHOU X, ZHOU J, LIU Y, et al. Preparation of iminodiacetic acid-modified magnetic biochar by carbonization, magnetization and functional modification for Cd(II) removal in water[J]. *Fuel*, 2018, 233: 469-479.
- [32] 马天行, 杨琛, 江鲜英, 等. 纳米零价铁改性氨基生物炭的制备及对 Cd(II) 的吸附和解吸特性[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(10): 5433-5439.
- [33] CHIU Y H, CHANG T F M, CHEN C Y, et al. Mechanistic insights into photodegradation of organic dyes using heterostructure photocatalysts[J]. *Catalysts*, 2019, 9: 430.
- [34] SHAMY E, GAMAL A. An efficient removal of methylene blue dye by (责任编辑: 曲娜)
- adsorption onto carbon dot@zinc peroxide embedded poly vinyl alcohol (PVA/CZnO₂) nano-composite: A novel reusable adsorbent[J]. *Polymer*, 2020, 202: 122565.
- [35] 王智存, 牛敬业, 王义西, 等. pH响应性纤维素基气凝胶的制备及吸附再生性能[J]. *石河子大学学报(自然科学版)*, 2017, 35(3): 287-292.
- [36] 和芹, 陈伟, 舒世立, 等. 海藻酸钠磁球制备及对亚甲基蓝的吸附研究[J]. *复旦学报(自然科学版)*, 2021, 60(4): 532-539.
- [37] 杨新周, 杨子仙, 段聪丽, 等. 咖啡壳吸附亚甲基蓝和碱性品红的性能研究[J]. *热带作物学报*, 2017, 38(5): 957-961.
- [38] 温培娟, 丁伟. 品红褪色机理的实验探究[J]. *化学教育(中英文)*, 2020, 41(7): 96-100.

Preparation of Fe₃O₄@SA/GO gel ball and its adsorption performance towards methylene blue

ZOU Chenglong*, XU Zhiwei, NIE Fahui, WU Dao, WANG Jiaqi

School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China

*Corresponding author, E-mail: zoujoseph@163.com

Abstract Fe₃O₄@SA/GO gel ball was prepared with sodium alginate as skeleton, in combination with Fe₃O₄ and graphene oxide. The magnetic composites were characterized by SEM, FT-IR, XRD and VSM, and its adsorption performance towards methylene blue was also studied. The results showed that many pores was in Fe₃O₄@SA/GO gel spheres, and the surface of these spheres contained rich oxygen-containing functional groups such as carboxyl and hydroxyl groups. Fe₃O₄@SA/GO gel spheres had good excellent magnetic and superparamagnetic properties, their saturation magnetization reached 17.88 emu·g⁻¹. The adsorption properties and mechanism of methylene blue(MB) from aqueous solution onto the beads were studied. Under the conditions of 25 °C, pH=9, 100 mg·L⁻¹ methylene blue, 1 g·L⁻¹ adsorbant, the adsorption rate reach 92.4% after 300 min adsorption, and the adsorption capacity reached 94 mg·g⁻¹. The adsorption kinetics accorded with pseudo-first order kinetic equation, and the adsorption process preferred to a physical adsorption. The adsorption isotherm data were well fitted to Langmuir model and the adsorption was a mainly monolayer one, the maximum adsorption capacity was 452 mg·g⁻¹. Under the same conditions, methylene blue adsorption effect by Fe₃O₄@SA/GO was superior to basic fuchsin in the dye mixture. The adsorption rate of methylene blue still maintained over 70% after 5 recycling, which indicated that this material had a good recycling ability. The above results can provide a new material and technical reference for the adsorption removal of dyeing wastewater.

Keywords sodium alginate; graphene oxide; methylene blue; coexistence of dyes; adsorption; magnetic