

生物质碳负载铁-钴磁性复合材料的合成 及在染料废水处理中的应用

胡 鹏 牛 静* 薛首峰 王姣姣 张 宁

(黄淮学院化学与制药工程学院,驻马店 463000)

摘 要 利用固相热还原法一步合成了生物质碳负载的铁-钴(Fe-Co/C)磁性吸附材料,并考察了材料对亚甲基蓝(MB)的磁性吸附分离性能。研究表明:制得的 Fe-Co/C 为松散的片状结构,具有较大的比表面积,Fe-Co/C 对 MB 吸附 1h 和 6h 的吸附率分别达到 97% 和 99.0%,具有较好的吸附性能。

关键词 生物质,磁性吸附剂,染料废水

Synthesis of biomass carbon-supported Fe-Co magnetic composite and its application in dye wastewater treatment

Hu Peng Niu Jing Xue Shoufeng Wang Jiaojiao Zhang Ning

(College of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Huanghuai University, Zhumadian 463000)

Abstract Fe-Co/C magnetic composite was synthesized by using solid-phase thermal reduction method. And its dye adsorption capacity was investigated simultaneously utilizing methylene blue as molecular model. The results showed that the adsorption efficiency for methylene blue within 1h and 6h were 97% and 99.0%, respectively, demonstrating a good adsorption performance.

Key words biomass, magnetic adsorbent, dye wastewater

近年来,生物质材料如秸秆、花生壳、稻壳和锯末等常被作为价格低廉的吸附剂用于水体污染物的去除^[1-3],这类吸附剂具有取材方便、来源广泛、易交联和对环境不造成二次污染等优点。生物质通常都含有丰富的纤维素、半纤维素和木质素等成分,具有多种活性官能团(羟基、羧基、羰基、氨基、巯基等)^[4]。一般认为,生物质材料是通过物理吸附、化学吸附、表面沉降、螯合作用、共价结合、范德华力、离子交换、静电吸引和扩散等过程实现吸附目的^[5-8]。然而,未经处理的生物质稳定性较差,吸附效果也不够理想,需要进行改性处理^[9-13]。大部分研究均需把生物质材料粉碎以提高材料的比表面积和改性效果,这又引发吸附后不易收集的新问题。因此,如何在降低水处理成本的同时提高吸附和分离效率是当前生物质吸附材料急需解决的问题。

磁性材料作为一种新型的吸附剂近年来引起了

科研人员极大的关注。与传统的吸附剂相比,磁性吸附剂具有快速、高效、便捷和可回收等优点,为污水处理开辟了新的方向和思路。刘苛等^[14]采用化学共沉淀的方法制备了磁性多壁碳纳米管(MMWCNT),研究了亚甲基蓝(MB)和铜(Ⅱ)[Cu(Ⅱ)]在 MMWCNT 上的单一和竞争吸附。结果表明,在 4h 时内对 MB 和 Cu(Ⅱ)的最大吸附量分别为 46.03mg/g 和 27.74mg/g,等温吸附数据符合 Langmuir 模型。谢浩等^[15]以四氧化三铁(Fe₃O₄)磁性粒子为载体固定简青霉菌粉,制备出一种固定化简青霉生物吸附剂,用于对镉离子(Cd²⁺)-苯酚复合污染废水的吸附研究。吸附 5 次后,该吸附剂对 Cd²⁺ 和苯酚的吸附率分别达到 92.13%、91.34%。姚明翠等^[16]以 SBA-15 为模板,金属硝酸盐为前驱物,合成出一系列磁性镍-铁(Fe-Ni)/介孔碳纳米复合材料用于对水中染料的吸附

基金项目:河南省科技攻关计划(162102310262);河南省高校重点项目(16A150015);驻马店市科技计划(16121);黄淮学院青年教师能力提升项目(201602)

作者简介:胡鹏(1978-),男,博士,讲师,主要研究方向为纳米材料合成。

联系人:牛静(1981-),女,硕士,讲师,主要研究方向为纳米分析。

研究,当染料浓度为 50mg/L 时材料对其去除率接近 100%。高效、可回收等优势使磁性吸附材料在废水处理方面具有非常广阔的应用前景,但仍需开展大量的基础性研究以简化合成步骤、降低成本,为产业化生产和商业应用提供依据。

本研究以甘蔗渣为生物质原料,六水合氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和六水合氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)为前驱体,通过一步固相热还原制备铁-钴/碳(Fe-Co/C)磁性吸附材料,将其用于对水中 MB 的去除研究。生物质甘蔗渣在无氧条件下热解生成生物质碳,在高温条件下无机金属离子被生物质碳还原生成磁性金属纳米粒子附着在生物质碳表面形成磁性复合材料。该磁性复合材料成本低廉、来源广泛、环境友好,在环保领域具有较好的应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、亚甲基蓝三水合物(MB,指示剂级),国药集团化学试剂有限公司;实验用水为二次蒸馏水;甘蔗渣,将市售甘蔗去皮,用甘蔗压榨机将新鲜甘蔗的汁水挤出,得甘蔗渣,将自然晾干的甘蔗渣用粉碎机粉碎,先后用 100 目和 200 目的分样筛过筛得甘蔗渣备用。

管式炉(MXG1400 型),上海微行炉业有限公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis,CARY100 型),美国瓦里安公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,TENOR27 型),德国布鲁克公司;透射电子显微镜(TEM,Tecnaï TF20 型),美国 FEI 公司。

1.2 磁性材料制备

将 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与过筛后的甘蔗渣(含碳量按 18% 计,折算为物质的量)按 0.5:0.5:1.2(记为配方 1)和 0.5:0.5:1.5(记为配方 2)的配合比混合并在研钵中研磨均匀。将研磨均匀后的混合物装入长 88mm 的瓷舟里,放入管式炉(MXG1400 型,上海微行炉业有限公司),向管式炉通入氩气以排尽空气。在氩气保护下,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温升至 850°C ,在 850°C 下保持 1h,最后自然冷却至室温,即制得 Fe-Co/C 磁性材料。将合成的 Fe-Co/C 配成浓度为 5mg/mL 的均匀悬浊液备用。

1.3 吸附材料制备

取 3 个 1.5mL 的离心管,分别加入 10.0mg/L 的 MB 溶液 0.5mL。再向 3 个离心管里分别加入

0mL、0.05mL 和 0.07mL 的磁性材料悬浊液,最后定容至 1mL,摇匀后静置 1h。用磁铁回收磁性材料,吸取上清液用于残余染料的紫外-可见吸收光谱测试。

1.4 吸附时间的测试方案

向离心管中加入 MB 溶液 3.5mL 和 Fe-Co/C 溶液 0.05mL,混合溶液混匀后静置。每隔 1h 将上述混合溶液摇匀后用移液枪吸取 0.55mL 到离心管中,用磁铁回收磁性材料,吸取上清液用于紫外-可见吸收光谱测试。重复上述步骤 6 次,绘制吸光度与吸附时间关系图。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

本研究采用甘蔗渣炭化后还原 CoCl_2 和 FeCl_3 ,采用固相热还原法一步合成了 Fe-Co/C 磁性吸附材料。甘蔗渣在氩气保护下首先高温炭化为生物质碳,生物质碳在高温下还原 Fe 和 Co 离子形成生物质负载的 Fe-Co/C 二元磁性吸附材料^[17-18]。

甘蔗渣、炭化甘蔗渣、Fe-Co/C 的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出,经过炭化处理后的甘蔗渣与未处理的甘蔗渣相比并无新的吸收峰产生,但是谱带吸收峰的强度发生一定的变化,吸收峰强度较弱; 3410cm^{-1} 出现的强而宽的吸收峰归属于 O—H 和 N—H 的伸缩振动峰, 1618cm^{-1} 和 1384cm^{-1} 处的峰来自羧酸盐 C=O 的对称和不对称伸缩振动峰^[19]; 1111cm^{-1} 波数出现了纤维素中 β -(1-4)糖苷键中 C—O—C 的吸收峰^[20];Fe-Co/C 的谱图和上述结果基本一致。

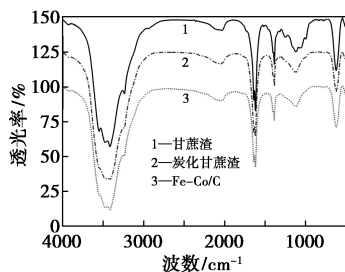


图 1 甘蔗渣(1)、炭化甘蔗渣(2)和 Fe-Co/C(3)的 FT-IR 谱图

2.2 TEM 分析

Fe-Co/C 的 TEM 图见图 2。从图可以看出,制得的 Fe-Co/C 磁性吸附材料为松散的片状结构,具有较大的比表面积,片状结构表面堆聚着棒状 Fe-Co 合金纳米粒子,可通过磁分离法进行收集。

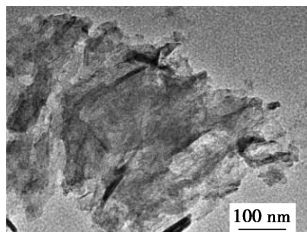


图 2 Fe-Co/C 的 TEM 图

2.3 磁性材料物质配合比对 MB 吸附效果的影响

磁性材料在生物质表面的负载量是影响对染料吸附的重要因素。一方面,较高的 Fe-Co/C 负载量会增加复合物的磁性,有利于吸附后材料的富集;另一方面,高负载量的纳米粒子也在一定程度上降低了生物质的有效比表面积,从而导致吸附能力降低。因此,在将复合材料用作染料污染物吸附剂之前,对磁性纳米粒子在生物质表面负载量进行优化显得十分必要。不同 Fe-Co/C 纳米粒子负载量的复合物,可以通过简单的控制甘蔗渣:CoCl₂·6H₂O:FeCl₃·6H₂O 的配合比来制备。本研究采用甘蔗渣与金属盐的配合比分别为配方 1 和配方 2 两种配合比进行合成,在两种配合比条件下,Fe-Co/C 对 MB 吸附的效果见图 3。从图可以看出,两种配合比制得的 Fe-Co/C 吸附 MB($\lambda_{\max}=664\text{nm}$)后的紫外-可见吸收峰均消失,而配方 1 制得的 Fe-Co/C 吸附 MB 后溶液的吸收曲线的值明显低于配方 2 制得的 Fe-Co/C。这是因为配方 2 中,甘蔗渣的含量较高,炭化后产生大量未和磁性金属结合的碳粉不能用磁铁进行富集,导致回收效果较差。配方 1 中金属的含量较高,游离的碳粉明显减少,磁回收效果较好,故在后续实验中主要研究配方 1 的吸附行为。

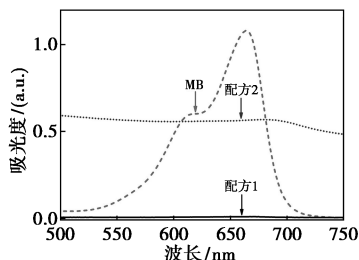


图 3 磁性材料物质配合比对 MB 吸附效果的影响

2.4 吸附剂用量对 MB 吸附效果的影响

本研究考察了吸附剂的用量对 MB 吸附效果的影响。分别向 MB 溶液中加入 0.05mL、0.07mL 和不加采用配方 1 制得的 Fe-Co/C 对 MB 进行吸附,室温吸附 1h,结果见图 4。从图可以看出,经 Fe-Co/C 吸附后,MB 在 664nm 处的紫外-可见吸收

强度明显降低,两种 Fe-Co/C 用量对 MB 的吸附率分别达到 99.0% 和 97.0%。综合考虑,后续实验均采用添加量为 0.05mL 的 Fe-Co/C 对 MB 进行吸附。

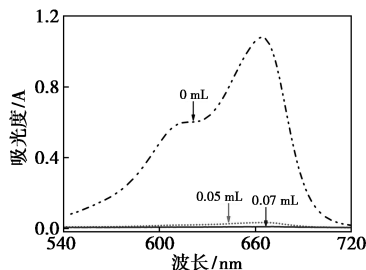


图 4 不同 Fe-Co/C 用量对 MB 的吸附率

2.5 吸附时间对 MB 吸附效果的影响

Fe-Co/C 对 MB 的吸附率随时间的变化曲线见图 5。从图可以看出,Fe-Co/C 对 MB 的吸附在 1h 内反应迅速,基本达到吸附平衡,对 MB 的去除率达到 97%,此后 Fe-Co/C 对 MB 的吸附随着时间的变化呈平稳态势,变化较小,6h 后 Fe-Co/C 对 MB 的吸附率达到 99%。研究结果表明 Fe-Co/C 是一种优良的吸附剂,可用于污水中对 MB 的去除。

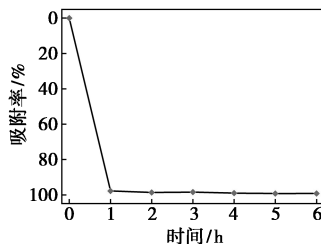


图 5 Fe-Co/C 对 MB 的吸附随时间的变化曲线图

3 结论

采用简单的固相热还原法一步制得 Fe-Co/C 磁性吸附剂,考察了其对 MB 的吸附和磁性分离性能。利用生物质碳和磁性纳米粒子的协同优势,该磁性吸附剂能在较短的时间内实现对 MB 的去除,Fe-Co/C 对 MB 吸附 1h 和 6h 的吸附率分别达到 97.0% 和 99.0%。

Fe-Co/C 制备工艺简单、原料廉价、易得,可以扩展到其他农业生物质原料,具有很好的普遍性,为大规模制备廉价、高效的水处理剂提供了一个新的途径。

参考文献

- [1] 姜玉,庞洁,廖兵.甘蔗渣吸附剂的制备及其对 Pb²⁺、Cu²⁺、Cr³⁺ 的吸附动力学研究[J].中山大学学报(自然科学版),

2008,47(6):32-37.

[2] 潘经健,姜军,徐仁扣,等.Fe(Ⅲ)改性生物质炭对水相 Cr(VI)的吸附试验[J].生态与农村环境学报,2014,30(4):500-504.

[3] 张敬华,崔运启,高利,等.改性麦壳对水中苯酚的生物吸附作用[J].化学通报,2013,76(8):753-757.

[4] 王秀莉,尚玉俊,宋丹丹.新型吸附剂处理重金属废水的研究进展[J].工业水处理,2014,34(7):5-9.

[5] Bhatnagar A, Sillanpää M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment-a review[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 157(2):277-296.

[6] Farooq U, Kozinski J A, Khan M A, et al. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents-a review of the recent literature[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(14):5043-5053.

[7] Montazer-Rahmati M M, Rabbani P, Abdolali A, et al. Kinetics and equilibrium studies on biosorption of cadmium, lead, and nickel ions from aqueous solutions by intact and chemically modified brown algae[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 185(1):401-407.

[8] Witek-Krowiak A. Analysis of temperature-dependent biosorption of Cu²⁺ ions on sunflower hulls: kinetics, equilibrium and mechanism of the process[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 192:13-20.

[9] 李晨,王培丽,张雷.改性杨木屑对 NO₂⁻ 的吸附动力学研究[J].郑州大学学报(理学版),2016,48(3):103-107.

[10] 刘昌盛,黄凤洪,尹红红,等.改性花生壳材料在吸附菜籽油中游离脂肪酸的应用[J].中国油脂,2016,41(2):82-87.

[11] 齐亚凤,何正艳,余军霞,等.改性甘蔗渣对 Cu²⁺ 和 Zn²⁺ 的吸附机理[J].环境工程学报,2013,7(2):585-590.

[12] 熊佰炼,崔译霖,张进忠,等.改性甘蔗渣吸附废水中低浓度 Cd²⁺ 和 Cr³⁺ 的研究[J].西南大学学报(自然科学版),2010,32(1):118-123.

[13] 张敬华,贺丽,王佳慧.化学改性麦壳对孔雀绿的吸附作用[J].化学通报,2015,78(12):1145-1149.

[14] 刘苛,龚继来,曾光明,等.磁性多壁碳纳米管吸附亚甲基蓝和铜[J].环境工程学报,2016,10(9):4961-4967.

[15] 谢浩,徐卫华,谭小飞,等.磁性粒子固定筒青霉吸附处理 Cd²⁺-苯酚复合污染废水的研究[J].水处理技术,2016,42(2):56-59.

[16] 姚明翠,孙冠武,王燕刚,等.磁性 FeNi 合金/石墨化介孔碳纳米复合材料的合成及其在染料吸附中的应用[J].上海有色金属,2016,37(1):1-8.

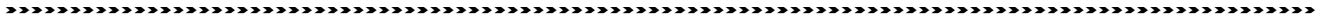
[17] 曹凯,沈湘黔,景茂祥,等.有机凝胶先驱体转化法制备 CoNi 合金微细纤维[J].材料科学与工程学报,2006,24(5):744-746.

[18] 周少锋,章桥新,冯良东,等.FeNi 合金纳米粒子的结构和磁性[J].武汉大学学报(理学版),2009,55(3):258-262.

[19] Minamisawa M, Minamisawa H, Yoshida S, et al. Adsorption behavior of heavy metals on biomaterials[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(18):5606-5611.

[20] Suflet D M, Chitanu G C, Popa V I. Phosphorylation of polysaccharides: new results on synthesis and characterisation of phosphorylated cellulose[J]. Reactive and Functional Polymers, 2006, 66(11):1240-1249.

收稿日期:2017-01-03
修稿日期:2018-01-17



(上接第 219 页)

[17] 冷纯廷,粘伟诚.针刺法非织造布的发展现状及前景[J].产业用纺织品,2012,20(8):11-13.

[18] 李小红.静电纤维膜的疏水性能和拉伸性能的研究[D].上海:东华大学,2009.

[19] 蒋玲玲,钱坤,俞科静,等.剪切增稠液体在防刺材料中的应用研究[J].化工新型材料,2011,39(6):121-124.

[20] 沙晓菲,俞科静,钱坤.不同分子量 PEG 对剪切增稠液体流变性能的影响[J].化工新型材料,2013,41(5):100-102.

[21] 王天坤,俞科静,钱坤,等.2D,3D 织物结构对 STF/UHMWPE 复合材料高速冲击性能影响的研究[J].化工新型材料,2016,44(8):108-109.

[22] Termonia Y. Puncture resistance of fibrous structures[J]. International Journal of Impact Engineering, 2006, 32(9):1512-1520.

[23] Li T T, Lou C W, Huang C H, et al. Thermoplastic polyurethanes/polyester/polypropylene composites: effect of thermoplastic polyurethanes honeycomb structure on acoustic-absorbing and cushioning property[J]. Journal of Industrial Textiles, 2016, 46(2):578-595.

[24] Li T T, Chuang Y C, Huang C H, et al. Applying vermiculite and perlite fillers to sound-absorbing/thermal-insulating resilient PU foam composites[J]. Fibers and Polymers, 2015, 16(3):691-698.

[25] Li T T, Wang R, Lou C W, et al. Static and dynamic puncture behaviors of compound fabrics with recycled high-performance Kevlar fibers[J]. Composites Part B Engineering, 2014, 59:60-66.

[26] Kruegler G F. Nonwoven buffing or polishing material having increased strength and dimensional stability: US, Patent 6713413[P]. 2004-03-30.

[27] Li T T, Lou C W, Lin J Y, et al. Static and dynamic puncture properties of intra-/inter-laminar reinforced multilayer compound fabrics by needle punching and thermal bonding[J]. Textile Research Journal, 2016, 86(14):148-1497.

收稿日期:2016-12-21
修稿日期:2017-03-08