

磁性 Fe_3O_4 /改性煤渣复合材料的制备 及其对 Cr^{6+} 的吸附性能研究

彭 娟 张慧佳 郑婉莹 高作宁*

(省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室,宁夏大学化学化工学院,银川 750021)

摘 要 以盐酸浸泡锅炉房的废弃煤渣即改性煤渣为前驱体,采用溶剂热法制备了磁性四氧化三铁(Fe_3O_4)/改性煤渣复合材料,采用扫描电子显微镜(SEM)、X射线粉末衍射(XRD)、X射线光电子能谱仪(XPS)、傅里叶红外光谱仪(FT-IR)和物理吸附仪(BET)等对复合材料进行了表征分析。用磁性 Fe_3O_4 /改性煤渣复合材料作为吸附剂吸附 Cr^{6+} ,并考察了吸附剂用量、吸附时间、 Cr^{6+} 溶液的初始 pH 和初始浓度对材料吸附性能的影响。结果表明,在吸附剂用量为 1.5g,吸附时间为 30min, Cr^{6+} 溶液的初始 pH=3.00 的条件下,吸附效果最好。动力学分析可知,磁性 Fe_3O_4 /改性煤渣复合材料对 Cr^{6+} 溶液的吸附符合准二级动力学方程,连续进行 5 次吸附/再生循环后,材料的吸附率均在 90%以上,表明其具有较好的循环可再生性,同时 Fe_3O_4 本身具有的磁性可用于废水处理过程的快速分离。

关键词 改性煤渣,磁性, Fe_3O_4 , Cr^{6+}

Preparation of magnetic Fe_3O_4 /modified cinder composite and adsorption property for Cr^{6+}

Peng Juan Zhang Huijia Zheng Wanying Gao Zuoning

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021)

Abstract The waste cinder in boiler room was modified by HCl. Fe_3O_4 /modified cinders were prepared by in-situ hydrothermal method. SEM, XRD, XPS, FT-IR and BET were used to characterize the microstructure and chemical composition. The effects of the adsorbent amount, adsorption time, pH value and the initial concentration of Cr^{6+} solution on the adsorptive capacity of Cr^{6+} were investigated. The results showed that the optimum conditions for the adsorption reaction were the adsorbent amount was 1.5 g, the adsorption time 30min, and pH value of Cr^{6+} solution was 3.00. The adsorption of Cr^{6+} on Fe_3O_4 /modified cinder was more consistent with pseudo-second-order kinetics. After 5 successive adsorption/regeneration cycles, the adsorption rate of adsorbent was more than 90%. Fe_3O_4 /modified cinder had better regeneration potential. And the magnetic properties of iron oxide itself were embodied in the separation of the composite material easily and after treatment.

Key words modified cinder, magnetism, Fe_3O_4 , Cr^{6+}

重金属离子污染一直都是环境保护的首要难题,即使是水中仅存在微量的重金属,它也会对人类和自然界造成一定程度的危害。其中 Cr^{6+} 具有强氧化性和强致癌性^[1],被认为是毒性最强的重金属之一,一旦造成污染会严重危害人类健康,破坏生态环境。因此如何除去 Cr^{6+} 就显得尤为重要。 Cr^{6+} 的去除方法有多种,如物理吸附法、化学氧化法和微生物降解法等,每种方法都有各自的优缺点,应用范

围也不尽相同。然而,吸附法是众多去除方法中操作最为简单、原料低廉和吸附量大的一种处理方法。煤渣是各种工业及民用锅炉燃烧煤炭后排出的固体废弃物,它具有多孔结构(其孔隙率在 50%~60%),比表面积较大,表面能也较高,为待吸附物质提供了大量的着位点,因此可以作为吸附载体。同时其还含有 10%~30%的残炭,这些残炭的性质类似于活性炭^[2],因而煤渣是一种很好的吸附剂。基

基金项目:宁夏高等学校科学技术研究项目(NGY2015050)

作者简介:彭娟(1981-),女,博士,副教授,主要从事功能纳米材料研究。

联系人:高作宁,男,博士,教授,研究方向为电化学。

于改性煤渣对 Cr^{6+} 具有吸附性能,磁性 Fe_3O_4 具有磁性易分离的特点^[3],制备了磁性 Fe_3O_4 /改性煤渣复合材料,探究了其对 Cr^{6+} 的吸附性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

废弃煤渣,宁夏大学 B 区锅炉房;六水合三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、浓盐酸(HCl)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、无水乙醇、乙二醇、无水乙酸钠,均为分析纯且没有经过纯化处理,天津市大茂化学试剂厂;实验室用水为艾柯实验室专用超纯水。

高速万能粉碎机(FW-1),北京科伟永兴仪器公司;多头磁力加热搅拌器(HJ-6A),常州国华电器有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9076A),上海精宏设备公司;真空干燥箱(DZF-6050),上海琅环实验设备有限公司;循环水真空泵[SHZ-D(Ⅲ)],郑州长城科贸公司;医用数控超声波清洗器(KQ-250DE),昆山市超声仪器公司;可见分光光度计(722S),上海精密科学仪器有限公司;扫描电子显微镜(KYKY2800B),中镜科技仪器公司;X-射线粉末衍射仪(D/MAX2),日本日立公司;X 射线光电子能谱仪(Thermoescalab 250Xi200),美国热电公司;物理吸附仪(ASAP 2020),美国麦克公司。

1.2 磁性 Fe_3O_4 /改性煤渣复合材料的制备

(1)原性煤渣的制备。将取自宁夏大学 B 区锅炉房的废弃煤渣用高速万能粉碎机粉碎,然后过 200 目的标准筛,水洗。

(2)改性煤渣参照文献[4]进行制备。将 1g 原性煤渣浸泡在 2mL 浓度为 4mol/L 的 HCl 溶液中 36h,水洗、醇洗、抽滤后在 120℃ 的烘箱里烘干,冷却至室温后研磨成粉末。

(3)磁性 Fe_3O_4 /改性煤渣复合材料的制备。在 100mL 的烧杯中分别加入 1.35g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、1g CTAB、3.6g 乙酸钠、3g 改性煤渣和 40mL 乙二醇,置于多头磁力加热搅拌器上搅拌至完全溶解后得到黑色均一溶液,将其转移到 100mL 聚四氟乙烯的高压反应釜中,置于 200℃ 高温的烘箱里恒温反应 12h。反应结束后冷却至室温,借助外磁场将产物进行固液相分离,留下的黑色沉淀样品用无水乙醇和二次蒸馏水洗涤数次。磁性分离后的黑色样品于 60℃ 的真空恒温干燥箱里干燥 12h,得到磁性 Fe_3O_4 /改性煤渣复合材料。

1.3 吸附实验

将一定浓度的 Cr^{6+} 溶液置于烧杯中,向其中加

入一定量的磁性 Fe_3O_4 /改性煤渣复合材料,通过改变磁性 Fe_3O_4 /改性煤渣复合材料用量、超声时间、pH 和 Cr^{6+} 溶液的初始浓度,用分光光度计测得吸附反应前后的变化值,按照式(1)计算去除率。

$$\text{去除率} = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中, A_0 为 Cr^{6+} 溶液的初始吸光度; A_t 为 t 时刻 Cr^{6+} 溶液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 样品的结构分析

图 1 为原性煤渣、改性煤渣以及磁性 Fe_3O_4 /改性煤渣复合材料的 XRD 谱图。从图中可以看出,曲线(a)和曲线(b)晶相的主要成分都是石英和莫来石^[5]。在 22~35° 的衍射角区域出现了较为宽大的衍射特征峰,这说明原性煤渣和改性煤渣中存在着大量的无定型玻璃体^[6]。曲线(b)中的石英衍射强度加强,说明原性煤渣表面的可溶氧化物在 HCl 的浸泡作用下被溶解^[7],使得 SiO_2 的相对含量增加了。原性煤渣在用 HCl 浸泡改性的过程中,其表面产生了大量的气泡,并有大量的黑色物质被溶解出来。覆盖在原性煤渣表面的氧化物被溶解之后,在气泡的作用下,被覆盖的孔隙也暴露了出来,使得原性煤渣的表面及内部形成了较多的孔隙^[8],比表面积增大,表面活性增强,从而提高了改性煤渣的吸附能力。曲线(c)在 35° 左右的衍射角区域出现了晶型为(311)的衍射特征峰^[9]。这说明 Fe_3O_4 成功地负载到了改性煤渣上,使得磁性 Fe_3O_4 /改性煤渣复合材料具备磁性特征,易于该材料的磁性分离。

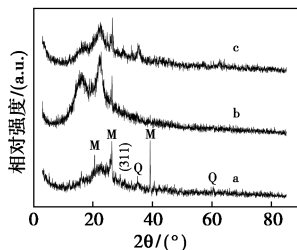


图 1 原性煤渣(a)和改性煤渣(b)以及磁性 Fe_3O_4 /改性煤渣复合材料(c)的 XRD 谱图

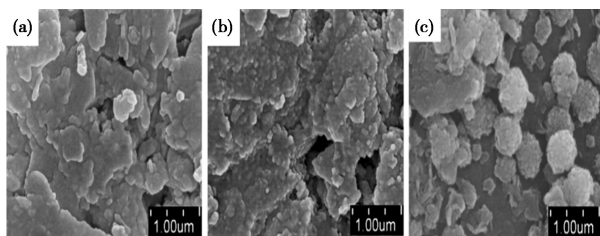


图 2 原性煤渣(a)和改性煤渣(b)以及磁性 Fe_3O_4 /改性煤渣复合材料(c)的 SEM 图

图 2 为原性煤渣和改性煤渣以及磁性 Fe₃O₄/改性煤渣复合材料的 SEM 图。从图中可以看出,原性煤渣有层状,表面平滑,改性煤渣的层状更加重叠,表面更加粗糙,磁性 Fe₃O₄/改性煤渣复合材料有层状,表面褶皱较多,而且层状上有球形颗粒。

图 3 为原性煤渣和改性煤渣以及磁性 Fe₃O₄/改性煤渣复合材料的 XPS 图。从图中可以看出,原性煤渣的元素比较复杂,改性煤渣的 Al、Fe、Mg 元素消失,证明这些元素溶于酸,被洗掉,而后磁性 Fe₃O₄/改性煤渣复合材料的 Fe 元素重新出现,证明有 Fe₃O₄ 的形成。

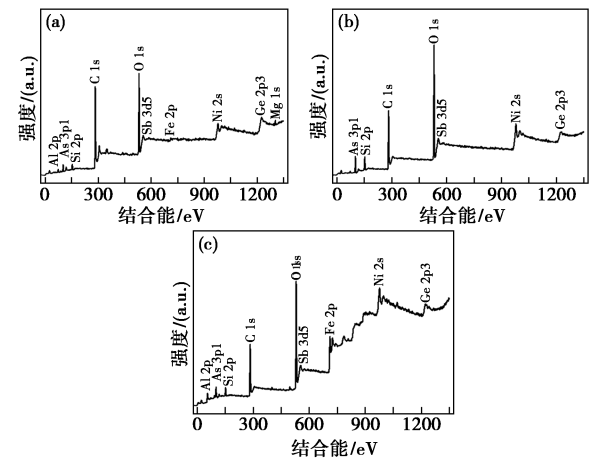


图 3 原性煤渣(a)和改性煤渣(b)以及磁性 Fe₃O₄/改性煤渣复合材料(c)的 XPS 图

原性煤渣、改性煤渣和磁性 Fe₃O₄/改性煤渣复合材料的 BET 比较见表 1。从图和表可以发现,三者的比表面积值依次增大,其中改性煤渣的比表面积值约是原性煤渣的 2 倍。这是因为 HCl 对原性煤渣的改性处理,主要体现在 HCl 可以腐蚀原性煤渣,使得在原性煤渣的微观结构中形成了很多的孔道结构^[10]。孔道结构在一定程度上可以增大改性煤渣的比表面积,从而可以为有毒有害物质提供更多的附着位点,增强改性煤渣及其与磁性 Fe₃O₄ 形成的复合物对 Cr⁶⁺ 的吸附性能。

表 1 原性煤渣、改性煤渣和磁性 Fe ₃ O ₄ /改性煤渣复合材料的 BET 比较			
材料名称	原性煤渣	改性煤渣	Fe ₃ O ₄ /改性煤渣
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	7.4209	10.6137	11.5132

2.2 对 Cr⁶⁺ 去除率影响的分析

2.2.1 吸附剂用量对 Cr⁶⁺ 去除率的影响

吸附实验在 Cr⁶⁺ 初始浓度为 25mg/L,超声时间为 120min,一定 pH 和室温条件下进行。图 4 是

磁性 Fe₃O₄/改性煤渣复合材料用量对 Cr⁶⁺ 去除率的影响曲线图。从图中可以看出,吸附初始阶段, Cr⁶⁺ 的去除率随着磁性 Fe₃O₄/改性煤渣复合材料用量的增加而快速增大,接着趋于平缓。当用量达到 1.5g 后,吸附达到平衡,去除率基本不再变化。这是因为当磁性 Fe₃O₄/改性煤渣复合材料用量达到一定的值后,吸附 Cr⁶⁺ 达到了饱和状态而不再吸附,最佳的用量为 1.5g。从图 4 中 3 条吸附平衡曲线可以看出,磁性 Fe₃O₄/改性煤渣最复合材料先达到吸附平衡,这是因为磁性 Fe₃O₄/改性煤渣复合材料的比表面积最大,单位质量内可以提供更大的吸附接触面积,从而减少了达到吸附平衡所需的磁性 Fe₃O₄/改性煤渣复合材料用量。

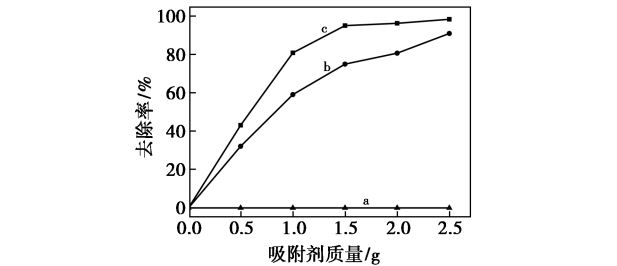


图 4 吸附剂用量对 Cr⁶⁺ 去除率的影响
[(a)原性煤渣;(b)改性煤渣;(c)磁性 Fe₃O₄/改性煤渣复合材料]

2.2.2 超声时间对 Cr⁶⁺ 去除率的影响

吸附实验在 Cr⁶⁺ 初始浓度为 25mg/L,磁性 Fe₃O₄/改性煤渣复合材料用量为 1.5g,一定 pH 和室温条件下进行。超声时间对 Cr⁶⁺ 去除率的影响见图 5。从图 5 中可以看出,吸附初始阶段 Cr⁶⁺ 的去除率随着超声时间的增长而快速增大,接着趋于平缓,当 30min 后,吸附达到平衡,去除率基本不再变化。这是因为当吸附时间达到一定的值后,吸附 Cr⁶⁺ 达到了饱和状态而不再吸附,最佳的吸附时间是 30min。从图 5 中 3 条吸附平衡曲线可以看出,磁性 Fe₃O₄/改性煤渣复合材料最先达到吸附平衡,这是因为磁性 Fe₃O₄/改性煤渣复合材料的比表面积最大,单位质量内可以提供更大的吸附接触面积,

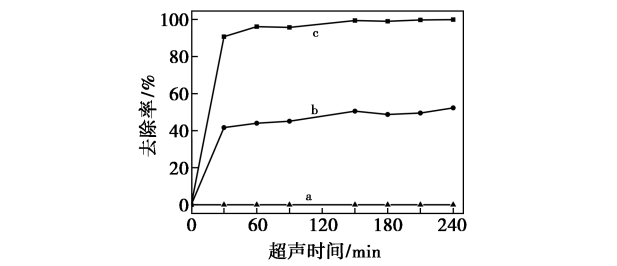


图 5 超声时间对 Cr⁶⁺ 去除率的影响
[(a)原性煤渣;(b)改性煤渣;(c)磁性 Fe₃O₄/改性煤渣复合材料]

从而缩短了达到吸附平衡所需的时间。

2.2.3 pH 对 Cr^{6+} 去除率的影响

吸附实验在 Cr^{6+} 初始浓度为 25mg/L , 磁性 Fe_3O_4 /改性煤渣复合材料用量为 1.5g , 超声时间为 30min 和室温条件下进行。图 6 为 pH 对 Cr^{6+} 去除率的影响曲线图。从图中可以看出, 在 $\text{pH} = 3.00 \sim 7.00$ 的条件下, 磁性 Fe_3O_4 /改性煤渣复合材料对 Cr^{6+} 的去除率高于原性煤渣和改性煤渣, 最佳的 pH 为 3.00 。

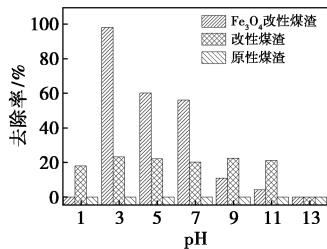


图 6 pH 对 Cr^{6+} 去除率的影响

2.2.4 Cr^{6+} 初始浓度对 Cr^{6+} 去除率的影响

吸附实验在磁性 Fe_3O_4 /改性煤渣复合材料质量为 1.5g , 超声时间为 30min , $\text{pH} = 3.00$ 和室温条件下进行。图 7 为 Cr^{6+} 初始浓度对 Cr^{6+} 去除率的影响曲线图。从图 7 中可以看出, 磁性 Fe_3O_4 /改性煤渣对 Cr^{6+} 的去除率高于原性煤渣和改性煤渣。

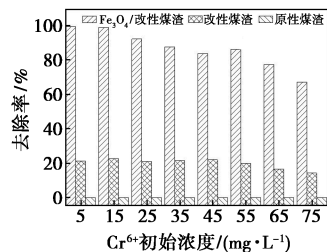


图 7 Cr^{6+} 初始浓度对 Cr^{6+} 去除率的影响

2.3 吸附动力学分析

本研究选用 2 种动力学模型对实验数据进行拟合, 根据准一级动力学模型(式(1)^[11]), $\ln(q_e - q_t)$ 对时间 t 没有显示出较好的线性关系, 说明准一级动力学模型不适合描述改性煤渣和磁性 Fe_3O_4 /改性煤渣对 Cr^{6+} 的吸附。而根据准二级动力学模型(式(2)^[12]), 依照相应的动力学模型方程计算出相应的方程值, 然后进行数据的拟合, 即 t/q_t 对时间 t 进行数据拟合^[13], 得相关系数 R^2 均大于 0.99 (分别见图 8 和图 9), 表明准二级动力学模型适合描述改性煤渣和磁性 Fe_3O_4 /改性煤渣对 Cr^{6+} 的吸附。

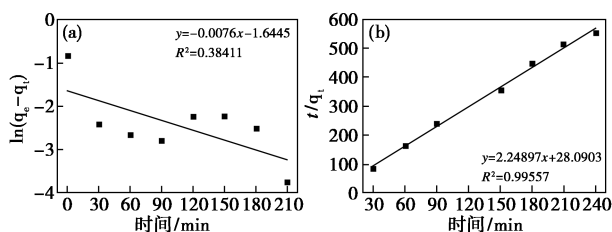


图 8 改性煤渣的准一级(a)和准二级(b)动力学模型线性拟合曲线图

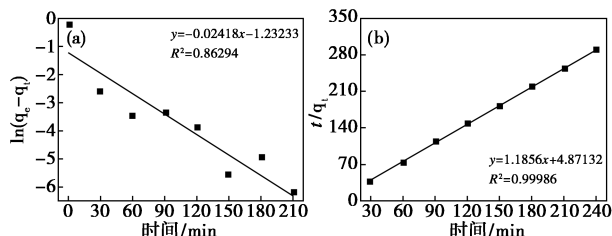


图 9 磁性 Fe_3O_4 /改性煤渣复合材料的准一级(a)和准二级(b)动力学模型线性拟合曲线图

改性煤渣和磁性 Fe_3O_4 /改性煤渣对 Cr^{6+} 的吸附过程属于物理吸附, 也称之为范德华吸附。这是由于该复合材料的表面存在着不饱和的范德华力, 从而使得其表面有着较高的表面能^[14], 而高的表面能不可能一直处于较高的状态, 所以为了降低其自身的表面能, 就会产生吸附这一现象^[15], 吸附现象的产生就会使得磁性 Fe_3O_4 /改性煤渣复合材料自觉地对有毒有害的物质进行吸附, 从而可以达到去除的目的。表面的吸附是没有选择性的, 且该吸附过程是由分子间较弱的作用力引起的^[16], 由作用力引起的吸附是稳定的, 而且是不易脱附的, 因而是属于多层吸附。

准一级动力学模型:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

准二级动力学模型:

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (2)$$

2.4 吸附机制研究

图 10 为磁性 Fe_3O_4 /改性煤渣复合材料对 Cr^{6+} 吸附前后的 FT-IR 光谱图。从图中可以看出, 材料在吸附前后都有在 1068cm^{-1} 处的 C—H 伸缩振动峰^[17], 吸附后的材料 C—H 伸缩振动峰较吸附前的材料减弱了, 这说明磁性 Fe_3O_4 /改性煤渣复合材料对 Cr^{6+} 产生了吸附的作用; 材料在吸附前后都有 576cm^{-1} 处的 Fe—O 伸缩振动峰^[18], 这表明 Fe_3O_4 成功地负载到了改性煤渣上, 得到了复合材料磁性 Fe_3O_4 /改性煤渣。

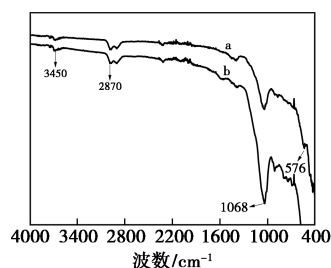


图 10 磁性 Fe_3O_4 /改性煤渣复合材料
对 Cr^{6+} 吸附前后的 FT-IR 光谱图
[(a) 吸附前; (b) 吸附后]

2.5 磁性 Fe_3O_4 /改性煤渣复合材料的再生性能分析

为了考察磁性 Fe_3O_4 /改性煤渣对 Cr^{6+} 的再生性能,用 1.5g 的磁性 Fe_3O_4 /改性煤渣对 25mg/L 的 Cr^{6+} 溶液进行吸附实验,所得实验结果见图 11。

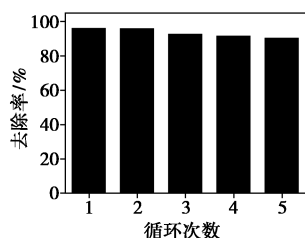


图 11 磁性 Fe_3O_4 /改性煤渣复合材料对 Cr^{6+} 的
再生吸附实验

由图 11 可知,当磁性 Fe_3O_4 /改性煤渣对 Cr^{6+} 进行 5 次重复吸附后,其对 Cr^{6+} 的去除率仍能达到 90.5%,表明磁性 Fe_3O_4 /改性煤渣具有良好的吸附再生性能。

3 结论

本研究用盐酸对锅炉房废弃的原性煤渣改性后,采用溶剂热法制备了磁性 Fe_3O_4 /改性煤渣复合物,并对 Cr^{6+} 进行了吸附性能研究。通过对比分析可知,磁性 Fe_3O_4 /改性煤渣对 Cr^{6+} 有较好的吸附效果。在 $\text{pH} = 3.00 \sim 7.00$ 的酸性条件下,其对 Cr^{6+} 的去除率达到 98%,优于原性煤渣和改性煤渣。吸附模型符合准二级动力学模型。磁性 Fe_3O_4 /改性煤渣具有良好的吸附再生性能。

参考文献

[1] Rajput S, Pittman Jr C U, Mohan D. Magnetic magnetite (Fe_3O_4) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb^{2+}) and chromium (Cr^{6+}) removal from water[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 468: 334-346.
[2] 刘精今, 李小明, 杨麒. 炉渣的吸附性能及在废水处理中的应用[J]. 工业用水与废水, 2003, 34(1): 12-15.

[3] Wang L X, Li J C, Jiang Q, et al. Water-soluble Fe_3O_4 nanoparticles with high solubility for removal of heavy-metal ions from waste water [J]. Dalton Transactions, 2012, 41 (15): 4544-4551.
[4] 余美琼, 杨金杯, 陈文韬, 等. 酸法改性煤渣吸附 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的性能研究[J]. 河南工业大学学报, 2013, 34(6): 43-50.
[5] 郝存江, 陈静, 栗洪斌, 等. 煤渣改性及其吸附特性表征[J]. 粉煤灰综合利用, 2001(4): 34-36.
[6] Chauhan G S, Singh B, Sharma R K, et al. Use of biopolymers and acrylamide-based hydrogels for sorption of Cu^{2+} , Fe^{2+} and Cr^{6+} ions from their aqueous solutions[J]. Desalination, 2006, 197(1-3): 75-81.
[7] Wan C C, Li J. Facile synthesis of well-dispersed superparamagnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles encapsulated in three-dimensional architectures of cellulose aerogels and their applications for $\text{Cr}(\text{VI})$ removal from contaminated water[J]. Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3(9): 2142-2152.
[8] 谢小红. 改性煤渣处理含油废水的研究[J]. 北方环境, 2013, 23(9): 60.
[9] Liu R, Mi S, Li Y Y, et al. Synthesis of monodispersed Fe_3O_4 @ C core/shell nanoparticles [J]. Science China Chemistry, 2016, 59(4): 394-397.
[10] Kim E J, Li C S, Chang Y Y, et al. Hierarchically structured manganese oxide-coated magnetic nanocomposites for the efficient removal of heavy metal ions from aqueous systems[J]. Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(19): 9628-9634.
[11] Rajput S, Pittman Jr C U, Mohan D. Magnetic magnetite (Fe_3O_4) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb^{2+}) and chromium (Cr^{6+}) removal from water[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 468: 334-346.
[12] Liu Z N, Zhang Y Y, An Y K, et al. Influence of coal fly ash particle size on structure and adsorption properties of forming adsorbents for Cr^{6+} [J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed, 2016, 31(1): 58-63.
[13] Chavan A A, Li H B, Scarpellini A, et al. Elastomeric nanocomposite foams for the removal of heavy metal ions from water[J]. Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(27): 14778-14784.
[14] Liu D G, Li Z H, Li W, et al. Adsorption behavior of heavy metal ions from aqueous solution by soy protein hollow microspheres [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(32): 11036-11044.
[15] 郝存江, 冯青琴, 元炯亮. 改性蜂窝煤渣吸附水中对硝基苯酚研究[J]. 化学世界, 2004, 45(6): 320-323.
[16] Ren G H, Shang M Y, Zou H Z, et al. Fe_3O_4 @ SiO_2 - SO_3H @ PPy @ Au spheres: fabrication, characterization and application in SERS[J]. Materials Chemistry and Physics, 2016, 173: 333-339.
[17] 裴昭君. 石墨相氮化氮可见光催化降解罗丹明 B 的试验研究 [D]. 成都: 成都理工大学, 2014.
[18] 李佑稷, 李效东, 李君文. TiO_2 /活性炭复合体对罗丹明 B 的光催化降解[J]. 环境化学, 2004, 23(6): 650-654.