

原位掺铁制备磁性活性炭吸附处理苯胺

罗珍贞¹ 王星敏^{1,2,*} 汤敏³ 杜萌¹ 吴潇潇¹ 王弟能¹

(1. 重庆工商大学环境与资源学院, 重庆 400067; 2. 催化与功能有机分子重庆市重点实验室, 重庆 400067;
3. 重庆市江北区环境监测站, 重庆 400067)

摘要 以废次金银花叶渣为原料, 采用原位掺铁法制备磁性活性炭(MAC)。运用 BET、XRD 和 VSM 分析技术表征 MAC 的物相结构及磁性能, 考察投加量、温度、溶液 pH 值和时间对 MAC 吸附苯胺的影响, 并解析 MAC 吸附苯胺的动力学和热力学机理。结果表明, 原位掺铁法制备活性炭磁化物负载明显, 其孔径为 2.83 nm, 比表面积为 $410.03 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 饱和磁化强度为 $2.889 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, 表现出良好磁性能; 当 pH 值为 2、温度为 40 °C 时, 投加 0.5 g MAC 吸附初始浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的苯胺 180 min 后, 苯胺降解率达到 97.61%, 溶液中苯胺质量浓度仅为 $4.79 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; MAC 对苯胺的吸附既有物理吸附, 也有化学吸附, 并满足 Lagergren 方程的准一级吸附动力学特征。

关键词 磁性活性炭; 原位制备; 苯胺; 吸附

中图分类号 X705 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2016)09-5203-07 DOI 10.12030/j.cjee.201509026

In-situ preparation of magnetic activated carbon and removal performance of aniline

LUO Zhenzhen¹ WANG Xingmin^{1,2,*} TANG Min³ DU Meng¹ WU Xiaoxiao¹ WANG Dineng¹

(1. College of Environmental and Resources, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China;
2. Key Laboratory of Catalysis Science and Technology of Chongqing Education Commission, Chongqing 400067, China;
3. Environmental Monitoring Station of Chongqing Jiangbei, Chongqing 400067, China)

Abstract Magnetic activated carbon (MAC) has been prepared in-situ from waste *Lonicera* leaves after the microbial enzymatic extraction of chlorogenic acid. The phase structure and magnetic properties of MAC were characterized by Brunauer-Emmett-Teller analysis, X-ray diffraction analysis, and vibrating sample magnetometry. The effects of the MAC dosage, pH, reaction temperature, and reaction time on the adsorption of aniline were investigated. In addition, the adsorption kinetics and adsorption thermodynamics were discussed. The results showed that MAC exhibited excellent magnetic properties when the specific surface area of the MAC was $410.03 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, the average pore size was 2.83 nm, and the saturation magnetization intensity was $2.889 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$. The optimal conditions were found to be temperature of 40 °C, pH of 2, MAC dosage of 0.5 g, and adsorption time of 180 min, which yielded an aniline removal rate of 97.61%, while the initial concentration is $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. In addition, the concentration of the aniline solution was only $4.79 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Both physical and chemical adsorption were involved in the overall adsorption process. The adsorption kinetics were well fitted by the Lagergren equation.

Key words magnetic activated carbon; in-situ preparation; aniline; adsorption

苯胺类化合物是合成药物、染料、杀虫剂、高分子材料、炸药等的重要原料之一, 其广泛应用于化工、印染和制药等工业生产。苯胺及其衍生物具有致癌和致突变的作用^[1-3], 通过食入或透过皮肤吸

收而导致人体中毒, 引起神经系统的损害。为有效控制苯胺类化合物对环境的影响, 我国已颁布的污水综合排放标准(GB 8978-1996)严格规定了苯胺类化合物的最高允许排放浓度为 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。如何

基金项目: 重庆市委应用开发项目(cstc2013yykfb20001); 重庆市委重点自然科学基金(cstc2012JJB90010)

收稿日期: 2015-09-02; 修订日期: 2016-02-18

作者简介: 罗珍贞(1989—), 女, 硕士研究生, 研究方向: 生物质固体废弃物资源化利用。E-mail: 513259651@qq.com

* 通讯联系人, E-mail: wang_chem@tom.com

有效去除水体中苯胺具有重要的现实意义。

目前,苯胺类废水处理技术中化学处理法存有关成本、工艺复杂等现状;生物技术虽可有效降低处理费用,但目前还未完全实现规模化推广。以吸附法为代表的物理工艺流程相对简单,活性炭因具有比表面积大、孔隙结构发达、化学性质相对稳定和吸附能力强等特点,是废水处理中最常用的吸附剂^[4-6],也是目前应用于水体污染治理最为普遍的方法之一。但活性炭吸附处理后的二次回收及其再生等问题,加大了废水治理的成本。

近年来,磁性活性炭的研制成为国内外研究热点^[7-8]。磁性活性炭是将磁化物引入活性炭上,通过外加磁场的磁分离技术,实现活性炭特别是粉体活性炭从水体中的分离回收。目前,磁性活性炭的制备方法主要有浸渍法^[9]、吸附法、黏结法和化学沉淀法^[10]等。通过吸附或粘结方法制备的磁性活性炭普遍存在磁性能及吸附性能变差等弊端。基于此,本研究选取浸提绿原酸等活性成分后的金银花叶废渣为原料,提出原位合成法制得磁性活性炭(MAC),通过分析 MAC 物相结构,以及对模拟苯胺废水的吸附效果,研究磁化物掺杂对活性炭去除污染物多重效应,为废水治理提供优质吸附材料和理论技术参考。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

原料:提取天然产物后的金银花叶废渣,金银花叶取自重庆秀山。

仪器:比表面积及孔径分析测试仪(F-Sorb 3400,北京金埃谱科技有限公司)、振动样品磁强仪(VSM-7307 型,美国 Lake Shore 公司)、X 射线衍射仪(XRD-6100 型,日本岛津公司)、原子吸收分光光度计(Z-5000,日本日立公司)、紫外可见分光光度计(UV-1900,四川科百瑞仪器有限公司)、马弗炉(SRXQ-6-12,重庆恒大科技有限公司)、傅里叶变换红外光谱仪(Nexus 670,美国 Nicolet 公司)。

试剂: ZnCl_2 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 、 HCl 、十二烷基磺酸钠和苯胺(均为分析纯)。

1.2 实验方法

1.2.1 磁性活性炭的制备

取过 60 目酶解浸提天然活性成分后的废次金银花叶废渣 4 g,经 ZnCl_2 活化 2 h,加入 40 mL 磁化负载液,磁化负载液即为 $n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{Fe}^{3+})=1:1.5$

配制的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 混合液,滴加 5 滴(约 0.25 mL)质量分数为 10% 的十二烷基磺酸钠溶液搅拌均匀后,用 NaOH 溶液调节 pH 值至 6,充分搅拌 30 min,抽滤,烘干,制得磁性活性炭前驱体,于马弗炉 450 °C 焙烧 1.5 h 后成炭,经 HCl 溶液清洗至中性,烘干制得磁性活性炭。

1.2.2 磁性活性炭的性能表征

采用 F-Sorb 3400 比表面积及孔径分析测试仪测定样品比表面积及孔隙参数;采用 VSM-7307 型振动样品磁强仪进行测定样品磁化强度;采用 XRD-6100 型 X 射线衍射仪测定分析样品的物相结构^[11];采用 Nexus 670 型红外光谱仪分析检测样品表面官能团;采用原子吸收分光光度法测定制备 MAC 的铁溶出性,铁溶出量 P 按公式(1)进行计算。

$$P = \frac{CV}{m} \quad (1)$$

式中: P 为铁溶出量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C 为溶液中铁质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为体积, L; m 为样品质量, g。

1.2.3 吸附实验

称取 0.1 ~ 0.5 g 磁性活性炭于锥形瓶中,分别加入 20 mL 浓度为 100 ~ 300 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的苯胺溶液,于恒定水浴温度中振荡吸附一定时间,过滤,取上清液离心后测定吸附后溶液中苯胺质量浓度。根据研究^[12],采用紫外差示分光光度法在 280 nm 处测定并计算苯胺质量浓度,计算得出磁性活性炭对苯胺的吸附值。苯胺质量浓度标准曲线为 $y = 0.0131x + 0.0016$ ($R = 0.9990$)。

根据式(2)计算其吸附量:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_t)V}{M} \quad (2)$$

式中: q_e 为苯胺吸附值, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_0 为苯胺溶液初始质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_t 为苯胺溶液吸附后质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为苯胺溶液体积, L; M -MAC 质量, g。

2 结果与讨论

2.1 磁性活性炭的表征

2.1.1 XRD 分析

铁氧化物中 Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 具有磁性^[13]。在铁氧化物的 XRD 谱图中, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的特征衍射峰出现在 2θ 为 30.2°、35.5°、43.3°等,而 Fe_3O_4 的特征峰出现在 2θ 为 29°、35°、43°等,比较标卡 PDF65-3107 和 PDF72-2303,2 种铁氧化物的特征衍射峰基本一致^[14]。对比 MAC 和 AC(不掺铁活性炭)的

XRD 谱图,由图 1 可知,MAC 和 AC 均出现(003)和(101)明显的碳特征衍射峰,表明磁化物的添加不会改变活性炭性能结构;虽在 30.2°、35.5°和 43.3°处 MAC 和 AC 均可见铁氧化物的特征衍射峰(220)、(311)和(400),是因为取自秀山的原料中含有少量的 Mn、Fe 等元素,但 MAC 在 30.2°处(220)的吸收峰强度明显高于 AC,表明以 γ -Fe₂O₃ 为主的磁化物成功附着于制备样品表面。

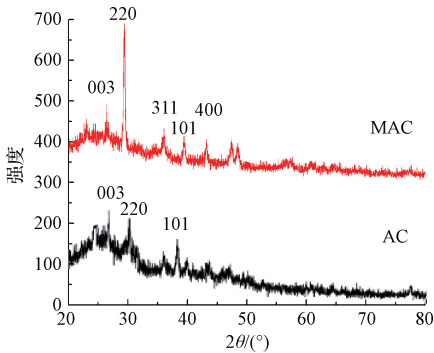


图 1 磁性活性炭和不掺铁活性炭的 XRD 谱图
Fig. 1 X-ray powder diffraction patterns for MAC and AC

2.1.2 VSM 磁性能分析

由图 2 可见,MAC 具有位于一三象限的闭合磁滞回线,并有明显的磁滞回线平台,表明磁有序程度较高,是理想的磁性粉料。经检测得出 MAC 饱和磁化强度为 2.889 emu · g⁻¹,剩余磁化强度为 0.018 4 emu · g⁻¹,矫顽力为 8.95 Oe,具备一定的磁性能;在对苯胺的吸附过程中未发现磁聚集现象,且在外加磁场作用下,能实现处理废水的固液分离。

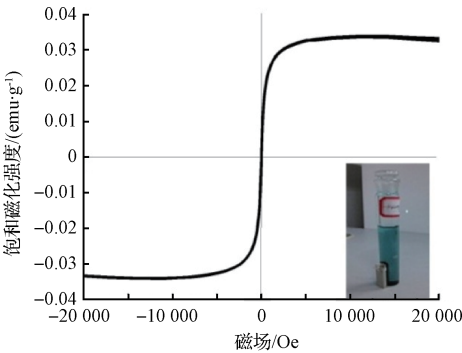


图 2 磁性活性炭的磁滞回线
Fig. 2 Magnetic hysteresis loop of MAC

2.1.3 红外光谱(FT-IR)分析

采用 FT-IR 分析 MAC 和 AC 的表面官能团,如图 3 所示。由图可知,MAC 和 AC 在 3 400 cm⁻¹处具有明显吸收峰,是 O—H 伸缩振动引起的特征峰;

2 901 cm⁻¹是由甲基和亚甲基中 C—H 振动引起的特征峰;1 638 cm⁻¹处的吸收峰是羰基 C=O 伸缩振动吸收峰;1 319 cm⁻¹的吸收峰是羧基、醇、酚或酯中的 C—O 伸缩振动引起的吸收峰。由图可知 MAC 在 1 319 cm⁻¹的峰强度比 AC 明显,表明原位掺铁制备磁性活性炭有助于样品官能团 C—O 增加,利于增强活性炭对含胺基—NH₂ 有机物的吸附。此外,MAC 在 567 cm⁻¹、746 cm⁻¹处出现铁氧化物的吸收峰,表明 MAC 既保持有碳材料原有的官能团又具有铁氧化物的官能团。

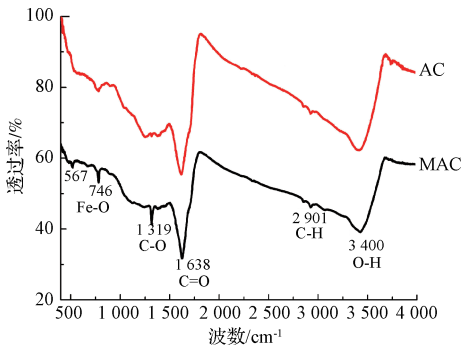


图 3 MAC 和 AC 的红外光谱 FT-IR 图
Fig. 3 FT-IR spectra of MAC and AC

2.1.4 BET 测试分析

采用 BET 对比分析 MAC 和 AC 比表面积及其孔隙参数。由表 1 可知,原位掺铁后,MAC 比表面积较 AC 的比表面积低,其孔隙降低 37.9%,比表面积降低 53.76%,孔径由 2.75 nm 增大为 2.83 nm。分析原因在于附着于活性炭表面的磁化物 Fe₃O₄ 占据活性炭表面,从而减少活性炭的比表面积;在 MAC 的制备过程中,虽加入十二烷基硫酸钠阻止 Fe₃O₄ 团聚,但 Fe₃O₄ 的存在导致 MAC 孔隙堵塞,从而降低 MAC 孔隙。

表 1 MAC 和 AC 的孔隙参数			
Table 1 Textural parameters of MAC and AC			
样品种类	比表面积/ (m ² · g ⁻¹)	孔隙/ (cm ³ · g ⁻¹)	孔径/ nm
AC	886.72	0.58	2.75
MAC	410.03	0.36	2.83

2.2 MAC 对苯胺的吸附性能研究

2.2.1 不同 MAC 投加量对吸附苯胺的影响

考察投加量为 0.1 ~ 0.5 g MAC 对初始浓度为 200 mg · L⁻¹ 的苯胺吸附 1 h 后的效果,如图 4 所示。由图可知,随着 MAC 的增加,苯胺吸附率由

38.80% 增至 91.26%, 吸附率提高约 2 倍。这是由于 MAC 对苯胺的吸附主要发生物理吸附和化学吸附; 但随着 MAC 量的增加, 不仅增加了活性炭物理吸附的吸附表面积, 同时增加了化学吸附的活性基团, 双重作用下, 当苯胺浓度一定时, 增大与苯胺接触几率。此外, 苯胺中 N 孤对电子与苯环共轭, 使 N 周围电子云密度减小, 使其以阳离子形式存在; 而原位掺杂制备磁化物, 加剧了 MAC 表面官能团离解, 增强了活性炭表面电负性; 随着 MAC 投加量的增加, 呈电负性的 MAC 与阳离子形式存在的苯胺间的静电作用力增强, 从而提高苯胺的吸附率。

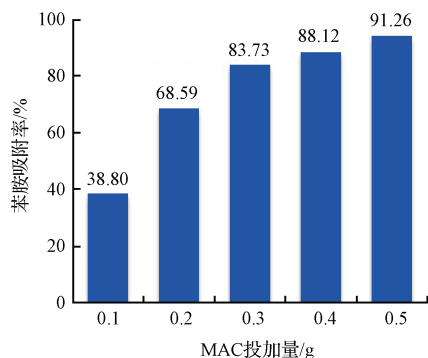


图4 MAC 投加量对苯胺吸附率的影响

Fig. 4 Effect of MAC dosage on adsorption capacity of aniline

2.2.2 不同水浴温度对 MAC 吸附苯胺的影响

一定温度可加快目标分子的热运动, 也为磁化物电解反应提供能源。图 5 反映了不同温度下 MAC 对初始浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的苯胺吸附 1 h 时的影响。由图可知, 随着温度的升高, MAC 对苯胺的吸附率逐渐增大, 当温度升至 45°C 时, MAC 对苯胺的吸附率提至 93.89%; 在温度为 $45 \sim 55^\circ\text{C}$ 时, MAC 对苯胺的吸附率增长相对缓慢, 为 93.89% ~ 94.01%。分析原因在于, 温度较低时, 苯胺分子的热运动能较低, 与 MAC 碰撞的几率较小, 随着温度的升高, 苯胺分子的活跃度增加, 与 MAC 的碰撞几率增加, 因而吸附率增大^[15], 但一定范围内存在显著影响。

2.2.3 溶液 pH 值对 MAC 吸附苯胺的影响

MAC 对苯胺的吸附与溶液 pH 值有关。图 6 反映了不同 pH 值下, MAC 吸附初始浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的苯胺 1 h 的变化。当 pH 值越接近苯胺酸度系数 (4.756) 时, 活性炭对苯胺吸附量最大^[16]。由图可知, 在酸性条件下, MAC 对苯胺的吸附效果明显, 特别是 pH 值为 2 时, 苯胺吸附率可达 95.31%。分

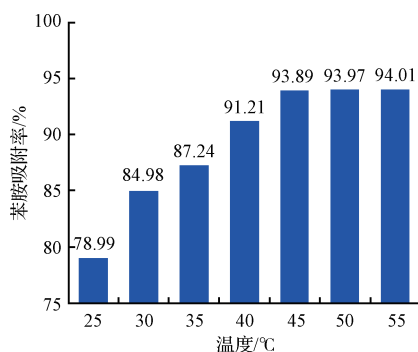


图5 温度对苯胺吸附率的影响

Fig. 5 Effect of temperature on adsorption of aniline

析其原因在于, 在酸性条件下, MAC 表面官能团发生离解, 活性炭表面呈电负性, 而磁化物的微电场效应促使 $\text{Fe}^{3+} + \text{e} = \text{Fe}^{2+}$ 发生电子转移, 活性炭表面电负性加强; 溶液的 pH 值通过影响苯胺的电离形态和 MAC 的荷电性质^[17], 增大与苯胺之间的静电作用。但随着溶液 pH 值的升高, MAC 中 Fe_3O_4 粒子表面的正电荷密度降低, 其与苯胺之间的亲和力也随之减弱^[18], 因而减弱对苯胺的吸附。

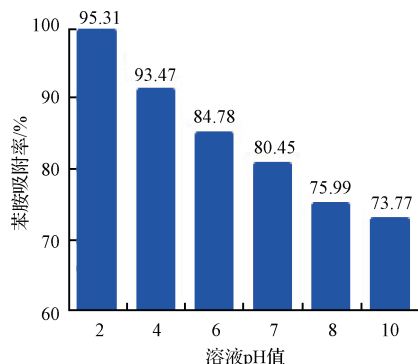


图6 溶液 pH 值对苯胺吸附率的影响

Fig. 6 Effect of pH value of solution on adsorption of aniline

2.2.4 不同时间对 MAC 吸附苯胺的影响

MAC 对苯胺的吸附随吸附时间而变化。对比分析 0.5 g MAC 与 AC 吸附 100 mL 初始浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的苯胺, 在 pH 为 2、温度为 40°C 时, 吸附苯胺随时间变化。如图 7 所示, MAC 与 AC 吸附苯胺随时间的变化趋势基本一致, 且任一时刻 MAC 的吸附率均大于 AC, 前 30 min 增长迅速, 1 h 时分别达到 92.11% 和 66.02%, 之后趋于平缓; 吸附 180 min 后, 苯胺溶液质量浓度趋于平衡, 吸附率达 97.61%, 此时, 溶液苯胺浓度仅为 $4.79 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 低于排放标准 ($5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。分析原因在于, 在相同体积内, 活性炭吸附苯胺时间延长, 有助于增加

活性炭与苯胺的碰撞概率,增强活性炭对苯胺的吸附作用;但 MAC 吸附苯胺高于 AC 是因为磁化物的微电场效应同时加强 MAC 与苯胺的静电吸引,提高苯胺吸附能效。

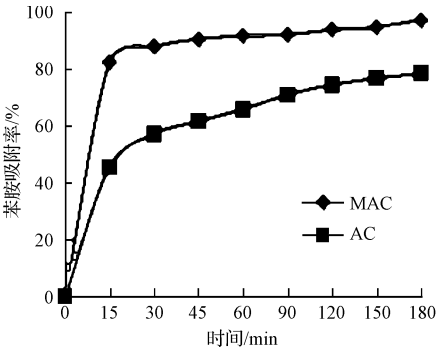


图 7 2 种活性炭吸附苯胺随时间变化

Fig. 7 Adsorption kinetics of two kinds of activated carbon adsorption of aniline

2.2.5 MAC 含铁化物的溶出性能分析

为考察 MAC 中磁化物在苯胺处理过程中的溶出情况,取初始浓度为 $200\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的苯胺溶液 ($\text{pH}=4.7$),在水浴温度为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,采用原子吸收分光光度法,分别检测吸附 60、120 和 180 min 后的溶液中铁离子含量,结果见表 2。由表 2 可见,在吸附 180 min 后,铁溶出量仅为 $0.0169\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,表明铁化合物溶出量极小,磁化物的掺杂不会产生二次污染。

表 2 吸附过程中的铁溶出量
Table 2 Dissolubility of iron in the process of adsorption

吸附时间/min	铁溶出量/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
60	0.002 3
120	0.004 8
180	0.016 9

2.3 吸附机理解析

2.3.1 MAC 对苯胺的吸附机理

在 MAC 吸附苯胺的过程中, π - π 色散力和氢键作用是主要影响因素。 π - π 色散力是活性炭对有机污染物吸附的主要驱动力,它一般存在于颗粒活性炭表面石墨层的 π 电子和有机物污染物苯环上的自由电子之间。依据路易斯酸碱理论,活性炭表面石墨层中的 $\text{C}=\text{C}$ 双键是活性炭中 π 电子的主要来源途径。MAC 活性炭表面羧基—COOH 和酚羟基—OH 数量较多,羧基—COOH 和酚羟基—OH 分

别可以与苯胺中的胺基— NH_2 通过氢键结合,增大了对水中苯胺的去除效率。

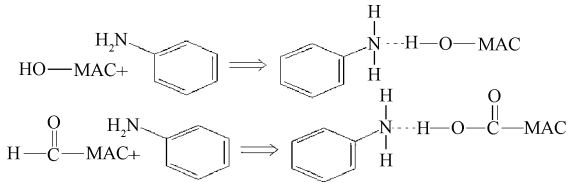


图 8 活性炭中羟基、羧基与苯胺的氢键作用
Fig. 8 Hydrogen bonding interaction of hydroxyl and carboxyl to aniline

2.3.2 吸附热力学解析

为获得 MAC 吸附苯胺的热力学参数,根据 Langmuir 方程和吉布斯方程,获得方程式:

$$\ln \frac{q}{C_e} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \tag{3}$$

式中: q 为 MAC 吸附苯胺量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_e 为适时温度的苯胺质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; ΔH 为吸附焓, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔS 为吸附熵, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为理想气体常数, $8.314\text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$; T 为温度, K 。

利用方程(3)处理不同温度吸附苯胺的实验数据,并以 $(\ln(q/C_e))-(1/T)$ 作图,得式 $\ln(q/C_e) = -4\,557.8/T + 15.072$, $R = 0.987\,2$ 。由直线斜率得出 $-\Delta H/R$ ^[19],截距为 $\Delta S/R$,分别计算出 MAC 在 298.15~318.15 K 范围内的 ΔH 和 ΔS ,结果见表 3。由表 3 可知,随着温度升高, ΔG 越负,表明吸附过程越易进行;当焓变 $\Delta H < 20\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时,属于物理吸附;当 $80\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < \Delta H < 400\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时,属于化学吸附^[20];而 $\Delta H = 37.89\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,表明 MAC 对苯胺的吸附既有物理吸附又有化学吸附。这与 MAC 物理吸附为主的孔隙结构分析和化学为主的表面官能团分析一致,并与苯胺吸附实验结果吻合。

表 3 热力学参数
Table 3 Thermodynamic parameter

T/K	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1})$
303.15	37.89	-0.312 4	125.3
308.15	37.89	-0.802 6	125.3
313.15	37.89	-1.247 0	125.3
318.15	37.89	-1.947 6	125.3

2.3.3 吸附动力学解析

根据 Lagergren 方程(准一级吸附动力学方

程)^[21] $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_{ad}t$, 式(4)为换算后的公式, 处理计算图7中MAC与AC吸附苯胺的实验数据。

$$\lg(1 - \frac{q_t}{q_e}) = -\frac{K_{ad} \cdot t}{2.303} \quad (4)$$

式中: K_{ad} 为吸附速率常数, min^{-1} ; q_t 为 t 时刻的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_e 为平衡时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; t 为吸附时间, min 。

拟合得出的方程式分别为:

$$\begin{aligned} \text{MAC: } Y &= -\frac{0.0228t}{2.303} - 0.5279 \\ (R &= 0.9897, K_{ad} = 0.0228) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{AC: } Y &= -\frac{0.0209t}{2.303} - 0.2514 \\ (R &= 0.9962, K'_{ad} = 0.0209) \end{aligned}$$

根据方程,MAC和AC的 R 值均超过0.98,表明二者吸附苯胺拟合方程均可信^[19],对苯胺的吸附满足准一级吸附动力学特征。比较吸附速度常数 K_{ad} 和 K'_{ad} 可知,MAC吸附速率常数大于AC,表明磁化物的负载可增加MAC吸附活性,有利于污染物的去除。

3 结论

1)以酶解浸提天然活性成分的废次金银花叶渣为原料,通过原位掺铁法制备MAC,其比表面积为 $410.03 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔径为 2.83 nm ,XRD谱图可见 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Fe_3O_4 的特征衍射峰,饱和磁化强度为 $2.889 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$,具有磁学性能。

2)当苯胺初始浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH值为2、温度为 40°C 时,投加 0.5 g MAC吸附苯胺 180 min 后,苯胺降解率达到 97.61% ,此时溶液中苯胺质量浓度仅为 $4.79 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,低于污水综合排放标准(GB 8978-1996)规定的最高允许排放浓度。

3)通过吸附热力学解析,发现MAC吸附苯胺是一自发过程,吸附过程既有物理吸附,也有化学吸附;采用Lagergren方程拟合得出MAC吸附苯胺的动力学方程为 $y = 0.0228(-t/2.303) - 0.5279$, $R = 0.9897$,满足准一级吸附动力学特征。

参考文献

[1] LIU Sen, WANG Lei, TIAN Jingqi, et al. Aniline as a dispersing and stabilizing agent for reduced graphene oxide and its subsequent decoration with Ag nanoparticles for

enzymeless hydrogen peroxide detection. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2011**, 363(2): 615-619

- [2] MELAVANKI R. M., PATIL N. R., KAPATKAR S. B., et al. Solvent effect on the spectroscopic properties of 6MAMC and 7MAMC. *Journal of Molecular Liquids*, **2011**, 158(2): 105-110
- [3] JOE C. L., TAN K. L. Enantioselective hydroformylation of aniline derivatives. *The Journal of Organic Chemistry*, **2011**, 76(18): 7590-7596
- [4] 王俊, 方峰, 梁元耀. 吸附法处理草甘膦生产废水的研究进展. *绿色科技*, **2013**(5): 195-197
WANG Jun, FANG Feng, LIANG Yuanyao. The research progress on adsorption glyphosate production wastewater treatment. *Journal of Green Science and Technology*, **2013**(5): 195-197(in Chinese)
- [5] CHANG J. S., CHEN D. H. Optimization on the etherification of glycerol with tert-butyl alcohol. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **2011**, 42(5): 760-767
- [6] SANDOVAL R., COOPER A. M., AYMAR K., et al. Removal of arsenic and methylene blue from water by granular activated carbon media impregnated with zirconium dioxide nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, 193(20): 296-303
- [7] WANG Dawei, LI Feng, LU Gaoqing, et al. Synthesis and dye separation performance of ferromagnetic hierarchical porous carbon. *Carbon*, **2008**, 46(12): 1593-1599
- [8] LUO Xiaogang, ZHANG Lina. High effective adsorption of organic dyes on magnetic cellulose beads entrapping activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 171(1/2/3): 340-347
- [9] YANG Na, ZHU Shenmin, ZHANG Di, et al. Synthesis and properties of magnetic Fe_3O_4 -activated carbon nanocomposite particles for dye removal. *Materials Letters*, **2008**, 62(4/5): 645-647
- [10] NGUYEN T. D., PHAN N. H., DO M. H., et al. Magnetic Fe_2MO_4 (M:Fe, Mn) activated carbons: Fabrication, characterization and heterogeneous Fenton oxidation of methyl orange. *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, 185(2/3): 653-661
- [11] 莫冰玉, 唐玉斌, 陈芳艳, 等. 磁性活性炭的制备及其对水中甲基橙的吸附. *环境工程学报*, **2015**, 9(4): 1863-1868
MO Bingyu, TANG Yubin, CHEN Fangyan, et al. Preparation of magnetic activated carbon granules for adsorption

- of methyl orange in water. Chinese Journal of Environmental Engineering, **2011**, 185(4): 1863-1868(in Chinese)
- [12] 李会平, 王立新. 紫外差分分光光度法同时测定含苯系物废水中苯胺和苯酚. 分析试验室, **2010**, 29(12): 90-93
- LI Huiping, WANG Lixin. Simultaneous determination of phenylamine and phenol in wastewater by differential ultraviolet spectrophotometry. Chinese Journal of Analysis Laboratory, **2010**, 29(12): 90-93(in Chinese)
- [13] RODRIGUEZ A., GARCÍA J., OVEJERO G., et al. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbon from aqueous solutions: Equilibrium and kinetics. Journal of Hazardous Materials, **2009**, 172(2/3): 1311-1320
- [14] LI Guilin, JIANG Yuren, HUANG Kelong, et al. Kinetics of adsorption of *Saccharomyces cerevisiae* mediated dehydrogenase on magnetic Fe_3O_4 -chitosan nanoparticles. Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **2008**, 320(1/2/3): 11-18
- [15] AL-DEGS Y. S., EL-BARGHOUTHI M. I., EL-SHEIKH A. H., et al. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. Dyes and Pigments, **2008**, 77(1): 16-23
- [16] 孟冠华, 李爱民, 张全兴. 活性炭的表面含氧官能团及其对吸附影响的研究进展. 离子交换与吸附, **2007**, 23(1): 88-94
- MENG Guanhua, LI Aimin, ZHANG Quanxing. Studies on the oxygen-containing groups of activated carbon and their effects on the adsorption character. Ion Exchange and Adsorption, **2007**, 23(1): 88-94 (in Chinese)
- [17] NOWACK B., STONE A. T. Adsorption of phosphonates onto the goethite-water interface. Journal of Colloid and Interface Science, **1999**, 214(1): 20-30
- [18] 谢明, 徐炎华. 载铁活性炭对水中草甘膦吸附性能研究. 中国环境科学, **2011**, 31(2): 239-244
- XIE Ming, XU Yanhua. Glyphosate adsorption by ferric supported active carbon. China Environmental Science, **2011**, 31(2): 239-244(in Chinese)
- [19] 周利民, 刘峙嵘, 黄群武. 聚甲基丙烯酸- Fe_3O_4 纳米吸附剂的吸附性能. 中国环境科学, **2007**, 27(1): 137-140
- ZHOU Limin, LIU Zhirong, HUANG Qunwu. Adsorption property of polymethacrylic acid- Fe_3O_4 nanoadsorbent. China Environmental Science, **2007**, 27(1): 137-140(in Chinese)
- [20] 陈东莲, 白丽娟, 黄增尉, 等. 三聚磷酸二氢铝对 Cs^+ 的吸附动力学和热力学. 环境科学与技术, **2011**, 34(3): 105-108
- CHEN Donglian, BAI Lijuan, HUANG Zengwei, et al. Kinetics and thermodynamics of Cs^+ on aluminum dihydrogen tripolyphosphate. Environmental Science & Technology, **2011**, 34(3): 105-108(in Chinese)
- [21] DUTTA M., BARUAH R., DUTTA N. N., et al. Adsorption of 6-aminopenicillanic acid on activated carbon. Separation and Purification Technology, **1997**, 12(2): 99-108