

## Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C 纳米粒子的制备及其对水中罗丹明 B 的去除<sup>\*</sup>

张春荣<sup>1,2</sup> 闫李霞<sup>1,2</sup> 申大忠<sup>1\*\*</sup> 陈令新<sup>2</sup>

(1. 山东师范大学化学化工与材料科学学院, 济南, 250014;

2. 中国科学院烟台海岸带研究所, 中国科学院海岸带环境过程重点实验室, 烟台, 264003)

**摘 要** 采用溶剂热-水热法合成了碳覆盖的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C, 利用扫描电镜 (SEM) 与红外光谱 (FT-IR) 对其进行了表征, 并研究了其对水中罗丹明 B 的吸附性能. 系统考察了吸附动力学、吸附等温线、吸附剂用量对吸附性能的影响. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C 对罗丹明 B 的吸附在 3 h 内即可达到平衡, 最大吸附量可达 13.23 mg·g<sup>-1</sup>. 分别用 Langmuir 和 Freundlich 吸附模型解释了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C 对罗丹明 B 的作用机理. 吸附反应过程符合准二级动力学方程. 结果表明, 该吸附剂具有良好的磁效应和吸附性能, 可快速去除罗丹明 B, 去除率高达 90% 以上; 吸附剂可重复利用, 成本低, 具有环境友好的优势.

**关键词** 关键词 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子, 活性炭, 罗丹明 B, 吸附.

染料在诸多工业如纺织、印染、造纸、制革等领域应用广泛, 所产生的染料污染导致的饮水安全问题已引起广泛关注<sup>[1]</sup>. 染料稳定的化学结构使其生物降解难、毒性大、即使低浓度也有很深的颜色, 给水环境的净化带来巨大压力. 罗丹明 B 是印染行业中常用的一种稳定阳离子碱性染料, 具有较强的致癌性. 处理罗丹明 B 染料废水的方法很多, 如活性污泥<sup>[2]</sup>、光降解<sup>[3]</sup>、离子交换<sup>[4]</sup>、化学絮凝<sup>[5]</sup>等. 但是一般染料废水中染料浓度较高, 这些方法的去除效率并不高. 吸附法也是一种分离污染物的常用方法, 广泛用于吸附水溶性较大、难以被生物降解的污染物<sup>[6]</sup>. 吸附法具有操作简单的优点, 吸附的过程中不会产生有害物质, 具有较好的经济性和环境友好性. 文献中报道的常用吸附剂有活性炭<sup>[7]</sup>、碳纳米管<sup>[8]</sup>、粘土矿物<sup>[9]</sup>、粉煤灰<sup>[10]</sup>、聚合树脂<sup>[11]</sup>、木屑<sup>[12]</sup>等.

磁性材料在环境中的应用主要是吸附重金属离子和有机污染物. 近年来 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 以强顺磁性、强化学稳定性、低毒性、可循环利用等优点, 引起了人们的广泛关注. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米级粒子结构具有较大的比表面积, 与其它吸附材料复合后, 使其具有强的吸附能力和良好的分离特性. Deng 等<sup>[13]</sup>报道了一种合成系列单分散磁性单晶微球的方法. Li 等<sup>[14]</sup>合成了一种 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> 微球用于磷酸蛋白组分析中选择性富集磷酸多肽. Hu 等<sup>[15]</sup>合成单分散的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> 吸附剂, 有效吸附水体中的 Hg<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>, 而且吸附剂可以重复使用多次. 王彬等<sup>[8]</sup>用磁性多壁碳纳米管吸附去除水中罗丹明 B, 吸附 7.5 h 时对罗丹明 B 的去除率可达 87.5%, 最大吸附量可达 11.02 mg·g<sup>-1</sup>. Wang 等<sup>[16]</sup>用共沉淀法合成 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 再用水热法合成 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C 作为免疫球蛋白的载体, 证明 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C 这一磁载体可以应用于生物医学领域. Zhang 等<sup>[17]</sup>用共沉淀法合成 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 再用水热法合成 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C 作为固相萃取剂富集水体中的微量多环芳烃. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C 作为新型吸附剂与非磁性吸附剂相比, 可以快速与污染物分离; 与磁性碳纳米管相比, 可以快速达到吸附平衡, 且比表面积大, 吸附容量大. 另外, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C 合成原材料易得、无毒, 合成方法简单, 而且在吸附的过程中不会引入对水体有害的物质. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C 再生不需要把吸附的有机污染物脱附, 可以直接作为碳源, 重新包覆活性炭.

本研究以氯化高铁、乙二醇为原料用溶剂热法合成了纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 然后以葡萄糖为碳源用水热法合成了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C 纳米粒子, 研究了其对阳离子染料罗丹明 B 的吸附性能. 结果表明, 所制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C 纳米粒子具有良好的磁性能和吸附性能, 能有效去除罗丹明 B; 经磁分离, 吸附剂很容易从废水中分离出

2011 年 12 月 25 日收稿.

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金项目 (20975062, 20975089); 中国科学院知识创新方向性项目 (KZCX2-EW-206) 和中国科学院百人计划项目资助.

<sup>\*\*</sup> 通讯联系人, E-mail: dzshen@sdu.edu.cn

来.  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  纳米粒子是一种能应用于实际水体中去除罗丹明 B 的高效吸附剂, 有望作为新型的水处理材料得到开发.

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

氯化高铁( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、醋酸钠( $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )、聚乙二醇(PEG-4000)、乙二醇、葡萄糖、硝酸、罗丹明 B、乙醇, 购自上海国药集团化学试剂有限公司, 纯度为分析纯. 实验用水为超纯水. 用水配制  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  罗丹明 B 储备液, 其它浓度溶液用超纯水稀释配制而成.

### 1.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 的制备

图 1 为材料制备与实验过程示意图.  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  的制备过程如下: 将  $1.35 \text{ g}$   $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶于  $40 \text{ mL}$  乙二醇, 依次加入  $3.6 \text{ g}$   $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  与  $1.0 \text{ g}$  PEG-4000, 形成均一溶液后再搅拌  $30 \text{ min}$ . 然后将溶液倒入  $50 \text{ mL}$  反应釜中(CJF-0.05, 郑州杜甫仪器厂),  $200^\circ\text{C}$  保持  $8 \text{ h}$ , 冷却至室温. 所得黑色的产物用乙醇和水洗涤数次.

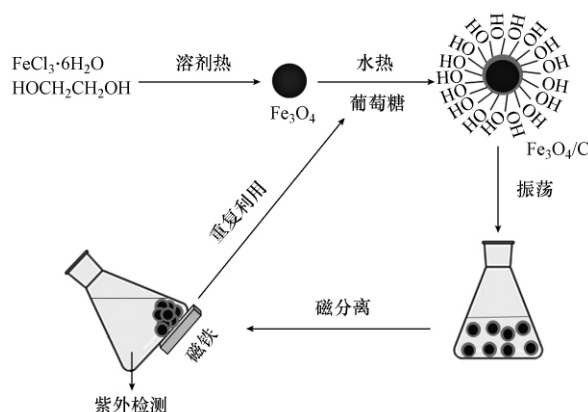


图 1  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  合成过程及吸附罗丹明 B 示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the preparation of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  nanoparticles and their application in the removal of Rhodamine B in aqueous media

将制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  分散于  $50 \text{ mL}$   $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  中, 超声  $10 \text{ min}$  后用超纯水洗涤. 然后将酸化的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  重新分散于  $80 \text{ mL}$   $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的葡萄糖水溶液中, 超声  $10 \text{ min}$  后将悬浮液转移至  $100 \text{ mL}$  聚四氟反应釜中(CJF-0.1, 郑州杜甫仪器厂),  $170^\circ\text{C}$  保持  $4 \text{ h}$ , 反应完成后冷却至室温. 产物用水和乙醇反复洗涤数次后, 真空干燥  $12 \text{ h}$ . 最后将干燥的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  分散于  $30 \text{ mL}$  水中得到  $11 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  悬浮液.

### 1.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 纳米粒子吸附剂的表征

采用高分辨率扫描电子显微镜(SEM S-4800, Japan)对  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  表面形貌进行扫描. 由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  有强磁性, 若直接进行电镜扫描, 强磁场会使其吸附到镜头上而损坏仪器, 所以把磁纳米粒子与火棉胶混合后涂在铝片上, 干燥后再表征. 以火棉胶将磁颗粒固定在铝片上, 避免受磁场影响而污染镜头. 样品采用 KBr 压片, 用傅里叶变换红外光谱仪(Thermo Nicolet Corporation, 美国)测定其红外光谱, 用以表征  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  表面的官能团.

### 1.4 吸附试验

吸附等温线实验在一系列  $10 \text{ mL}$  具塞试管中进行. 溶液总体积为  $3 \text{ mL}$ , 固定罗丹明 B 的浓度为  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 改变吸附剂的量, 溶液的初始 pH 值为  $5.25$ . 恒温振荡  $24 \text{ h}$  以达吸附平衡, 用磁铁分离吸附剂后, 用光度法测定溶液中罗丹明 B 的残留浓度(Nanodrop 2000C 紫外分光光度计 Thermo Scientific, 美国).

吸附动力学实验在  $100 \text{ mL}$  锥形瓶中进行, 溶液体积为  $50 \text{ mL}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  悬浮吸附剂的浓度为  $1.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 罗丹明 B 浓度为  $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 溶液的初始 pH 值为  $5.25$ . 恒温振荡, 每隔一定时间用磁铁分离吸附剂后, 取  $2 \text{ mL}$  上清液光度法测定罗丹明 B 的浓度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 纳米粒子吸附剂的表征

将  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  加入到  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  罗丹明 B 溶液中, 吸附一段时间后, 在磁场作用下吸附剂  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  快速地实现固/液分离, 红色的罗丹明 B 溶液变得几乎无色. 由此可见,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  具有良好的吸附性能. 与普通吸附剂相比, 其优势在于能在磁场作用下从水溶液中快速分离, 便于回收处理.

图 2 为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  的 SEM 图. 由图 2 可见, 两种纳米粒子颗粒均匀, 粒径大小约在 200 nm 左右;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面比较粗糙, 包裹碳后表面变得光滑. 但实验中使用了火棉胶固定法, 火棉胶将磁颗粒黏在一起, 使其在图中看似未分散开, 也使照片不够清晰. 但从图 2(b) 的内插图仍然可以看出  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面沉积碳后变得光滑, 表明形成了  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  复合纳米粒子.

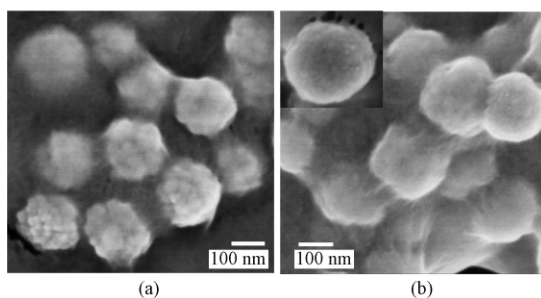


图 2  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (a) 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  (b) 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (a) and  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  (b)

图 3 为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  的红外吸收光谱. 图 3 中  $570 \text{ cm}^{-1}$  的吸收峰为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的特征吸收峰,  $1631 \text{ cm}^{-1}$  的吸收峰对应  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动,  $3405 \text{ cm}^{-1}$  的吸收峰对应  $\text{O}-\text{H}$  的伸缩振动.  $\text{C}=\text{O}$  和  $\text{O}-\text{H}$  的存在说明葡萄糖在高温下先通过分子间的脱水作用形成多糖, 碳化形成活性炭颗粒沉积在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面. 同时, 这两种基团的存在也使  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  表面具有亲水性, 能稳定地存在于水溶液中, 使其更具实用性<sup>[15]</sup>.

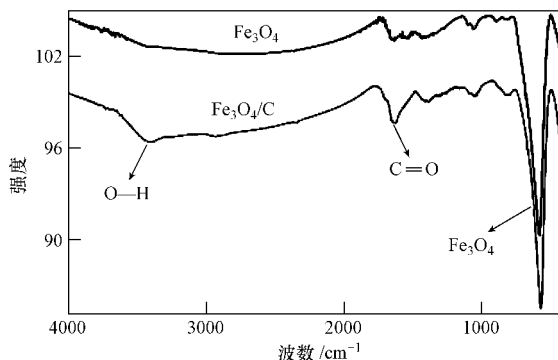


图 3  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  的红外图谱

Fig. 3 FT-IR spectra of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$

### 2.2 吸附动力学

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  表面存在大量的羟基和羰基, 使其表面带负电荷<sup>[6]</sup>, 而罗丹明 B 是阳离子染料, 二者之间的静电作用是吸附发生的重要原因. 另外, 罗丹明 B 的化学结构中存在羧基, 可以和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  表面的羟基和羰基产生氢键, 也是吸附发生的一个原因. 图 4 为  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  吸附罗丹明 B 的动力学曲线. 由图 4 可见,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  吸附罗丹明 B 在起始几分钟内吸附速率较高, 而后吸附速率随吸附时间的延长而减缓, 约 3 h 后达到吸附平衡. 将图 4 的数据代入准一级动力学方程 (1) 和准二级动力学方程 (2) 进行非线性拟合. 结果见图 5. 由图 5 可见, 准二级动力学方程较准一级动力学方程能更好地描述  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  吸附罗丹

明 B 的动力学过程.

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (1)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \quad (2)$$

其中  $Q_e$  和  $Q_t$  分别为吸附平衡时与  $t$  时刻的吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) 和  $k_2$  ( $\text{min}^{-1} \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 分别为准一级和准二级动力学方程的速率常数  $t$  为吸附时间.

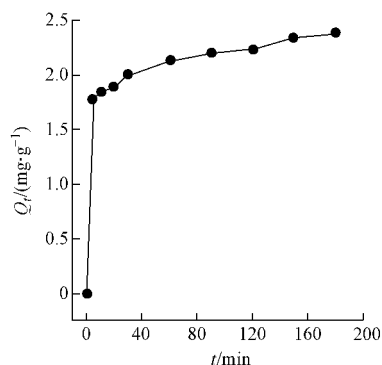


图 4  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  对罗丹明 B 的动力学吸附曲线

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ : 5 mL; 罗丹明 B:  $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 50 mL 溶液

Fig. 4 Adsorption kinetics of Rhodamine B onto  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$

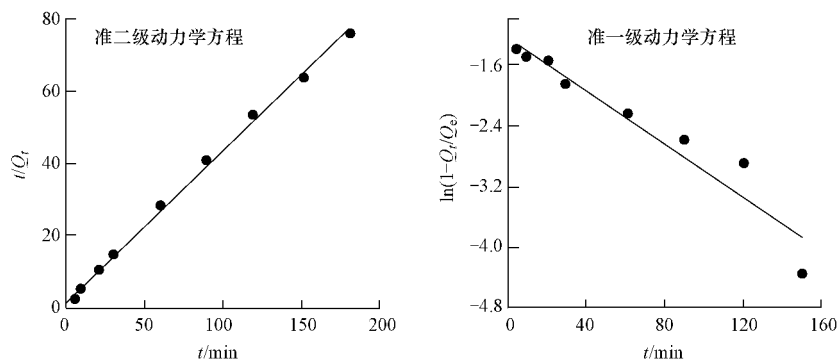


图 5 吸附罗丹明 B 动力学模型

Fig. 5 Kinetic models of Rhodamine B adsorbed onto  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$

为了进一步确定吸附剂  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  对罗丹明 B 的反应速率控制过程,用 Weber-Morris 模型(方程 (3))对动力学数据进行拟合:

$$Q_t = k_{\text{id}} t^{0.5} \quad (3)$$

其中  $k_{\text{id}}$  为颗粒内扩散速率常数  $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})^{-1}$ . 根据该模型,若吸附剂对吸附质的吸附作用是由颗粒内扩散控制,那么  $Q_t$  对  $t^{0.5}$  拟合为直线.

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  对罗丹明 B 吸附作用的颗粒内扩散拟合如图 6 所示. 由图 6 可见,颗粒内扩散过程并不是整个过程中控制吸附速率的唯一因素,吸附的最初阶段是由颗粒内扩散控制反应速率. 随着时间的延长,溶液中罗丹明 B 浓度减少,颗粒内扩散速率减慢,吸附速率减慢. 吸附初期罗丹明 B 被吸附在  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  表面,当其表面的吸附位点达到饱和后,罗丹明 B 进入吸附剂颗粒内部而被吸附,吸附阻力随着表面吸附位点的减少、颗粒内罗丹明 B 浓度的增加而增加,从而引起吸附速率减慢.

### 2.3 吸附等温线

Langmuir 吸附等温式的线性方程如下:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{k_1 Q_{\text{max}}} + \frac{1}{Q_{\text{max}}} C_e \quad (4)$$

其中  $C_e$ 、 $Q_e$  分别是吸附达到平衡时的浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 和吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )  $Q_{\text{max}}$  是最大吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),

$k_L$  是吸附平衡常数 ( $\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

Freundlich 吸附等温式的线性方程如下:

$$\ln Q_t = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

其中  $C_e$ 、 $Q_e$  分别是吸附平衡时的浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 和吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )  $k_F$ 、 $n$  分别是和吸附容量、吸附强度有关的常数.

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  对罗丹明 B 的吸附等温线如图 7 所示. 从图 7 可以看出, 吸附剂对罗丹明 B 的吸附量随溶液中罗丹明 B 平衡浓度的增加而增大. 采用 Langmuir 等温式和 Freundlich 等温式的拟合结果如图 8 所示. 用 Langmuir 等温式拟合的结果为  $R^2 = 0.9451$ ,  $k_L = 0.1276 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $Q_{\max} = 13.23 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . 用 Freundlich 方程拟合的结果为  $R^2 = 0.9908$ ,  $k_F = 1.951$ ,  $n = 1.747$ . 由此可见,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  对罗丹明 B 的吸附过程更符合 Freundlich 模型, 表明该吸附过程为多层吸附.

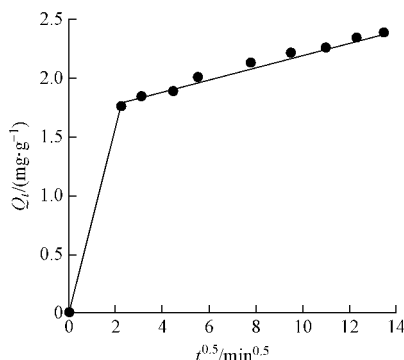


图 6  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  吸附罗丹明 B 粒子内扩散拟合

Fig. 6 Intra-particle diffusion fitting for Rhodamine B adsorption on  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$

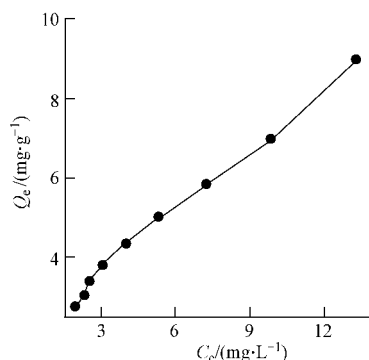


图 7  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  吸附罗丹明 B 的吸附等温线

Fig. 7 Adsorption isotherm of Rhodamine B on  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$

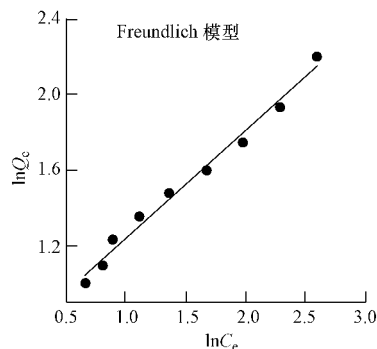
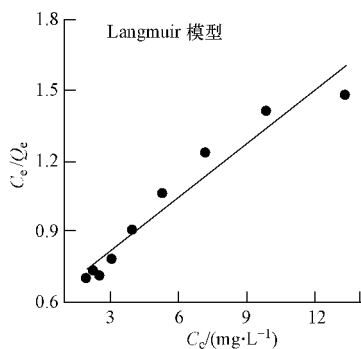


图 8 吸附等温线的线性转换模型

Fig. 8 Adsorption isotherm models for Rhodamine B adsorbed onto  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$

## 2.4 分离系数 $R_L$

分离系数  $R_L$  是一个无量纲的常数, 是 Langmuir 吸附等温线的特征参数, 用方程 (6) 表示<sup>[18]</sup>.

$$R_L = \frac{1}{1 + \alpha_L C_0} \quad (6)$$

其中  $\alpha_L = k_L Q_{\max}^{-1}$  是与吸附能量有关的 Langmuir 常数  $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ;  $C_0$  是吸附质的初始浓度  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . 吸附等温线的形状与  $R_L$  的大小有关:  $R_L > 1$  不利于吸附;  $R_L = 1$  线性吸附;  $0 < R_L < 1$  有利于吸附;  $R_L = 0$  不可逆吸附. 当罗丹明 B 的初始浓度是  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,  $R_L = 0.28$ , 因而印证了该吸附过程是可以发生的.

## 2.5 吸附剂质量对去除率的影响

由图 9 可见, 当罗丹明 B 的浓度为  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 吸附剂用量从  $2.2 \text{ mg}$  增加到  $19.8 \text{ mg}$  时, 去除率从  $34.6\%$  增加到  $90.3\%$ . 由于吸附剂量的增加, 增大了吸附表面积, 同时增加了参与吸附的官能团数, 因此染料去除率随着吸附剂用量的增加而提高.

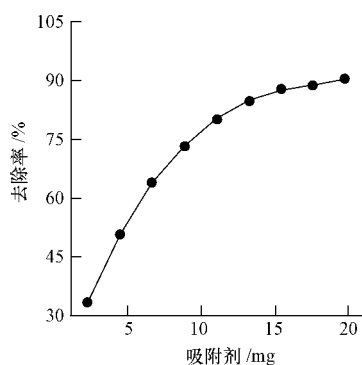


图 9 吸附剂剂量对去除效果的影响

Fig. 9 Effect of adsorbent dosage on the removal efficiency of Rhodamine B

## 2.6 吸附剂的再生

在  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  中, 沉积的碳粒在吸附中起重要作用, 该吸附剂的再生以碳粒再生为主, 常用的活性炭再生方法有高温热再生法和微波再生法<sup>[19]</sup>. 但因  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  在空气气氛高温下会氧化成  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 所以传统的热再生方法并不适合  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  的再生. 本研究采用将吸附罗丹明 B 饱和的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  外面再用水热法以葡萄糖为碳源包覆活性炭的再生方法, 虽然罗丹明 B 仍保留在旧吸附剂中, 但避免了脱附污染物的步骤, 且再生后的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{C}$  对罗丹明 B 有更高的去除率. 图 10 是吸附剂再生一次后的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{C}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  吸附动力学的对比图, 罗丹明 B 的初始浓度均为  $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 吸附剂均为 5 mL, 溶液体积 50 mL. 由图 10 可知, 再生后的吸附剂吸附量增加, 但吸附速率有所降低. 用准二级动力学模型进行模拟得到的速率常数  $k_{\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{C}} = 0.1628$  和  $k_{\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}} = 0.1064$ . 图 11 是  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{C}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  吸附罗丹明 B 的粒子内扩散拟合, 可知  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  再生后由于活性炭层厚度的增加, 吸附速率减慢.

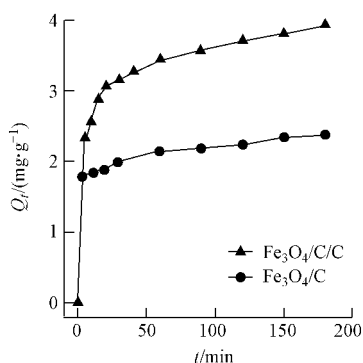


图 10 再生后吸附剂对罗丹明 B 的动力学吸附曲线

Fig. 10 Adsorption kinetics of Rhodamine B onto the regenerated adsorbent

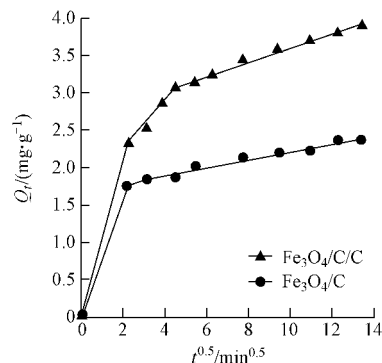


图 11 再生后吸附剂对罗丹明 B 的动力学吸附粒子内扩散拟合

Fig. 11 Intra-particle diffusion fitting for adsorption kinetics of Rhodamine B onto the regenerated adsorbent

## 3 结论

- (1)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  具有超顺磁性, 可以直接分散在水溶液中, 在磁场下就可达到快速的固/液分离, 避免了离心、过滤等繁琐费时的步骤.
- (2)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  结合了纳米粒子和活性炭的优点: 纳米粒子较大的比表面积和活性炭的高吸附容量, 使得  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  有较大吸附量的同时能快速达到吸附平衡.
- (3)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  合成简单, 试剂无毒, 在吸附污染物过程中不会产生有害物质, 是环境友好型吸附剂.
- (4)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  再生时不需将污染物脱附, 克服了吸附法只是转移污染物的缺点, 可以重复使用多次, 再生后的吸附剂有更高的去除率.

## 参 考 文 献

- [1] Martinez-Huitle C A, Brillas E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review[J]. Appl Catal B, 2009, 87: 105–145
- [2] Ju D J, Byun I G, Park J J, et al. Biosorption of a reactive dye ( Rhodamine-B) from an aqueous solution using dried biomass of activated sludge[J]. Bioresour Technol, 2008, 99: 7971–7975
- [3] Luan J F, Li M, Ma K, et al. Photocatalytic activity of novel  $\text{Y}_2\text{InSbO}_7$  and  $\text{Y}_2\text{GdSbO}_7$  nanocatalysts for degradation of environmental pollutant Rhodamine B under visible light irradiation[J]. Chem Eng J, 2011, 167: 162–171
- [4] Jordi L, Josep S, Joan L. Experimental and modeling study of the adsorption of single and binary dye solutions with an ion-exchange membrane adsorber[J]. Chem Eng J, 2011, 166: 536–543
- [5] Kang Q, Gao B Y, Yue Q Y, et al. Residual color profiles of reactive dyes mixture during a chemical flocculation process[J]. Colloid Surface A, 2007, 299: 45–53
- [6] Irama M, Guo C, Guan Y P, et al. Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  hollow nanospheres[J]. J Hazard Mater, 2010, 181: 1039–1050
- [7] 佟雪娇, 李九玉, 袁金华, 等. 稻草炭对溶液中  $\text{Cu}(\text{II})$  的吸附作用[J]. 环境化学, 2012, 31(1): 64–68
- [8] 王彬, 龚继来, 杨春平, 等. 磁性多壁碳纳米管吸附去除水中罗丹明 B 的研究[J]. 中国环境科学, 2008, 28(11): 1009–1013
- [9] Shen D Z, Fan J X, Zhou W Z, et al. Adsorption kinetics and isotherm of anionic dyes onto organo-bentonite from single and multisolute systems[J]. J Hazard Mater, 2009, 172: 99–107
- [10] Wei L L, Wang K, Zhao Q L, et al. Kinetics and equilibrium of adsorption of dissolved organic matter fractions from secondary effluent by fly ash[J]. J Environ Sci Eng, 2011, 23(7): 1057–1065
- [11] Erdem Y, Gulay B, Mehmet Y A, et al. Preparation of poly ( acrylic acid) containing core-shell type resin for removal of basic dyes[J]. J Chem Technol Biotechnol, 2011, 86: 699–705
- [12] Nansu-Njiki C P, Dedzo G K, Ngamen E. Study of the removal of paraquat from aqueous solution by biosorption onto Ayous ( *Triplochiton schleroxylon*) sawdust[J]. J Hazard Mater, 2010, 179: 63–71
- [13] Deng H, Li X L, Peng Q, et al. Monodisperse magnetic single-crystal ferrite microspheres[J]. Angew Chem Int Ed, 2005, 44: 2782–2785
- [14] Li Y, Xu X Q, Qi D W, et al. Novel  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  core shell microspheres for selective enrichment of phosphopeptides in phosphoproteome analysis[J]. J Proteome Res, 2008, 7: 2526–2538
- [15] Hu H B, Wang Z H, Pan L. Synthesis of monodisperse  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @silica core-shell microspheres and their application for removal of heavy metal ions from water[J]. J Alloy Compd, 2010, 492: 656–661
- [16] Wang Z F, Guo H S, Yu Y L, et al. Synthesis and characterization of a novel magnetic carrier with its composition of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /carbon using hydrothermal reaction[J]. J Magn Magn Mater, 2006, 302: 397–404
- [17] Zhang S X, Niu H Y, Hu Z J, et al. Preparation of carbon coated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles and their application for solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples[J]. J Chromatogr A, 2010, 1217: 4757–4764
- [18] 张艳素, 豆小敏, 于新, 等. 铬铁复合氧化物颗粒对  $\text{As}(\text{V})$  的去除研究[J]. 环境化学, 2011, 30(8): 1396–1404
- [19] 李冬, 陈华军. 活性炭吸附水中罗丹明 B 的研究[J]. 陕西科技大学学报, 2008, 6(26): 95–98

## Preparation of carbon coated $\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles and their application in the removal of Rhodamine B in aqueous media

ZHANG Chunrong<sup>1,2</sup>   YAN Lixia<sup>1,2</sup>   SHEN Dazhong<sup>1\*</sup>   CHEN Lingxin<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry, Chemical Engineering and Material Science, Shandong Normal University, Jinan, 250014, China; 2. Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai, 264003, China)

### ABSTRACT

Carbon coated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ ) were prepared by the solvothermal and hydrothermal method, and successfully applied to the removal of Rhodamine B (RhB) in aqueous media. The magnetic nanoparticles were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Adsorption kinetics, adsorption isotherm as well as the effect of adsorbent dosage on removal efficiency were systematically investigated. The adsorption reached equilibrium after 3 h with a maximum adsorption amount of  $13.23 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . Langmuir and Freundlich adsorption models were adopted to explicate the interaction of RhB and  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ . Adsorption kinetic followed pseudo-second-order reaction kinetic expression. It was shown that  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  nanoparticles possessed excellent magnetic properties and adsorption capacity. They removed RhB rapidly and effectively with the removal efficiency over 90%. Additionally,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  nanoparticles are re-usable, low cost and environmentally friendly.

**Keywords:**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticle, activated carbon, Rhodamine B, adsorption.