

尹海洋, 李北罡. Ce负载粉煤灰复合材料的制备、表征及其吸附应用[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(9): 2005–2013.

YIN Hai-yang, LI Bei-gang. Preparation, characterization and adsorption application of cerium(III)/fly ash composite materials[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(9): 2005–2013.

Ce 负载粉煤灰复合材料的制备、表征及其吸附应用

尹海洋, 李北罡*

(内蒙古师范大学化学与环境科学学院, 内蒙古自治区环境化学重点实验室, 呼和浩特 010022)

摘要:将粉煤灰(FA)通过盐酸改性得到酸改性粉煤灰并作为载体,以Ce离子为活性成分,通过溶液反应法制备了一种新型Ce离子负载FA复合吸附材料[Ce(III)/FA],采用X射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)、红外光谱仪(FT-IR)及N₂吸附脱附技术进行表征,研究了吸附剂的制备条件和工艺参数对Ce(III)/FA去除水中活性艳红RBR KD-8B染料的影响。结果表明:当在室温下所取FA、HCl、Ce(NO₃)₃·6H₂O质量比为25:5.4:1,制备时间为30 min,所得Ce(III)/FA对活性艳红RBR KD-8B具有很好的去除效果;在活性艳红RBR KD-8B模拟废水初始质量浓度为2000 mg·L⁻¹, pH值为6,投加量5 g·L⁻¹,吸附时间90 min,吸附温度25 °C时,Ce(III)/FA对活性艳红RBR KD-8B的吸附量可达379.9 mg·g⁻¹,比FA增大了6.12倍。表征结果说明:FA经酸改性-掺杂Ce元素后其表面形貌发生了明显的变化,且Ce(III)以离子形式成功负载于FA上,所制得的复合吸附材料Ce(III)/FA对活性艳红RBR KD-8B的吸附性能得到显著提升。

关键词:粉煤灰;复合吸附剂;制备;活性艳红RBR KD-8B;吸附

中图分类号:X703 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2018)09-2005-09 doi:10.11654/jaes.2017-1763

Preparation, characterization and adsorption application of cerium(III)/fly ash composite materials

YIN Hai-yang, LI Bei-gang*

(College of Chemical & Environmental Science, Inner Mongolia Normal University, Inner Mongolia Key Laboratory of Environmental Chemistry, Hohhot 010022, China)

Abstract: A novel modified Ce(III)/fly ash(FA) reactive brilliant red KD-8B(RBR KD-8B) removal adsorbent was obtained using the solution reaction method. The means of the X-ray powder diffraction(XRD), Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR), Scanning electron microscope(SEM), Energy Disperse Spectroscopy(EDS), and N₂ adsorption-desorption were used to analyze the physical and chemical properties of the materials. The effects of the preparation conditions and process parameters of the adsorbent on the removal of RBR KD-8B from water by the Ce(III)/FA were studied. The results showed that the prepared Ce(III)/FA has a good adsorption performance for RBR KD-8B when the mass ratio of FA, HCl, and Ce(NO₃)₃·6H₂O was 25:5.4:1 and preparation time was 30 min at 25 °C. The adsorption capacity of Ce(III)/FA on RBR KD-8B reached 379.9 mg·g⁻¹, 6.12 times higher than that of FA, when the initial RBR KD-8B mass concentration was 2000 mg·L⁻¹, the pH value was 6, the adsorption time was 90 min, and the dosage was 5 g·L⁻¹. The characterization shows that the surface morphology of Ce(III)/FA had obviously changed compared with that of FA, and the Ce(III) ions were successfully loaded onto the FA surface. The adsorption capacity of Ce(III)/FA for RBR KD-8B was significantly enhanced.

Keywords: fly ash; composite adsorbent; preparation; reactive brilliant red RBR KD-8B; adsorption

收稿日期:2017-12-27 录用日期:2018-04-09

作者简介:尹海洋(1994—),女,内蒙古通辽人,硕士研究生,从事粉煤灰基吸附剂的制备及废水处理的应用研究。E-mail:1871761525@qq.com

*通信作者:李北罡 E-mail:libg@imnu.edu.cn

基金项目:国家自然科学基金项目(21167011);内蒙古自治区自然科学基金项目(2015MS0226);内蒙古师范大学研究生科研创新基金项目(CXJJS17084)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(21167011); The Natural Science Foundation of Inner Mongolia, China(2015MS0226); Research Innovation Fund for Graduate Students of Inner Mongolia Normal University(CXJJS17084)

粉煤灰(Fly ash, FA, 亦称飞灰)是一种相对廉价且极为丰富的煤燃烧副产物,表面呈光滑球状或粗糙蜂窝状细小固体颗粒;因其组分多样化,且产量逐年递增,随之引发了环境污染和资源浪费,促使众多国内外学者对其综合利用进行研究^[1-3]。FA主要由SiO₂、Al₂O₃、CaO、Fe₂O₃及少量其他活性物质组成,具有粒径小、比表面积大等优点;多数为碱性且表面在高pH值时带负电荷,具有较好的吸附能力,故可作为一种低成本吸附剂用于去除水中污染物^[4-6]。FA的吸附能力取决于其性质(粒度、表面特性等)和实验条件(温度、pH值等)^[7-8]。相关研究发现,FA经改性(如热处理、酸或碱处理等)所得复合材料具有较高的吸附容量^[9]。如Li等^[10]采用F级FA进行热处理和酸活化,用于有机废水中磷的吸附,发现均能显著提高其吸附能力。

活性染料(反应性染料)常被用于印染棉、毛、丝织品、新型纤维素纤维等品种,其结构通式为S-D-B-R(S:水溶性基团,如-SO₃Na,对纤维具有较大的亲和力;D:母体染料,决定染料的颜色、牢度等;B:连接基,一般为-NH-;R:活性基团,决定染料固色率等性能),同时其分子中含有的-N=N-、-OH,会与纤维中-OH、-NH₂形成牢固的共价键,使耐洗、耐摩擦牢度进一步提高。但活性染料因其亲水性、化学稳定性很强,进入水体后严重破坏水生态系统,甚至危害人体健康。

稀土元素因其独特的物理、化学性质和4f电子结构,以及其氧化物和盐类能够很好的吸附阴、阳离子,使得以不同载体负载少量稀土元素的新型吸附剂的研究备受关注。王晨^[11]以FA为基质负载少量的La、Fe,采用水热反应法制得表面带大量正电荷的La/Fe/FA复合吸附剂,通过静电引力吸附四种活性染料阴离子,其吸附量分别为40.7、91.1、69.4 mg·g⁻¹和14.4 mg·g⁻¹,且去除率均在90.0%以上。张夏红等^[12]利用稀土Ce改性壳聚糖微球吸附水中的氟离子,研究结果表明稀土基复合壳聚糖微球平衡吸附量是原壳聚糖的6.06倍,显著提高了氟离子的吸附效果;王成祥等^[13]利用稀土Ce负载粉煤灰基吸附剂处理印染废水,研究结果表明,去除亚甲基蓝溶液色度最高可达98.0%。相比之下,本文所采用的溶液反应法操作更为简单,无需高温高压条件,既节约能源,又可制得高效吸附剂。活性艳红RBR KD-8B作为一种常见的酸性阴离子染料,在水溶液中会离解成阴离子,易与稀土水合离子发生氢键作用、静电引力和范德华力,进

而达到高效吸附高浓度活性艳红RBR KD-8B溶液的目的。为此,本研究以固体废物FA为基质,以活性染料RBR KD-8B作为吸附对象,期望能通过酸改性以及负载少量稀土Ce离子制备出吸附性能更优、更稳定的复合吸附剂,既可解决高浓度活性染料废水污染问题,也可实现粉煤灰循环利用及稀土的有效开发利用。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

粉煤灰(FA),内蒙古大唐国际托克托发电有限责任公司;硝酸铈(AR),上海市国药集团化学试剂有限公司;活性艳红(RBR KD-8B, 双—氯均三嗪型双偶氮染料)。

1.2 Ce(III)/FA复合吸附剂的制备

将10 mL一定浓度的HCl溶液加入到5.0 g FA(粒径<0.061 μm)中,在固定温度下搅拌一定时间后,加入定量Ce(NO₃)₃·6H₂O溶液搅拌一定时间,于110 °C下烘干,充分研磨过250目筛,即得Ce(III)/FA复合吸附剂。

1.3 吸附试验

制备模拟染料废水:称取定量活性艳红RBR KD-8B染料配制成2 g·L⁻¹储备液,实验时将其稀释至所需的浓度。

吸附动力学实验:采用分光光度法测定所得Ce(III)/FA吸附剂对活性艳红RBR KD-8B染料的吸附性能。取0.1 g吸附剂置于一系列50 mL锥形瓶中,再依次加入20 mL 2000 mg·L⁻¹的活性艳红RBR KD-8B溶液,分别在3个温度下振荡不同时间,用0.45 μm滤膜抽滤,取上清液于542 nm波长处测定其吸光度,并按方程(1)和方程(2)计算Ce(III)/FA对活性艳红RBR KD-8B的吸附量 q_e (mg·g⁻¹)和去除率 η (%)。

$$q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: V 为染料溶液的体积,L; m 为吸附剂的质量,g; C_0 、 C_e 分别为吸附前后溶液中染料的质量浓度,mg·L⁻¹。

1.4 吸附剂等电点的测定方法

在一系列锥形瓶中,分别放入10 mL浓度为0.01 mol·L⁻¹的NaCl溶液,依次调节溶液pH值在2.00~11.00之间(记为pH₀),分别加入吸附剂0.050 0 g,在298 K下连续水浴振荡10 h后,取出并测定此时溶液

的pH(记为pH*),以 $\Delta\text{pH}(\Delta\text{pH}=\text{pH}_0-\text{pH}^*)$ 对 pH_0 作图,两者交点即为吸附剂的等电点。

1.5 材料表征

飞利浦PW-1830型X射线衍射仪(XRD, Cu α 辐射)布拉格角为 $10^\circ\sim 80^\circ$,荷兰PHILIP公司;Bruker, QUANTAX 200型能谱分析仪;Hitachi S-4800型发射扫描电子显微镜,日本日立公司;ASAP 2020型全自动比表面积及孔隙度分析仪,美国麦克仪器公司;FT-IR6700型红外光谱仪(FT-IR)采用KBr压片,美国Nicolet公司;U-2900型紫外可见分光光度计。

2 结果与讨论

2.1 Ce(III)/FA复合材料的表征

2.1.1 SEM-EDS分析

通过扫描电子显微镜(SEM)和能谱仪(EDS)相结合对FA和Ce(III)/FA样品的形貌和组成进行了表征,见图1。

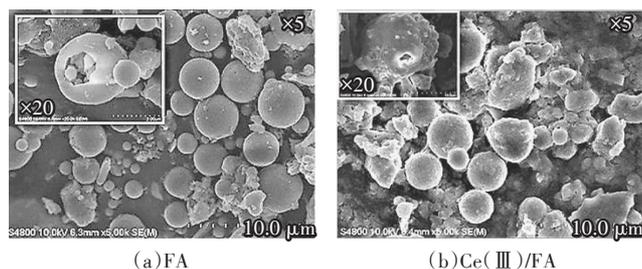


图1 FA与Ce(III)/FA复合材料的SEM照片

Figure 1 SEM photos of FA and Ce(III)/FA composites

由图1(a)可看出FA是由不同尺寸表面较平滑致密的球形微珠、片状和零散状不规则物相构成,一些颗粒表面存在开放型空穴,因为FA形成时一部分气体逸出,一部分未逸出封闭在内部。而从图1(b)发现FA经HCl改性后所制得的Ce(III)/FA的表面形貌明显改变,原有的表面光滑球状颗粒已转变成更为粗糙、细小及不规则的结构,且部分表面裂开出现空洞。同时,在Ce(III)/FA的SEM图中能够清晰看到颗粒表面存在白色斑点,极有可能是Ce离子分散到了粉煤灰颗粒表面。结合表1 Ce(III)/FA的EDS元素分析结果可知:主要元素O、Si、Al、Ca、Fe含量明显减小,说明FA酸化后部分酸溶性物质溶解,内部气体被释放出来,使得FA玻璃相表面破坏;而在Ce(III)/FA中出现了Ce元素,说明已成功制成Ce(III)/FA复合吸附材料。综上所述,在制备复合材料时,因酸、稀土离子与FA的反应,破坏了由FA表面Si-O键及Al-Si键所构成的保护

表1 样品的EDS元素分析结果

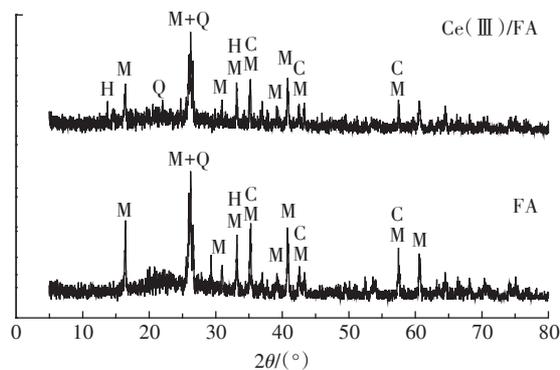
Table 1 Element analysis results of the samples according to EDS

样品	元素含量/%							
	O	Al	C	Si	Fe	Mg	Ca	Ce
FA	47.42	18.46	22.47	15.07	1.73	0.72	3.06	0
Ce(III)/FA	38.42	16.75	13.55	12.78	1.39	0.39	2.21	3.46

膜,使颗粒出现大量介孔,空间位阻减小、内扩散速率变快,进一步提高了复合吸附剂的吸附性能。

2.1.2 XRD分析

图2为FA和Ce(III)/FA物相结构XRD谱图,FA的主要晶相为莫来石($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, Mullite, M, JCPDS 79-1451)、刚玉(Al_2O_3 , Corundum, C, JCPDS 74-1081)、石英(SiO_2 , Quartz, Q, JCPDS 82-0511)及少量的赤铁矿(Fe_2O_3 , Hematite, H, JCPDS 84-0280),衍射峰主要集中在 $2\theta=15^\circ\sim 45^\circ$,且在 $24^\circ\sim 28^\circ$ 有较宽大的衍射峰,说明有大量玻璃体存在。相比之下,Ce(III)/FA样品的XRD图中未发现有关Ce元素的晶体峰,但石英和莫来石峰强有所下降,主要因为FA本身是在高温下形成,酸处理破坏了其玻璃体表面的致密结构,杂质减少、粒径变小,使其表面发生了一定的变化^[14]。此外未发现Ce元素的衍射峰,这符合EDS分析结果,说明在制备复合吸附材料过程中Ce元素是以离子形式负载于FA上,使得复合吸附材料Ce(III)/FA的吸附性能显著提升。



H. 赤铁矿 M. 莫来石 Q. 石英 C. 刚玉

图2 FA和Ce(III)/FA的XRD谱图

Figure 2 XRD patterns of FA and Ce(III)/FA

2.1.3 FT-IR分析

FA和Ce(III)/FA的FT-IR谱图见图3。在FA的FT-IR谱图中,吸收峰在 3400.79 、 1425.02 cm^{-1} 处分别为OH-的伸缩振动峰和 H_2O 的弯曲振动峰, 1096.78 cm^{-1} 处的尖峰为Si-O-Al的反对称伸缩振动峰,Al-

O-Al 的弱吸收伸缩振动峰在 873.38 cm^{-1} 处, 而 558.89 cm^{-1} 处为硅氧四面体中 O-Si-O 的对称伸缩振动峰, 同时也是 6 配位的 Al-O 振动^[15-16]。Ce(III)/FA 吸附活性艳红 RBR KD-8B 溶液前的 FT-IR 谱图和 FA 相比, 并没有新的特征峰出现, 但峰位置有所变动、峰强向高频移动, 其主要原因为酸处理后粉煤灰中的 Al_2O_3 、 SiO_2 等活性成分被激发出来, 使 Si-OH 与 H_2O 之间的质子化作用增强。而 Ce(III)/FA 吸附活性艳红 RBR KD-8B 后在 1544.03 、 1489.39 cm^{-1} 处出现两个新的吸收峰, 很可能是 C=N 伸缩振动峰和苯环骨架伸缩振动峰($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 主要是因为吸附剂表面的官能团 C-H 键与染料发生离子交换作用造成的。综上可推断 Ce 元素是以离子形式负载于 FA 上, 且 Ce(III) 离子形成水合离子, OH 基团数量增加, 氢键作用更强, 复合材料 Ce(III)/FA 吸附效果更好。

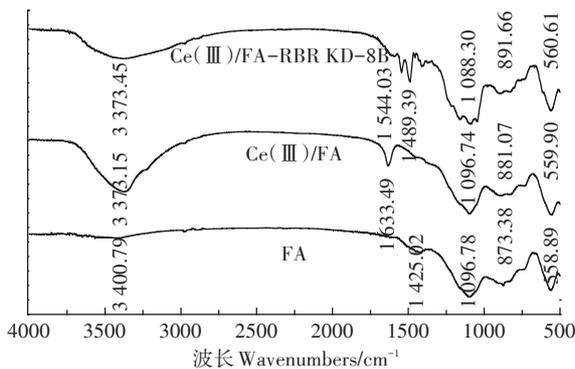


图3 FA、Ce(III)/FA及吸附染料后的FT-IR图

Figure 3 FT-IR spectra of FA, Ce(III)/FA and Ce(III)/FA adsorbed by dye

2.1.4 吸附剂的等电点

按照吸附剂等电点测定方法得到酸改性 FA 和 Ce(III)/FA 吸附剂的等电点图, 如图 4。从图 4 可知, 酸改性 FA 和 Ce(III)/FA 等电点分别为 4.97 和 4.65,

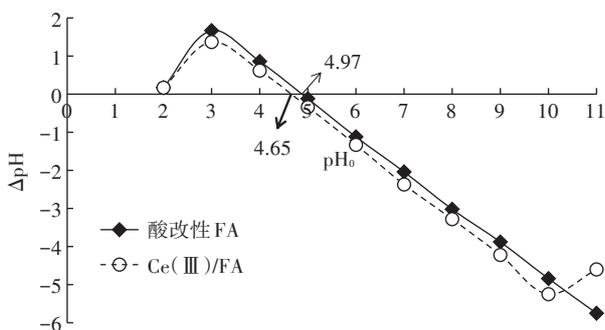


图4 吸附剂的等电点

Figure 4 Isoelectric point of adsorbent

二者相差较小; 说明 FA 在 $\text{pH} < 4.97$ 时表面带正电荷, 而 $\text{pH} > 4.97$ 时表面带负电荷。同样, Ce(III)/FA 在 $\text{pH} < 4.65$ 时表面带正电荷, $\text{pH} > 4.65$ 时, 表面带负电荷。

2.2 Ce(III)/FA 复合材料的制备条件

2.2.1 原料和试剂添加比例的选择

图 5 为 FA 与 Ce(III) 离子不同质量比制得的 Ce(III)/FA 对初始浓度为 $2000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的活性艳红 RBR KD-8B 溶液吸附效果的影响。

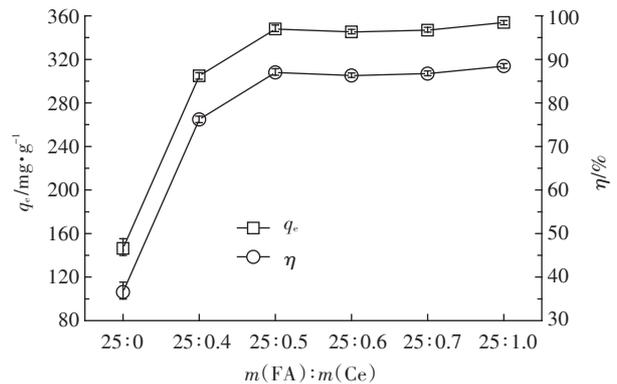


图5 $m(\text{FA}):m(\text{Ce})$ 对吸附性能的影响

Figure 5 Effect of $m(\text{FA}):m(\text{Ce})$ on the adsorption properties

FA 对活性艳红 RBR KD-8B 的吸附量和去除率分别为 $53.4\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 13.4%。从图 5 可知, Ce(III)/FA 比 FA 吸附性能显著增强, 且随着 Ce(III) 比例增加吸附量逐渐变大, 而当 $m(\text{FA}):m(\text{Ce})=25:1$ 时, Ce(III)/FA 对活性艳红 RBR KD-8B 吸附效果最佳, 相应吸附量和去除率分别为 $355.1\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 88.8%。结合 BET 数据分析, 在 $m(\text{FA}):m(\text{Ce})=25:0.7$ 之前, 随着 Ce(III) 比例的增加, Ce(III)/FA 比表面积有增有减, 但变化不大, 而当 $m(\text{FA}):m(\text{Ce})=25:1$ 时复合材料的比表面积明显下降(6 个不同比例的比表面积依次为 6.72 、 7.04 、 6.25 、 7.47 、 3.90 、 $2.68\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), 说明 Ce(III) 离子的负载使得 FA 比表面积减小, 原因可能为 Ce(III) 在酸性条件下形成水合离子与 FA 表面分子之间发生氢键作用及范德华力; 此外, 随着 Ce(III) 离子量的增加, 其逐渐扩散到 FA 毛细孔中占据部分孔道, 以及仪器测量的误差均会导致比表面积有所下降, 但不会直接影响 Ce(III)/FA 的吸附性能。故本实验选定质量比为 $m(\text{FA}):m(\text{Ce})=25:1$ 来制备复合吸附剂 Ce(III)/FA。

2.2.2 HCl 浓度的选择

FA 经 $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液处理后对活性艳红 RBR KD-8B 的吸附量和去除率比 FA 增大了 2.7 倍, 故制

备Ce(III)/FA时,首先用HCl溶液处理FA。从图6可看出,HCl浓度对Ce(III)/FA吸附性能有一定影响,当用 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl溶液处理FA后所制备的Ce(III)/FA吸附性能最佳,对活性艳红RBR KD-8B染料的吸附量和去除率分别提升至 $365.7\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 91.4% 。原因可能为FA经过酸化后自身的孔道被疏通且破坏了FA玻璃体表面的紧密结构,活性点位增多,从而使FA的比表面积增大,吸附性能更强。所以,本实验选取 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl溶液处理,并在此基础上进一步探究了酸化时间的影响(图7),在 30 min 时吸附效果最佳,故最终选定酸化时间为 30 min 。

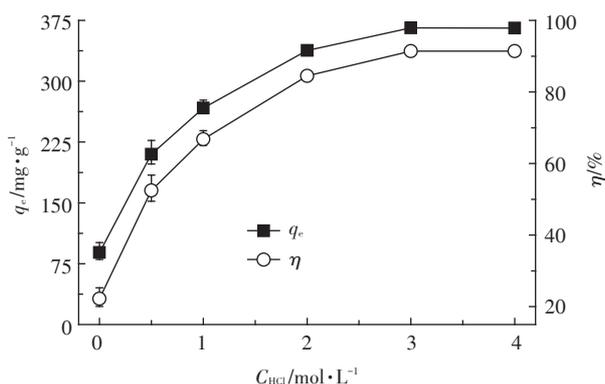


图6 HCl浓度对吸附的影响

Figure 6 Effect of HCl concentration on the adsorption

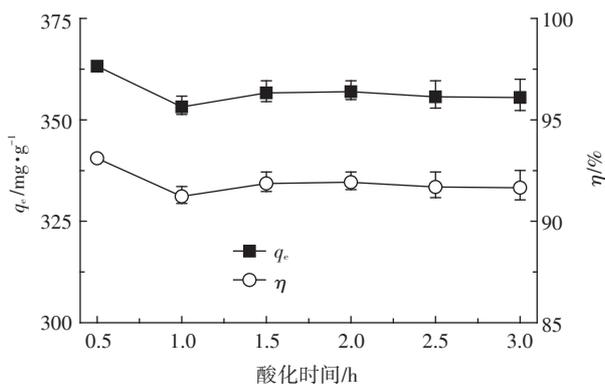


图7 HCl酸化时间对吸附的影响

Figure 7 Effect of HCl acidification time on the adsorption

2.2.3 负载Ce的时间和制备温度的选择

反应时间对于酸改性FA负载Ce(III)离子有很大影响,在所得酸改性FA上滴加等量的Ce(III)离子,在选定比例 $m(\text{FA}):m(\text{Ce})=25:1$ 下探究负载Ce的不同时间对Ce(III)/FA吸附性能的影响,如图8所示。由图8可看出,随着反应时间的增加,吸附量逐渐增加,当负载时间为 30 min 时,吸附量和去除率达

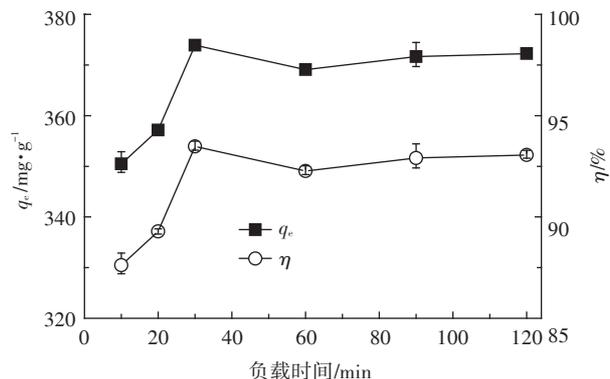


图8 Ce(III)负载时间对吸附的影响

Figure 8 Effect of Ce(III) impregnation time on the adsorption

最大值,分别为 $373.9\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 93.2% ,稀土Ce(III)离子的吸附解析达到动态平衡,时间再增加,Ce(III)/FA对活性艳红RBR KD-8B的去除率基本不变。因此,反应时间定为 30 min 。在此基础上,探究了制备温度的影响,见图9,当温度从 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升高到 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,Ce(III)/FA对活性艳红RBR KD-8B的吸附量和去除率先下降后基本保持不变, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,吸附量和去除率分别为 $370.0\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 92.5% ; $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,吸附量和去除率分别为 $360.0\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 89.8% ;可看出升高温度吸附效果基本不变;本着节约资源的原则,故本实验将制备温度设定为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

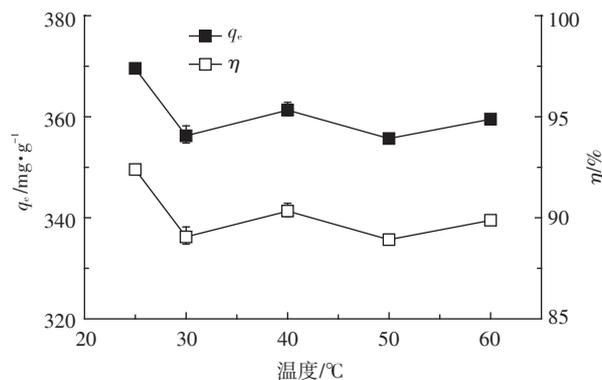


图9 制备温度对吸附的影响

Figure 9 Effect of preparation temperature on the adsorption

2.2.4 Ce(III)/FA投加量的选择

采用选定条件下所得Ce(III)/FA复合材料为吸附剂,加入 25 mL 初始浓度为 $2000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的活性艳红RBR KD-8B溶液,在室温下以自然pH值、 $170\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 恒温振荡 1 h 进行吸附反应,研究Ce(III)/FA的投加量对活性艳红RBR KD-8B吸附效果的影响,结果见图10。从图10可知,活性艳红RBR KD-8B染料去除率随着Ce(III)/FA投加量的增加呈上升趋势

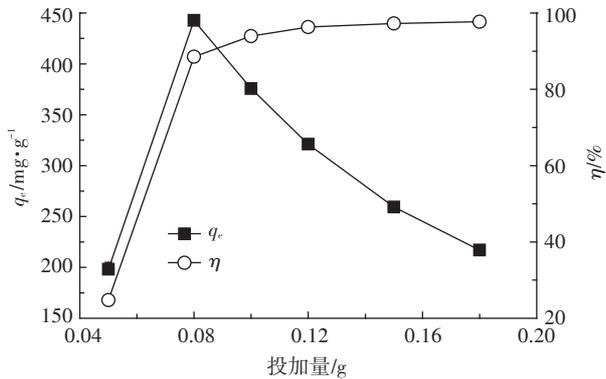


图10 Ce(III)/FA投加量对吸附的影响

Figure 10 Effect of Ce(III)/FA dosages on the adsorption

并趋于平衡,而吸附量先增大后逐渐减小,其原因为吸附活性位点的数量会随Ce(III)/FA投加量增加而变多,而吸附活性位点的数量直接影响着吸附剂对活性艳红RBR KD-8B的吸附性能。当投加量为0.100 0 g时,吸附量和去除率分别为376.0 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和94.0%;投加量增大为0.120 0 g时,吸附量下降到321.1 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,但去除率达96.3%并逐渐达到平稳状态。主要是由于增加Ce(III)/FA的投加量就会有更多的吸附活性位点,更有利于其对活性艳红RBR KD-8B染料去除;但因为染料的浓度不变,Ce(III)/FA单位质量吸附的活性艳红RBR KD-8B减少,随着吸附的进行,吸附剂和吸附质中的有机浓度趋于一致,可利用的吸附位点减少,导致吸附量下降。故本着吸附性能最佳和优化投加量的原则,最终选择Ce(III)/FA投加量为0.100 0 g。

2.2.5 pH的影响

探究不同pH溶液对按优化条件制得的Ce(III)/FA吸附性能的影响,见图11。由图11可知,所得Ce(III)/FA对活性艳红RBR KD-8B的吸附量随pH

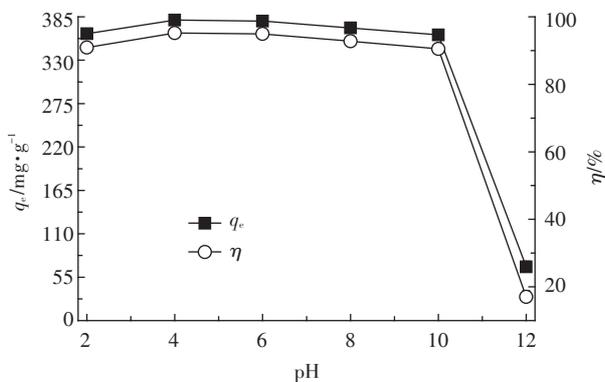


图11 混合液pH对吸附的影响

Figure 11 Effect of pH on the adsorption

增加先增大后减小,在pH=2时吸附量为364.9 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,pH=4时达最大值381.2 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,pH=6时为379.9 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,而在pH=12时吸附量降至68.1 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。主要是因为pH值过小时,质子化作用变弱,活性艳红RBR KD-8B的阴离子易被溶液中的 H^+ 攻击,不易于被吸附剂吸附。pH值过大时,溶液中存在的大量 OH^- 包围在吸附剂表面,而活性艳红RBR KD-8B在水溶液中会释放出阴离子,导致活性艳红RBR KD-8B与吸附剂之间存在排斥作用^[17]。结合吸附剂等电点可知酸改性FA和Ce(III)/FA的等电点均在5附近,随着pH在4.0~6.0之间的变化使得吸附剂表面所带电荷逐渐由正变负,但电荷密度变化很小,即对吸附量的变化影响很小,因此,考虑到反应体系酸度和吸附性能均优之下,本实验最终选择混合液pH值为6。此外,在优化条件下考察6个不同振荡频率对吸附性能的影响,从图12可看出,不同振荡频率对活性艳红RBR KD-8B的吸附效果基本不变,但振荡频率增大到180 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,吸附量和去除率达最大值,分别为376.2 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和94.1%,故本着较优吸附性能和节能环保原则,振荡频率选180 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

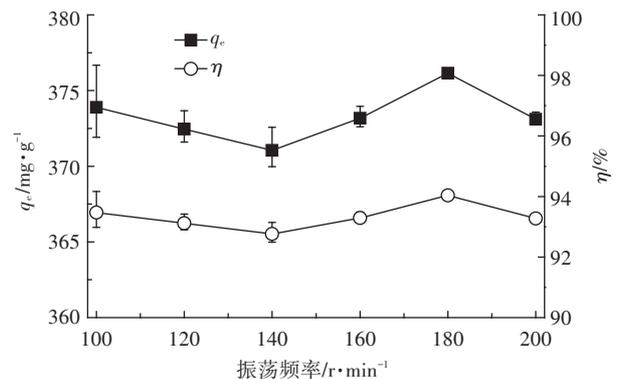


图12 振荡频率对吸附的影响

Figure 12 Effect of shaking frequency on the adsorption

2.3 吸附动力学

图13为2000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 活性艳红RBR KD-8B溶液于3个不同温度下在Ce(III)/FA吸附剂上的吸附动力学曲线。从图13可知,吸附时间在0~15 min内时,随着接触时间增长,Ce(III)/FA吸附剂对活性艳红RBR KD-8B溶液的吸附量和去除率急剧上升,25 $^{\circ}\text{C}$ 下分别达到了357.4 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和89.4%,属于快吸附阶段;此后吸附量增长缓慢,到60 min时吸附达动态平衡,相应的吸附量和去除率分别为370.7 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和92.7%;而在180 min时吸附量达375.4 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、去除率为94.0%,说明此阶段吸附剂已达饱和状态;在开始吸

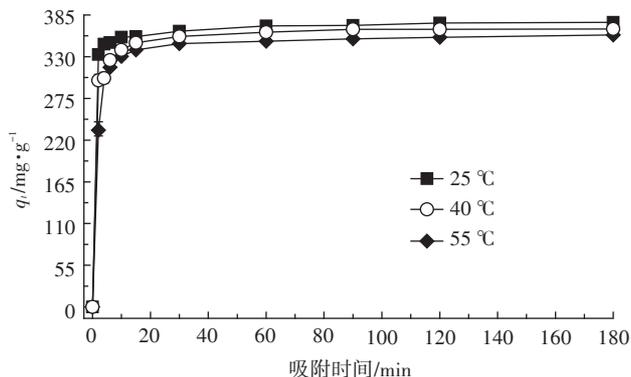


图13 不同温度下活性艳红RBR KD-8B在Ce(Ⅲ)/FA上的吸附动力学

Figure 13 Adsorption kinetics of reactive brilliant red RBR KD-8B on Ce(Ⅲ)/FA at different temperatures

附阶段时表面吸附活性位点较多,在短时间内可快速达饱和状态,所以之后随着接触时间的增长,吸附量变化不大。故本研究后续实验所选吸附平衡时间为90 min。当吸附温度从25 °C升高到55 °C时,在15 min时吸附量由357.4 mg·g⁻¹降为339.1 mg·g⁻¹,180 min时由375.4 mg·g⁻¹变为358.7 mg·g⁻¹,这说明该吸附为放热反应,温度对吸附动力学具有一定影响,且25 °C时利于Ce(Ⅲ)/FA对活性艳红RBR KD-8B废水的有效吸附。

2.4 动力学模型的拟合

为进一步研究活性艳红RBR KD-8B溶液在Ce(Ⅲ)/FA上的吸附过程和吸附机理,分别通过拟一级和拟二级吸附速率方程进行拟合^[18-19]:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3)$$

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

式中: k_1 为一级吸附速率常数, min⁻¹; k_2 为二级吸附速率常数, g·mg⁻¹·min⁻¹; q_e 为平衡吸附量, q_t 为 t 时刻对应的吸附量, mg·g⁻¹。

拟合结果及相关参数见表2。由相关系数 R^2 可知,3个温度下的吸附数据完全符合拟二级吸附速率

方程,明显优于拟一级吸附速率方程($R^2 > 0.79$)。此外,拟二级吸附速率方程所得平衡吸附量($q_{e,2}$)和实验的实际平衡吸附量 $q_{e,exp}$ 很接近,说明二级动力学方程能更准确、真实地反映Ce(Ⅲ)/FA对活性艳红RBR KD-8B的吸附反应机理。

2.5 吸附剂性能比较及机理探讨

从图14可知,由酸改性的FA(MFA)和酸改性后负载Ce(Ⅲ)离子的复合材料[Ce(Ⅲ)/FA]均比FA对初始浓度为2000 mg·L⁻¹活性艳红RBR KD-8B溶液的吸附量有显著提高,分别比FA增大了1.71倍和6.02倍,去除率分别为36.2%和93.7%(投加量均为5 g·L⁻¹)。

粉煤灰主要是由硅铝酸盐玻璃体组成,经HCl处理后颗粒表面会部分生成H₄SiO₄,使其表面由光滑变粗糙、孔隙度增加、比表面积增大(由3.97 m²·g⁻¹增大为6.72 m²·g⁻¹),物理吸附能力增强,表面的Si-OH、Al-OH、Fe-OH由于发生质子化作用而带正电荷,即会与水中染料阴离子发生强烈的静电吸附作用,从而提高了MFA的吸附性能^[20-21]。另外,由于引入了少量稀土离子,正电荷增多,与负电荷吸附作用加强,促进水解聚合,静电黏附和吸附架桥能力增强;稀土离子会生成无定形的新沉淀体,得到巨大的网状表面结构,起到助凝作用和协同混凝作用^[22-24],使Ce(Ⅲ)/FA复合吸附剂对活性艳红RBR KD-8B溶液的吸附性能

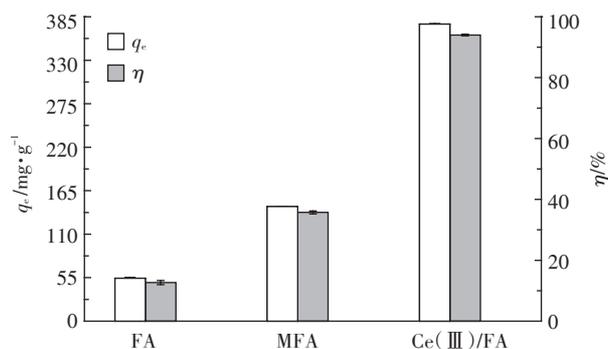


图14 不同吸附剂对活性艳红RBR KD-8B吸附性能的比较
Figure 14 Comparison of different adsorbents on the adsorption properties of reactive brilliant red RBR KD-8B

表2 Ce(Ⅲ)/FA在不同温度下对活性艳红RBR KD-8B的吸附动力学方程拟合参数

Table 2 Kinetic parameters fitting for reactive brilliant red RBR KD-8B adsorption onto Ce(Ⅲ)/FA at different temperatures

温度/°C	$q_{e,exp}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	拟一级吸附速率方程			拟二级吸附速率方程		
		k_1/min^{-1}	$q_{e,1}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	$k_2/\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	$q_{e,2}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
25	375.4	0.022 8	101.0	0.903 4	0.006 2	370.4	1.000 0
40	366.7	0.027 6	83.3	0.792 9	0.006 2	370.4	1.000 0
55	358.7	0.022 8	101.0	0.882 5	0.006 4	357.1	0.999 9

达到更佳。唐祝兴等^[25]以石墨烯和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为主要原料合成的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ 纳米材料用于吸附 $45.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 活性艳红溶液,在室温下吸附1 h的饱和吸附量达 $69.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。王秀平等^[26]用壳聚糖改性天然伊利石对活性艳红RBR KD-8B的吸附进行研究,在 $\text{pH}=5$ 、投加量 0.6 g 下用Langmuir等温方程拟合得到对活性艳红RBR KD-8B平衡吸附最佳,但也未超过 $50.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。程云环等^[27]以小麦秸秆为原材料,采用限氧裂解法制备生物质炭,在炭化温度为 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 、投加量为 $7.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,起始浓度为 $50.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 的活性艳红RBR KD-8B去除率达90.0%。相比之下,本文所制Ce(III)/FA对活性艳红RBR KD-8B的吸附量可达 $379.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,去除率在90.0%以上,具有很强的优势,有利于高浓度染料废水的吸附处理;此外,FA来源广泛,价廉易得,制备成本低。

3 结论

(1)由FA制得一种新型复合吸附剂Ce(III)/FA对双-氯均三嗪型双偶氮染料活性艳红RBR KD-8B具有良好的吸附性,吸附量和去除率分别可达 $379.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和94.0%,与原状FA的吸附性能相比,吸附量增大了6.12倍。

(2)吸附剂投加量、溶液pH值、振荡频率、吸附时间和温度对Ce(III)/FA吸附RBR KD-8B均有一定影响。基于所研究的初始质量浓度范围内,3个温度下的吸附动力学均可用拟二级吸附速率方程很好地描述。

(3)经过对FA和Ce(III)/FA的SEM、EDS、XRD、FT-IR及BET等表征结果分析后发现,Ce(III)/FA的表面形貌较FA有明显变化,原有致密光滑的表面变粗糙,颗粒变小,更多的活性成分得到释放,孔道增多,铈元素以离子形式成功负载到FA上,使得Ce(III)/FA对活性艳红RBR KD-8B的吸附性能显著增强。

参考文献:

[1] 孙贤斌,刘红玉,李玉成.粉煤灰对重金属 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 吸附作用研究[J].农业环境科学学报,2007,26(5):1988-1991.
SUN Xian-bin, LIU Hong-yu, LI Yu-cheng. Adsorption of Zn^{2+} and Cu^{2+} by coal fly ash in coal mine of Huainan City[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(5):1988-1991.

[2] Attari M, Bukhari S S, Kazemian H, et al. A low-cost adsorbent from coal fly ash for mercury removal from industrial waste water[J]. *Journal of Environment Chemical Engineering*, 2017, 5(1):391-399.

[3] 李北罡,丁磊. Ce/Fe/粉煤灰复合吸附材料的制备和表征[J].功能材料,2017,48(7):7017-7022.

LI Bei-gang, DING Lei. Preparation and characterization of cerium/ferum/fly ash composite adsorbent[J]. *Journal of Functional Materials*, 2017, 48(7):7017-7022.

[4] Blissett R S, Rowson N A. A review of the multi-component utilisation of coal fly ash[J]. *The Science and Technology of Fuel and Energy*, 2012, 97:1-23.

[5] Wen Y, Tang Z R, Chen Y, et al. Adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions using chitosan-coated fly ash composite as biosorbent[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 175:110-116.

[6] Yao Z T, Ji X S, Sarker P K, et al. A comprehensive review on the applications of coal fly ash[J]. *Earth-Science Reviews*, 2015, 141:105-121.

[7] Ozacar M. Adsorption of phosphate from aqueous solution onto alunite [J]. *Chemosphere*, 2003, 51(4):321-327.

[8] Paerl H W, Xu H, Mccarthy M J, et al. Controlling harmful cyanobacterial blooms in a hyper-eutrophic lake (Lake Taihu, China): The need for a dual nutrient (W&P) management strategy[J]. *Water Research*, 2011, 45(5):1973-1983.

[9] Wang Y, Yu Y G, Li H Y, et al. Comparison study of phosphorus adsorption on different waste solids: Fly ash, red mud and ferric-alum water treatment residues[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 50:79-86.

[10] Li Y Z, Liu C J, Luan Z K, et al. Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash[J]. *Journal of Hazardous-Materials*, 2006, 137(1):374-383.

[11] 王晨. La/Fe/粉煤灰吸附剂的制备及其对水体中活性染料的吸附性能研究[D]. 内蒙古:内蒙古师范大学,2013.
WANG Chen. Preparation of La/Fe/ fly Ash adsorbent and its adsorption performance for reactive dye from aqueous solution[D]. Inner Mongolia: Inner Mongolia Normal University, 2013.

[12] 张夏红,何立芳,欧阳清海,等. 稀土铈改性壳聚糖微球对氟离子的吸附[J]. 龙岩学院学报,2016,34(5):107-111.
ZHANG Xia-hong, HE Li-fang, OUYANG Qing-hai, et al. Study on the adsorption properties of fluoride ion by rare-earth cerium modified chitosan microspheres[J]. *Journal of Longyan University*, 2016, 34(5):107-116.

[13] 王成祥,周笑绿,陆盼,等. 稀土铈负载粉煤灰基吸附剂处理印染废水的研究[J]. 上海电力学院学报,2016,32(4):389-406.
WANG Cheng-xiang, ZHOU Xiao-lü, LU Pan, et al. Research on treatment of printing and dyeing wastewater by rare earth cerium loaded around fly ash adsorbents[J]. *Journal of Shanghai University of Electric Power*, 2016, 32(4):389-406.

[14] 张宝平,陈云琳,魏琳,等. 粉煤灰的改性及其吸附性能的研究[J]. 硅酸盐通报,2012,31(3):675-678.
ZHANG Bao-ping, CHEN Yun-lin, WEI Lin, et al. Study on the modification and adsorption capacity of coal fly ash[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2012, 31(3):675-678.

[15] Xu X T, Li Q, Cui H, et al. Adsorption of fluoride from aqueous solution on magnesia-loaded fly ash cenospheres[J]. *Desalination*, 2011, 272(1):233-239.

[16] Li F H, Wu W H, Li R Y, et al. Adsorption of phosphate by acid-modified fly ash and palygorskite in aqueous solution: Experimental and

- modeling[J]. *Applied Clay Science*, 2016, 132(1):343-352.
- [17] 尤月, 吴彦晨, 王兴花, 等. 氧化石墨烯改性海藻酸钠凝胶球的吸附性能[J]. 东北林业大学学报, 2017, 45(10):82-93.
YOU Yue, WU Yan-chen, WANG Xing-hua, et al. Adsorption properties of sodium alginate gel modified by graphene oxide[J]. *Journal of Northeast Forestry University*, 2017, 45(10):82-93.
- [18] 韩双艳, 李北罡. Ca/CTS/FA 复合材料对酸性大红的吸附研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(6):1153-1159.
HAN Shuang-yan, LI Bei-gang. Adsorption of acid scarlet 3R by Ca/CTS/FA composite from aqueous solution[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(6):1153-1159.
- [19] 张平, 李科林, 仇银燕, 等. 稻壳活性炭对活性艳蓝 KN-R 的脱色研究[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(1):19-23.
ZHANG Ping, LI Ke-lin, QIU Yin-yan, et al. Decolorization study of reactive brilliant blue KN-R by activated carbon from rice husk[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 37(1):19-23.
- [20] Xu K, Deng T, Liu J T, et al. Study on the phosphate removal from aqueous solution using modified fly ash[J]. *Fuel*, 2010, 89(12):3668-3674.
- [21] 杨磊, 赵文岩, 马静静, 等. 粉煤灰负载铈吸附剂的制备研究[J]. 稀土, 2009, 30(6):83-86.
YANG Lei, ZHAO Wen-yan, MA Jing-jing, et al. Preparation of fly ash loaded cerium adsorbent[J]. *Chinese Rare Earths*, 2009, 30(6):83-86.
- [22] 董娟, 马娟. 粉煤灰活化改性研究及复合吸附剂的制备[J]. 化工管理, 2017, 30(24):175-176.
DONG Juan, MA Juan. Study on activation modification of fly ash and preparation of composite adsorbent[J]. *Chemical Management*, 2017, 30(24):175-176.
- [23] 李北罡, 赵丽媛. 铈/粉煤灰复合吸附剂的制备及其对 Cd(II) 的吸附[J]. 中国矿业大学学报, 2015, 44(2):384-390.
LI Bei-gang, ZHAO Li-yuan. Preparation of cerium/fly ash composite adsorbent and its adsorption on Cd(II) from aqueous solution[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2015, 44(2):384-390.
- [24] 廖柳芳. 稀土在制备水处理絮凝剂中应用[J]. 环境科学导刊, 2010, 29(3):12-14.
LIAO Liu-fang. Application of rare earth on preparation of water treatment flocculants[J]. *Environmental Science Survey*, 2010, 29(3):12-14.
- [25] 唐祝兴, 梅琼, 闫帅, 等. 磁性石墨烯纳米材料的制备及其对水中活性艳红染料的吸附研究[J]. 沈阳理工大学学报, 2016, 35(4):71-75.
TANG Zhu-xing, MEI Qiong, YAN Shuai, et al. A method to produce magnetic graphene acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles and the study of removal reactive brilliant red from aqueous solution[J]. *Journal of Shenyang Ligong University*, 2016, 35(4):71-75.
- [26] 王秀平, 黄晓东, 陈小丹, 等. 改性伊利石对活性红 KD-8B 的吸附研究[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2014, 109(2):17-19.
WANG Xiu-ping, HUANG Xiao-dong, CHEN Xiao-dan, et al. Study on the adsorption of reactive red KD-8B by modified illite[J]. *China Nonmetallic Minerals Industry*, 2014, 109(2):17-19.
- [27] 程云环, 腾井通, 王岩玲, 等. 麦秸生物炭对活性艳红 KD-8B 的吸附性能研究[J]. 佳木斯大学学报, 2015, 33(5):769-772.
CHENG Yun-huan, TENG Jing-tong, WANG Yan-ling, et al. Research on adsorption of wheat straw biological carbon on active brilliant red KD-8B[J]. *Journal of Jiamusi University (Natural Science Edition)*, 2015, 33(5):769-772.