

磁场作用对磁性活性炭吸附性能的影响规律

张兵¹, 李建军^{2*}, 武琳馨¹

¹安徽理工大学材料科学与工程学院, 安徽 淮南

²安徽省煤基固体废弃物新材料通用技术研究中心, 安徽 淮南

收稿日期: 2024年6月7日; 录用日期: 2024年7月12日; 发布日期: 2024年7月22日

摘要

为了研究磁场作用对磁性吸附剂吸附性能的影响规律, 实验合成了磁性活性炭 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$, 并研究其在磁场作用下对亚甲基蓝染料(MB)的吸附行为。结果表明, 在磁场作用下 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 对MB的吸附效率较无磁场作用下显著提高, 但比吸附容量提升不明显。磁场的磁场强度显著影响 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 的吸附性能, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 的吸附容量随着磁场强度增加先增加后减小, 当磁场强度为50 mT时, 比吸附容量最高, 达162.3 mg/g, 较无磁场时提高7.2%, 但其到达吸附平衡时间减少了40%左右。同时, 磁场作用可显著提升 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 对MB的吸附选择性。磁场下的吸附过程受初始pH值、MB初始浓度等因素的影响有限。通过等温吸附模型、吸附动力学、颗粒扩散模型理论拟合, 发现 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 对MB的吸附以化学吸附为主, 符合准二级动力学方程。磁场作用未对吸附动力过程产生显著影响, 但可促进颗粒扩散模型中的内扩散过程。

关键词

磁场效应, 磁性吸附剂, 吸附性能, 活性炭, 颗粒内扩散模型

Influence Law of Magnetic Field Effect on the Adsorption Performance of Magnetic Activated Carbon

Bing Zhang¹, Jianjun Li^{2*}, Linxin Wu¹

¹School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan Anhui

²Anhui General Technology Research Center for New Coal-Based Solid Waste Materials, Huainan Anhui

Received: Jun. 7th, 2024; accepted: Jul. 12th, 2024; published: Jul. 22nd, 2024

Abstract

In order to investigate the influence law of magnetic field action on the adsorption performance of

*通讯作者。

文章引用: 张兵, 李建军, 武琳馨. 磁场作用对磁性活性炭吸附性能的影响规律[J]. 化学工程与技术, 2024, 14(4): 287-297. DOI: 10.12677/hjct.2024.144030

magnetic adsorbents, magnetic activated carbon $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ was experimentally synthesized and its adsorption behavior on methylene blue dye (MB) under magnetic field action was investigated. The results showed that the adsorption efficiency of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ on MB under the action of magnetic field was significantly improved compared with that without magnetic field, but the enhancement of specific adsorption capacity was not obvious. The magnetic field strength of the magnetic field significantly affected the adsorption performance of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$, and the adsorption capacity of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ increased and then decreased with the increase of the magnetic field strength, and the specific adsorption capacity was the highest when the magnetic field strength was 50 mT, which was 162.3 mg/g, and increased by 7.2% compared with that in the absence of the magnetic field, but the time for it to reach the adsorption equilibrium was reduced by about 40%. Meanwhile, the magnetic field effect can significantly enhance the adsorption selectivity of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ on MB. The adsorption process under the magnetic field was limitedly influenced by factors such as initial pH and MB initial concentration. Theoretical fitting by isothermal adsorption model, adsorption kinetics, and particle diffusion model revealed that the adsorption of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ on MB was dominated by chemisorption, which was consistent with the quasi-secondary kinetic equation. The magnetic field effect did not significantly affect the adsorption kinetic process, but could promote the internal diffusion process in the particle diffusion model.

Keywords

Magnetic Field Effect, Magnetic Adsorbents, Adsorption Performance, Activated Carbon, Particle Diffusion Model

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

由于磁场对水分子、固液界面及溶于水中的分子具有磁电作用,磁化作用对水溶液、悬浮液及水溶液反应具有显著影响[1]。磁化水已在锅炉防垢、现代农业、水处理等领域得到广泛应用[2]。磁化作用对吸附、催化、化合反应等水溶液反应体系具有显著影响,由于磁场强化技术具有操作成本低、无二次污染等优点,便于工业化应用,因此受到持续关注[3]。

研究表明,磁场作用对多种吸附剂的吸附行为具有显著影响。例如,磁场可以促进蒙脱石对 Zn^{2+} 的吸附[4]。以及海藻酸钠复合材料与旋转磁场相结合[5],对环丙沙星和 Cu^{2+} 的吸附率分别提高了 360% 和 371%。磁场作用对吸附过程的促进作用,主要是由于磁性吸附剂在磁场中运动会产生多重的磁极化作用,表面磁场和化学活性的变化对表面吸附产生显著影响[6]。迄今为止,通过外加磁场强化吸附性能的研究主要集中在磁场对非磁性吸附剂的影响方面,而对磁性吸附剂吸附行为影响的报道却很少。

磁性吸附剂因为同时具有吸附性和磁性,因而可以在清除污染物的同时,实现高效固液分离和循环利用,具有绿色高效、二次污染小的优点[7]。磁性吸附剂一般由基体和磁性增强剂构成,常见的基体一般为高比表面积材料,包括沸石分子筛、碳纳米管、生物质炭和活性炭等。其中活性炭因为其较大吸附容量、经济实用等特点得到广泛应用。磁性增强剂包括粉煤灰磁珠、金属、金属氧化物等,多以纳米颗粒形态包覆在基体材料表面或沉积在多孔材料的孔道内。部分磁性增强剂本身具有吸附能力,加之多为纳米颗粒、比表面积大,因此可与活性炭形成协同吸附效应。然而,磁性修饰会堵塞活性炭孔道、减少

比表面积, 从而造成材料吸附性能下降。为此, 许多研究者通过对磁性吸附剂进行改性或者施加外部能量场提升其吸附性能。磁场处理是颇具潜力的增强吸附活性的方法, 在匀强磁场作用下, 磁性吸附剂被磁化, 表界面性质由于磁电耦合作用发生改性, 水分子和污染物分子也在磁场中发生结构变化, 从而对吸附性能产生显著影响[8]。

本研究采用水热法合成了磁性吸附剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$, 并对其结构和磁性进行了系统表征。以 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 为吸附剂, 研究了其在磁场与无磁场作用下对 MB 的吸附性能。通过吸附动力学和颗粒扩散模型探讨了磁场强化 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 对 MB 吸附的机理。

2. 材料与方法

2.1. 试剂与仪器

从国药集团化学试剂有限公司(中国上海)获得了以下药剂: MB、七水硫酸亚铁、六水氯化铁、无水乙醇、氢氧化钠、硝酸, 上海阿拉丁试剂有限公司供应 AC。本研究中使用的所有化学药品和试剂均为分析纯。

利用特斯拉计测定磁场强度大小。采用紫外可见分光光度计(UV-5100)测量 MB 溶液的吸光度, 吸附剂晶体结构通过 Smar Lab X 射线衍射仪(XRD)使用 Cu-K α 辐射从 5~80°测定。采用傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)用以检测样品表面的官能团, 分辨为 4 cm^{-1} , 范围是 500~4000 cm^{-1} 。使用扫描电子显微镜(SEM)测定纳米吸附剂的表面形貌、尺寸分布。并用振动样品磁力计(VSM)对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 的磁性大小进行检测。

2.2. 磁性活性炭的制备

本文采用共沉淀法制备磁性吸附剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 。典型制备工艺步骤: 首先将 200 目过筛的 5.0 g AC 置于 250 mL 烧杯中, 加入 150 mL 稀硝酸(5%), 机械搅拌 2 h 后静置 24 h。其次用去离子水和无水乙醇将混合物洗涤至中性后置于烘箱内(70℃保持 12 h)。然后将 1.46 g 处理后的 AC、1.49 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、2.70 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 200 mL 去离子水置于三颈烧瓶中, 70℃水浴加热并机械搅拌 30 min。并用 2 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液调节溶液 pH 至 11, 并继续搅拌 3 h。最后用去离子水和无水乙醇将产物洗涤至中性后再将其转移至真空干燥箱内(70℃保持 12 h), 待样品冷却后再研磨至粉体状态, 即可得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 。

2.3. 吸附实验

通过控制试验的不同变量, 例如外加磁场的磁场强度、MB 初始浓度、MB 溶液的 pH 值, 研究 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 在磁场与无磁场作用下对 MB 的吸附行为。将 10 cm × 10 cm 矩形磁铁放置于烧杯底部模拟磁场环境, 利用磁块与烧杯的距离来控制磁场大小。在吸附试验中, 采用机械搅拌器对反应体系进行搅拌(250 r/min)。每组吸附试验的时间为 50 min, 在吸附 5、10、20、30、40、50 min 时分别抽取上清液于比色皿中, 静置 20 s (比色皿下方置有永磁铁), 在 664 nm 处测定其吸光度, 并通过式(1)~(2)计算 MB 的去除率和比吸附量。

去除率:

$$\eta = (C_0 - C) / C_0 \cdot 100\% \quad (1)$$

比吸附量:

$$q_e = [(C_0 - C)V] / m \quad (2)$$

式中, η 、 q_e 、 C_0 、 C 、 V 和 m 分别表示 MB 的去除率(%)、比吸附量(mg/g)、MB 初始浓度(mg/L)、MB 当前浓度(mg/L)、溶液的体积(L)和吸附剂用量(g)。

3. 结果与讨论

3.1. 吸附剂的结构表征

采用 XRD 对微米级 AC 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@AC$ 的晶形结构进行分析。如图 1(a)所示, AC 在 $2\theta = 20^\circ - 30^\circ$ 之间存在一个较大的衍射峰(002), 表明 AC 存在乱层石墨结构[9], 在 $2\theta = 43.5^\circ$ 处也存在一个较宽的衍射峰, 对应非晶型炭(100)、(101)。与 AC 相比, 图 1(a)所示的 $2\theta = 30.18^\circ$ 、 35.50° 、 43.20° 、 53.58° 、 57.04° 和 62.76° , 具有不同强度的峰归属于 Fe_3O_4 在(220)、(311)、(400)、(422)、(511)和(440)的晶面(PDF#99-0073)典型反射[10]。图 1(b), FT-IR 结果显示改性后的 AC 在 3436 、 1635 和 590 cm^{-1} 处具有明显的伸缩振动峰, 分别对应-OH、C=C 和 Fe-O 基团。与 AC 相比, 位于 1385 cm^{-1} 处的羧基伸缩振动峰几乎消失, 这说明-COO 基团在改性的过程中从 AC 上脱落, 减小了应用过程中产生二次污染的风险。新增加的 Fe-O [11]基团则可能来自 Fe_3O_4 , 而其余的伸缩振动峰则与改性前的 AC 一致。

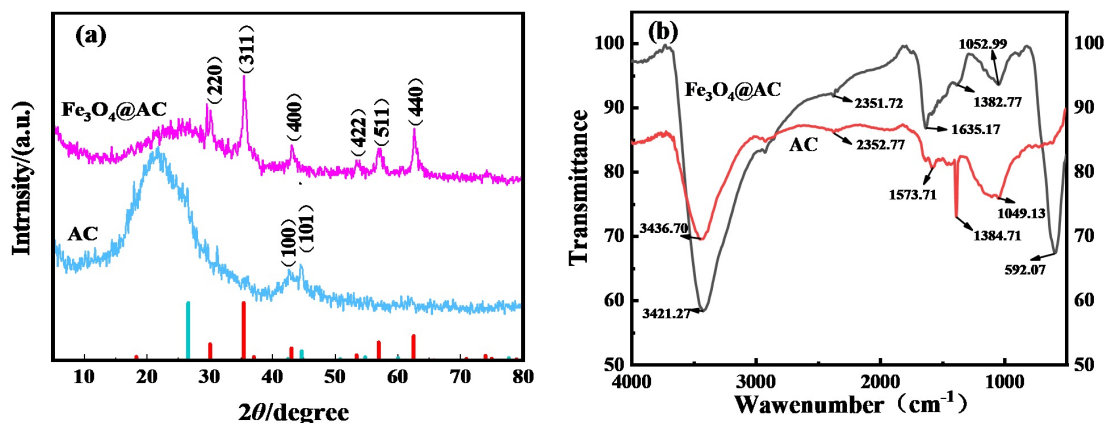


Figure 1. XRD pattern (a), FTIR spectrum (b) of AC and $\text{Fe}_3\text{O}_4@AC$

图 1. AC 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@AC$ 的 XRD 图谱(a)、FTIR 谱图(b)

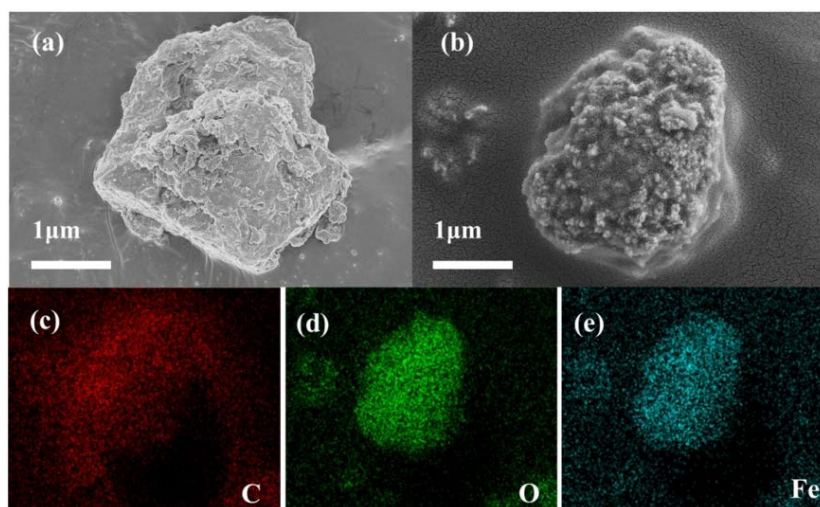


Figure 2. SEM plots of activated carbon (a) and $\text{Fe}_3\text{O}_4@AC$ (b), and EDS plots of $\text{Fe}_3\text{O}_4@AC$

图 2. AC (a)和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@AC$ (b)的 SEM 图, 以及 $\text{Fe}_3\text{O}_4@AC$ 的 EDS 图

采用 SEM 对改性前后的 AC 样品的微观形貌进行表征。如图 2(a)所示, AC 颗粒的尺寸大小为 4~5 μm , 表面较为光滑。当 Fe_3O_4 被负载于 AC 表面之后, 样品的微观形貌发生了显著变化。如图 2(b)所示, AC 表面出现了很多细小纳米颗粒, 且分布均匀。为了进一步了解这些颗粒物质组成, 采用 EDS 对该颗粒进行元素面扫描如图 2(c)~(e)。结果显示, C、O 和 Fe 元素均匀分布于吸附剂表面, 且 O 元素和 Fe 元素的分布位置一致, 说明制备的样品中含有铁的氧化物。结合上述 XRD、FT-IR 和 VSM 的分析结果, 可以推断 Fe_3O_4 纳米颗粒被负载到 AC 的表面。

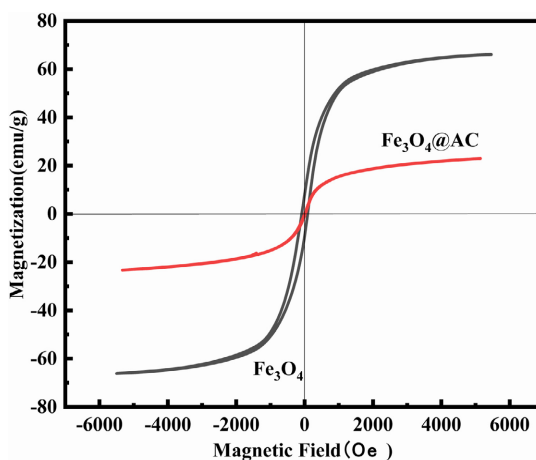


Figure 3. Magnetic analysis plots of Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4@AC$ (b)

图 3. Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@AC$ (b)的磁性分析图

$\text{Fe}_3\text{O}_4@AC$ 与 Fe_3O_4 的磁滞回线如图 3 所示, $\text{Fe}_3\text{O}_4@AC$ 与 Fe_3O_4 的磁滞回线呈 S 形, 经过原点, 且呈中心对称, 表现出超顺磁性。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@AC$ 和 Fe_3O_4 的磁化强度分别为 24.25 和 65.37 emu/g。相较于 Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@AC$ 的饱和磁化强度有所减弱, 这是由于复合了非磁性的 AC 所致。尽管磁性减小了 62.9%, 但其在吸附反应完成后, 仍能够进行高效的磁分离[12], 便于循环利用。此外, $\text{Fe}_3\text{O}_4@AC$ 磁性的减小在一定程度上还能避免其在水中大量团聚, 增加吸附位点的利用效率的作用。

3.2. 外加磁场对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@AC$ 吸附性能的影响

3.2.1. 磁场对吸附性能的影响

结果如图 4(a)所示, Fe_3O_4 的比吸附量为 20.6 mg/g, 说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@AC$ 的吸附位点主要来源于 AC。AC 对 MB 的吸附性能在磁场与无磁场作用下无明显差异, 说明磁场对 AC 的吸附性能影响较小。相比于无磁场作用, 当存在 50 mT 的外加磁场时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@AC$ 对 MB 的比吸附量由 96.25 mg/g 增加到 98.16 mg/g, 且达到吸附 - 解吸平衡的时间可以缩短 40%。结果表明, 磁场能够有效地提升 $\text{Fe}_3\text{O}_4@AC$ 对 MB 的吸附效率。

3.2.2. 磁场强度对吸附性能的影响

已经证明施加磁场可以影响吸附剂对污染物的吸附, 这对 MB 的吸附具有潜在影响。因此, 在 pH = 7.0 的条件下, 我们进行了不同磁场强度作用下的 MB 吸附实验。如图 4(b)所示, 在磁场作用下, $\text{Fe}_3\text{O}_4@AC$ 的比吸附量仅略有提高, 具体而言, 当外加磁场强度为 0、10、30 和 50 mT 时 $\text{Fe}_3\text{O}_4@AC$ 对 MB 的比吸附量分别为 96.25、97.24、97.44 和 98.16 mg/g, 这表明磁场对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@AC$ 吸附性能的提升有限。值得注意的是, $\text{Fe}_3\text{O}_4@AC$ 吸附剂在磁场作用下表现出对 MB 的超快吸附, 相较于无磁场, 30 分钟内即可达到平衡。洛伦兹力在 MB 的快速捕获中发挥了重要的作用。在较高的磁场强度(70 mT)下, $\text{Fe}_3\text{O}_4@AC$ 对

MB 的吸附性能不升反降, 这是因为磁场强度过大时, 部分 $\text{Fe}_3\text{O}_4@AC$ 受磁力吸引而附着在烧杯底部, 降低了吸附位点的利用率, 从而导致吸附率下降。

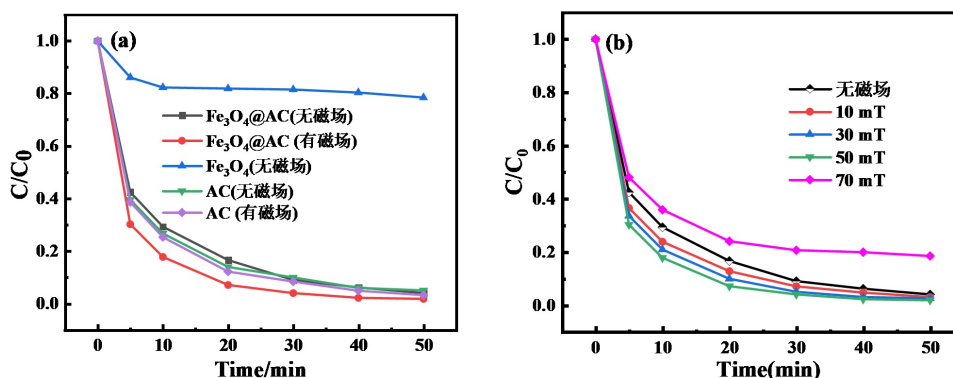


Figure 4. (a) Adsorption of MB by different adsorbents, (b) magnetic field strength ([MB] = 40 mg/L, adsorption time was 50 min, MF = 50 mT, pH = 7)

图 4. (a)不同吸附剂对 MB 的吸附效果, (b)不同磁场强度对 MB 吸附的影响([MB] = 40 mg/L, 吸附时间为 50 min, MF = 50 mT, pH = 7)

3.2.3. 磁场作用下, 溶液 pH 对吸附性能的影响

为了验证溶液的 pH 对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@AC$ 在磁场/无磁场作用下吸附行为的影响, 图 5 表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@AC$ 在不同 pH 条件下均展现出良好的吸附性能。然而, 磁场辅助的吸附过程中, 初始 pH 值的影响相对有限, 磁场仅略微提高了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@AC$ 对 MB 的吸附量。有趣的是, 在 pH 值为 3 至 5 时, MB 的去除率相对较低, 这可能酸性条件下, $\text{Fe}_3\text{O}_4@AC$ 表面含有的 -OH 和 -COOH 化学基团与 MB 的结合能力受到了限制。在较高的 pH 条件下, 氢离子的竞争在碱性环境中不再那么显著。通过进一步分析, 发现静电吸引并非吸附的唯一机制。

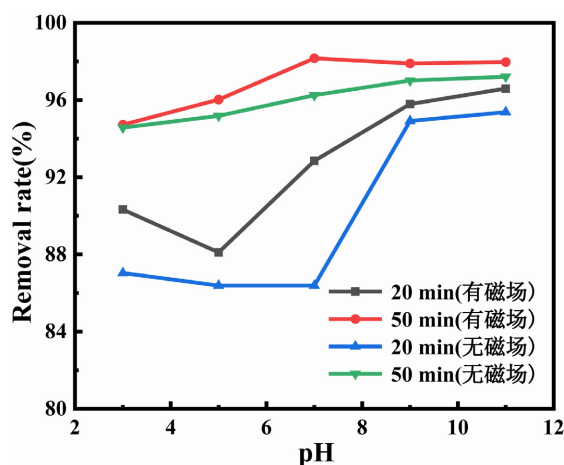


Figure 5. Effect of different pH on the effect of MB adsorption by $\text{Fe}_3\text{O}_4@AC$ under magnetic field ([MB] = 40 mg/L, adsorption time of 50 min, MF = 50 mT)

图 5. 磁场作用下, 不同 pH 对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@AC$ 吸附 MB 效果的影响([MB] = 40 mg/L, 吸附时间为 50 min, MF = 50 mT)

3.2.4. 磁场对共存阴离子对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@AC$ 吸附性能的影响

水中常见的阴离子包括 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ 、 CO_3^{2-} 等, 这些离子的共存可能与 MB 的吸附产生竞争关系。为了确定 $\text{Fe}_3\text{O}_4@AC$ 对 MB 吸附的选择性, 我们将上述阴离子分别加入到 MB 溶液中, 以测试

它们对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 吸附效果的影响。实验结果如图 6 所示, 没有观察到上述离子对吸附产生明显的干扰, 这表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 对 MB 的吸附具有优异的选择性。我们还在磁场作用下探究了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 对 MB 吸附的选择性的影响。有趣的是, 实验发现磁场可以提高 MB 的选择性吸附, 即在磁场作用下, 共存的阴离子对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 的吸附效果影响可以忽略不计。

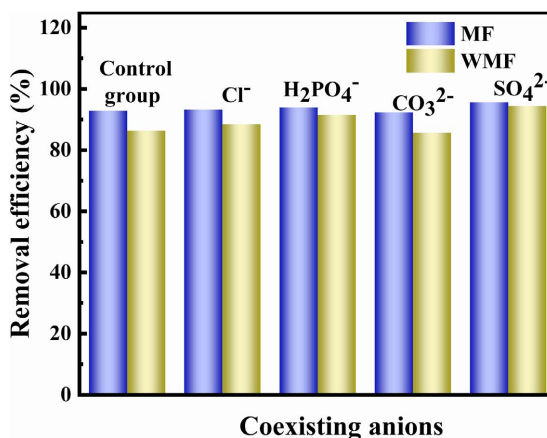


Figure 6. Effect of coexisting anions on the adsorption properties of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ under magnetic field and no magnetic field conditions ([MB] = 40 mg/L, adsorption time of 50 min, MF = 50 mT, pH = 7)

图 6. 磁场与无磁场条件下, 共存阴离子对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 吸附性能的影响([MB] = 40 mg/L, 吸附时间为 50 min, MF = 50 mT, pH = 7)

3.2.5. 磁场作用下, 初始浓度对吸 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 附性能的影响及等温吸附模型

磁场作用下, 初始浓度对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ACC}$ 吸附能力的影响如图 7(a)所示。随着 MB 的浓度从 20 mg/L 增加到 120 mg/L, 吸附容量也增加。这是因为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 和 MB 分子之间的传质随着浓度的增加而增加, 分子间的驱动力增加, 使得 MB 分子更快地被带到吸附剂表面。随着有效吸附位点逐渐被吸附质占据, 吸附量开始接近平衡状态, 吸附效率下降。磁场作用下 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 的吸附量为 162.2 mg/g, 而无磁场作用下 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 的吸附量仅为 151.3 mg/g。为了更好地理解 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 和 MB 染料分子之间的相互作用以及磁场对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 辅助提升吸附作用, 使用 Langmuir、Freundlich、和 Temkin 等温线模型[13]来分析实验结果如图 7(b)所示。

Langmuir:

$$q_e = (bq_m C_e) \cdot (1 + bC_e)^{-1} \quad (3)$$

Freundlich:

$$q_e = KC_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

Temkin:

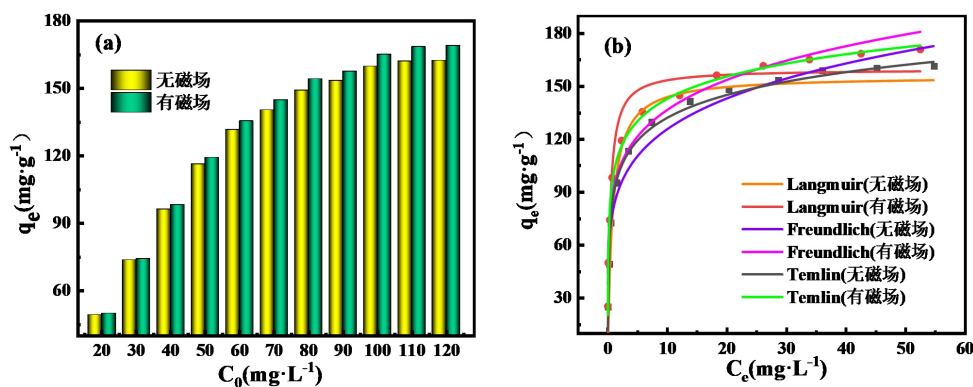
$$q_e = A \ln A_T + A \ln C_e, \quad A = (RT)b^{-1} \quad (5)$$

其中, b 是朗缪尔常数, L/mg, q_m 表示最大吸附容量; n 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 吸附强度有关的弗罗因德利希常数; K 是与溶液和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 中污染物的性质和类型相关的经验常数。 n 的值表示吸附能力; n 值越大, 吸附质与吸附剂之间的相互作用越强; q_e 表示 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 的平衡吸附能力, mg/g; R 气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 绝对温度, K; b 与吸附自由能相关的常数, mol²/J²; C_e 表示吸附平衡时 MB 的溶解度, mg/g; A 与吸附热有关的常数, L/g; A_T 无因次吸附常数。

Table 1. Langmuir, Freundlich, and Temkin isotherm model parameters for Fe₃O₄@AC adsorption of MB in the presence of a magnetic field**表 1.** 磁场作用下, Fe₃O₄@ACC 吸附 MB 的 Langmuir、Freundlich、Temkin 等温线模型参数

模型	排序	无磁场	有磁场
Langmuir isotherm	k	1.23	2.48
	q_m	156.71	158.73
	R^2	0.95	0.93
Freundlich isotherm	$1/n$	0.19	0.17
	k	82.4	92.3
Temkin isotherm	R^2	0.95	0.96
	A	118.98	257.8
	A_T	18.79	18.09
	b	20.75	9.58
	R^2	0.97	0.99

吸附等温模型适用于描述单层吸附过程, 其中吸附剂表面的吸附位点均匀分布, 并且相邻位点上吸附的 MB 分子之间不存在相互作用。Freundlich 吸附等温线模型代表多层吸附, 吸附剂表面吸附位点分布不均匀, 吸附剂与 MB 分子之间以及 MB 分子本身之间存在各种相互作用。 $1/n$ 的值可作为吸附强度的指标, 若落在 0 和 1 之间, 则表明在异质表面上具有良好的吸附特性。Temkin 吸附等温线模型主要用于描述化学吸附。根据表 1 所示的分析结果, Temkin 吸附等温模型的相关性($R^2 = 0.97$)比其他吸附等温模型的相关性更显著, 磁场作用的引入没有改变 Fe₃O₄@AC 的吸附模型, 但是显著改变了 Temkin 吸附等温模型的吸附自由能相关的常数 b , 从而引起与吸附热有关的常数 A 发生变化, 进而辅助提升了 Fe₃O₄@AC 对 MB 的吸附。MB 在 Fe₃O₄@AC 表面的吸附是化学吸附的过程。利用 Langmuir 吸附等温线模型, 确定 Fe₃O₄@AC 的最大吸附容量为 155.2 mg/g, 与实际值 151.3 mg/g 吻合良好。

**Figure 7.** Magnetic field strength = 50 mT, 0.04 g adsorbent, pH = 7; (a) Effect of initial MB concentration on Fe₃O₄@AC adsorption capacity; (b) Isothermal adsorption modeling**图 7.** 磁场强度为 = 50 mT、0.04 g 吸附剂、pH=7 条件下, (a) MB 初始浓度对 Fe₃O₄@AC 吸附能力的影响; (b) 等温吸附模型

3.3. 磁场与无磁场作用下的吸附动力学模拟

采用准一级动力学模型、准二级动力学模型[14]以及颗粒内扩散模型方程[15] [式(6)~(8)]分别对

Fe₃O₄@AC 吸附 MB 的吸附动力学、颗粒扩散进行拟合, 拟合结果见图 7 和表 2~表 3。

准一级动力学方程:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

准二级动力学方程:

$$t/q_t = 1(k_2/q_e^2) + t/q_e \quad (7)$$

颗粒内扩散方程:

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + C \quad (8)$$

式中: q_e 和 q_t 分别是 50 (min) 时吸附容量和 t (min) 时间的吸附容量(mg/g); k_1 (min^{-1})、 k_2 [$\text{g} \cdot (\text{min} \cdot \text{mg})^{-1}$] 和 k_{id} [$\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})^{-1}$] 分别是准一级动力学方程、准二级动力学方程的速率以及颗粒内扩散的速率; C 为吸附常数(与边界层有关); t 是吸附时间, min。

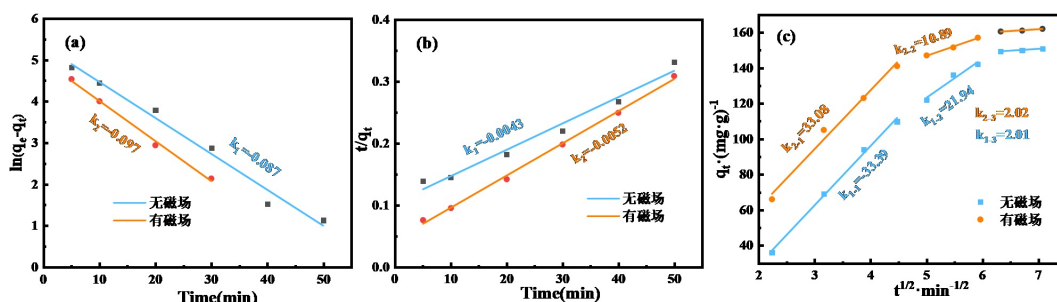


Figure 8. Adsorption kinetics of Fe₃O₄@AC on MB in the presence and absence of magnetic field Quasi-primary (a), quasi-secondary (b), and particle diffusion models (c)

图 8. 磁场与无磁场作用下 Fe₃O₄@AC 对 MB 的吸附动力学研究准一级(a)、准二级(b)、颗粒内扩散模型(c)

在磁场与无磁场作用下, 使用准一级、准二级模型研究了 Fe₃O₄@AC 对 MB 的吸附机理。如图 8(a)、图 8(b)所示, 准二级动力学模型的相关系数($R^2 = 0.997$), 大于准一级动力学模型的相关系数($R^2 = 0.982$), 表明准二级动力学模型可以更好的描述 Fe₃O₄@AC 对 MB 的吸附过程中以化学吸附为主。根据表 2 中的吸附动力学参数表示, 磁场作用下, 准二级动力学方程的速率从无磁场的 0.0043 g/(min·mg) 增加到 0.0052 g/(min·mg)。可以看出, 磁场并未改变 Fe₃O₄@AC 的吸附类型, 但提升了吸附速率, 这可能是由于磁场影响了分子在样品中的内扩散过程。

Table 2. Kinetic modeling of Fe₃O₄@AC adsorption on MB in the presence and absence of a magnetic field

表 2. 磁场与无磁场作用下的 Fe₃O₄@AC 对 MB 的吸附动力学模型参数

ρ	$q_{e\text{exp}}$	准一级			准二级		
		k_1/min	q_{e1} (mg/g)	R_1^2	k_2/min	q_{e2} (mg/g)	R_2^2
120 (磁场)	159.1	-0.097	74.2	0.963	0.0043	162.2	0.981
120 (无磁场)	155.2	-0.087	64.5	0.982	0.0052	151.3	0.997

利用颗粒内扩散模型对磁场与无磁场作用下 MB 在 Fe₃O₄@AC 的内扩散过程进行拟合。从图 8(c)和表 3 的数据来看, 无论磁场还是无磁场作用, 颗粒内扩散模型都将吸附过程分为三个线性阶段, 第一阶段吸附主要以为氢键和静电引力相互作用为主的表面吸附, 两条拟合直线都不通过原点, 说明颗粒内扩散不是唯一的速率限制因素[16]。第二阶段, MB 从 Fe₃O₄@AC 的外表面孔隙内表面, 是颗粒内扩散阶段。

磁场下的颗粒内扩散常数显著高于无磁场作用下的颗粒内扩散常数,说明磁场作用可能是通过增大第一阶段与第二阶段颗粒内扩散常数从而促进 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 对 MB 的吸附。在第三阶段,由于吸附位点饱和,颗粒内的扩散成为主导步骤,该阶段逐渐达到吸附-脱附动态平衡。

Table 3. Modeling of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ adsorbed MB in the presence and absence of a magnetic field.

表 3. 磁场与无磁场作用下的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 吸附 MB 的颗粒内扩散模型参数

C_0	q_{ecep}	Stage1			Stage2			Stage3		
		k_{id1}	C_1	R_1^2	k_{id2}	C_2	R_2^2	k_{id3}	C_3	R_3^2
mg/L	mg/g									
120 (无磁场)	162.2	33.39	-37.52	0.994	21.94	13.47	0.910	2.02	136.7	0.966
120 (有磁场)	151.3	33.08	-4.94	0.979	10.89	92.30	0.986	2.01	147.8	0.916

我们还发现磁场作用略微降低了是第二吸附阶段的颗粒内扩散的速率(从 21.94 min^{-1} 到 10.89 min^{-1}),虽然磁场抑制了第二阶段吸附的斜率,但是这一影响与磁场显著提高吸附常数的效果相比可以忽略不计。由以上实验结果可以总结为:宏观上,吸附系统中向外的磁力线垂直于烧杯底部,MB 溶液的移动方向垂直于磁力线。由于洛伦兹力的作用[17],MB 受到指向烧杯中心的力。这种作用力结合静电引力可以加速 MB 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 表面沿一定方向的迁移,可实现 MB 的快速捕获。此外, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 在外加磁场时表现出优异的磁记忆活性,MB 进一步迁移到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 表面和孔隙中,提高外扩散的吸附常数,打破了吸附速率限制,实现了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 对 MB 的快速捕获[18]。微观上,当磁性粒子处于外加磁场中时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 受磁化方向的影响,颗粒表面不同位点的磁场强度不同,使靠近材料表面的 MB 能够定向地迁移到材料上磁场更强的区域,且产生富集,有效减弱了材料表面区域的电性,从而降低了边界层的厚度,使材料表面对 MB 的静电斥力变弱[18],加快了 MB 向材料表面的外扩散过程,从而致使磁场辅助增强 MB 的吸附。

4. 结论

通过简单共沉淀法制备了磁性活性炭 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$,利用 XRD、SEM、FTIR 确定活性炭的结构、形貌和表面官能团。SEM 图像显示, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 表面富含各种小通道的孔隙结构,有利于 MB 分子的传输,增强吸附能力。FTIR 分析表明-OH、C-H 和 C=O 参与了 MB 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 表面的吸附。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 用量为 0.04 g、MB 初始质量浓度为 120 mg/L 时,无磁场时 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 对 MB 的最大吸附量为 151.3 mg/g,吸附能力较强。施加 50 mT 磁场时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 对 MB 的最大吸附量为 162.2 mg/g,且吸附达到平衡的时间相较无磁场缩短 40%左右。碱性条件更有利于 MB 的去除,但是溶液的 pH 对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 在磁场/无磁场作用下的吸附行为的影响不大。共存阴离子实验表明, Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ 、 CO_3^{2-} 对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 的吸附效果影响不大,磁场的引入可以提高 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 的选择吸附性。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 对 MB 的吸附动力学符合准二级动力学模型以化学吸附为主,磁场作用并未改变 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 的吸附类型。颗粒内扩散模型拟合表明磁场通过增大颗粒内扩散模型的第一、第二阶段的吸附常数,影响颗粒内扩散,从而加快了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ 对 MB 的吸附。结合现有文献,洛伦兹力和静电引力的相互作用[19]也可能是影响吸附过程的因素。

基金项目

安徽高校协同创新项目(GXXT-2022-083);芜湖市科技计划项目(2023kx12)。

参考文献

- [1] Weber, S.F., Urru, A., Bhowal, S., Ederer, C. and Spaldin, N.A. (2024) Surface Magnetization in Antiferromagnets: Classification, Example Materials, and Relation to Magnetoelectric Responses. *Physical Review X*, **14**, Article 021033. <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.14.021033>

- [2] Luo, J., Feng, S., Li, M., He, Y. and Deng, Y. (2024) Effect of Magnetized Water Irrigation on Cd Subcellular Allocation and Chemical Forms in Leaves of *Festuca Arundinacea* during Phytoremediation. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **277**, Article 116376. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2024.116376>
- [3] Santos, L.O., Deamici, K.M., Menestrino, B.C., *et al.* (2017) Costa, Magnetic Treatment of Microalgae for Enhanced Product Formation. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, **33**, Article No. 169. <https://doi.org/10.1007/s11274-017-2332-4>
- [4] González-Vázquez, O.F. Moreno-Virgen, M.R., *et al.* (2022) Intensification of a Continuous Adsorption System by Applying an External Magnetic Field for the Removal of Heavy Metals in the Ionic State, Chemical Engineering and Processing. *Process Intensification*, **181**, Article 109140. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.109140>
- [5] Ren, J., Zhu, Z., Qiu, Y., Yu, F., Zhou, T., Ma, J. and Zhao, J. (2021) Enhanced Adsorption Performance of Alginate/MXene/CoFe₂O₄ for Antibiotic and Heavy Metal under Rotating Magnetic Field. *Chemosphere*, **284**, Article 131284. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131284>
- [6] Ren, J., Zhu, Z., Qiu, Y., Yu, F., Ma, J. and Zhao, J. (2021) Magnetic Field Assisted Adsorption of Pollutants from an Aqueous Solution: A Review. *Journal of Hazardous Materials*, **408**, Article 124846. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124846>
- [7] Li, C., Hu, Z., Gao, Y., Ma, Y., Pan, X., Li, X., Liu, S. and Chu, B. (2022) Bioeffects of Static Magnetic Fields on the Growth and Metabolites of *C. Pyrenoidosa* and *T. Obliquus*. *Journal of Biotechnology*, **351**, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124846>
- [8] Fu, Z., Liu, M., Zhang, N., An, Y. and Yang, Z. (2018) The Possible Magnetoelectric Coupling Induced by Adsorption in SnTe Films. *Applied Surface Science*, **428**, 89-93. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.119>
- [9] Rahimi, M., Zolgharnein, J. and Farahani, S.D. (2024) Modification of Magnetic Active Carbon Nanocomposite with SiO₂ and Zincon for Efficient Removal of Pb(II) and 201Pb(II); Multivariate Optimization and Adsorption Characterization. *Inorganic Chemistry Communications*, **162**, Article 112127.
- [10] Fu, X., Sarker, S., Ma, W., Zhao, W., Rong, Y. and Liu, Q. (2023) Novel Phenylalanine-Modified Magnetic Ferroferric Oxide Nanoparticles for Ciprofloxacin Removal from Aqueous Solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, **632**, 345-356. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.11.067>
- [11] Zhou, X., Miao, W., Cheng, W., Lin, H., Li, J., Zheng, H., Cheng, Q., Wang, R., Yao, C. and Liu, X. (2023) One-Step Solvothermal Synthesis of Poly(Arylene Ether Nitrile) Decorated Magnetic Composite for Methylene Blue Adsorption from Aqueous Solution. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **40**, 1486-1496. <https://doi.org/10.1007/s11814-022-1289-7>
- [12] Zheng, X., Cheng, J.R., Zhou, S., Cheng, W., Sun, Z., Lu, D. and Wang, Y. (2024) Effect of Plate Teeth Spacing on Particle Capture in High Intensity Magnetic Separation Adopting Grooved Plates with Elliptic Teeth. *Minerals Engineering*, **213**, Article 108755. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.108755>
- [13] Liu, X., Liu, T. and Wang, P. (2024) Ultrasound Enhances the Removal of V⁵⁺ in Wastewater by Ball-Milled Zero-Valent Iron: Effects and Mechanisms. *Journal of Water Process Engineering*, **63**, Article 105441. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105441>
- [14] Liu, X., Tu, Y., Liu, S., Liu, K., Zhang, L., Li, G. and Xu, Z. (2021) Adsorption of Ammonia Nitrogen and Phenol onto the Lignite Surface: An Experimental and Molecular Dynamics Simulation Study. *Journal of Hazardous Materials*, **416**, Article 125966. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125966>
- [15] Červeňanský, I., Mihal', M. and Markoš, J. (2019) Modeling of 2-Phenylethanol Adsorption onto Polymeric Resin from Aqueous Solution: Intraparticle Diffusion Evaluation and Dynamic Fixed Bed Adsorption. *Chemical Engineering Research and Design*, **147**, 292-304. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.04.042>
- [16] Li, Y., Liu, Z., Gao, B., Mao, L., Xie, Z., Han, H., Duan, D., Fu, H. and Kamali, A.R. (2024) RGO/ZIF-8 Aerogel for Effective Removal of Malachite Green from Wastewater. *Langmuir*, **40**, 12553-12564. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.4c01002>
- [17] Lo, F.F., Kow, K.-W., *et al.* (2021) Effect of Magnetic Field on Nano-Magnetite Composite Exhibits in Ion-Adsorption. *Science of the Total Environment*, **780**, Article 146337. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146337>
- [18] Li, N., Tian, Y., *et al.* (2018) Ultrafast Selective Capture of Phosphorus from Sewage by 3D Fe₃O₄@ZnO via Weak Magnetic Field Enhanced Adsorption. *Chemical Engineering Journal*, **341**, 289-297. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.02.029>
- [19] Liu, C., Ju, W., Wang, Y., Dong, S., Li, X., Fan, X. and Wang, S. (2024) Magnetic Field-Assisted Adsorption of Phosphate on Biochar Loading Amorphous Zr-Ce (Carbonate) Oxide Composite. *Environmental Research*, **252**, Article 119058. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.119058>