

化学共沉淀法制备磁性活性炭及 XRD 分析

刘军¹, 杜茹男¹, 武一², 侯佳男¹, 黄爽¹, 孙剑平¹

(1. 沈阳建筑大学市政与环境工程学院, 辽宁 沈阳 110168; 2. 中建八局天津公司, 天津 300452)

摘要 目的 优化化学共沉淀法制备磁性活性炭复合材料的最佳制备条件, 确定制备高纯度磁性活性炭的主要因素. 方法 通过控制反应温度、pH 值、粉末活性炭不同的投加顺序和不同的搅拌条件制备出相应的磁性活性炭复合材料; 并对所制备的磁性活性炭复合材料进行 X 射线衍射分析表征 (XRD), 同时利用扫描电子显微镜 (SEM) 对最佳条件下制备的磁性活性炭材料进行形貌分析. 结果 制备磁性活性炭的最佳条件为: 机械搅拌、反应温度为 70 °C、pH 值为 9 及滴加沉淀剂 (NaOH) 前投加粉末活性炭. 结论 反应温度、pH 值、粉末活性炭的投加顺序及搅拌条件是化学共沉淀法制备磁性活性炭的影响因素. 在不同的影响因素下粉末活性炭表面负载磁性物质的纯度有一定的差别, 其中 pH 值是决定生成高纯磁性物质的主要因素.

关键词 化学共沉淀法; 磁性活性炭; X 射线衍射; 磁性物质

中图分类号 O611.4 文献标志码 A

The Preparation of Magnetic Activated Carbon by Chemical Coprecipitation Method and XRD Analysis

LIU Jun¹, DU Runan¹, WU Yi², HOU Jianan¹, HUANG Shuang¹, SUN Jianping¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168; 2. China Construction Eighth Engineering Division. Cor. Ltd, Tianjin, China, 300452)

Abstract: The best preparation conditions for magnetic activated carbon was attained to determine the main factors of preparation for high purity magnetic activated carbon by chemical coprecipitation. Magnetic activated carbon composite materials are made by controlling temperature, pH value, different dosing orders and mixing conditions of powder activated carbon. The structure and morphology of the activated carbon prepared with the optimum conditions were analyzed by XRD spectrum and scanning electron microscopy (SEM). Results show that the optimized conditions for magnetic activated carbon preparation are: mechanical stirring, 70 °C reaction temperature, reaction pH = 9 and powder activated carbon dosing before NaOH. Reaction temperature, pH value, dosing order of powder activated carbon and stirring condition are the factors affecting the preparation of mag-

收稿日期: 2016-07-15

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2014ZX07202011); 住房和城乡建设部科技计划项目 (2015-K7-006)

作者简介: 刘军 (1964—), 女, 高级实验师, 主要从事水处理技术及水质检测的研究.

netic activated carbon using chemical coprecipitation method. Under different influence factors, the purity of the magnetic material loaded on the surface of the activated carbon powder is different, and the pH value is the main factor determining the formation of the high purity magnetic material.

Key words: chemical coprecipitation method; magnetic activated carbon; X-ray diffraction (XRD); magnetic materials

粉末活性炭具有较大的比表面积和发达孔隙结构,在工业废水处理和有机废水处理领域广泛应用,因此粉末活性炭作为一种廉价的吸附材料深受研究人员的关注^[1-8].张锐坚等^[9]利用粉末活性炭工艺处理苯酚污染水,研究表明粉末活性炭表面吸附性能对去除苯酚起主导作用.磁粉材料具有超顺磁性且便于回收利用,将磁性材料负载到活性炭上制备磁性吸附材料已成为研究热点^[10-13].Marcela Stoa 等^[14]利用化学共沉淀法制备了磁性活性炭复合材料并考察其吸附性能,结果表明磁性活性炭复合材料对于挥发性有机物有良好的吸附效果.马放等^[15]对磁性活性炭的制备及其吸附性能的研究表明,磁性活性炭相比粉末活性炭具有分离性能好、吸附强等优点.目前利用物理化学法制备磁性活性炭的方法越来越多,如化学共沉淀法、浸渍法、粘结法、水热法等^[16-18].化学共沉淀法制备磁性活性炭具有制备周期短、成本低的优点,是应用最多的制备磁性活性炭的方法.但是对于制备磁性活性炭的最佳反应条件的控制说法不完全统一.鉴于此,笔者利用化学共沉淀法在不同反应条件下制备磁性活性炭,并对所制备的材料进行X-射线衍射(XRD)分析,从而得到最佳的制备条件,并确定制备高纯度的磁性活性炭的主要因素.

1 实验

1.1 实验试剂及仪器设备

相对分子质量为278的七水硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$),国药集团化学试剂有限公司生产;相对分子质量为270的六水氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),天津市科密欧化学试剂有限公司生产;相对分子质量为12的粉末活性炭(PAC)国药集团化学试剂有限公司生产;相

对分子质量为40的氢氧化钠(NaOH)国药集团化学试剂有限公司生产.以上试剂均为分析纯,实验用水为超纯水.

XRD分析在X射线衍射仪Ultima IV型上测定,额定电压40 kV,额定电流30 mA;扫描电子显微镜(SEM)图像采集在日本电子(JEOL)JSM-7410F扫描电镜上.

1.2 磁性活性炭的制备

1.2.1 反应机理

将二价铁盐($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)和三价铁盐($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)混合后加入沉淀剂(NaOH),搅拌,反应一段时间后可得纳米 Fe_3O_4 粒子,反应式为^[13,16]



根据反应式可以看出,该反应 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 物质的量比为2:1.

1.2.2 磁性活性炭的制备

准确称取质量为7.8g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和3.9g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 的物质的量比为2:1)于烧杯中,同时每个烧杯内分别加入4.0g粉末活性炭并加入40 mL超纯水,将3种物质充分混合均匀.分别在温度为40℃、70℃、80℃,pH值为7、9、10,投加顺序为滴加NaOH前投加粉末活性炭和滴加NaOH后投加粉末活性炭及搅拌条件为机械搅拌和超声振荡的条件下制备磁性活性炭.反应时间均为60 min,反应结束后使烧杯静置沉淀,除去上清液并用超纯水反复冲洗.洗涤数次后静置片刻再次移去上清液随后将剩余的混浊液放入温度为105℃的烘箱内烘干.将所获得的磁性活性炭材料通过XRD

对其表征,同时利用扫描电子显微镜(SEM)对最佳条件下制备的磁性活性炭材料进行形貌分析与纯粉末活性炭形貌进行比对。

2 X-射线衍射(XRD)分析

2.1 反应温度对制备磁性活性炭的影响

在 $\text{pH} = 9$ 、机械搅拌及滴加沉淀剂(NaOH)前投加粉末活性炭的条件下,分析不同反应温度对制备磁性活性炭的影响。图1(a)、(b)、(c)分别为反应温度在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时制备的磁性活性炭的衍射图谱。

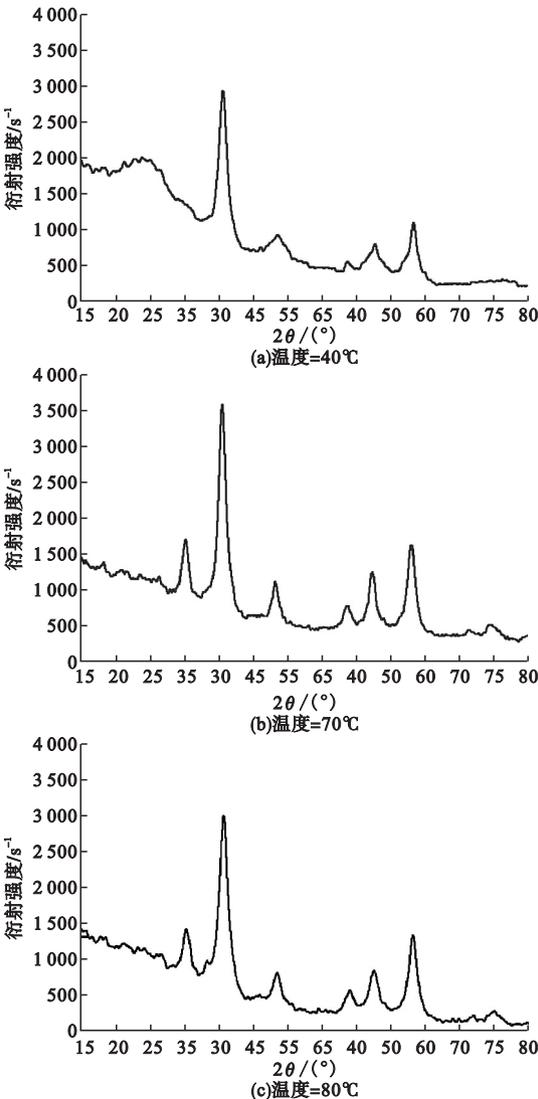


图1 不同温度下磁性活性炭的XRD图

Fig.1 XRD of the magnetic activated carbon under different reaction temperature

图1(a)反应温度为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 磁性活性炭的XRD图谱与图1(b)反应温度为 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和图1(c)反应温度为 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的磁性活性炭的XRD图谱相比有一定的差异。从图1(b)和(c)图中可以清晰的观察到 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时磁性活性炭的衍射图谱基本相同,其衍射峰值出现在 $2\theta = 30.03^{\circ}$ 、 35.55° 、 43.31° 、 57.35° 和 62.92° 处,与 Fe_3O_4 的X射线衍射标准卡(19-0626)的图谱特征峰基本一致。此现象表明在这两种温度下粉末活性炭表面负载了纯度较高的 Fe_3O_4 。

从图1(a)中可明显地看出对应晶面的峰值比图1(b)、图1(c)的峰值要弱一些,虽然反应温度为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时也能产生 Fe_3O_4 晶体,但是其强度会低一些,同时也会有其他非晶体物质负载到粉末活性炭表面。当溶液中 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 质量浓度一定时温度升高会使 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的活化分子数量增加,并且分子有效地碰撞次数也随之增加,这样可以加快 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 与 OH^- 生成相应的磁性物质 Fe_3O_4 的速度。但是温度超过 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时产生 Fe_3O_4 粒子的量会有所下降^[19]。因为温度过高时会促使 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 从而使溶液中二者的比例发生变化导致非磁性物质产生。因此综合考虑反应温度应控制在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为宜。

2.2 pH值对制备磁性活性炭的影响

在反应温度 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、机械搅拌及滴加NaOH前投加粉末活性炭的条件下,分析不同反应pH值对制备磁性活性炭的影响。图2(a)、(b)、(c)分别为 $\text{pH} = 7, 9, 10$ 制备的磁性活性炭衍射图谱。从图2可以看出,不同pH值条件下制备的磁性活性炭衍射图谱的衍射峰值在 $2\theta = 30.03^{\circ}$ 、 35.55° 、 43.31° 、 57.35° 和 62.92° 处均有出现,但只有 $\text{pH} = 9$ 时的磁性活性炭的X射线衍射峰值与 Fe_3O_4 的X射线衍射标准卡(19-0626)的图谱特征峰基本一致。反应pH值为7和10时的图谱与 Fe_3O_4 的X射线衍射标准卡(19-0626)的图谱特征峰有很大的区别。从图2(a)、图2(c)上可以看出,当pH值为7和10时在

$2\theta = 32.0^\circ$ 、 53.8° 、 75.3° 处有很强的峰出现,铁有4种常见的氧化物,即 Fe_3O_4 (磁铁矿), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (磁赤铁矿), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (赤铁矿), $\alpha\text{-FeO(OH)}$ (针铁矿),前两种铁氧化物具有磁性而后两种铁氧化物不具有磁性,其中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 X 射线衍射标准卡 (No. 5 - 669) 的图谱特征峰在 $2\theta = 23.4^\circ$ 、 32.0° 、 35.4° 、 40.6° 、 49.2° 、 53.8° 、 63.8° 、 69.4° 、 75.3° 处^[20],因此, $2\theta = 32.0^\circ$ 、 53.8° 、 75.3° 处的峰值对应的物质为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. 因为, $\alpha\text{-FeO(OH)}$ 通常看作 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 并且 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶度不纯时的衍射峰值与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的衍射峰值相吻合.

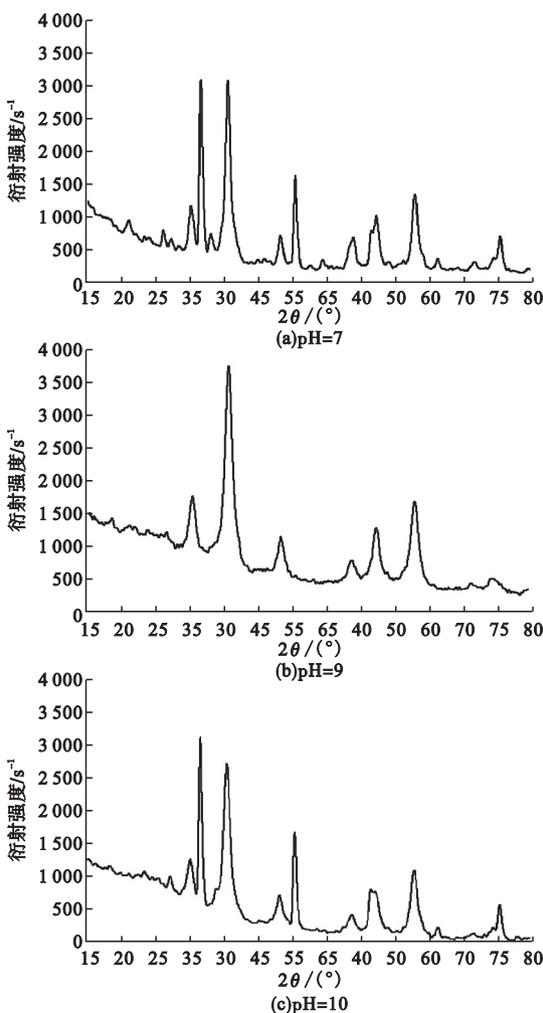


图2 不同 pH 值下磁性活性炭的 XRD 图

Fig. 2 XRD of the magnetic activated carbon under different reaction pH

当 $\text{pH} = 7$ 时,会有非磁性物质 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 负载到活性炭表面,一方面是因为溶液中所提供的 OH^- 不能满足反应机理中的式(2)向式(3)进一步反应;另一方面是因为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (磁赤铁矿)不稳定会变成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (赤铁矿). 当 pH 值为 10 时,由于 NaOH 滴加量过大,溶液中部分 Fe^{2+} 会与过量的 NaOH 反应生成白色沉淀 Fe(OH)_2 ,而这种白色沉淀会迅速转化成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (赤铁矿),同时根据反应机理式(3)可知 NaOH 滴加量过大会抑制 Fe_3O_4 的生成. 根据不同 pH 值条件下制备的 XRD 衍射图谱分析,在相同的反应条件下, $\text{pH} = 9$ 时粉末活性炭表面负载的磁性物质为高纯度磁性物质,故最佳反应 pH 为 9.

2.3 粉末活性炭的投加顺序对制备磁性活性炭的影响

在温度为 70°C 、 $\text{pH} = 9$ 及机械搅拌的条件下,分析滴加 NaOH 前投加粉末活性炭和滴加 NaOH 后投加粉末活性炭两种不同的投加粉末活性炭顺序对制备磁性活性炭的影响(见图 3).

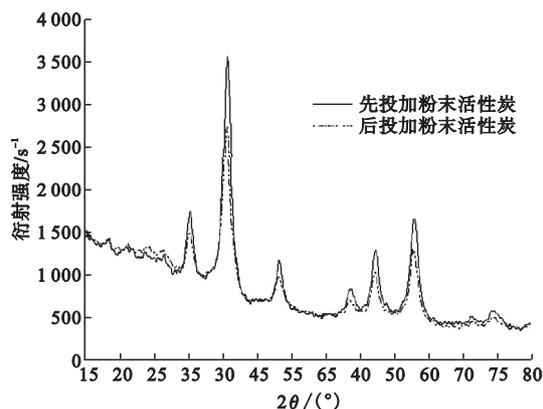


图3 先后投加粉末活性炭的 XRD 图

Fig. 3 XRD of the powder active carbon with different adding order

从图 3 可以看出,两种条件下形成的复合材料的衍射图谱的谱形基本一致,其衍射峰值出现在 $2\theta = 30.23^\circ$ 、 35.55° 、 43.31° 、 57.35° 和 62.92° 处,与 Fe_3O_4 的 X 射线衍射标准卡 (19 - 0626) 的图谱特征峰基本一致. 表明这两种投加方式都能成功的负载

Fe₃O₄. 实验表明在滴加沉淀剂 NaOH 前投加粉末活性炭所形成的磁性活性炭的衍射峰的衍射强度较强,因为 FeCl₃·6H₂O、FeSO₄·7H₂O 和粉末活性炭放在烧杯中一起溶解混合均匀时,液态条件下的 Fe³⁺ 和 Fe²⁺ 更容易进入粉末活性炭的孔隙内,再加入沉淀剂 (NaOH) 时,粉末活性炭孔隙内也会形成 Fe₃O₄ 从而负载较多的磁性物质.

2.4 搅拌条件的影响

图 4 是温度为 70 °C、pH = 9 及滴加 NaOH 前投加粉末活性炭不同搅拌条件对制备磁性活性炭的影响. 图 4(a) 为机械搅拌,转速为 5rad/s 条件下的磁性活性炭的衍射图谱,在机械搅拌的条件下粉末活性炭负载的 Fe₃O₄ 较均匀,并且图 4(a) 磁性活性炭的衍

射图谱和图 2(b) pH = 9 的磁性活性炭的衍射图谱相同,均与 Fe₃O₄ 的 X 射线衍射标准卡 (19 - 0626) 的图谱特征峰基本一致. 图 4(b) 为超声频率为 100 Hz 的条件下超声振荡产生的磁性活性炭的衍射峰值,与 Fe₃O₄ 标准卡片 (19 - 0626) 的图谱特征峰有显著的差别. 并且与活性炭的衍射图谱对比从图 4(b) 可以看出活性炭表面较大部分没有负载上磁性物 Fe₃O₄. 因为超声振荡使 FeCl₃·6H₂O、FeSO₄·7H₂O 和粉末活性炭 3 种物质不能混合均匀,并且当滴加沉淀剂 (NaOH) 时,Fe³⁺ 和 Fe²⁺ 不能很好地结合生成 Fe₃O₄ 从而导致了材料的浪费. 因此,为了避免资源浪费的同时能获得较好的磁性活性炭,所以搅拌过程应选择机械搅拌.

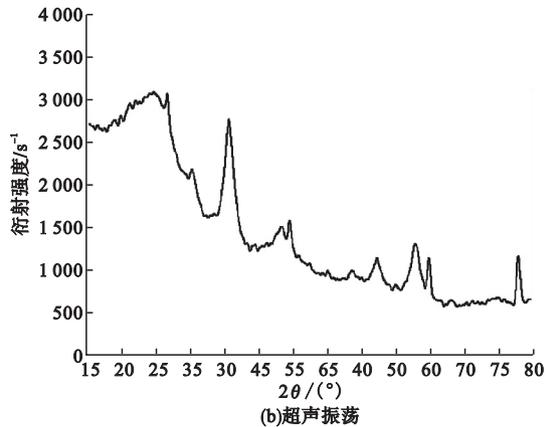
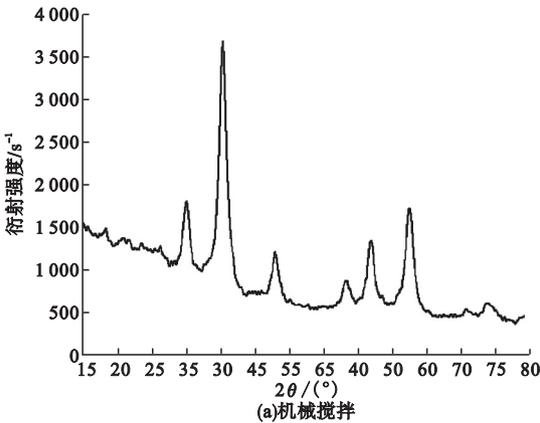


图 4 不同搅拌条件下磁性活性炭的 XRD 图

Fig. 4 XRD of magnetic activated carbon under the condition of different mixing

2.5 确定影响生成高纯度磁性物质的主要因素

图 5 为最佳单因素条件下制备的磁性活性炭 XRD 衍射图谱,可以看出各个最佳单因素条件下制备的磁性活性炭 XRD 衍射图谱几乎重合,但是从图 5 中可以清晰地看出 pH 值和机械搅拌条件制备的磁性活性炭的衍射峰峰值最好,其衍射强度最高,从单一因素实验结果的综合分析可以得出这两种条件下生成的磁性物质 (Fe₃O₄) 纯度最高;另外,制备磁性活性炭的搅拌条件只能选择机械搅拌,因此 pH 值是决定生成高纯度磁性物质

的主要因素.

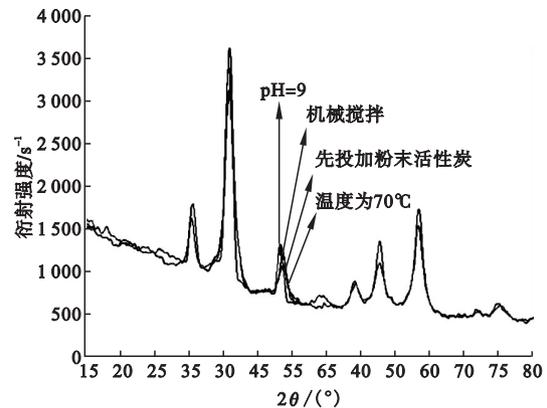


图 5 最佳单因素条件下制备的磁性活性炭

Fig. 5 Preparation of magnetic activated carbon under the best single factor

3 扫描电子显微镜(SEM)分析

图6为粉末活性炭及磁性活性炭SEM图,图6(a)和(b)分别为粉末活性炭和最佳反应条件下制备的磁性活性炭的扫描电镜图。从图6(a)可以明显看出,没有负载磁性物质的粉末活性炭材料呈块状,表面光滑。粉

末活性炭有几处表面因为有杂质不慎落入,所以比较粗糙。图6(b)所示磁性活性炭的SEM图可清晰观察出磁性活性炭材料表面有粗糙颗粒,形状近似球形,表明粉末活性炭表面负载了 Fe_3O_4 ,该现象与XRD分析结果吻合。

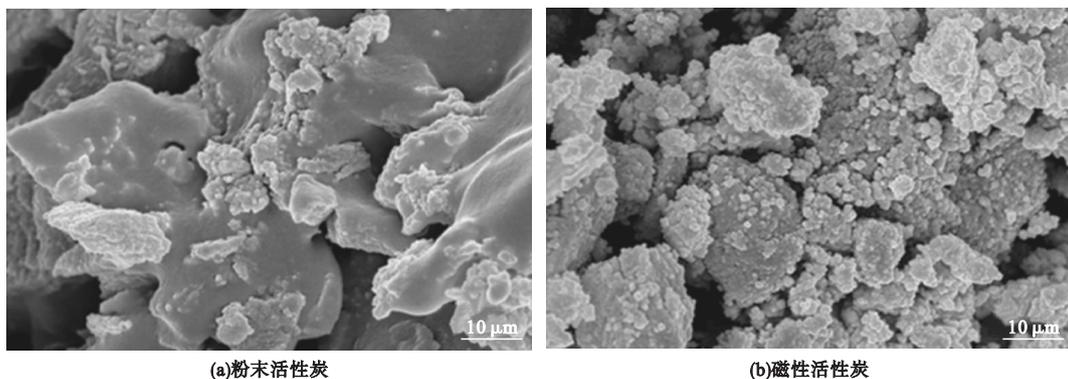


图6 粉末活性炭及磁性活性炭SEM图

Fig. 6 SEM for powder activated carbon and magnetic activated carbon

4 结 论

(1)通过实验确定化学共沉淀法制备磁性活性炭最佳反应条件:反应温度为 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH值为9、搅拌条件为机械搅拌及滴加NaOH前投加粉末活性炭。此条件下,粉末活性炭表面能负载高纯度的磁性物质。

(2)反应温度、pH值、粉末活性炭的投加顺序及搅拌条件是化学共沉淀法制备磁性活性炭的影响因素。其中pH值是决定生成高纯度磁性物质的主要因素。

参考文献

- [1] 沈善明,朱丰金.工业污水治理和粉末活性炭[J].化工与医药工程,2014,35(2):55-57. (SHEN Shanming, ZHU Fengjin. Active powder carbon used in treatment of industrial wastewater[J]. Chemical and pharmaceutical engineering, 2014, 35(2): 55-57.)
- [2] 付振来,庞兴龙,张绍卫.超声波-活性炭印染废水深度处理的实验研究[J].资源节约与环保,2014,32(4):138-139. (FU Zhenlai, PANG Xinglong, ZHANG Shao-wei. Experimental study on advanced treatment of

ultrasonic-activated carbon dyeing wastewater [J]. Resources economization & environmental protection, 2014, 32(4): 138-139.)

- [3] 胡飞.活性炭在水处理中的应用[J].资源节约与环保,2014,10(1):133-135. (HU Fei. Application of activated carbon in water treatment [J]. Resources economization & environmental protection, 2014, 10(1): 133-135.)
- [4] 陈卫,李磊,盛誉,等.粉末活性炭对水中甲硫醚的吸附性能[J].解放军理工大学学报(自然科学版),2011,6(12):672-675. (CHEN Wei, LI Lei, SHENG Yu, et al. Adsorption characteristics of powdered activated carbon to dimethyl sulfide [J]. Journal of PLA university of science and technology (natural science), 2011, 6(12): 672-675.)
- [5] KOVALOVA L, KNAPPE D R U, CHRISTIAN KAZNER K L, et al. Removal of highly polar micropollutants from wastewater by powdered activated carbon [J]. Environ. sci. pollut res, 2013, 20(5): 3607-3615.
- [6] WANG J, PENG X J, LUAN Z K, et al. Regeneration of carbon nanotubes exhausted with dye reactive red 3BS using microwave irradiation [J]. Journal of hazardous materials, 2010, 178(1/2/3): 1125-1127.
- [7] RODRIGUZE E, CAMPINAS M, ACERO J L, et al. Investigating PPCP removal from

- wastewater by powdered activated carbon/ultrafiltration[J]. Water air soil pollut,2016,227(177):1-14.
- [8] 彭敏. 粉末活性炭吸附水中四氯化碳试验研究[J]. 供水技术,2011,5(2):18-20.
(PENG Min. Adsorption of CCl_4 in water by powdered activated carbon[J]. Water technology,2011,5(2):18-20.)
- [9] 张锐坚,黄少斌,崔彬. 粉末活性炭吸附工艺处理苯酚污染水试验[J]. 环境科学与管理,2012,37(2):72-75
(ZHANG Ruijian,HUANG Shaobin,CUI Bin. Tests on treatment of phenol polluted water with PAC adsorption[J]. Environmental science and management,2012,37(2):72-75.)
- [10] 李荣光. 饮用水应急处理技术集成研究[D]. 西安:西安建筑科技大学,2011.
(LI Rongguang. Study on emergency treatment technology integration for drinking water[D]. Xi'an: Xi'an university of architecture and technology,2011.)
- [11] 曹炳芹,李荣光. 饮用水中粉末活性炭应急处理技术研究[J]. 供水技术,2014,8(3):17-23.
(CAO Bingqin,LI Rongguang. Powdered activated carbon emergency treatment technology in drinking water[J]. Water technology,2014,8(3):17-23.)
- [12] 沈娜. 粉末活性炭应急处理原水农药类内分泌干扰物试验研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2011.
(SHEN Na. Emergent treatment for pesticide endocrine disrupting chemicals in source water by powdered activated carbon [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology,2011.)
- [13] ZHANG J Z, MA J, XU S B, et al. Synthesis and characterization of surface-modified Fe_3O_4 super-paramagnetic nanoparticle[J]. Journal of huazhong university of science and technology, 2014,34(2):270-275.
- [14] STOIA M, PACORARIU C, ISTRATIE R, et al. Solvothermal synthesis of magnetic $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$ nanocomposites used as adsorbents for the removal of methylene blue from wastewater[J]. Journal of thermal analysis and calorimetry,2015,121(3):989-1001.
- [15] 马放,周家暉,郭海娟,等. 磁性活性炭的制备及其吸附性能[J]. 哈尔滨工业大学报,2016,48(2):50-56.
(MA Fang,ZHOU Jiahui,GUO Haijuan. Study on preparation and adsorption properties of magnetic activated carbon[J]. Journal of harbin institute of technology,2016,48(2):50-56.)
- [16] 周家暉. PAC- Fe_3O_4 复合材料的合成及其用于印染废水处理的研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2015.
(ZHOU Jiahui. Synthesis of PAC- Fe_3O_4 and its application in dyeing wastewater treatment [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.)
- [17] 张红. 磁性催化剂的制备及其对染料废水降解适应性工艺的研究[D]. 陕西:陕西师范大学,2012.
(ZHANG Hong. Preparation of magnetic catalyst and its application to dye wastewater degradation [D]. Shaanxi: Shaanxi Normal University,2012.)
- [18] 姜双双. 磁性活性炭纳米复合材料的制备及其性能研究[D]. 呼和浩特:内蒙古师范大学,2015.
(JIANG Shuangshuang. Synthesis of magnetic activated carbon nanocomposites and their properties [D]. Hohhot: Inner Mongolia Normal University,2015.)
- [19] ZHANG Zhanjie, MA Jia, XU Shuangbing, et al. Synthesis and characterization of surface-modified Fe_3O_4 super-paramagnetic nanoparticles[J]. Journal of huazhong university of science and technology,2014,34(2):270-275.
- [20] 王莹. 三氧化二铁及其复合物的合成与应用研究[D]. 扬州:扬州大学,2012.
(WANG Ying. Synthesis and application of ferric oxide and its complexes [D]. Yangzhou: Yangzhou University,2012)