

KCl 改性海藻酸钠微球的吸附性能

王礼, 杨光, 杨波, 闫慧敏

(上海理工大学 健康科学与工程学院, 上海 200093)

摘要: **目的** 为了提高海藻酸钠微球的吸附容量和脱色率。**方法** 以海藻酸钠为原料, 共混聚乙烯醇、沸石制备得到一种海藻酸钠微球, 在此基础上进行 KCl 改性, 制备得到海藻酸钠微球吸附剂 KSPZ (KCl-SA-PVA-zeolite Microsphere)。通过单因素试验得到最佳吸附条件, 对吸附前、后样品进行表征, 并探究其吸附机理。**结果** 得到 KSPZ 的最佳吸附条件, 即 pH 值为 9, 吸附剂添加量为 1 g/L, 吸附时间为 6 h, 亚甲基蓝 (Methylene blue, MB) 的初始质量浓度为 500 mg/L, 此时吸附容量为 426.63 mg/g, 脱色率为 85.33%。通过扫描电子显微镜观察到 MB 被成功吸附在 KSPZ 表面, 其傅里叶红外光谱说明 KSPZ 与 MB 之间存在氢键和静电相互作用, 且吸附过程符合准二级动力学、Langmuir 型等温吸附模型, 表明其吸附过程为物理扩散, 并伴随着化学吸附。**结论** KSPZ 是一种稳定性好、脱色率高的吸附剂, 为海藻酸钠复合材料在染料废水处理中的应用提供了理论指导。

关键词: 氯化钾; 海藻酸钠; 沸石; 吸附模型

中图分类号: TQ424 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2022)13-0079-09

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2022.13.010

Adsorption Properties of KCl-modified Sodium Alginate Microspheres

WANG Li, YANG Guang, YANG Bo, YAN Hui-min

(School of Health Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

ABSTRACT: This paper aims to improve the adsorption capacity and decolorization rate of sodium alginate microspheres. Sodium alginate microspheres were prepared by blending polyvinyl alcohol and zeolite with sodium alginate as raw materials. On this basis, KSPZ (KCl-SA-PVA-zeolite microsphere) microspheres were modified by KCl. The optimal adsorption conditions were obtained by single factor test, and the samples were characterized before and after adsorption and the adsorption mechanism was explored. The results showed that the optimal adsorption conditions of KSPZ were as follows: pH 9, adsorption amount 1 g/L, adsorption time 6 h, initial mass concentration of MB (Methylene blue) 500 mg/L, adsorption capacity 426.63 mg/g, decolorization rate 85.33%. SEM showed that MB was successfully adsorbed on SPZ surface. FTIR showed that there were hydrogen bonds and electrostatic interactions between KSPZ and MB. The adsorption process followed quasi-second-order kinetics and Langmuir isothermal adsorption model, which indicated that the adsorption process was physical diffusion accompanied by chemical adsorption. KSPZ is an adsorbent with good stability and high decolorization rate, which provides guidance for the application of sodium alginate composite materials in the treatment of dye wastewater.

KEY WORDS: potassium chloride; sodium alginate; zeolite; adsorption model

收稿日期: 2021-12-02

作者简介: 王礼 (1996—), 女, 上海理工大学硕士生, 主攻食品生物技术。

通信作者: 杨光 (1965—), 男, 上海理工大学副教授, 主要研究方向为食品生物技术。

随着中国现代工业生产的蓬勃发展和人民生活水平的日益提高,染料已被广泛应用于印染、纺纱、化学、食品加工等领域^[1]。亚甲基蓝(Methylene Blue, MB)是一种常见的阳离子偶氮染料,该染料含有大量有机物,分解后会产生对人体有潜在致癌性的芳香胺类化合物^[2]。此外,亚甲基蓝具有耐酸、耐碱、抗氧化、不易被生物降解等特点,人体接触MB废水后会产生呕吐、休克、呼吸困难等不良反应^[3],因而急需解决MB废水的吸附问题。

目前,常采用生物、化学、物理等方法来改善染料废水,其中物理吸附法具有制备方法简单、可回收等优点,从而被广泛应用。海藻酸钠(Sodium Alginate, SA)是一种富含羟基、羧基的多糖类化合物,其水溶液能与Ca(II)配位,产生具有“蛋盒”构型的不溶性凝胶吸附染料。海藻酸钠微球存在机械强度低、吸附容量有限等缺点^[4],戴云飞等^[5]通过加入聚乙烯醇来提高其机械强度;HONG等^[6]、常国华等^[7]利用共混沸石、膨润土、高岭土等矿物吸附材料,通过增大其比表面积来提高吸附性能。通过以上物理共混改性方法,可以制备相对稳定、可重复利用的吸附剂,但其吸附性能还有提升的空间。杜明阳等^[8]通过钾改性制备得到K-MMT钾改性蒙脱石粉,其吸附量为57.08 mg/g,比改性前提升了26.7%,由此证明通过K⁺交换改性可以进一步提升吸附性能。

文中利用KCl改性制备海藻酸钠微球吸附剂KSPZ,以脱色率、吸附容量为指标,探究不同吸附剂添加量、pH值、MB初始质量浓度、吸附时间等对吸附性能的影响。通过SEM、FTIR、BET、等温吸附模型及动力学模型探究其吸附机理,为KCl改性制备海藻酸钠微球对水中亚甲基蓝的吸附应用提供理论依据。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料:海藻酸钠、无水氯化钙,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;亚甲基蓝(MB),上海展云化工有限公司;氯化钾、聚乙烯醇(1750±50)、人造沸石,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

主要仪器:Unic 7200型可见光分光光度计,上海巴玖实业有限公司;XM-400ULF恒温超声处理机,昆山小美超声仪器有限公司;Scientz-25T真空冻干机,宁波新芝生物科技股份有限公司;LC-MSH-Pro磁力搅拌器,上海玉欣实业有限公司;YZ15蠕动泵,上海嘉鹏科技有限公司产品;THZ-100恒温培养摇床,上海一恒科学仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 改性海藻酸钠微球的制备

称取一定量海藻酸钠(SA)、聚乙烯醇(PVA)

和沸石粉末,并溶于100 mL去离子水中,以500 r/min的速度磁力搅拌10 min,使其完全混匀,然后超声20 min以消除泡沫,即得到混合液。将蠕动泵一端的橡皮管插入制备好的混合液中,另一端悬空置于盛有40 g/L CaCl₂硼酸饱和溶液的烧杯上方,启动蠕动泵,混合液通过重力逐滴滴入40 g/L CaCl₂硼酸饱和溶液中,形成直径为2~3 mm的凝胶微球。将凝胶微球在4 °C下交联8 h后,用去离子水洗涤数次后晾干,即得到SPZ(SA-PVA-Zeolite Microsphere)微球。

在30 °C下反应32 min后,弃去KCl溶液,回收其中的微球,用去离子水再次洗涤数次后,擦干备用^[8]。将擦干后的微球置于-80 °C冰箱中预冻4 h后,在真空冻干机中冻干12 h,即制备得到最优条件下的KSPZ微球。

1.2.2 KSPZ 的表征

通过全自动比表面及孔隙度分析仪(BET),以BET法为基础,得到KSPZ微球的比表面积和平均孔径。通过扫描电子显微镜(SEM)分别放大100和5 000倍,对KSPZ吸收亚甲基蓝溶液前后的微观形貌和结构进行分析。采用傅里叶红外光谱仪(FTIR)分析KSPZ吸收亚甲基蓝溶液前后官能团的变化情况。将吸附前、后的KSPZ在40 °C、120 min条件下烘干后粉碎,得到干燥的粉末。分别与KBr混合并研磨,再用压片机处理,将得到的样品在500~4 000 cm⁻¹扫描区域进行检测。

零电荷点的测定:取若干个50 mL锥形瓶,分别装入20 mL NaCl溶液(0.01 mol/L),调节pH值(用0.1 mol/L HCl和NaOH)至2、3、4、5、6、7、8、9、10、11(记为pH₀),各加0.02 g KSPZ微球,于摇床(298 K、150 r/min)中振荡10 h后,测得pH*。以ΔpH(pH₀-pH*)对pH₀作图,图中ΔpH和pH₀横坐标交点即为零电荷点(pH_{PZC})。

1.2.3 吸附条件对吸附性能的影响

将吸附容量 Q_e 和脱色率 D 作为判断吸附剂性能的指标。分别量取20 mL不同质量浓度的亚甲基蓝溶液,并加入0.02 g干燥的吸附剂置于100 mL锥形瓶中,于摇床(298 K, 200 r/min)中震荡6 h,经离心后取1 mL上清液置于比色管,并稀释10倍,静置15 min,测定664 nm下的吸光度。依据亚甲基蓝标准曲线得出吸附平衡后的质量浓度 C_e ,再由式(1)~(2)计算脱色率 D 和吸附容量 Q_e ^[9]。分别通过单因素试验研究初始pH值、吸附剂添加量对KSPZ、SPZ吸附性能的影响。其中,吸附剂添加量指向一定体积的MB溶液中添加吸附剂的质量。

$$D = (1 - \frac{C_e}{C_0}) \times 100\% \quad (1)$$

$$Q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (2)$$

式中: D 为亚甲基蓝的脱色率, %; C_e 为亚甲基蓝吸附平衡后的质量浓度, mg/L; C_0 为亚甲基蓝的初始质量浓度, mg/L; Q_e 为吸附容量, mg/g; V 为亚甲基蓝溶液的体积, L; m 为吸附剂的质量, mg。

1.2.4 动力学模型

称取若干份 0.02 g 最优条件 (见 1.2.1 节) 下制备的 KSPZ 微球于 100 mL 锥形瓶中, 再量取 20 mL 质量浓度为 500 mg/L 的亚甲基蓝溶液, 置于摇床, 分别于 298、308、318 K 等 3 种不同温度下以 200 r/min 的速度震荡 420 min。每隔 30 min 取样测定该时间下剩余亚甲基蓝溶液的质量浓度, 计算平衡吸附容量 Q_e 和时间 t 下的吸附容量 Q_t 。然后分别将测得的数据绘成曲线, 以准一级、准二级动力学和粒子内扩散模型进行拟合, 分别见式 (3) — (5)。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (4)$$

$$Q_t = K_3 t^{\frac{1}{2}} + C \quad (5)$$

式中: Q_t 为时间 t 时的吸附容量, mg/g; t 为吸附时间, min; K_1 、 K_2 、 K_3 分别为一级速率常数、二级速率常数、粒子内扩散常数, min^{-1} ; C 为与边界厚度有关的常数。

1.2.5 等温吸附模型

称取若干份 0.02 g 最优条件 (见 1.2.1 节) 下制备的 KSPZ 微球于 100 mL 锥形瓶中, 再量取 20 mL 一定质量浓度 (200、350、500、650、800 mg/L) 的亚甲基蓝溶液, 分别于温度 298、308、318 K 条件下, 置于摇床中以 200 r/min 震荡 360 min 后, 测定剩余亚甲基蓝溶液的质量浓度, 并计算平衡吸附容量 Q_e 。然后分别根据 Langmuir 和 Freundlich 型等温方程, 对其进行拟合, 分别见式 (6) — (7)。

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K_L} \quad (6)$$

$$\lg Q_e = \frac{1}{n} \lg C_e + \lg K_F \quad (7)$$

式中: Q_m 为最大吸附容量, mg/g; K_L 为 Langmuir 常数, L/mg; n 为 Freundlich 常数; K_F 为 Freundlich 吸附系数, mg/g。

2 结果与分析

2.1 反应条件对吸附性能的影响

吸附剂 KSPZ、SPZ 对 MB 的吸附性能受到多种因素的影响, 包括吸附剂添加量、pH 值、时间、MB 初始质量浓度等, 吸附性能以脱色率、吸附容量为指标。经过大量预实验, 最终选择吸附剂的添加量 (均用质量浓度表示) 为 0.5~2.5 g/L, 探索 2 种不同吸附剂、在不同添加量范围内对吸附性能的影响, 见图 1。

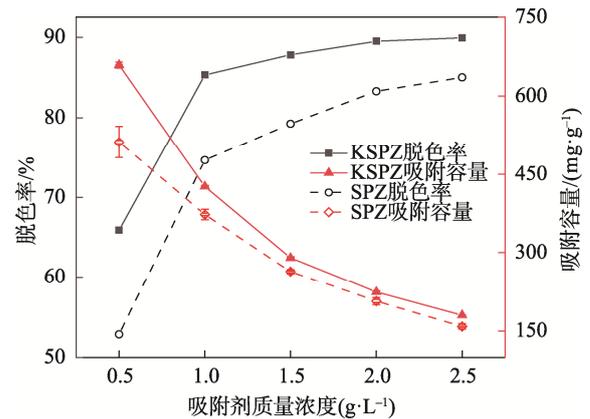


图 1 吸附剂添加量对吸附性能的影响
Fig.1 Effect of adsorbent addition on adsorption performance

吸附剂的添加量会影响吸收特性, 尤其对吸附容量的影响较大。当 2 种吸附剂的质量浓度均为 0.5~2.5 g/L 时, 吸附容量随着吸附剂添加量的增加逐步降低。根据式 (2) 可知, 当 V 保持恒定, 随着 m 的增大, 整体吸附容量会随之减小。脱色率则相反, 当吸附剂的质量浓度增加至 1 g/L 时趋于平缓。这是由于吸附剂表面含有大量的吸附活性位点, 随着添加量的增加吸附位点也不断增加, 更利于吸附, 一旦达到饱和时便趋于平稳。综合考虑 2 种指标及成本, 这里将质量浓度 1 g/L 作为最佳值, 该结果与汤琪等^[10]的研究类似。

溶液 pH 值的改变会使体系发生质子化, 从而在一定程度上加强或抑制吸附剂对阳离子染料 MB 的吸附。将 MB 溶液的 pH 值分别调为 3~11 进行吸附实验, 结果见图 2。在 pH 值为 3~9 时, 不同吸附剂的吸附容量和脱色率均随着 pH 的增加而增加。当 pH 为 9 时达到顶峰, 随后略有下降。故这里将 pH=9 作为最佳值。将 2 种吸附剂进行对比发现 (见图 1—2), 经 KCl 改性后吸附剂 KSPZ 在质量浓度为 1 g/L、pH 为 9 时, 吸附性能比未经改性的 SPZ 表现优异, 其吸附容量由 372.93 mg/g 提升到 426.63 mg/g, 而脱色率由 74.67% 提高到 85.33%。KSPZ 的吸附容量提高了约 14.40%, 说明经 KCl 改性具有一定作用。

吸附剂在 pH 值为酸性时吸附性能较弱, 这是由于吸附剂中—OH 与溶液中 H^+ 发生了中和反应, 从而抢夺了吸附剂中与 MB 结合的位点, 产生了竞争性吸附, 从而导致 pH 值为 3 时的吸附性能较差。随着 pH 值的增大, 逐渐去质子化, 溶液中的 H^+ 逐渐减少, 且吸附剂与阳离子染料 MB 产生了静电吸引, 使竞争性吸附作用减弱, 促进了它对 MB 的吸附^[11]。由图 3 可知, 通过 KSPZ 的零电荷点 (pH_{PZC}) 可以进一步分析其机理, 计算得到 pH_{PZC} 为 5.6。当 MB 溶液的 $pH < 5.6$ 时, 吸附剂 KSPZ 的表面材料带正电荷, 与阳离子染料相斥。当 MB 溶液的 $pH > 5.6$ 时, 吸附剂 KSPZ 的表面材料带负电荷, 通过静电吸引力更易与阳离子结合, 故吸附剂更易与染料 MB 结合^[12]。当

pH 增加到 9 后, 溶液中阳离子浓度较高, 易与 MB 染料相结合, 降低了吸附剂与染料结合的机会, 从而抑制了吸附反应。

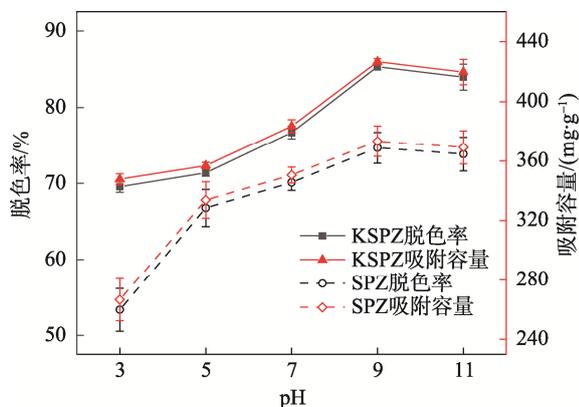


图 2 pH 值对吸附性能的影响
Fig.2 Effect of pH on adsorption performance

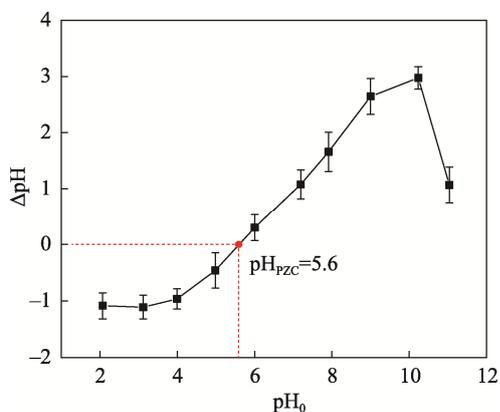


图 3 KSPZ 在不同 pH 值下的零电荷点
Fig.3 Point of zero charge of KSPZ under different pH

2.2 吸附动力学模型

为了进一步探究 KSPZ 微球对染料 MB 的吸附过程和机理, 分别采用吸附动力学模型, 分析 3 种不同温度 (298、308、318 K) 下吸附剂 KSPZ 在不同吸附时间下对吸附容量的影响, 见图 4。根据式 (3) — (5)

分别对 3 种模型进行拟合, 结果见图 5、表 1、表 2。

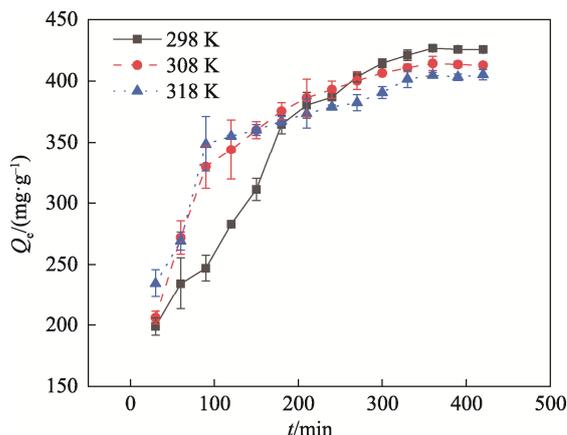


图 4 吸附时间对 KSPZ 微球吸附性能的影响
Fig.4 Effect of adsorption time on the adsorption performance of KSPZ microspheres

由图 4 可以看出, 随着吸附时间的延长, 吸附容量呈现先快速增长而后趋于平缓的趋势。说明 KSPZ 先对 MB 进行快速吸附, 随后逐渐达到慢速平衡吸附阶段^[13-14]。在 0~180 min 快速吸附阶段, 吸附反应刚开始进行, 溶液中剩余的 MB 较多, 正好与吸附剂表面存在的大量吸附位点结合, 达到了快速吸附的效果; 在 180~360 min 慢速吸附阶段, 大部分位点被逐渐覆盖, 达到饱和, 吸附达到平衡。KSPZ 在 340 min 左右时即达到吸附平衡, 比起初提高了近 1 倍的吸附容量。

由表 1 可知, KSPZ 的吸附行为在 3 种不同温度下均符合准二级动力学模型 ($R^2 > 0.97$), 其理论 Q_e 与实测 Q_e 更贴近, 代表该吸附主要受到化学吸附的影响, 且共存物理扩散^[15]。由表 2 中粒子内扩散模型可知, 在 3 种不同温度下, 与快速吸收阶段 (0~180 min) 相比, 慢速平衡吸收阶段 (180~360 min) 中颗粒内扩散系数 K_i 变小, 而扩散边界层 C 变大。说明 KSPZ 的吸附位点随着吸附时间的增加, 逐渐被 MB 占据, 导致扩散边界层变大, 从而增大了扩散阻力, 故吸附速率减缓, 直至平衡。

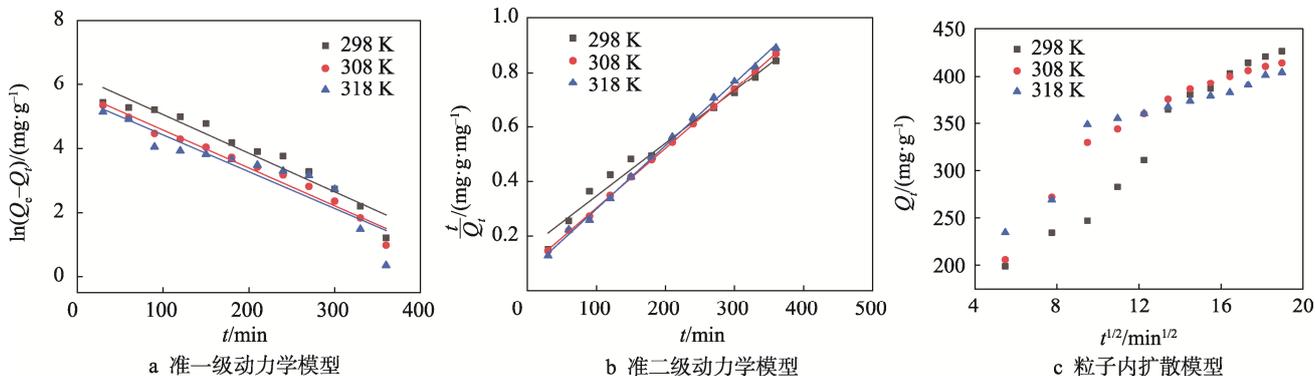


图 5 KSPZ 在 298、308、318 K 下的一级、二级和粒子内扩散模型拟合曲线
Fig.5 Fitting curves of first-order, second-order and intra-particle diffusion models of KSPZ at 298, 308 and 318 K

表 1 动力学模型拟合数据
Tab.1 Dynamic model fitting data

T/K	实测 $Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		理论 $Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	K_1/min^{-1}	R^2	理论 $Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_2/(10^{-5}\text{min}^{-1})$	R^2
298	426.63	523.22	0.012	0.933	518.130	2.43	0.991
308	414.32	314.19	0.012	0.969	458.716	5.66	0.971
318	404.57	262.43	0.011	0.845	431.034	7.99	0.973

表 2 粒子内扩散模型拟合数据
Tab.2 Intraparticle diffusion model fitting data

T/K	0~180 min			180~360 min		
	C	K_i/min^{-1}	R^2	C	K_i/min^{-1}	R^2
298	102.05	18.09	0.967	358.94	1.41	0.957
308	97.81	16.4	0.911	347.67	1.62	0.985
318	112.36	14.79	0.921	336.24	1.69	0.928

2.3 等温吸附模型

为了进一步探究 KSPZ 微球对染料 MB 的吸附过程和机理, 分别采用等温吸附模型分析 3 种不同温度、不同 MB 初始质量浓度对吸附性能的影响, 见图 6。根据式 (6) — (7) 分别对上述 2 种模型进行拟合, 结果见图 7 和表 3。

由图 6 可知, 在 3 种不同温度下, 吸附容量与初始质量浓度成正比。这是由于溶液单位体积中含有 MB 量越多, KSPZ 表面与 MB 接触的质量浓度梯度也越大, 从而增加了吸附驱动力, 有利于吸附^[16]。

由表 3 可知, 3 种不同温度下 KSPZ 的吸附行为更符合 Langmuir 等温吸附 ($R^2 > 0.99$)。说明可以用 Langmuir 等温吸附模型来准确描述 KSPZ 吸附 MB, 其吸附过程为物理扩散, 并伴随着化学吸附, 且 $0 < K_L < 1$, 利于吸附反应的发生。

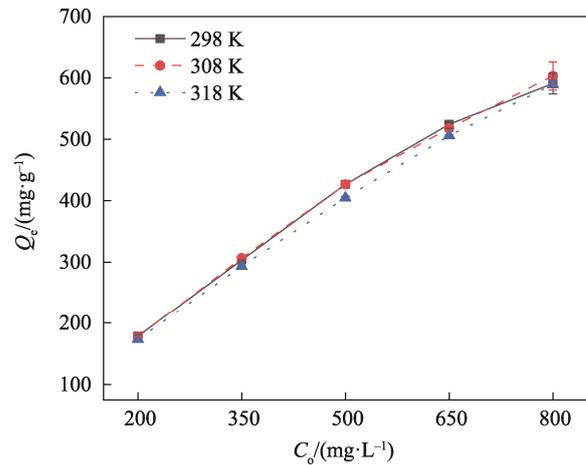


图 6 不同 MB 初始质量浓度对 KSPZ 吸附性能的影响
Fig.6 Effect of different initial MB concentration on the adsorption performance of KSPZ

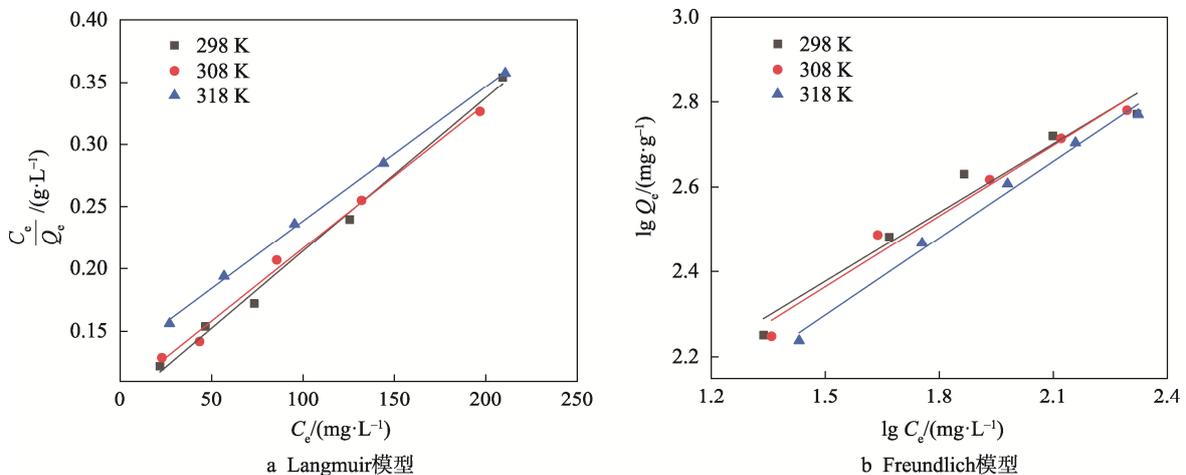


图 7 KSPZ 在 298、308、318 K 下的 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合曲线
Fig.7 Langmuir and Freundlich model fitting curves of KSPZ at 298, 308 and 318 K

表3 不同吸附模式下的数据参数记录
Tab.3 Data parameter records under different adsorption modes

T/K	Langmuir 等温吸附模型			Freundlich 等温吸附模型		
	Q_m	K_L	R^2	n	K_F	R^2
298	813.010	0.014	0.992	1.568	4.797	0.943
308	862.069	0.012	0.993	1.799	4.623	0.968
318	925.926	0.008	0.999	1.658	4.031	0.988

2.4 KSPZ 微球的表征

2.4.1 扫描电子显微镜

为了进一步探究 KSPZ 微球对亚甲基蓝溶液的吸附机理,分别取吸附前、后的干燥微球进行扫描电子显微镜观察,先放大 100 倍观察其整体表观形貌,再放大 5 000 倍观察其局部形貌^[17-18]。

由图 8a 可以看出,吸附前 KSPZ 表面非常粗糙,整体呈现出严重的褶皱花纹,为吸附 MB 提供了较多的吸附位点。由图 8b 观察发现,吸附后 KSPZ 表面在放大 100 倍时并未发生明显变化,故对吸附前、后 KSPZ 表面进行放大观察。由图 8c 可见,吸附前 KSPZ 表面形成了凹凸不平、较深的孔道,提高了物理驱动力,使 MB 分子更易达到吸附位点,从而提高了吸附效率^[19]。对比图 8c—d 发现,吸附后其表面孔道上附着了大量网状结构,说明 MB 被成功吸附在 KSPZ 微球表面,达到了吸附效果。

2.4.2 傅里叶红外光谱扫描

为了探究 KSPZ 微球吸附前和吸附后的机理,分别对样品进行傅里叶红外光谱扫描,其谱图见图 9。

从总体来看,吸附前、吸附后 KSPZ 的结构并未发生显著区别。KSPZ 吸附 MB 前,在 $3\,415\text{ cm}^{-1}$ 处对应的较宽的峰是由 KSPZ 微球中 SA、PVA、水分子表面的—OH 的伸缩振动引起的,吸附后向 $3\,423\text{ cm}^{-1}$ 处红移。这主要由—OH 与硼酸交联所致,因此酚类—OH 在吸附过程中起着重要作用^[20]。在 $1\,653\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,430\text{ cm}^{-1}$ 处对应的分别为 KSPZ 微球和 SA 表面—COO—的对称及不对称伸缩振动峰,该峰为羧酸二聚物的特征吸收峰。说明 KSPZ 微球中的—COO—在复合过程中参与了静电反应^[21],而 $1\,008\text{ cm}^{-1}$ 处是 C—O—C 的特征吸收峰。综上所述,微球中的主要成分为海藻酸钠,且吸附后吸收峰变大、峰形变窄,表明 KSPZ 与 MB 之间主要为物理吸附过程。

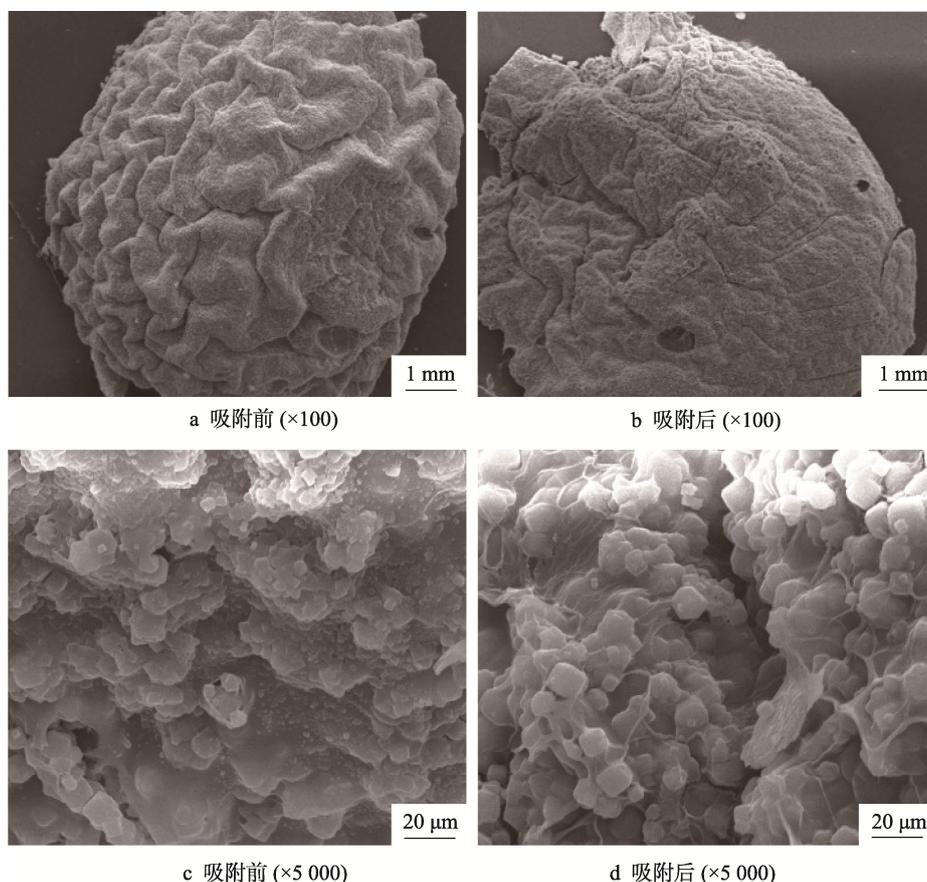


图8 KSPZ 吸附前、后的扫描电镜图

Fig.8 SEM photograph of KSPZ before and after adsorption

2.4.3 比表面积及孔径分析

为了探究 KSPZ 微球的吸附性能, 利用全自动比表面及孔隙度分析仪进行分析, 得到氮气吸附-解吸曲线及孔径分布, 见图 10。

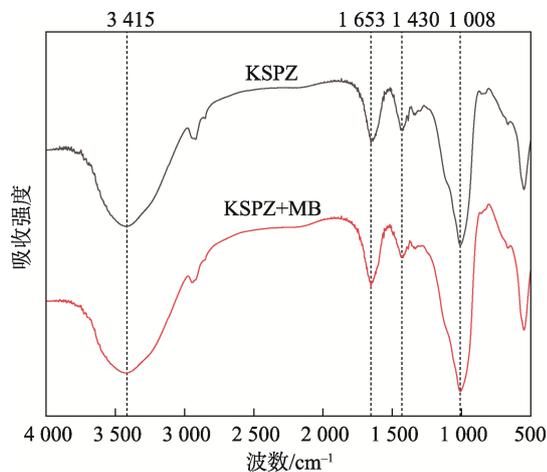


图 9 KSPZ 吸附前、后红外光谱图
Fig.9 FTIR of KSPZ before and after adsorption

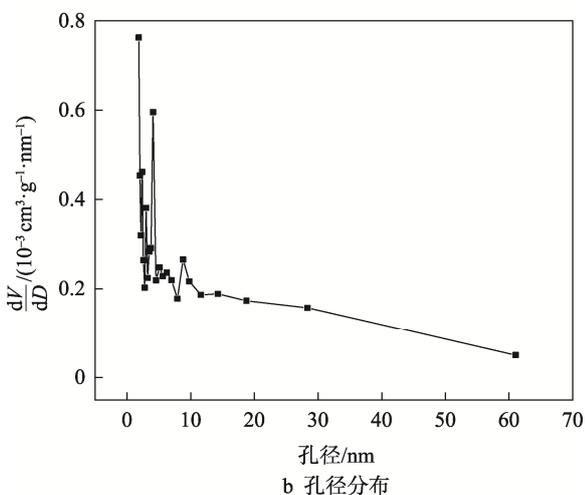
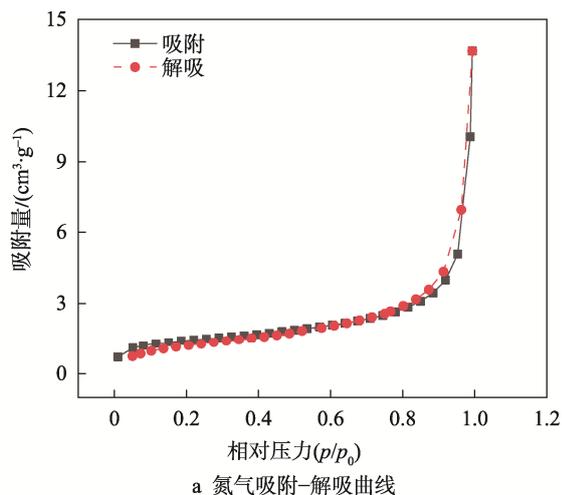


图 10 KSPZ 氮气吸附-解吸曲线及孔径分布
Fig.10 KSPZ adsorption-desorption curve and pore size distribution of nitrogen

由图 10a 可知, KSPZ 微球的氮气吸附-解吸曲线具有滞后环, 且滞后环为 H3 型, 此为 IV 型吸附曲线, 说明 KSPZ 是一种介孔材料。这是由于 KSPZ 中加入了沸石这种黏土矿物, 使其内部产生了狭缝型孔隙^[22]。根据孔径分布计算得出其孔径集中分布于介孔的范围内(2~50 nm), 且 KSPZ 的平均孔径为 5.889 3 nm, 进一步反映 KSPZ 属于介孔材料, 见图 10b。KSPZ 具有较大的比表面积, 这为吸附 MB 提供了合适的吸附位点, 从而利于吸附反应的发生。

3 结语

以亚甲基蓝模拟染料废液, 探究了 KCl 改性海藻酸钠微球的吸附性能, 通过吸附实验测定了吸附容量和脱色率, 并进行了表征及模型分析, 得到以下结论。

1) 当吸附剂的质量浓度为 1 g/L, MB 溶液 pH 值为 9, 初始质量浓度为 500 mg/L, 吸附时间为 6 h 时, KSPZ 的吸附容量为 426.63 mg/g, 脱色率为 85.33%, 比改性前 SPZ 微球的吸附容量提升了约 14.40%, 说明 KSPZ 微球可以较好地吸附 MB 溶液。

2) 通过扫描电子显微镜观察 KSPZ 吸附前后的微观结构, 发现亚甲基蓝被成功吸附在 SPZ 表面。通过 FTIR 证明, SPZ 表面与 MB 之间存在氢键及静电相互作用。通过比表面积及孔径分析发现, KSPZ 微球的吸附过程符合 IV 型吸附曲线, 反映 KSPZ 为介孔材料, 利于吸附反应的发生。通过分析零电荷点 (pH_{PZC}) 发现, MB 溶液的 $pH > 5.6$ 时, 吸附剂更易与染料 MB 结合。

3) 吸附过程符合准二级动力学、Langmuir 型等温吸附模型, 表明吸附过程为物理扩散, 并伴随化学吸附。

参考文献:

- [1] 程书平. 秸秆基材料制备染料吸附剂及其吸附机理研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2020: 3—8.
CHENG Shu-ping. Preparation of Dye Adsorbent from Straw-Based Materials and Its Adsorption Mechanism[D]. Huainan: Anhui University of Science & Technology, 2020: 3—8.
- [2] LIU Zhi-wei, CAO Cong-xiao, HAN Bao-hang. A Cationic Porous Organic Polymer for High-Capacity, Fast, and Selective Capture of Anionic Pollutants[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 367: 348-355.
- [3] DINH H T, TRAN N T, TRINH D X. Investigation into the Adsorption of Methylene Blue and Methyl Orange by UiO-66-NO₂ Nanoparticles[J]. Journal of

- Analytical Methods in Chemistry, 2021, 2021: 5512174.
- [4] 徐颖超, 刘畅, 常晓杰. 聚乙烯醇-海藻酸钠-活性炭固定化大肠杆菌在不同水体中的毒性检测[J]. 陕西师范大学学报(自然科学版), 2016, 44(3): 85-90.
XU Ying-chao, LIU Chang, CHANG Xiao-jie. Application of Polyvinyl Alcohol-Alginate-Activated Carbon Immobilized E.coli in Testing Toxicity of Different Wastewater[J]. Journal of Shaanxi Normal University (Natural Science Edition), 2016, 44(3): 85-90.
- [5] 戴云飞, 杨泽玉, 陈颖, 等. 聚乙烯醇-海藻酸钠-活性炭固定化菌球处理二氯甲烷的研究[J]. 环境科学学报, 2021, 41(2): 430-439.
DAI Yun-fei, YANG Ze-yu, CHEN Ying, et al. Removal of DCM by Microorganism Cells Immobilized into Polyvinyl Alcohol-Alginate-Activated Carbon Beads[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2021, 41(2): 430-439.
- [6] HONG H J, KIM B G, RYU J, et al. Preparation of Highly Stable Zeolite-Alginate Foam Composite for Strontium(⁹⁰Sr) Removal from Seawater and Evaluation of Sr Adsorption Performance[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 205: 192-200.
- [7] 常国华, 党雅馨, 岳斌, 等. 人造沸石/活性炭对甲基绿的吸附及再生研究[J]. 环境科学与技术, 2017, 40(S1): 71-76.
CHANG Guo-hua, DANG Ya-xin, YUE Bin, et al. Adsorption of Methyl Green on Synthetic Zeolite & Activated Carbon and Their Regeneration[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 40(S1): 71-76.
- [8] 杜明阳, 邹京, 豆俊峰, 等. 钾改性蒙脱石磁性微球对铯的吸附性能[J]. 环境化学, 2021, 40(3): 779-789.
DU Ming-yang, ZOU Jing, DOU Jun-feng, et al. Adsorption Properties of Potassium Modified Montmorillonite Magnetic Microspheres for Cesium[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(3): 779-789.
- [9] 张敏, 白波, 胡娜, 等. 羧基化酵母-海藻酸钠复合微球制备及吸附性能[J]. 化学工程, 2019, 47(10): 42-47.
ZHANG Min, BAI Bo, HU Na, et al. Preparation and Adsorption Properties of Carboxylated Yeast-Sodium Alginate Composite Microspheres[J]. Chemical Engineering (China), 2019, 47(10): 42-47.
- [10] 汤琪, 赵红静, 裴聪聪, 等. 硫酸改性核桃壳处理含Cr(VI)模拟废水研究[J]. 化学工业与工程, 2021, 38(4): 73-77.
TANG Qi, ZHAO Hong-jing, PEI Cong-cong, et al. Treatment of Cr (VI) Ion in Simulated Wastewater by Walnut Shell Modified by Sulfuric Acid[J]. Chemical Industry and Engineering, 2021, 38(4): 73-77.
- [11] PANÃO C O, CAMPOS E L S, LIMA H H C, et al. Ultra-Absorbent Hybrid Hydrogel Based on Alginate and SiO₂ Microspheres: A High-Water-Content System for Removal of Methylene Blue[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 276: 204-213.
- [12] XIAO Zhi-xing, ZHANG Li-juan, WU Long, et al. Adsorptive Removal of Cu(II) from Aqueous Solutions Using a Novel Macroporous Bead Adsorbent Based on Poly(Vinyl alcohol)/Sodium Alginate/KMnO₄ Modified Biochar[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2019, 102: 110-117.
- [13] 吴春, 马琳, 孙天一. 改性柑橘皮渣对牛血清白蛋白吸附行为的研究[J]. 包装工程, 2021, 42(1): 25-31.
WU Chun, MA Lin, SUN Tian-yi. Adsorption Behavior of Bovine Serum Albumin by Modified Citrus Peel Residue[J]. Packaging Engineering, 2021, 42(1): 25-31.
- [14] 董良杰, 李金铭, 赵博骏, 等. 硝酸改性秸秆水热炭结构表征与铅吸附机制研究[J]. 农业机械学报, 2021, 52(5): 267-278.
DONG Liang-jie, LI Jin-ming, ZHAO Bo-jun, et al. Structure Characterization and Pb²⁺ Adsorption Mechanism of Nitric Acid Modified Hydrochars from Straw[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2021, 52(5): 267-278.
- [15] GUPTA K, YASA S R, KHAN A, et al. Charge-Driven Interaction for Adsorptive Removal of Organic Dyes Using Ionic Liquid-Modified Graphene Oxide[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 607: 1973-1985.
- [16] CHEN Ying-bi, TANG Jia-li, WANG Shi-xing, et al. Facile Preparation of a Remarkable MOF Adsorbent for Au(III) Selective Separation from Wastewater: Adsorption, Regeneration and Mechanism[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 349: 118137.
- [17] 荣华, 胡洪亮, 胡子钰. 氧化石墨烯/硅藻土复合微球的制备及吸附性能研究[J]. 东北师大学报(自然科学版), 2020, 52(4): 151-156.
RONG Hua, HU Hong-liang, HU Zi-yu. Preparation of Graphene Oxide/Diatomite Composite Microspheres and Its Adsorption Properties[J]. Journal of Northeast Normal University (Natural Science Edition), 2020, 52(4): 151-156.

- [18] 王鸿月, 何帅, 左芳, 等. 海藻酸钠/十二烷基硫酸钠复合微球的制备及其对甲苯的吸附研究[J]. 西南民族大学学报(自然科学版), 2021, 47(4): 370-378.
WANG Hong-yue, HE Shuai, ZUO Fang, et al. Preparation of Sodiumalginate/Sodium Dodecyl Sulfate Microspheres and Their Adsorption of Toluene from Aqueous Solutions[J]. Journal of Southwest Minzu University (Natural Science Edition), 2021, 47(4): 370-378.
- [19] 李铭哲, 郑水林, 孙志明, 等. 含石灰水热条件下硅藻土微结构演化及其对亚甲基蓝吸附性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(4): 567-576.
LI Ming-zhe, ZHENG Shui-lin, SUN Zhi-ming, et al. Microstructure of Diatomite under Lime-Containing Hydrothermal Condition and Its Effect on Adsorption Performance of Methylene Blue[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2020, 48(4): 567-576.
- [20] 于硕, 吴占超, 匡少平. 乙二胺四乙酸(EDTA)改性磁性壳聚糖对 Cd^{2+} 的吸附性能[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2021, 42(2): 58-65.
YU Shuo, WU Zhan-chao, KUANG Shao-ping. Adsorption Properties of Ethylenediamine Tetraacetic Acid (EDTA) Modified Magnetic Chitosan for Cd^{2+} [J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2021, 42(2): 58-65.
- [21] 喻珍林, 李晓, 罗锡恒, 等. SA/CTS 复合吸附微球制备工艺的响应面优化研究[J]. 福州大学学报(自然科学版), 2018, 46(2): 263-268.
YU Zhen-lin, LI Xiao, LUO Xi-heng, et al. Optimization of Alginate/Chitosan Complex Adsorbent Spheres by Response Surface Methodology[J]. Journal of Fuzhou University (Natural Science Edition), 2018, 46(2): 263-268.
- [22] 郝一男, 王喜明, 王晶文. 文冠果活性炭水凝胶的制备及其吸附性能研究[J]. 应用化工, 2021, 50(6): 1563-1568.
HAO Yi-nan, WANG Xi-ming, WANG Jing-wen. Preparation and Adsorption of Xanthoceras Sorbifolia Bunge Activated Carbon Hydrogel[J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50(6): 1563-1568.

责任编辑: 彭颀