

Studies of the Adsorption Properties of Methylene Blue onto Nickel Alginate Fibers

Jiabin Li¹, Yanhui Li^{1,2*}, Qi Li¹, Qiuju Du¹, Kunyan Sui¹, Dechang Wang¹, Cuiping Wang², Hongliang Li¹, Yanzhi Xia²

¹Laboratory of Fiber Materials and Modern Textile, The Growing Base for State Key Laboratory, Qingdao University, Qingdao Shandong

²College of Mechanical and Electrical Engineering, Qingdao University, Qingdao Shandong

Email: ^{*}liyanhui@tsinghua.org.cn

Received: Jan. 4th, 2017; accepted: Jan. 19th, 2017; published: Jan. 22nd, 2017

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

Abstract

Nickel alginate fibers (NAF) were prepared through cross-linking reaction via a wet spinning method. The adsorption properties of methylene blue (MB) onto the fibers were studied through investigating the experimental parameters such as solution pH, contact time, temperature and adsorbent. The morphology and functional groups of the fibers were characterized by SEM and FTIR. The experimental results indicated that the fibers had high MB removal efficiency and the equilibrium time was only 2 h. The adsorption kinetics well matched the pseudo-second order model. The adsorption isotherms were investigated, and it was shown that the Freundlich model was the best fit for the adsorption equilibrium data.

Keywords

Nickel Alginate, Adsorption, Methylene Blue, Fiber

海藻酸钠对亚甲基蓝的吸附性能研究

李佳彬¹, 李延辉^{1,2*}, 李奇¹, 杜秋菊¹, 隋坤艳¹, 王德昌², 王翠苹², 李洪亮¹, 夏延致¹

¹青岛大学纤维新材料国家重点实验室培育基地, 山东 青岛

²青岛大学机电工程学院, 山东 青岛

*通讯作者。

文章引用: 李佳彬, 李延辉, 李奇, 杜秋菊, 隋坤艳, 王德昌, 王翠苹, 李洪亮, 夏延致. 海藻酸钠对亚甲基蓝的吸附性能研究[J]. 材料科学, 2017, 7(1): 106-113. <http://dx.doi.org/10.12677/ms.2017.71014>

Email: liyanhui@tsinghua.org.cn

收稿日期: 2017年1月4日; 录用日期: 2017年1月19日; 发布日期: 2017年1月22日

摘要

利用湿法纺丝法通过海藻酸钠和氯化镍的交联反应制备了海藻酸镍纤维。研究了溶液pH、接触时间、温度和吸附剂加入量等因素对海藻酸镍吸附亚甲基蓝的影响,采用扫描电子显微镜(SEM)和傅里叶变换红外光谱(FT-IR)对纤维样品的形貌和表面官能团进行了表征。实验结果表明:海藻酸镍纤维对亚甲基蓝具有很高的吸附效率,达到平衡的时间仅需要2小时。动力学研究表明海藻酸镍纤维对亚甲基蓝的吸附数据符合准二级动力学方程。等温吸附数据符合Freundlich模型。

关键词

海藻酸镍, 吸附, 亚甲基蓝, 纤维

1. 引言

近年来,随着我国纺织、造纸、塑料、食品以及皮革等行业快速发展[1],大量含染料的废水被排放到水体中,对水环境造成了严重的污染[2]。亚甲基蓝作为一种有机染料,被广泛应用于棉、麻、蚕丝织物、纸张的染色和竹木的着色等。亚甲基蓝被人体摄入后,会刺激胃肠道,引起恶心、呕吐和腹泻,并会灼伤人的眼睛[3]。因此,必须采用有效措施去除水中过量的亚甲基蓝。目前去除水体中的亚甲基蓝的方法很多,有膜分离、絮凝、混凝、好氧或厌氧处理以及吸附法等[4]。在这些方法中,吸附法由于操作简单和成本低而被广泛使用[5]。常用的吸附剂种类繁多,有稻壳、蒜皮、椰壳活性炭等[6]。

海藻酸钠,天然多糖,从海藻中提取而得,具有良好的亲水性、无毒和可降解性等优点[7][8]。但由于海藻酸钠具有极强的吸水性和易溶于水等特点使其不能作为吸附剂使用[9]。本文利用氯化镍作为螯合剂,利用湿法纺丝法制备了海藻酸镍纤维。研究了溶液pH、接触时间、温度和吸附剂加入量等因素对海藻酸镍吸附亚甲基蓝的影响。

2. 实验

2.1. 主要原料与仪器

亚甲基蓝(分子式: $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 2H_2O$, 分子量: 373.90): 天津市广成化学试剂有限公司; 海藻酸钠: 天津市福晨化学试剂厂; 氯化镍: 天津市巴斯夫化工有限公司; 无水乙醇: 天津市富宇精细化工有限公司。

TU-1810 紫外可见分光光度计, 电子天平, 85-2 数显恒温磁力搅拌器, THZ-82A 数显水浴恒温振荡器, PHS-3C 型精密 PH 计等。

2.2. 海藻酸镍纤维的制备

配制 2 wt% 海藻酸钠水溶液 400 mL, 静置一小时去除溶液中的气泡。将海藻酸钠溶液利用注射器挤入 400 mL 浓度为 5% 的氯化镍溶液中制备海藻酸镍纤维。静置 12 小时后用去离子水清洗, 放在室温下自然干燥 36 小时, 最终得到干燥的海藻酸镍纤维。

2.3. 吸附剂的表征

采用 AVATAR360 FT-IR 红外光谱仪扫描其红外光谱, 对海藻酸镍纤维的表面官能团进行分析。利用 SEM 对纤维表面形貌进行了表征。

2.4. 吸附实验

先配制 1000 mg/L 的亚甲基蓝溶液, 在使用之前稀释到所需的浓度。吸附实验在 50 mL 的锥形瓶中进行, 将锥形瓶放入恒温水浴振荡器中振动, 等吸附平衡后, 用紫外可见分光光度计测定亚甲基蓝的浓度。亚甲基蓝的吸附量可用以下的公式计算:

$$q_e = \left(\frac{c_0 - c_e}{W} \right) \times V \quad (1)$$

式中, q_e (mg/g) 是平衡吸附容量; C_0 和 C_e (mg/L) 分别是溶液的初始浓度和平衡浓度; W (g) 是吸附剂的质量; V (L) 是溶液的体积。

为研究溶液 pH 对吸附性能的影响, 将 10 mg 纤维放入 20 mL 浓度为 20 mg/L 亚甲基蓝溶液中, 用适量浓度的 HCl 和 NaOH 将溶液 pH 调整至 2~11。研究吸附剂加入量对吸附性能影响时, 将不同质量的海藻酸镍纤维(5~40 mg)加入 20 mL 浓度 20 mg/L 的亚甲基蓝溶液中进行吸附实验。动态吸附实验测试时, 将 10 mg 纤维加入 20 mL 浓度为 20 mg/L 的亚甲基蓝溶液中, 在预定的时间间隔内, 取样品测试亚甲基蓝的浓度。热力学研究时, 在 298、308 和 318 K 的温度下, 将 10 mg 纤维加入 20 mL 浓度为 10~30 mg/L 的亚甲基蓝溶液中进行吸附实验。

3. 结果与讨论

3.1. 海藻酸镍纤维的表征

为了表征海藻酸镍纤维表面的官能团, 对海藻酸镍纤维进行了红外光谱分析(图 1)。其中在 3355 cm^{-1} 左右位置较宽的峰为表面 O-H 基团以及水的吸收峰值, 1602 cm^{-1} 附近位置为非对称-COO-基团的吸收峰值, 1429 cm^{-1} 附近位置为对称-COO-基团的吸收峰值, 1031 cm^{-1} 附近位置为-C-O-C-基团的吸收峰值, 703 cm^{-1} 附近位置为-CH₂-基团的吸收峰值。这些基团可与亚甲基蓝发生反应有利于去除水中的亚甲基蓝。

图 2(a)为海藻酸镍纤维的光学照片。由图可知海藻酸镍纤维为绿色, 直径大约为 0.52 mm。扫面电镜照片(图 2(b))显示海藻酸镍纤维的表面存在大量褶皱结构, 这些褶皱增加了海藻酸镍纤维的比表面积, 有利于对亚甲基蓝的吸附。

3.2. 亚甲基蓝的吸附

3.2.1. PH 值的影响

溶液的初始 pH 值影响着吸附剂表面电荷和吸附质的性质, 因而是影响吸附的重要因素[10]。由图 3 可知, 在 pH = 2 时, 海藻酸镍纤维对亚甲基蓝的吸附去除率较低, 仅为 16.4%, 这可能是因为在较低的 pH 值时, 吸附剂表面的 H⁺与亚甲基蓝竞争吸附点位, 导致了海藻酸镍纤维对亚甲基蓝吸附量的降低。随着 pH 值的增大, 吸附剂的吸附能力逐渐增强, 直至中性时达到最大值, 去除百分率达到 56.6%。在碱性条件下, 海藻酸镍纤维对亚甲基蓝的去除率略有降低。

3.2.2. 吸附剂加入量的影响

不同吸附剂加入量对亚甲基蓝吸附性能的影响如图 4 所示。随着吸附剂加入量的增加, 亚甲基蓝的去除率随之增加, 这是由于增加吸附剂加入量大大增加了吸附剂表面积和吸附活性位点的数量[3]。吸附

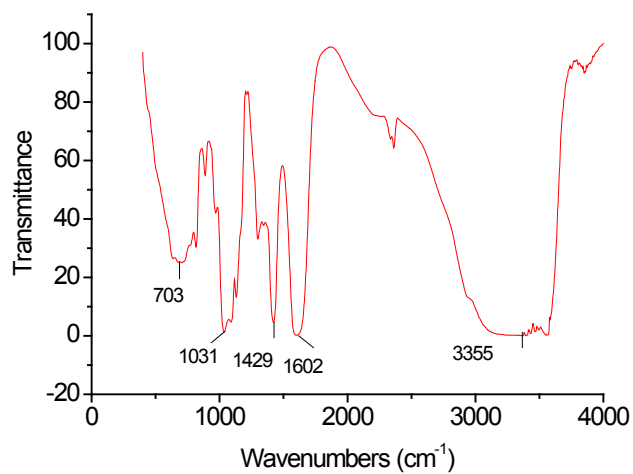


Figure 1. FTIR spectra of NAF
图 1. 海藻酸镍纤维的红外光谱图

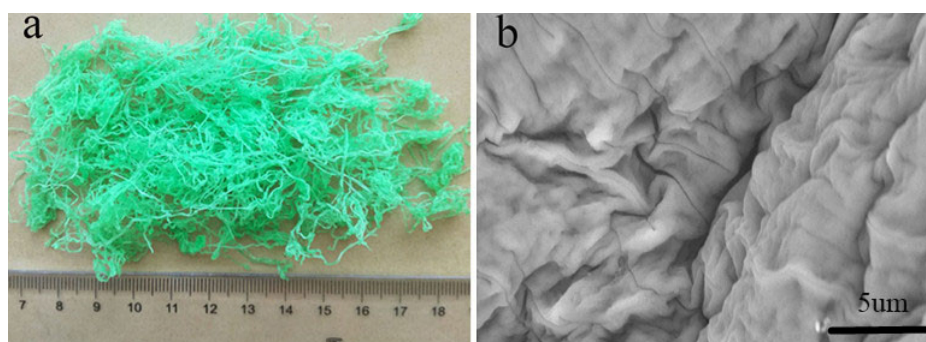


Figure 2. (a) Optical photo of NAF and (b) SEM photo of NAF
图 2. 海藻酸镍纤维的(a) 光学照片和(b) SEM 照片

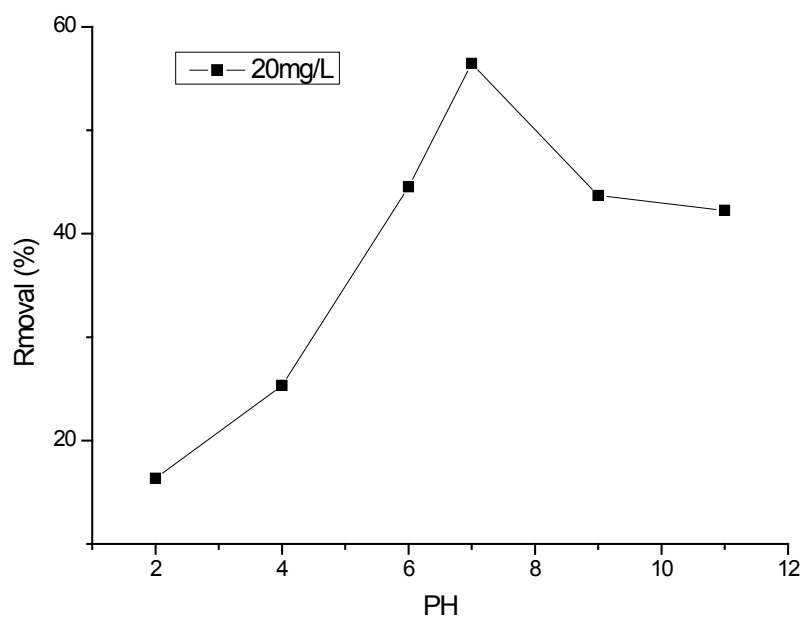


Figure 3. The PH effect on the adsorption
图 3. PH 对于亚甲基蓝去除率的影响

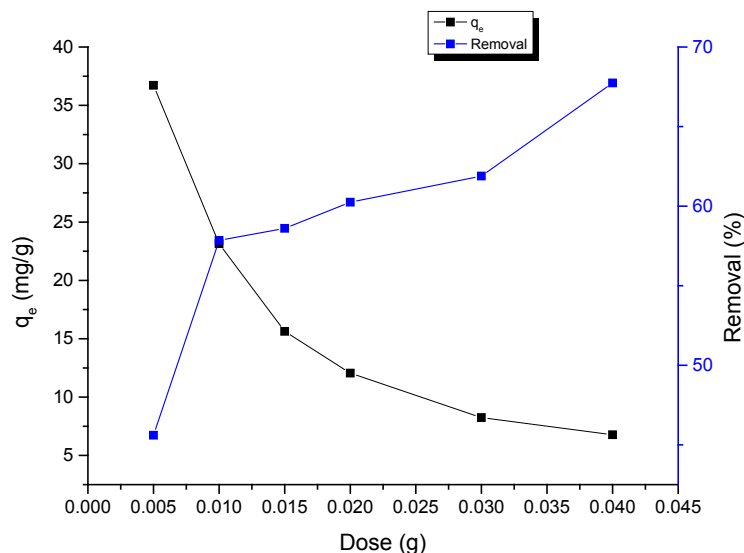


Figure 4. The dosage effect on the adsorption properties of MB onto NAF
图 4. 吸附剂加入量对亚甲基蓝吸附性能的影响

容量随着吸附剂加入量的增加而降低，这是由于当吸附剂加入量少时，更多的活性位点都用于吸附亚甲基蓝，而当吸附剂量多时，只有部分活性位点暴露并被用来吸附亚甲基蓝，导致其吸附容量变小。

3.2.3. 温度的影响

在染料吸附的过程中，温度是最重要的影响因素之一。图 5 为在不同温度下海藻酸镍纤维对亚甲基蓝的吸附等温线。图中显示，随着温度的增加，吸附量逐渐减小。在亚甲基蓝初始浓度为 30 mg/L 时，吸附剂的吸附量由 298 K 时的 44.34 mg/g 减小为 318 K 的 33.23 mg/g。实验结果表明，海藻酸镍吸附亚甲基蓝是一个放热的过程。

采用 Langmuir 和 Freundlich 模型对不同温度下的吸附等温线进行了拟合。Langmuir 假定吸附发生在一个均匀、无相互作用的平面。Langmuir 等温线方程如下[11]：

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} k_L} \quad (2)$$

C_e (mg/L)是吸附平衡时的浓度， q_{\max} (mg/g)是最大吸附量， k_L (L/g)是一个 Langmuir 常数，它与结合位点和吸附能量的亲和性相关。

对上述方程式的散点图进行线性拟合， q_{\max} 和 k_L 通过拟合直线的斜率和截距计算得到(表 1)。Langmuir 方程的系数 $R^2 > 0.947$ 表明海藻酸镍纤维对亚甲基蓝的吸附数据符合 Langmuir 模型。

Freundlich 方程是基于在一个异构的表面吸附的经验公式，方程表示如下：

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3)$$

K_F (L/g)是一个与吸附容量有关的 Freundlich 常数， $1/n$ 是一个与吸附强度有关的溶剂参数。对上述方程的散点图进行线性分析，得到 n 和 k_F 的数值(表 1)。Freundlich 方程的系数 $R^2 > 0.996$ 说明海藻酸镍纤维对亚甲基蓝的吸附数据很好地符合 Freundlich 模型。

3.2.4. 接触时间的影响

在 298 K 的温度下，海藻酸镍纤维对亚甲基蓝(20 mg/L)吸附量随接触时间的变化如图 6 所示。随着

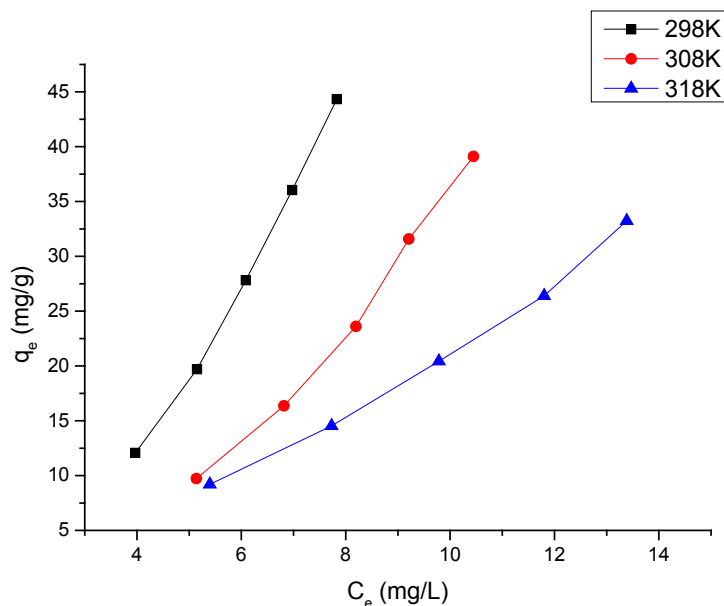


Figure 5. Temperature effect on the adsorption

图 5. 温度对于亚甲基蓝吸附的影响

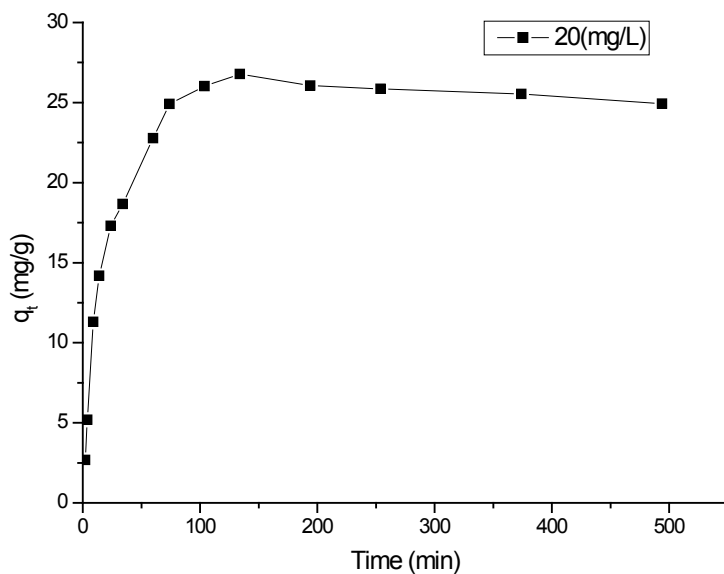


Figure 6. Contact Time effect on the adsorption

图 6. 接触时间对亚甲基蓝吸附量的影响

Table 1. The adsorption isotherm constants of Langmuir and Freundlich models for MB onto NAF

表 1. Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型的常数值

温度(K)	Langmuir			Freundlich		
	q_{max} (mg/g)	k_L (L/g)	R^2	$1/n$	k_F (L/g)	R^2
298	25.28	0.084	0.947	0.518	4.873	0.999
308	19.88	0.065	0.963	0.503	4.246	0.997
318	44.35	0.032	0.994	0.715	5.342	0.996

Table 2. The parameters of Pseudo first order and pseudo second order kinetic models
表 2. 准一级和准二级动力学模型拟合参数

浓度(mg/L)	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
	q_e (mg/g)	K_1 (1/min)	R^2	q_e (mg/g)	K_2 (1/min)	R^2
20	26.78	0.033	0.9928	26.78	0.0021	0.9973

接触时间的增加, 其吸附量逐渐增大, 在前 60 分钟内, 海藻酸镍纤维对亚甲基蓝具有很高的吸附效率。吸附在 134 分钟时达到最大吸附量 26.79 mg/g。到达最大吸附量后随着吸附时间的增加, 海藻酸镍纤维对亚甲基蓝会发生轻微的解吸附现象。

3.3. 动力学研究

运用准一级动力学方程和准二级动力学方程对海藻酸镍纤维吸附亚甲基蓝的动态过程进行分析。准一级模型线性化的积分形式表现为[12]:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (4)$$

K_1 (1/min)是吸附速率常数, q_e 和 q_t (mg/g)分别为吸附平衡和某一时刻亚甲基蓝的吸附量。 K_1 可由以上方程散点图的线性方程斜率计算, 动力学参数的值在表中列出(表 2)。

准二阶模型的线性化方程表示如下[13]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{2k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

K_2 (g/mg min)是准二级速率常数, k_2 可由上述方程散点图的线性拟合方程得到。动力学参数在表 2 中列出, 根据两种模型系数 R^2 比较可知, 海藻酸镍纤维吸附亚甲基蓝实验更加符合准二级动力学模型。

4. 结论

利用湿法纺丝法制备了海藻酸镍纤维。研究了海藻酸镍纤维对亚甲基蓝的平衡和动态吸附, 分析溶液初始 pH、吸附剂用量、温度、接触时间等实验参数对吸附性能的影响。实验结果表明, 海藻酸镍纤维对亚甲基蓝的吸附是一个放热过程。等温吸附实验数据符合 Langmuir 和 Freundlich 模型。动力学研究表明动态吸附数据很好地符合准二级动力学模型。

基金项目

国家自然科学基金(51672140 和 51573080), 山东省自然科学基金(ZR2015EM038)和山东省泰山学者特聘专家(ts201511029)项目资助。

参考文献 (References)

- [1] Li, Y., et al. (2012) Removal of Methyl Orange from Aqueous Solution by Calcium Alginate/Multi-Walled Carbon Nanotubes Composite Fibers. *Energy Procedia*, **16**, 863-868. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.01.138>
- [2] Sui, K., et al. (2012) Biocomposite Fiber of Calcium Alginate/Multi-Walled Carbon Nanotubes with Enhanced Adsorption Properties for Ionic Dyes. *Carbohydrate Polymers*, **90**, 399-406. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.057>
- [3] Liu, T., et al. (2012) Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution by Graphene. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **90**, 197-203. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.10.019>
- [4] Forgacs, E., Cserhati, T. and Oros, G. (2004) Removal of Synthetic Dyes from Wastewaters: A Review. *Environment International*, **30**, 953-971. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.02.001>

- [5] 陈一萍, 黄耀裔. 海藻酸钠对含铬废水中 Cr³⁺的吸附特性研究[J]. 江西农业大学学报, 2014(6): 1398-1401.
- [6] Li, Y., *et al.* (2013) Methylene Blue Adsorption on Graphene Oxide/Calcium Alginate Composites. *Carbohydrate Polymers*, **95**, 501-507. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.094>
- [7] Liu, Y., *et al.* (2009) Preparation of High-Stable Silver Nanoparticle Dispersion by Using Sodium Alginate as a Stabilizer under Gamma Radiation. *Radiation Physics and Chemistry*, **78**, 251-255. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2009.01.003>
- [8] Zhuang, Y., *et al.* (2016) Batch and Column Adsorption of Methylene Blue by Graphene/Alginate Nanocomposite: Comparison of Single-Network and Double-Network Hydrogels. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **4**, 147-156. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.11.014>
- [9] 吴鹏, 刘志明. 海藻酸钠/纤维素水凝胶球的制备与应用[J]. 功能材料, 2015(10): 10144-10147, 10152.
- [10] Hassan, A.F., Abdel-Mohsen, A.M. and Fouda, M.M. (2014) Comparative Study of Calcium Alginate, Activated Carbon, and Their Composite Beads on Methylene Blue Adsorption. *Carbohydrate Polymers*, **102**, 192-198. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.10.104>
- [11] Langmuir, I. (1918) The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *Journal of the American Chemical Society*, **143**, 1361-1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- [12] Karadag, D., *et al.* (2007) Adsorption Equilibrium and Kinetics of Reactive Black 5 and Reactive Red 239 in Aqueous Solution onto Surfactant-Modified Zeolite. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **52**, 1615-1620. <https://doi.org/10.1021/jc7000057>
- [13] Ho, Y.S. and Chiang, C.C. (2001) Sorption Studies of Acid Dye by Mixed Sorbents. *Adsorption: Journal of the International Adsorption Society*, **7**, 139-147. <https://doi.org/10.1023/A:1011652224816>

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org