

Preparation and Dye Adsorption Properties of Pickling Alginate Carbon Aerogel

Xiuxiu Tian^{1,2}, Zhong Xiong^{1,2,3*}, Jiao Wang¹, Yanzhi Xia^{2,3,4}

¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Qingdao University, Qingdao Shandong

²State Key Laboratory of Bio-Fibers and Eco-Textiles, Qingdao Shandong

³Institute of Marine Biobased Materials, Qingdao University, Qingdao Shandong

⁴Collaborative Innovation Center of Shandong Marine Biobased Fibers and Ecological Textiles, Qingdao Shandong

Email: ^{*}xiongzhong22@163.com, sycy60155@163.com

Received: Jan. 31st, 2019; accepted: Feb. 13th, 2019; published: Feb. 20th, 2019

Abstract

Carbon aerogels prepared with sodium alginate as raw material after wet spinning, cross linking, carbonation, pickling present excellent adsorption performance for cationic dye methylene blue and anionic dye methyl orange. The influence of adsorbent dosage, adsorption time and initial concentration during in the process of dye adsorption for carbon aerogels were explored by adsorption experiments. The dye removal rate was increased and the adsorption capacity was decreased with the increase of carbon aerogel dosage. The experimental results show that the two dyes adsorption processes of carbon aerogel conform to the pseudo-secondary dynamics model ($R^2 > 0.999$) and the Langmuir model. It is indicated that the type of carbon aerogel dye adsorption was mainly chemical adsorption and monolayer adsorption. Adsorption capacity of carbon aerogel for methylene blue and methyl orange was 196.38 mg/g, 187.44 mg/g, respectively.

Keywords

Alginate, Carbon Aerogel, Methylene Blue, Methyl Orange

酸洗海藻酸盐碳气凝胶的制备及染料吸附特性研究

田秀秀^{1,2}, 熊忠^{1,2,3*}, 王娇¹, 夏延致^{2,3,4}

¹青岛大学化学化工学院, 山东 青岛

²生物多糖纤维成形与生态纺织国家重点实验室, 山东 青岛

³青岛大学海洋纤维新材料研究院, 山东 青岛

*通讯作者。

文章引用: 田秀秀, 熊忠, 王娇, 夏延致. 酸洗海藻酸盐碳气凝胶的制备及染料吸附特性研究[J]. 材料科学, 2019, 9(2): 177-183. DOI: 10.12677/ms.2019.92023

⁴山东省海洋生物基纤维与生态纺织技术协同创新中心, 山东 青岛

Email: xiongzong22@163.com, sycy60155@163.com

收稿日期: 2019年1月31日; 录用日期: 2019年2月13日; 发布日期: 2019年2月20日

摘要

本研究以海藻酸钠为原材料经过湿法纺丝、交联、碳化、酸洗四步制备碳气凝胶材料, 该碳气凝胶对阳离子染料亚甲基蓝、阴离子染料甲基橙展现出良好的吸附性能。研究了吸附剂投加量、吸附时间和初始浓度对染料吸附效果的影响。实验结果表明: 随着碳气凝胶投加量的增加, 溶液中两种染料的去除率增加, 吸附量减小; 碳气凝胶对两种染料的吸附过程符合准二级动力学模型($R^2 > 0.999$)以及Langmuir等温吸附模型, 说明碳气凝胶对两种染料的吸附主要是化学吸附和单分子层吸附。碳气凝胶对亚甲基蓝、甲基橙的吸附量分别为196.38 mg/g、187.44 mg/g。

关键词

海藻酸盐, 碳气凝胶, 亚甲基蓝, 甲基橙

Copyright © 2019 by author(s) 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

1. 引言

染料废水含有复杂的组分(硝基物、胺类、吡啶、氰、酚等), 具有毒性, 比较难于处理[1] [2]。近年来, 由于染料废水日增, 危害更加严重, 许多研究者正在探索染料废水处理的新方法。处理染料废水常用的方法包括: 化学絮凝法[3]、生物法[4]、吸附法[5]、氧化法[6]等, 其中吸附法相对于其他方法更加快捷有效, 受到研究者的广泛关注, 寻找具有良好吸附性能的材料是吸附法实施的关键。碳气凝胶具有丰富的孔隙结构、高比表面积和三维网络结构[7] [8], 被广泛应用在吸附剂、催化剂载体以及作为阳极材料应用在锂电子电池、燃料电池及双电层电容器中。碳气凝胶可以被用来处理染料废水[9]。然而, 绝大多数碳气凝胶的原料价格昂贵, 如碳纤维、石墨烯和碳纳米管等[10], 制备过程繁琐, 限制了碳气凝胶的工业化生产和应用。探寻低廉的原料和高效的制备方法成为碳气凝胶研究的重点。

海藻酸钠是一种从海洋褐藻中提取的大分子多糖[11], 以海藻酸钠为主要原料制备碳气凝胶, 原料成本低, 对环境无污染[12]。本文主要是通过湿法纺丝得到海藻酸钠纤维, 用氯化钙交联海藻酸钠得到海藻酸钙纤维, 经过定形和烘箱烘干之后得到海藻酸钙气凝胶, 之后在氮气保护条件下进行高温碳化得到海藻酸钙碳气凝胶, 经过酸洗得到本实验用于染料吸附的碳气凝胶。本实验具有以下特点: 1) 通常的制备方法制备过程中需经过冷冻干燥, 本实验用常压烘箱干燥代替了冷冻干燥, 节约了成本; 2) 制得的碳气凝胶对阳离子染料和阴离子染料同时具有较好的吸附性能; 3) 采用天然高分子海藻酸钠为原料进行制备, 成本较低。

2. 实验部分

2.1. 实验材料

海藻酸钠(洁晶集团有限公司), 无水氯化钙(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 正己烷(分析纯,

国药集团化学试剂有限公司)亚甲基蓝(指示剂级,阿拉丁试剂有限公司),油红(分析纯,麦克林生化科技有限公司),甲基橙(分析纯,埃彼化学试剂有限公司),去离子水。

2.2. 碳气凝胶的制备

称量 30 g 的海藻酸钠加到 1000 mL 的去离子水中($m(\text{海藻酸钠})/m(\text{水}) = 3\%$)配制成质量分数为 3% 的海藻酸钠溶液,取出 100 mL 的海藻酸钠溶液倒入 500 mL 圆柱体中(底部中央有一个直径为 6 mm 的圆),通过旋丝的方法(旋出 50 mL),用 95% 的乙醇溶液析出,得到海藻酸钠凝胶,将得到的海藻酸钠凝胶放入 5% 的氯化钙溶液中交联 3 h,用去离子水将表面残余的氯化钙洗掉,再浸泡在 95% 的乙醇中,得到海藻酸钙凝胶,将海藻酸钙凝胶在 50℃ 的烘箱中烘 48 h,得到海藻酸钙气凝胶,再将海藻酸钙气凝胶在氮气的保护下在 1000℃ 条件下高温碳化;将得到的海藻酸钙碳气凝胶浸泡在盐酸溶液中去除其中的氧化钙,用蒸馏水冲洗至中性,在 50℃ 烘箱中烘至恒重,得到用于吸附的碳气凝胶。

2.3. 吸附实验

取 30 mL 100 mg/L 的亚甲基蓝染料溶液和甲基橙染料溶液,置于 100 mL 的具塞锥形瓶中,加入一定量的碳气凝胶,不同温度条件下以 $160 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 震荡速度下在恒温水浴振荡器中振荡 24 h,用 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤吸附后的染料溶液,用紫外分光光度计在亚甲基蓝(665 nm)和甲基橙(465 nm)的最大吸收波长下测定其吸光度值,通过吸光度值计算相应的染料浓度,并按公式(1)和式(2)计算染料的去除率和染料吸附量:

$$E_r = \frac{c_0 - c_e}{c_0} * 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (2)$$

式中, E_r 为染料去除率; q_e 为染料吸附量(mg/g); c_0 为吸附前染料质量浓度(mg/L); c_e 为吸附后(平衡)染料质量浓度(mg/L); V 为染料溶液体积(mL); m 为吸附剂的质量(mg)。

3. 实验结果与讨论

3.1. 吸附剂投加量对染料去除率的影响

取 100 mg/L 30 mL 的亚甲基蓝染料溶液和甲基橙染料溶液分别置于 100 mL 的具塞锥形瓶中,分别向两种染料溶液中加入不同质量的碳气凝胶,在 25℃ 条件下恒温震荡 24 h,不同碳气凝胶投加量对染料去除率的影响见图 1。由图 1 知,碳气凝胶吸附亚甲基蓝和甲基橙两种染料时,随着碳气凝胶的投加量

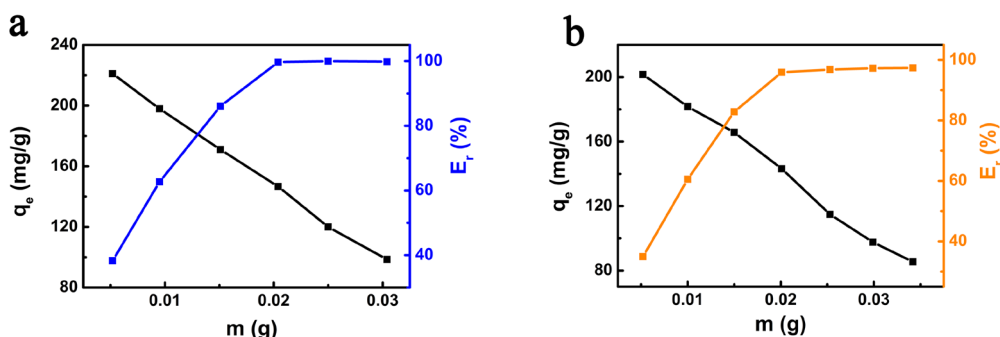


Figure 1. Effects of different carbon aerogel dosage on adsorption capacity and dye remove of methylene blue (a), methyl orange (b)

图 1. 不同碳气凝胶投加量对亚甲基蓝(a)、甲基橙(b)的吸附量和去除率的影响

的增加,染料去除率增加,主要是因为碳气凝胶的量增加,表面活跃的吸附位点和比表面积增加[13]。然而,由于染料总的浓度的是有一定的,在吸附位点增多的过程中,并不是所有的吸附位点都能被利用,所以碳气凝胶吸附染料的容量随着碳气凝胶投加量的增加而减小。

3.2. 吸附动力学

在 90 mL 浓度为 100 mg/L 的亚甲基蓝水溶液和甲基橙水溶液中分别加入 45 mg 的碳气凝胶,将上述一系列的具塞锥形瓶置于 25℃ 恒温水浴振荡器中,每隔一定的时间采集溶液并用紫外分光光度计测定对应溶液的浓度,计算相应的吸附量。

接触时间对碳气凝胶吸附亚甲基蓝和甲基橙染料的影响如图 2 所示,在碳气凝胶吸附染料的前 25 min,对亚甲基蓝和甲基橙两种染料的吸附量迅速增加,随后逐渐减慢达到平衡。这主要是由于在开始阶段,碳气凝胶表面有很多活跃的吸附位点[14],有利于碳气凝胶对染料的吸附。之后,随着时间的增加,吸附位点被占据并达到饱和状态,所以对染料的吸附速率逐渐的减慢,最后吸附量达到稳定值。从图 2 中可以看出,大约在 2 h 达到吸附平衡,碳气凝胶对亚甲基蓝和甲基橙染料的平衡吸附量分别为 196.38 mg/g、187.44 mg/g。

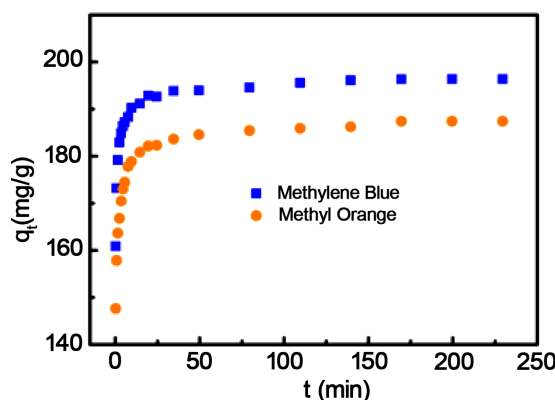


Figure 2. Effects of adsorption time of carbon aerogel on two dyes adsorption capacity

图 2. 吸附时间对碳气凝胶吸附两种染料吸附量的影响

吸附实验中,吸附动力学常用来解释吸附机理过程。利用准一级动力学模型(3)和准二级动力学模型(4)对碳气凝胶吸附亚甲基蓝和甲基橙两种染料过程进行拟合,以便探究碳气凝胶对染料吸附的机理。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

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

式中, q_e 为吸附达平衡时的吸附量(mg/g); t 为吸附时间(min); q_t 为 t 时刻吸附量(mg/g); k_1 为准一级动力学常数(min^{-1}); k_2 为准二级动力学常数 $\text{g}/(\text{mg}/\text{min})^{-1}$ 。

图 3 是碳气凝胶对两种染料吸附的准一级和准二级动力学模型拟合,从表 1 中可以看出:碳气凝胶对两种染料吸附的准二级动力学模型拟合的相关系数 $R^2 > 0.999$,均高于准一级动力学模型拟合的相关系数。这种结果说明碳气凝胶对两种染料的吸附主要是化学吸附而不是单纯的物理吸附。另一方面,通过准二级动力学模型计算的亚甲基蓝和甲基橙两种染料的理论值 196.46 mg/g、187.61 mg/g 与实验值 196.38 mg/g、187.44 mg/g 更接近。由此可以得出结论,准二级动力学模型能很好的描述碳气凝胶对亚甲基蓝和甲基橙两种染料的吸附过程。

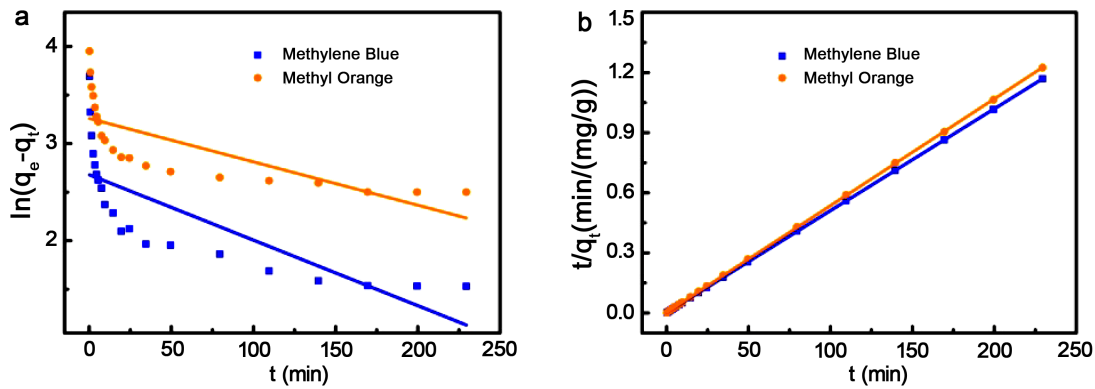


Figure 3. The fitting of pseudo-first dynamics model (a) and pseudo-secondary dynamics model (b) on two dyes
图 3. 两种染料的准一级动力学拟合(a)和准二级动力学拟合(b)

Table 1. Adsorption kinetics fitting parameters of two dyes
表 1. 两种染料吸附动力学拟合相关参数

染料	准一级动力学模型			准二级动力学		
	$k_1(\text{min}^{-1})$	$q_{e,\text{cal}}(\text{mg/g})$	R^2	$k_2(\text{min}^{-1})$	$q_{e,\text{cal}}(\text{mg/g})$	R^2
MB	0.00674	14.59	0.59158	0.0158	196.46	0.99999
MO	0.00447	26.02	0.53816	0.0113	187.61	0.99998

3.3. 等温吸附

取一系列浓度(100 mg/L、150 mg/L、200 mg/L、250 mg/L、300 mg/L、350 mg/L、400 mg/L)的亚甲基蓝和甲基橙染料溶液 30 ml，分别加入 10 mg 的碳气凝胶。在 25℃、160 r·min⁻¹ 的恒温水浴振荡中震荡 24 h 后，取上层清液，测其吸光度，通过测得的吸光度计算出相对应的浓度，这个浓度对应的是平衡浓度 c_e ，并计算吸附量。以吸附量 $q_e(\text{mg/g})$ 对平衡浓度 $c_e(\text{mg/L})$ 做图，得到等温吸附曲线(图 4)。从图 4 中可以看出，随着平衡浓度的增加，碳气凝胶对甲基橙的平衡吸附量先增加后逐渐稳定在 270 mg/g 左右；碳气凝胶对亚甲基蓝的平衡吸附量随着平衡浓度的增加呈增大趋势。

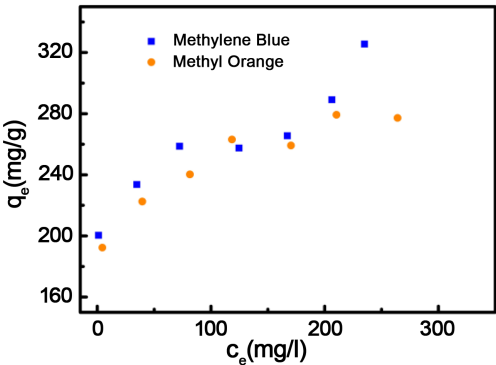


Figure 4. Adsorption isotherms equation of two dyes
图 4. 两种染料的吸附等温线

对得到的等温吸附曲线采用 Langmuir (5)及 Freundlich (6)吸附模型[15] [16]进行拟合。

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \tag{5}$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e$$

(6)

式(5)中 $q_m(\text{mg/g})$ 是最大吸附容量, $K_L(\text{L/mg})$ 是 Langmuir 常数, 与结合位点的亲和力和吸附能有关, 其数值与吸附剂和被吸附物质之间的吸引力大小有关; 式(6)中 $K_F(\text{L/mg})$ 是 Freundlich 模型系数, 与吸附容量有关, n 是不均匀性系数。

碳气凝胶对亚甲基蓝和甲基橙染料等温吸附的 Langmuir 模型和 Freundlich 模型拟合如图 5, 拟合的相关参数见表 2。从表 2 中可知, 碳气凝胶对两种染料的吸附用 Langmuir 模型拟合的吸附等温线数据的相关系数(R^2)均大于通过 Freundlich 模型计算出来的相关系数。说明碳气凝胶对染料的吸附是发生在单分子层表面的[17], 这可能是由于碳气凝胶表面的吸附位点分布比较均匀。通过 Langmuir 模型计算碳气凝胶对亚甲基蓝和甲基橙染料的最大吸附量分别是 312.5 mg/g、284.09 mg/g。

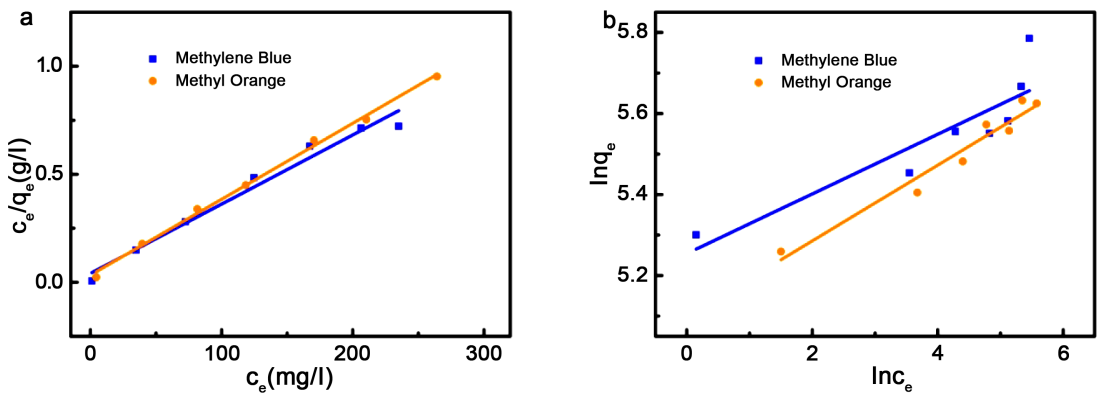


Figure 5. The fitting of Langmuir model, (a) and Freundlich model; (b) on two dyes
图 5. 两种染料的 Langmuir 模型拟合(a)和 Freundlich 模型拟合(b)

Table 2. Langmuir model and Freundlich model fitting parameters of two dyes
表 2. 两种染料 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合相关参数

模型	参数	MB	MO
Langmuir	$q_m(\text{mg/g})$	312.50	284.09
	$K_L(\text{L/mg})$	0.0779	0.108
	R^2	0.97151	0.99601
	n	13.58	10.69
Freundlich	$K_F(\text{mg/g}(\text{L/mg})^{1/n})$	191.34	163.74
	R^2	0.76042	0.94519

4. 结论

以海藻酸钠为原材料制备碳气凝胶, 用于阳离子染料亚甲基蓝和阴离子染料甲基橙的吸附。从实验结果中可以看出: 随着碳气凝胶投加量的增大, 染料的去除率增加, 染料吸附量减小; 动力学拟合过程中, 碳气凝胶对两种染料的吸附均更符合准二级动力学模型, 说明在染料吸附过程中, 占主导地位的是碳气凝胶与染料之间的化学吸附; 等温吸附过程中, 碳气凝胶对两种染料的吸附较符合 Langmuir 模型, 说明活性位点较均匀地分布在碳气凝胶的表面, 染料吸附过程是单分子层吸附。通过 Langmuir 模型计算, 碳气凝胶对亚甲基蓝和甲基橙染料的最大吸附量分别是 312.5 mg/g、284.09 mg/g。

参考文献

- [1] 冯翔, 廖银章, 李旭东. 印染废水生物处理技术的进展[J]. 印染, 2006, 32(15): 48-51.
- [2] 于清跃. 印染废水处理研究进展[J]. 工业安全与环保, 2011, 37(8): 41-43.
- [3] Kyzas, G.Z. and Lazaridis, N.K. (2009) Reactive and Basic Dyes Removal by Sorption onto Chitosan Derivatives. *Journal of Colloid & Interface Science*, **331**, 32-39. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.11.003>
- [4] Pajootan, E., Arami, M. and Mahmoodi, N.M. (2012) Binary System Dye Removal by Electrocoagulation from Synthetic and Real Colored Wastewaters. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **43**, 282-290. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2011.10.014>
- [5] Dong, X., Jie, F., Xiong, X. and Chen, C. (2011) Preparation of Hydrophilic Mesoporous Carbon and Its Application in Dye Adsorption. *Materials Letters*, **65**, 2486-2488. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.05.014>
- [6] Mollah, M.Y., Schennach, R., Parga, J.R. and Cocke, D.L. (2001) Electrocoagulation (EC)-Science and Applications. *Journal of Hazardous Materials*, **84**, 29-41. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00176-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00176-5)
- [7] Xu, J., Tan, Z., Zeng, W., Chen, G., Wu, S., Zhao, Y., *et al.* (2016) A Hierarchical Carbon Derived from Sponge-Templated Activation of Graphene Oxide for High-Performance Supercapacitor Electrodes. *Advanced Materials*, **28**, 5222-5228. <https://doi.org/10.1002/adma.201600586>
- [8] Li, Y.Q., Samad, Y.A., Polychronopoulou, K., Alhassan, S.M. and Liao, K. (2014) Carbon Aerogel from Winter Melon for Highly Efficient and Recyclable Oils and Organic Solvents Absorption. *ACS Sustainable Chemistry*, **2**, 1492-1497. <https://doi.org/10.1021/sc500161b>
- [9] Yang, J., Xu, P., Xia, Y. and Chen, B. (2018) Multifunctional Carbon Aerogels from Typhaorientalis for Oil/Water Separation and Simultaneous Removal of Oil-Soluble Pollutants. *Cellulose*, **25**, 5863-5875. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1994-x>
- [10] Dong, X., Chen, J., Ma, Y., Wang, J., Chan-Park, M.B., Liu, X., *et al.* (2012) Superhydrophobic and Superoleophilic Hybrid Foam of Graphene and Carbon Nanotube for Selective Removal of Oils or Organic Solvents from the Surface of Water. *Chemical Communications*, **48**, Article ID: 10660. <https://doi.org/10.1039/c2cc35844a>
- [11] Rehm, B.H.A. (2009) *Alginate: Biology and Applications*. Springer, Berlin.
- [12] 孔庆山, 成芳芳, 郭春香, 等. 海藻酸纤维对水溶液中 Cu^{2+} 的吸附性能研究[J]. 功能材料, 2009, 40(7): 1130-1132.
- [13] Roy, A., Adhikari, B. and Majumder, S.B. (2013) Equilibrium, Kinetic, and thermodynamic Studies of Azo Dye Adsorption from Aqueous Solution by Chemically Modified Lignocellulosic Jute Fiber. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **52**, 6502-6512. <https://doi.org/10.1021/ie400236s>
- [14] Hameed, B.H. (2009) Evaluation of Papaya Seeds as a Novel Non-Conventional Low-Cost Adsorbent for Removal of Methylene Blue. *Journal of Hazardous Materials*, **162**, 939-944. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.120>
- [15] Armbruster, M.H. and Austin, J.B. (2002) The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Mica. *Journal of the American Chemical Society*, **60**, 467-475. <https://doi.org/10.1021/ja01269a066>
- [16] Petkovska, M. (2014) Discrimination between Adsorption Isotherm Models Based on Nonlinear Frequency Response Results. *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society*, **20**, 385-395. <https://doi.org/10.1007/s10450-013-9571-y>
- [17] 廉菲, 刘畅, 李国光, 等. 高分子固体废物基活性炭对有机染料的吸附解吸行为研究[J]. 环境科学, 2012, 33(1): 147-155.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

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

期刊邮箱: ms@hanspub.org