

# Studies of the Adsorption Properties of Cationic Dyes onto Sodium Alginate/Carboxymethyl Cellulose Porous Aerogel

Wenliang Zhang<sup>1,2</sup>, Yanzhi Xia<sup>2,3,4\*</sup>, Yougang Gui<sup>1,2</sup>, Maowen Tang<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>College of Materials Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao University, Qingdao Shandong

<sup>2</sup>State Key Laboratory of Bio-Fibers and Eco-Textiles, Qingdao University, Qingdao Shandong

<sup>3</sup>Collaborative Innovation Center of Shandong Marine Biobased Fibers and Ecological Textiles, Qingdao University, Qingdao Shandong

<sup>4</sup>Institute of Marine Biobased Materials, Qingdao University, Qingdao Shandong

Email: \*xyz@qdu.edu.cn

Received: Jan. 2<sup>nd</sup>, 2019; accepted: Jan. 21<sup>st</sup>, 2019; published: Jan. 28<sup>th</sup>, 2019

---

## Abstract

The sodium alginate/carboxymethyl cellulose (SA/CMC) with porous structure was prepared by freeze-drying and crosslinking method. The properties of SA/CMC were characterized by scanning electron microscope (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The SA/CMC was used as adsorbent to treat the methylene blue solution. The effects of solution pH, contact time, temperature and amount of adsorbent on the adsorption of methylene blue by SA/CMC were investigated. The results show that the SA/CMC has high adsorption efficiency for methylene blue. The adsorption isotherm data accord with the Langmuir model and the Friedrich model. The maximum adsorption capacity is 3160.49 mg/g at 303K. The experimental data of adsorption kinetics indicate that it conforms to the quasi-second-order kinetic model. The adsorption process of methylene blue by SA/CMC porous aerogel is controlled by chemisorption, which is a complicated process. Thermodynamic parameters indicate that the adsorption process is exothermic and spontaneous.

## Keywords

Sodium Alginate, Carboxymethyl Cellulose, Porous Aerogel, Adsorption, Methylene Blue

---

# 海藻酸钠/羧甲基纤维素多孔气凝胶吸附阳离子染料性能的研究

\*通讯作者。

张文良<sup>1,2</sup>, 夏延致<sup>2,3,4\*</sup>, 桂由刚<sup>1,2</sup>, 唐茂文<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>青岛大学材料科学与工程学院, 山东 青岛

<sup>2</sup>青岛大学生物多糖纤维成形与生态纺织国家重点实验室, 山东 青岛

<sup>3</sup>青岛大学海洋生物基纤维与生态纺织技术协同创新中心, 山东 青岛

<sup>4</sup>青岛大学海洋纤维新材料研究院, 山东 青岛

Email: xyz@qdu.edu.cn

收稿日期: 2019年1月2日; 录用日期: 2019年1月21日; 发布日期: 2019年1月28日

## 摘要

采用环氧氯丙烷为交联剂, 将羧甲基纤维素和海藻酸钠在水溶液中进行交联, 然后通过冷冻干燥成功制备出具有多孔结构的海藻酸钠/羧甲基纤维素气凝胶(SA/CMC)气凝胶。通过扫描电子显微镜(SEM)和傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)对其结构和形貌进行表征分析。用该气凝胶作为吸附剂处理亚甲基蓝溶液, 并探究溶液pH、接触时间、温度和吸附剂加入量等因素对SA/CMC多孔气凝胶吸附亚甲基蓝的影响。研究表明, SA/CMC多孔气凝胶对亚甲基蓝有很高的吸附效率, 吸附等温线数据符合朗缪尔模型和弗伦德里希模型, 在温度为303K时, 最大吸附量为3160.49 mg/g。吸附动力学实验数据表明SA/CMC吸附亚甲基蓝符合准二级动力学模型, 受化学吸附控制, 是一个复杂的吸附过程。热力学参数表明该吸附过程是放热和自发进行的。

## 关键词

海藻酸钠羧, 羧甲基纤维素, 多孔气凝胶, 吸附, 亚甲基蓝

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

染料是有色化合物, 广泛应用于纺织、皮革、造纸、食品添加剂、化妆品等行业[1]。当染料进入废水后, 这些染料分子或其代谢产物(即芳香胺)非常稳定, 并且在自然条件下难以降解, 会对人类及动植物的安全产生了巨大的威胁, 同时也对自然环境造成了严重的危害[2]。亚甲基蓝是一种有机染料, 水溶性较大, 含有稳定的芳香结构, 经常作为化学染料应用于纸张、棉、麻、皮革、丝、竹等产品作为着色剂, 在废水中难降解[3], 因此选择合适的方法对水溶液中的亚甲基蓝进行处理显得尤为重要。目前已经有许多技术用来去除水溶液中的亚甲基蓝, 如沉淀[4]、光催化降解[5]、化学氧化[6]、生物降解[7]、膜过滤[8]和吸附[9]等, 其中吸附法由于操作简单, 具有较高的去除效率, 应用成本低等特点被广泛的用于处理染料废水[10]。

近年来生物质材料的应用越来越广泛, 海藻酸钠基复合材料的研究也已成为热门的研究课题。海藻酸钠是从棕色藻类中提取出来的, 由 $\alpha$ -L-古洛糖醛酸和 $\beta$ -D-甘露糖醛酸组成, 与其他聚合物材料相比, 具有生物相容性好, 无毒性, 高粘度和低成本等特点[11]。同时由于存在许多官能团(例如羧酸和酚), 它对各种污染物具有良好的亲和力和吸附能力, 已被广泛用作吸附剂[12]。纤维素(CE)是一种丰富、可再生、环保的天然多糖, 含有大量的羟基, 对有机染料具有特殊的吸附性能, 特别是对极性有机染料有很强的

相互作用,对有机染料的吸附和分离是一种可持续的、有前途的材料[13]。羧甲基纤维素是纤维素通过羧甲基化改性后的产物[14],结构中存在大量的羧基和羟基等官能团,同时由于其具有很高的溶解度、良好的生物相容性和生物可降解性[15],在废水处理中有良好的应用价值。海藻酸钠和羧甲基纤维素化学性质相似,分子分布均匀,具有良好的生物相容性,其复合材料在处理废水染料方面有着很强的应用前景。

本文用采用环氧氯丙烷为交联剂,将羧甲基纤维素和海藻酸钠在水溶液中进行交联,通过过冷冻干燥成功制备出具有多孔结构的 SA/CMC 气凝胶。使用(SEM)和(FTIR)研究 SA/CMC 多孔气凝胶的表面和结构特性,并且探究了溶液 pH、接触时间、温度和吸附剂加入量等因素对 SA/CMC 多孔气凝胶吸附亚甲基蓝的影响。

## 2. 实验

### 2.1. 主要原料与仪器

羧甲基纤维素(Carboxymethyl cellulose):阿拉丁试剂有限公司;海藻酸钠(Sodium alginate)烟台市润隆海洋生物制品有限公司;环氧氯丙烷(Epichlorohydrin):国药集团化学试剂有限公司;亚甲基蓝(MB):国药化学试剂有限公司。

水浴恒温振荡器(SNA-B):青岛蓝特恩科教仪器设备有限公司;双光束紫外可见分光光度计(T9S):北京普析通用仪器有限公司;恒速搅拌器(S212):上海申顺生物科技有限公司;电子天平(BSM224.4):上海卓京实验设备有限公司;冷冻干燥机(SCIENTZ-30F):宁波新芝生物科技股份有限公司;电热鼓风干燥箱:上海恒科仪器有限公司;PH计(PHS-4F):上海仪电科学仪器股份有限公司;冰箱(BCD-215SDKCE):青岛海尔股份有限公司。

### 2.2. SA/CMC 多孔气凝胶的制备

将 5 g 海藻酸钠和 5 g 羧甲基纤维素分别溶于去离子水中,相互混合得到混合溶液,再加入 3 ml 环氧氯丙烷,用磁力搅拌器搅拌至完全溶解,随后将其放置于 30 摄氏度的烘箱中交联反应两小时,将交联反应后将溶液倒入表面皿中静置 24 小时去掉气泡,并放到冰箱中冷冻 24 小时,随后将样品置于冷冻干燥机中,进行冷冻干燥,得到 SA/CMC 多孔气凝胶。

### 2.3. 吸附剂的表征

通过 Nicolet 5700 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)扫描其红外光谱,对 SA/CMC 多孔气凝胶进行分析。采用美国 FEIQuanta 250 FEG 高分辨率扫描电子显微镜(SEM)对其形貌进行表征。

### 2.4. 吸附实验

通过 Nicolet 5700 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)扫描其红外光谱,对 SA/CMC 多孔气凝胶进行分析。采用美国 FEIQuanta 250 FEG 高分辨率扫描电子显微镜(SEM)对其形貌进行表征。首先配置 1 g/L 的亚甲基蓝溶液,此后低浓度的亚甲基蓝溶液均为此溶液稀释所得。将 10 mg 吸附剂放入到 50 ml 锥形瓶中,并向其中加入 20 mL 亚甲基蓝溶液中,亚甲基蓝溶液初始浓度为 100 mg/L~800 mg/L,随后放入到恒温水浴振荡器中,在室温下振荡直到 SA/CMC 吸附亚甲基蓝达到平衡。用紫外可见分光光度计测定平衡时亚甲基蓝的浓度。平衡吸附量  $q_e$  用下列公式计算:

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

$C_0$ 为亚甲基蓝的初始浓度,  $C_e$ 为吸附平衡浓度,  $V$ 是溶液体积,  $W$ 是吸附剂的质量。

在 303 K、313 K 和 323 K 的温度下, 将 10 mg 吸附剂加入 20 mL 浓度为 100 mg/L~700 mg/L 的亚甲基蓝溶液中吸附至平衡, 研究温度对 SA/CMC 吸附亚甲基蓝性能的影响。将质量分别为 5 mg~35 mg 的吸附剂, 加入到 20 mL 浓度 780 mg/L 的亚甲基蓝溶液中进行吸附至平衡, 研究吸附剂量对 SA/CMC 吸附亚甲基蓝性能的影响。将质量为 10 mg 的吸附剂, 加入浓度为 500 mg/L, PH 值分别为 3~11 的亚甲基蓝溶液中进行吸附至平衡, 研究 pH 值对 SA/CMC 吸附亚甲基蓝性能的影响。将质量为 100 mg 吸附剂加入到 200 mL 浓度为 500 mg/L 的亚甲基蓝溶液中, 在预定的时间间隔内取出一定量的亚甲基蓝溶液, 并测定其浓度随时间的变化, 吸附剂的吸附容量  $q_t$  (mg/g)可用以下公式计算:

$$q_t = \left( \frac{c_0 - c_t}{W} \right) \times V$$

其中,  $C_t$  (mg/L)代表亚甲基蓝在时间  $t$  时的浓度。

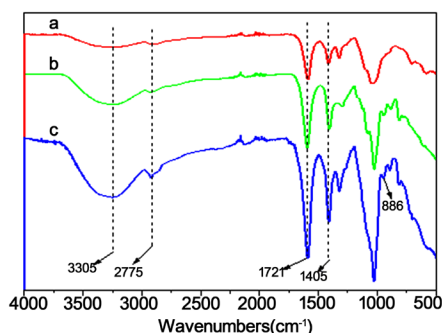
### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 吸附剂的表征

图 1(a)为 SA/CMC 多孔气凝胶的光学照片, 从图中可以看出经过冷冻干燥形成的 SA/CMC 多孔气凝胶, 由于冰升华而形成了多孔海绵状结构。图 1(b)为 SA/CMC 多孔气凝胶的扫描电镜图, SA/CMC 多孔气凝胶具有三维网络多孔结构, 因为环氧氯丙烷与海藻酸钠和羧甲基纤维素分子链上的大量羟基发生反应, 形成不溶于水的大分子空间网状结构, 同时冷冻干燥形成了较多的孔, 此结构更有利于提高 SA/CMC 对亚甲基蓝的吸附效率。图 2(a)为纯羧甲基纤维素的红外光谱, 在 3305 cm 处宽峰为 O-H 的伸缩振动吸收所致; 2775 cm 处的峰是由于 -CH<sub>2</sub> 的伸缩振引起的; 图 2(b)为纯海藻酸钠的红外光谱图, SA 分子链上含有羧基, 故在 1721 cm 附近的吸收峰为其非对称-COO-基团的吸收峰; 1405 cm 附近的吸收峰为其对称-COO-基团的吸收峰; 图 2(c)为 SA/CMC 多孔气凝胶的红外光谱图, 在 886 cm 附近出现了新的吸收峰, 此吸收峰为 C-O-C 弱峰上的 C-O 伸缩振动引起的, 证明海藻酸钠和羧甲基纤维素交联成功, 同时 SA/CMC 上羧基的峰值明显增强, 有利于对亚甲基蓝的吸附。



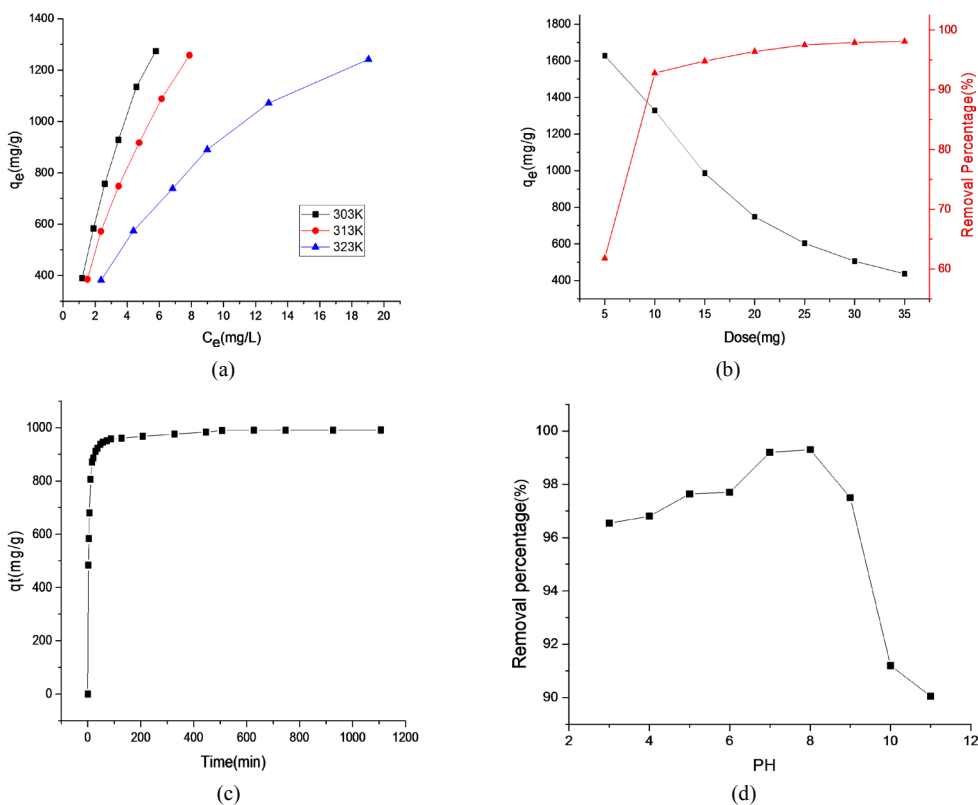
**Figure 1.** (a) Photographs of SA/CMC, (b) SEM images of SA/CMC  
**图 1.** (a) SA/CMC 光学照片; (b) SA/CMC 扫描电镜照片



**Figure 2.** FT-IR spectra of (a) CMC; (b) SA; and (c) SA/CMC  
**图 2.** 红外光谱图(a)羧甲基纤维素; (b)海藻酸钠; (c)海藻酸钠/羧甲基纤维素

### 3.2. 温度对吸附性能的影响

温度是决定吸附过程的重要因素之一。在温度为 303 K, 313 K、323 K 时, 研究温度对 SA/CMC 多孔气凝胶吸附亚甲基蓝的影响。从图 3(a)中可以看出, 在亚甲基蓝溶液平衡浓度为 4.7 mg/L, 温度为 303K 时, 吸附量达到 1152.33 mg/g, 温度为 323 K 时, 亚甲基蓝溶液达到相同的平衡浓度时, 吸附量则降低到 584.1 mg/L。因为随着温度的升高 SA/CMC 和亚甲基蓝之间的静电作用力降低, 使吸附量降低。SA/CMC 多孔气凝胶对亚甲基蓝的吸附量随温度的升高而降低, 表明了 SA/CMC 多孔气凝胶对亚甲基蓝的吸附是放热反应。



**Figure 3.** Effect of different factors on MB adsorbed by SA/CMC: (a) Temperature effect; (b) dose effect; (c) contact time effect; (d) pH effect

**图 3.** 不同因素对 SA/CMC 多孔气凝胶吸附亚甲基蓝性能的影响: (a) 温度的影响; (b) 吸附剂量的影响; (c) 接触时间的影响; (d) pH 的影响



### 3.3. 吸附加入量对吸附性能的影响

吸附剂量是影响吸附效率的重要参数之一。图 3(b)为吸附剂加入量与吸附容量和去除率之间的关系。从图 3(b)中可以看出随着吸附剂量的增加,去除率迅速增加,因为随着吸附剂量的增加,活性吸附位点的数大量增加[16],从而使更多的亚甲基蓝分子与吸附剂接触;当加入吸附剂的量增加到 10 mg 时,去除率增加开始变缓,是由于在饱和情况下吸附位点不能被完全利用[17]。同时吸附剂的加入量越大,其吸附容量越低,因为单位质量的吸附剂所吸附亚甲基蓝量减少,活性位点被利用的频率逐渐下降[18],所以 10 mg 被选为最佳剂量。

### 3.4. 接触时间对吸附性能的影响

吸附平衡时间是提高吸附效率的重要参数之一,它取决于吸附剂的表面性质如孔径和孔体积。亚甲基蓝的初始浓度为 500 mg/L,温度为 25℃。由图 3(c)可以看出,随着接触时间从 0 增加到 130 分钟,SA/CMC 多孔气凝胶对亚甲基蓝的吸附量增加速度很快,是因为吸附剂上存在大量空位的吸附位点和表面空位,亚甲基蓝分子迅速的被吸附到吸附剂表面。随着吸附时间增加吸附速率逐渐降低,大约在 260 分钟时吸附达到平衡,吸附量为 976.22mg/g。原因是亚甲基蓝浓度下降,吸附剂的表面空位被占满,并开始向吸附剂内部活性位点进行扩散,染料在吸附剂内部扩散需要较长的时间,当内部吸附位点被占满时,吸附达到平衡。

### 3.5. 溶液的初始 pH 值对吸附性能的影响

溶液的 pH 值是影响吸附过程的重要因素之一。图 3(d)表明了溶液的 pH 值对亚甲基蓝去除率的影响,去除率随 pH 值先增大后减小,PH = 8 时去除率达到最大值,去除率为 99.3%。当 PH 在 3~8 时去除率逐渐增大,可能是因为聚合物链上的羧基在较低 pH 下转化为羧酸基团,这削弱了 SA/CMC 多孔气凝胶和亚甲基蓝分子之间的静电吸引力,使去除效果降低。当 pH 大于 8 时,质子化作用减弱亚甲基蓝分子容易被 OH<sup>-</sup>攻击,进入到带有正电荷的亚甲基蓝阳离子状态,使得吸附剂和亚甲基蓝分子之间的静电吸引力下降,同时过量的 OH<sup>-</sup>有可能占据吸附位点,最终导致 SA/CMC 多孔气凝胶对亚甲基蓝的吸附能力下降。所以 SA/CMC 多孔气凝胶吸附亚甲基蓝溶液的最佳 PH 为 8。

### 3.6. 吸附等温线研究

平衡吸附等温线,即朗缪尔吸附等温线和弗伦德里希模型吸附等温线,通常用于分析吸附物和吸附剂之间的相互作用。基于朗缪尔模型和弗伦德里希模型研究了 SA/CMC 多孔气凝胶对亚甲基蓝的吸附等温线。

朗缪尔模型适用于在均匀表面上发生的单层吸附,吸附位点之间没有相互作用。朗缪尔等温线的方程如下:

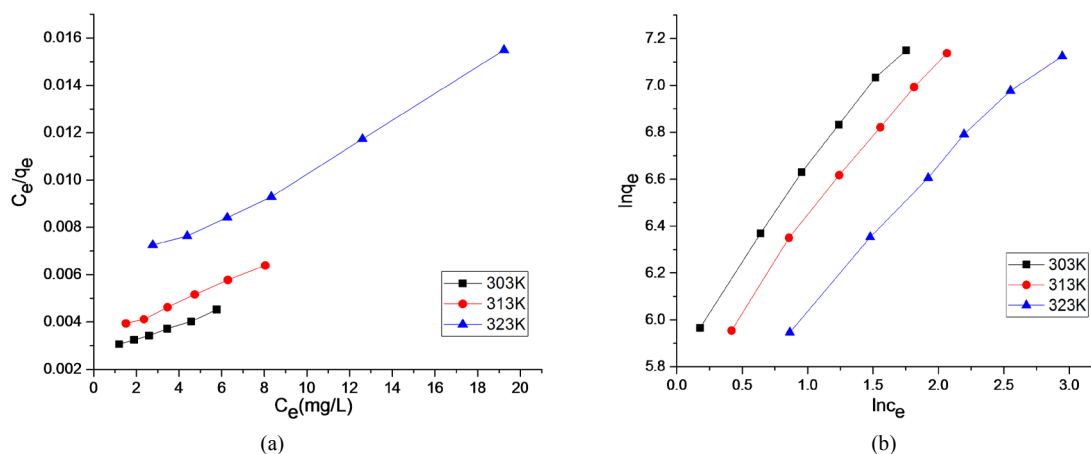
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}K_L}$$

其中  $q_e$  (mg/g)是 SA/CMC 吸附亚甲基蓝平衡时吸附量;  $C_e$  (mg/L)是水溶液中亚甲基蓝的平衡浓度;  $q_{\max}$  (mg/g)是朗缪尔模型中 MB 的理论最大单层吸附容量;  $K_L$  (L/mg)是朗缪尔模型吸附平衡常数,与吸附位点对亚甲基蓝分子的亲和力和吸附能量有关。 $C_e/q_e$  与  $C_e$  的关系曲线如图 4(a)所示,根据斜率和截距可以得到  $q_{\max}$  和  $k_L$  的数值(见表 1)。通过朗缪尔模型可以得出在 303 K、313 K 和 323 K 时的最大的理论吸附容量分别为 3160.49 mg/g、2658.45 mg/g、1877.96 mg/g,  $R^2 > 0.99$ ,表明 SA/CMC 多孔气凝胶吸附亚甲基蓝数据符合朗缪尔模型,主要为单分子层吸附。

$R_L$  是一个平衡常数，用于确定吸附过程是否有利，其数学表达式为：

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

$K_L$  (L/mg)表示朗缪尔常数与吸附的自由能有关， $C_0$ 是初始亚甲基蓝浓度(mg/L)。  $0 < R_L < 1$  有利于吸附发生， $R_L > 1$  不利于吸附发生， $R_L = 1$  呈线性， $R_L = 0$  不可逆。通过计算得知  $R_L$  值(见表 1)在 0 和 1 之间，表明 SA/CMC 多孔气凝胶对亚甲基蓝的吸附过程是有利的。



**Figure 4.** The equilibrium plots for the adsorption MB on to the SA/CMC: (a) Langmuir model equilibrium; (b) Freundlich model equilibrium plots

**图 4.** CMC/SA 多孔气凝胶吸附亚甲基蓝的平衡模型：(a) 朗缪尔模型；(b) 弗伦德里希模型

**Table 1.** The adsorption isotherm constants of Langmuir and Freundlich model for MB onto SA/CMC

**表 1.** SA/CMC 多孔气凝胶吸附亚甲基蓝的朗缪尔和弗伦德里希模型参数

Temp (K)	Langmuir				Freundlich		
	$q_{max}$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	$R_L$	$K_F$ (L/mg)	$1/n$	$R^2$
303	3160.49	0.12	0.9906	0.012~0.040	354.02	0.76	0.9921
313	2658.45	0.11	0.9953	0.013~0.043	299.93	0.71	0.9924
323	1877.96	0.1	0.9942	0.014~0.048	242.37	0.58	0.9901

弗伦德里希模型是一种经验模型，它基于在非均表面上发生的多相吸附，方程如下：

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

$K_F$  (L/g)是一个与吸附容量相关的常数， $1/n$  是一个与吸附强度有关经验参数。 $\ln q_e / \ln C_e$  与  $C_e$  的关系曲线如图 4(b)所示，根据截距和斜率可以得到  $K_F$  和  $1/n$  的值(见表 1)。  $R^2 > 0.99$ ，表明 SA/CMC 多孔气凝胶吸附亚甲基蓝溶液符合弗伦德里希模型， $K_F$  值是一个与吸附容量相关的常数， $K_F$  值越大表明吸附能力越强，由表 1 可知  $K_F$  最大值为 354.2 L/mg，表明 SA/CMC 多孔气凝胶对亚甲基蓝有良好的去除能力。

### 3.7. 吸附动力学研究

吸附动力学是关于吸附过程中吸附量和时间关系的理论, 为了进一步研究 SA/CMC 多孔气凝胶对亚甲基蓝的吸附过程, 采用准一级动力学模型、准二级动力学模型、内部粒子扩散模型, 评估 SA/CMC 多孔气凝胶对亚甲基蓝的吸附数据, 确定其速率常数和吸附机理。

准一级动力学模型的方程[19]:

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

$k_1$  (1/min)是准一级吸附速率常数,  $q_e$  和  $q_t$  分别表示吸附平衡时和时间  $t$  (min)时的吸附容量(mg/g)。  $k_1$  和  $q_e$  的值可以从  $\log(q_e - q_t)$  对  $t$  的曲线(图 5(a))的斜率和截距得出(见表 2)。  $R^2 = 0.8945$ , 表明 SA/CMC 多孔气凝胶对亚甲基蓝的吸附不符合准一级动力学方程。

准二级动力学模型的方程[20]:

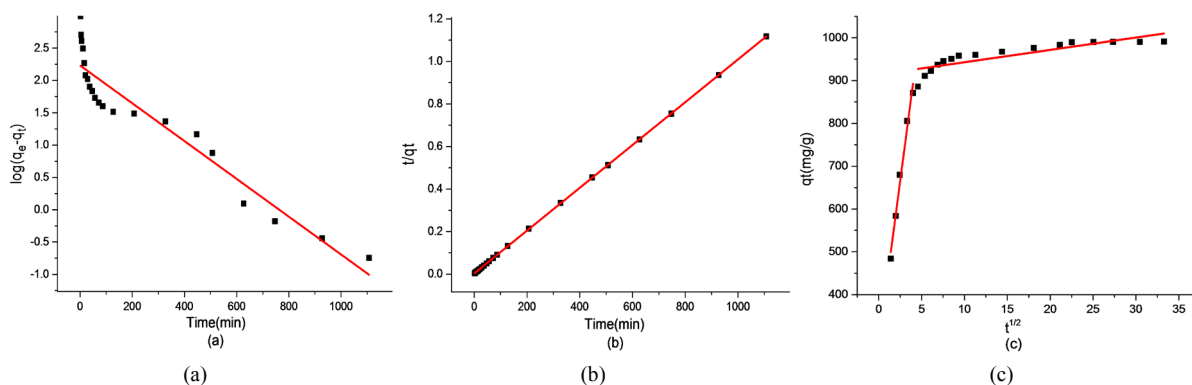
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

$k_2$  (g/(mg min))为准二级吸附速率常数,  $k_2$  和  $q_e$  的值可以从  $t/q_t$  对  $t$  所做曲线(图 5(b))的斜率和截距得出(见表 2)。  $R^2 = 0.9998$  接近于 1, 表明 SA/CMC 多孔气凝胶对亚甲基蓝的吸附符合准二级动力学方程。这说明 SA/CMC 多孔气凝胶对亚甲基蓝的吸附属于化学吸附, 通过正负电荷相互作用将水溶液中的亚甲基蓝进行去除。

通过内部粒子扩散模型确定控制吸附过程的限速步骤, 方程如下[21]:

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C$$

其中  $t^{1/2}$  是时间的平方根,  $k_{id}$  (mg/g min<sup>1/2</sup>)是扩散模型常数,  $C$  代表边界层对分子扩散的影响。  $k_{id}$  和  $C$  的值可以根据  $q_t$  对  $t^{1/2}$  所做曲线(图 5(c))的斜率和截距确定(见表 2)。  $R^2$  低于准二阶方程的相关系数, 曲线为非线性且不通过原点, 说明吸附过程受其它吸附阶段的共同控制。图 5(c)表明吸附分为两步过程, 第一步为亚甲基蓝分子被迅速吸收到 SA/CMC 多孔气凝胶表面, 第二部为当外表面吸附饱和时, 亚甲基蓝分子通过孔隙和微孔扩散到 SA/CMC 内部的活性位点上, 因此 SA/CMC 多孔气凝胶对亚甲基蓝的吸附速率受化学吸附及内部粒子扩散影响。



**Figure 5.** Adsorption kinetics of MB adsorbed by SA/CMC: (a) Pseudo-first-order model; (b) pseudo-second-order model; (c) intra-particle diffusion model

**图 5.** CMC/SA 多孔气凝胶吸附亚甲基蓝的动力学模型: (a) 准一级动力学模型; (b) 准二级动力学模型; (c) 内部粒子扩散模型



**Table 2.** The parameters of pseudo-first-order, pseudo-second-order and intra-particle diffusion models  
**表 2.** 准一级, 准二级动力学模型和内部粒子扩散模型拟合参数

Kinetic model	Parameters	500 mg/L
Pseudo-first-order model	$k_1$ (g/mg min)	$8.08 \times 10^{-3}$
	$q_e$ (mg/g)	158.11
	$R^2$	0.8945
Pseudo-second-order model	$k_2$ (g/mg min)	$3.23 \times 10^{-4}$
	$q_e$ (mg/g)	993.13
	$R^2$	0.9998
Intra-particle diffusion model	$k_{id1}$ (g/mg min <sup>1/2</sup> )	152.047
	$C$ (mg/g)	284.23
	$R^2$	0.9793
	$k_{id2}$ (g/mg min <sup>1/2</sup> )	2.88
	$C$ (mg/g)	914.05
	$R^2$	0.7376

### 3.8. 吸附热力学研究

为了研究温度对 SA/CMC 多孔气凝胶对亚甲基蓝吸附的影响, 确定是否会发生自发吸附过程。在温度分别为 303K、313K、323K 时, 测定了 SA/CMC 多孔气凝胶吸附亚甲基蓝的热力学参数。根据以下公式计算, 得到焓变( $\Delta H$ )、熵变( $\Delta S$ )、( $\Delta G$ )方程如下[22]:

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

吉布斯自由能( $\Delta G$ )计算方程如下:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$T(K)$ 表示绝对温度,  $R$  (8.314 J/(mol K))表示通用气体常数。 $\Delta H/R$  的值和  $\Delta S/R$  可以通过  $\ln(q_e/C_e)$ 对  $1/T$  所做曲线的线性回归斜率和截距得到,  $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta G$  的值见表 3。 $\Delta G < 0$  表明吸附过程是自发的。 $\Delta H < 0$  表明 SA/CMC 多孔气凝胶对亚甲基蓝的吸附属于放热反应, 低温下有利于亚甲基蓝分子被吸附到 SA/CMC 多孔气凝胶表面, 吸附能力随着温度的降低而增加。负熵变  $\Delta S$  说明 SA/CMC 多孔气凝胶在吸附亚甲基蓝过程中固-液界面上吸附作用的随机性减少。

**Table 3.** Thermodynamic parameters at different temperatures

**表 3.** 不同温度下的热力学参数

T/K	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (kJ/mol K)
303	-14.8	-34.58	-65
313	-14.4		
323	-13.5		

## 4. 结论

本文通过交联、冷冻干燥的方法制备了 SA/CMC 多孔气凝胶, 研究了温度、吸附剂加量、接触时间和溶液初始 pH 等因素对 SA/CMC 多孔气凝胶吸附亚甲基蓝的影响。吸附等温线结果表明朗缪尔, 弗伦德里希模型都能对吸附数据进行很好的拟合, 在  $\text{PH} = 8$ 、温度为 303 K 时达到理论最大吸附量 3160.49 mg/g。动力学研究结果表明, 该吸附过程更符合准二级动力学模型 SA/CMC 多孔气凝胶对亚甲基蓝的吸附属于化学吸附, 同时受到内部粒子扩散的影响是一个复杂的吸附过程。热力学参数表明 SA/CMC 多孔气凝胶吸附亚甲基蓝是一个放热且自发的过程。

## 参考文献

- [1] Yang, X., Li, Y., Du, Q., Sun, J., Chen, L., Hu, S., Wang, Z., Xia, Y. and Xia, L. (2015) Highly Effective Removal of Basic Fuchsin from Aqueous Solutions by Anionic Polyacrylamide/Graphene Oxide Aerogels. *Journal of Colloid and Interface Science*, **453**, 107-114. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.04.042>
- [2] Aksu, Z. (2005) Application of Biosorption for the Removal of Organic Pollutants: A Review. *Process Biochemistry*, **40**, 997-1026. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.04.008>
- [3] Hasan, M., Ahmad, A.L. and Hameed, B.H. (2008) Adsorption of Reactive Dye Onto Cross-Linked Chitosan/Oil Palm Ash Composite Beads. *Chemical Engineering Journal*, **136**, 164-172. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.03.038>
- [4] Tepong-Tsinde, R., Phukan, M., Nassi, A., Noubactep, C. and Ruppert, H. (2015) Validating the Efficiency of the MB Discoloration Method for the Characterization of Fe0 /H2O Systems Using Accelerated Corrosion by Chloride Ions. *Chemical Engineering Journal*, **279**, 353-362. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.129>
- [5] Shahid, M., El, S.I., Mcdonagh, A., Chekli, L., Tijing, L.D., Kim, J.H., et al. (2016) Adsorption and PH Otcatalytic Degradation of Methylene Blue Using Potassium Polytitanate and Solar Simulator. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, **16**, 4342. <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.10998>
- [6] Liu, S., Peng, W., Sun, H. and Wang, S. (2013) Physical and Chemical Activation of Reduced Graphene Oxide for Enhanced Adsorption and Catalytic Oxidation. *Nanoscale*, **6**, 766-771. <https://doi.org/10.1039/C3NR04282K>
- [7] Fosso-Kankeu, E., Mittal, H., Mishra, S.B. and Mishra, A.K. (2015) Gum Ghatti and Acrylic Acid Based Biodegradable Hydrogels for the Effective Adsorption of Cationic Dyes. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, **22**, 171-178. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.07.007>
- [8] Kabay, N., Bryjak, M., Schlosser, S., Kitis, M., Avlonitis, S., Matejka, Z., et al. (2008) Adsorption-Membrane Filtration (AMF) Hybrid Process for Boron Removal from Seawater: An Overview. *Desalination*, **223**, 38-48. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.196>
- [9] Zhao, W., Tang, Y., Jia, X., et al. (2015) Functionalized Graphene Sheets with Poly(ionic liquid)s and High Adsorption Capacity of Anionic Dyes. *Applied Surface Science*, **326**, 276-284. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.069>
- [10] Wang, Y.T., Wang, S.S., Lei, J.Q., Sun, H., Jin, W.P., Ye, T., Li, B. and Wang, L. (2014) Removal of Reactive Dyes by a Solid Waste Product from food Processing: Crayfish Carapace. *Desalin. Water Treat*, **52**, 5541-5552. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.811117>
- [11] Liu, Y., Chen, S., Zhong, L. and Wu, G. (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>
- [12] Djebri, N., Boukhalfa, N., Boutahala, M., Hauchard, D., Chelali, N.E. and Kahoul, A. (2017) Calcium Alginate-Organobentonite-Activated Carbon Composite Beads as a Highly Effective Adsorbent for Bisphenol A and 2,4,5-Trichlorophenol: Kinetics and Equilibrium Studies. *Desalin. Water Treat*, **83**, 294-305. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20873>
- [13] Allen, S.J., Gan, Q., Matthews, R. and Johnson, P.A. (2005) Mass Transfer Processes in the Adsorption of Basic Dyes by Peanut Hull. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **44**, 1942-1949. <https://doi.org/10.1021/ie0489507>
- [14] Xu, Q., Chen, C., Rosswurm, K., et al. (2016) A Facile Route Toprepare Cellulose-Based Films. *Carbohydrate Polymers*, **149**, 274-281.
- [15] Wang, M.M., Xue, Z.H. and Wang, L. (2014) Adsorption and Desorption Capacity of Congo Red on CMC / OMMT Nanocomposite. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **8**, 1001-1006.
- [16] Song, N., Wu, X.-L., Zhong, S., Lin, H. and Chen, J.-R. (2015) Biocompatible G-Fe3O4/CAnanocomposites for the Removal of Methylene Blue. *Journal of Molecular Liquids*, **212**, 63-69. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.08.059>

- [17] Vinod, R.J. and Gupta, K. (2010) Equilibrium and Thermodynamic Studies on the Adsorption of the Dye Rhodamine-b onto Mustard Cake and Activated Carbon. *Journal of Chemical Engineering*, **55**, 5225-5229.
- [18] Sadaf, S. and Bhatti, H.N. (2014) Batch and Fixed Bed Column Studies for the Removal of Indosol Yellow BG Dye by Peanut Husk. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **45**, 541-553.  
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.05.004>
- [19] Dogan, M., Alkan, M., Demirbas, Ö., Özdemir, Y. and Özmetin, C. (2006) Adsorption Kinetics of Maxilon Blue GRL onto Sepiolite from Aqueous Solutions. *Chemical Engineering Journal*, **124**, 89-101.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.08.016>
- [20] Ma, D.Z., Zhu, B.D., Cao, B., Wang, J. and Zhang, J.W. (2017) Fabrication of the Novel Hydrogel Based on Waste Corn Stalk for Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution. *Applied Surface Science*, **422**, 944-952.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.072>
- [21] Akkaya, G., Uzun, İ. and Güzel, F. (2006) Kinetics of the Adsorption of Reactive Dyes by Chitin. *Dyes & Pigments*, **73**, 168-177. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.11.005>
- [22] Neghlani, P.K., Rafizadeh, M. and Taromi, F.A. (2011) Preparation of Aminated-Polyacrylonitrile Nanofiber Membranes for the Adsorption of Metal Ions: Comparison with Microfibers. *Journal of Hazardous Materials*, **186**, 182-189.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.121>

#### 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](mailto:ms@hanspub.org)