

改性方法对辣木籽壳生物炭吸附亚甲基蓝的影响

The influence of modifying methods on the adsorption of methylene blue by *Moringa oleifera* seed shelling biochar

董程 李美萍 郭彩霞 尉立刚

DONG Cheng LI Mei-ping GUO Cai-xia YU Li-gang

(山西大学生命科学学院, 山西 太原 030006)

(School of Life Science, Shanxi University, Taiyuan, Shanxi 030006, China)

摘要:目的:探究不同工艺条件所制备的辣木籽壳生物炭对亚甲基蓝的吸附性能。方法:以辣木籽壳为原料,采用超声辅助碳酸钾— Fe_3O_4 共浸渍热解和 KOH 浸渍— $1\,000\,^\circ\text{C}$ 高温热解两种方法分别制备磁性辣木籽壳生物炭(Fe_3O_4 -MOS)和改性辣木籽壳生物炭(KOH-MOS),并用 XRD、SEM 和 FTIR 对样品表面物化性质进行表征。在此基础上,通过平衡吸附法测定两种生物炭对溶液中亚甲基蓝(MB)的吸附特性,并用动力学、热力学和等温吸附模型分析对 MB 的吸附机理。结果:在试验所探究的条件下, Fe_3O_4 -MOS 和 KOH-MOS 对 MB 的吸附效率接近 100%,且由 Langmuir 模型所得最大吸附量分别为 116.83、99.37 mg/g。结论:两种材料对 MB 的吸附是一个自发吸热熵增、化学吸附为主的过程。 Fe_3O_4 -MOS 和 KOH-MOS 分别展现出了良好的磁分离能力和吸附能力。

关键词:辣木籽壳;浸渍热解;高温热解;吸附性能;亚甲基蓝

Abstract: Objective: The adsorption performance of the seed-shell biochar from *Moringa oleifera* prepared under different technological conditions on methylene blue was investigated in this study. **Methods:** The magnetic seed shelling biochar (Fe_3O_4 -MOS) and modified seed shelling biochar (KOH-MOS) were prepared by ultrasonic-assisted K_2CO_3 - Fe_3O_4 co-impregnation pyrolysis and KOH impregnation pyrolysis at $1\,000\,^\circ\text{C}$, respectively. The physicochemical properties of the samples were characterized by XRD, SEM and FTIR. On this basis, the adsorption characteristics of the two kinds of biochar for methylene blue (MB) solution were determined by equilibrium adsorption method. Then the ad-

sorption isotherm and kinetic model were used to fit the data to study the adsorption mechanism of biochar on MB. **Results:** It was found that under the experimental conditions, the adsorption efficiency of Fe_3O_4 -MOS and KOH-MOS on MB was close to 100%, and the maximum adsorption capacity calculated by Langmuir model were 116.83 mg/g and 99.37 mg/g, respectively. **Conclusion:** The adsorption of MB by the two materials is a process of spontaneous endothermic entropy increase and chemical adsorption. Fe_3O_4 -MOS showed good magnetic separation ability, while KOH-MOS showed good adsorption ability.

Keywords: *Moringa oleifera*; seed shell; impregnation-pyrolysis; high temperature pyrolysis; adsorption performance; methylene blue

有机染料在纺织、造纸、制革和颜料工业中有着广泛的应用^[1]。据相关数据^[2]表明,生产 1 t 的染料,所排出的废水可以高达 700 多 t,所以进行染色时必须解决好三废问题,减少对环境的污染。亚甲基蓝(MB)作为有代表性的阳离子染料,被分类为有毒着色剂^[3],其在实际操作过程中会释放出亚甲基,对环境造成危害。例如,水体中亚甲基蓝的存在,会使水体的透明度下降,耗氧量增加,造成水体缺氧,影响了水中生物体的生存,水体的自净能力也遭到破坏^[4]。染料中的重金属,通过食物链传递并富集,危害人体健康^[5]。

目前,对于 MB 去除的方法主要是氧化法^[6]、膜分离^[7]、絮凝^[8]和光催化^[9]。与上述方法相比,吸附具有效率高、消耗低、操作简便等优点。花生壳^[10]、竹子^[11]、麦秆、稻壳^[12]和其他天然碳纤维^[13]等农业废弃物均被用于吸附 MB。随着辣木籽功能成分的开发与应用,辣木籽壳的废弃情况也越来越严重。但有研究^[14]表明辣木籽壳含 52.36% 的粗纤维,而灰分等不利于吸附的成分含量较低。此外,辣木籽壳表面比较粗糙,结构疏松多孔。这些特点为辣木籽壳作为原料制备生物炭提供了基础。辣木籽壳

基金项目:山西大学杏花村开放课题横向项目(编号:XCSXU-KF-202003)

作者简介:董程,男,山西大学在读硕士研究生。

通信作者:李美萍(1977—),女,山西大学副教授,博士。

E-mail: lmpmg@sxu.edu.cn

收稿日期:2021-05-13

作为吸附剂在水处理中也有一定程度的应用。李丰泉等^[15]用辣木籽壳吸附溶液中的 MB,结果表明,最适条件下,对 MB 的吸附达到了 94.25 mg/g;李美萍等^[16]以辣木籽壳为原料制备生物炭材料并用于 Cu^{2+} 的去除,取得了很好的去除效果;Reddy 等^[17]利用辣木籽壳吸附溶液中的 Ni^{2+} ,效率高达 98.02%。纯天然的农业废弃物,在吸附过程中会促进微生物的再污染。如何提高辣木籽壳对染料的吸附能力,减少二次污染,使其得到大规模应用,是亟待解决的问题。

研究拟以辣木籽壳为原料,采用超声辅助碳酸钾— Fe_3O_4 共浸渍热解和 KOH 浸渍—1 000 °C 高温热解两种方法制备辣木籽壳生物炭,并对其结构与性质进行表征与分析,研究其对 MB 的吸附特性,以期对辣木籽壳的应用提供理论支撑。

1 材料与方法

1.1 试验材料

辣木籽壳:云南帅润科技有限公司;

亚甲基蓝(CAS:61-73-4)、碳酸钾(CAS:584-08-7)、四氧化三铁(CAS:1317-61-9)、盐酸(CAS:7647-01-0)和氢氧化钠(CAS:1310-73-2):分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 试验设备

X 射线衍射仪:Bruker D8 Advance 型,德国 Bruker 公司;

傅里叶变换红外光谱仪:Nicolet380 型,美国 Thermo 公司;

高速多功能粉碎机:Q-1000Y 型,永康市天祺盛世工贸有限公司;

箱式电阻炉: SX-25-12 型,天津大港红杉设备厂;

分析天平:BS124S 型,北京多利斯仪器系统有限公司;

恒温培养振荡器:ZWY-2000 型,上海智城分析仪器制造有限公司;

紫外分光光度计:UV-2550 型,日本岛津公司;

pH 计:ST-S2100 型,奥豪斯仪器有限公司;

数控超声波清洗器:KQ3200DA 型,昆山市超声仪器有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 磁性辣木籽壳生物炭的制备 辣木籽壳洗净、110 °C 烘干,粉碎,100 目筛筛分;超声辅助条件下,将 5 g 碳酸钾和 1 g 四氧化三铁充分溶解于去离子水;将 10 g 辣木籽壳粉加到碳酸钾和四氧化三铁的混合溶液中。将浸渍的辣木籽壳粉于 110 °C 干燥 24 h;粉碎,过 100 目筛;经过碳酸钾和四氧化三铁浸渍处理的辣木籽壳粉末于 350 °C 马弗炉预炭化 1 h,然后升温至 750 °C 炭化 1.5 h,升温速率为 10 °C/min;冷却,去离子水洗涤至 pH

为 7 左右,110 °C 烘干,粉碎研磨,过 200 目筛,得到磁性辣木籽壳生物炭(Fe_3O_4 -MOS)。

1.3.2 碱性辣木籽壳生物炭的制备 辣木籽壳洗净、110 °C 烘干,粉碎,100 目筛筛分;超声辅助条件下,将 10 g 处理好的辣木籽壳粉置于 250 mL 的烧杯中,加入 150 mL 质量浓度为 15% 的 KOH,静置 24 h,每 8 h 搅拌一次,过滤,110 °C 充分干燥,冷却研磨筛分,置于马弗炉中,120 min 升温至 1 000 °C,炭化 1 h,冷却,稀盐酸和蒸馏水洗涤至 pH 7~8。110 °C 烘干,研磨。得到改性后的辣木籽壳生物炭(KOH-MOS)。

1.3.3 生物炭物化性质的表征 利用 Bruker D8 Advance XRD[参数设置:Cu-K α 靶,管电流 30 mA,电压 40 kV,扫描速度 4(°)/min,扫描步长 0.02°,扫描范围 10°~80°]、FEI Quanta FEG250 SEM(参数设置:加速电压 10 kV,工作距离 8.9 mm,检测器 SE2,放大倍数 3 000~10 000)和 Nicolet380 FTIR(参数设置:扫描范围 400~4 000 cm^{-1} ,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数 32 次, $m_{\text{生物炭}}:m_{\text{KBr}}$ 为 1:100)分别对所合成材料的无机晶体结构、表面微观形貌和表面官能团的组成进行分析。

1.3.4 MB 的吸附试验 向 25 mL MB 溶液中加入 0.025 g 辣木籽壳生物炭,25 °C 摇床中以 160 r/min 进行振荡吸附,用 0.45 μm 滤膜过滤,用紫外分光光度计(Uv-vis)测定滤液中 MB 含量。所有试验均重复 3 次。以 MB 的去除率作为评价指标,分别改变吸附体系 pH 值、吸附时间、初始质量浓度、添加量和温度,考察各因素对辣木籽壳生物炭吸附 MB 的影响。MB 的标准曲线方程为 $y = 0.2009x + 0.0646$ ($R^2 = 0.994$)。按式(1)计算 MB 的去除率。

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

式中:

R ——去除率,%;

C_0 ——吸附前 MB 的质量浓度,mg/L;

C_e ——吸附达到平衡时 MB 的质量浓度,mg/L。

1.3.5 辣木籽壳生物炭对 MB 的等温吸附研究 采用非线性的 Langmuir[式(2)]、Freundlich[式(3)]、Temkin[式(4)]和 Dubinin-Redushkevich[式(5)~式(7)]方程,对吸附进行拟合。研究 Fe_3O_4 -MOS 和 KOH-MOS 对 MB 的吸附机理。

$$q_{e,\text{cal}} = \frac{q_{e,\text{cal}} K_L C_e}{1 + K_L C_e}, \quad (2)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}, \quad (3)$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln a_T C_e, \quad (4)$$

$$q_e = q_m \exp(-k\epsilon^2), \quad (5)$$

$$\epsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_e}), \quad (6)$$

$$E = (2K)^{\frac{1}{2}}, \quad (7)$$

式中:

C_e ——吸附平衡时 MB 溶液的离子浓度, mg/g;

$q_{e, \text{exp}}$ ——吸附达到平衡时吸附剂的吸附量, mg/g;

K_L ——Langmuir 吸附常数, L/mg;

$q_{e, \text{cal}}$ ——吸附剂的理论计算吸附量, mg/g;

q_e ——吸附达到平衡时吸附剂的吸附量, mg/g;

K_F ——与吸附容量相关的 Freundlich 常数;

n ——吸附程度常数;

a_T, b_T ——Temkin 模型参数, 其中 b_T 与吸附热有关;

R ——热力学常数, 8.314 J/(mol · K);

T ——开氏温度, K;

K ——与吸附能有关的常数, mol²/kJ²;

q_m ——最大吸附量, mol/g;

ϵ ——波兰尼势能, J/mol;

E ——平均吸附自由能, J。

1.3.6 辣木籽壳生物炭对 MB 的动力学研究 利用 Pseudo-first order[式(8)]、Pseudo-second order[式(9)]、Elovich[式(10)]和颗粒内扩散动力学模型[式(11)]研究 MB 在制备材料上的吸附动力学。

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}), \quad (8)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}, \quad (9)$$

$$q_t = \frac{\ln(\alpha\beta)}{\beta} + \frac{\ln t}{\beta}, \quad (10)$$

$$q_t = k_d t^{\frac{1}{2}} + c, \quad (11)$$

式中:

t ——反应时间, min;

q_t —— t 时刻的吸附量, mg/g;

α ——反应初始吸附速率, mg · min/g;

β ——与表面覆盖率和化学吸附活化能有关的速率常数, g/mg;

k_d ——颗粒内扩散速率常数, mg · min/g;

c ——涉及到厚度、边界层, mg/g;

k_1 ——吸附速率常数, min⁻¹。

1.3.7 辣木籽壳生物炭对 MB 的热力学研究 采用吸附热力学进一步揭示 MB 的吸附机理。所涉及到的热力学方程表达式:

$$\ln(K_F) = \frac{T\Delta S - \Delta H}{RT}, \quad (12)$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e}, \quad (13)$$

$$\Delta G = -RT \ln(K_F), \quad (14)$$

式中:

ΔH ——吸附焓变, J/mol;

ΔS ——吸附熵变, J/(mol · K);

ΔG ——吸附吉布斯自由能变, J/mol。

2 结果与分析

2.1 生物炭物化性质的表征

2.1.1 SEM 由图 1 可知, 经过两种不同改性方法而得到的辣木籽壳生物炭, 表面微观结构有着明显的不同。 Fe_3O_4 -MOS 有着丰富的孔结构, 孔结构大小均匀, 其表面附着了不同团聚度的晶体并且充斥在所形成的孔结构中; KOH-MOS 表面具有大量细孔结构, 孔为蜂窝状, 排列相对整齐, 外观发生了明显变化。

2.1.2 XRD 如图 2 所示, Fe_3O_4 -MOS 的晶体衍射峰与立方晶磁铁矿(PDF # 74-0748)相匹配, 特征峰出现在 2θ 为 $30.10^\circ, 35.44^\circ, 43.10^\circ, 53.43^\circ, 56.96^\circ, 62.54^\circ$ 时。材料中的四氧化三铁主要分布到在 (220), (311), (400), (422), (333), (440) 晶面, 表明四氧化三铁已成功负载到生物炭的表面上。而 KOH-MOS 的晶体衍射峰与立体碳酸钾(PDF # 16-0820)相匹配, 特征峰出现在 2θ 为 $30.23^\circ, 31.98^\circ, 34.10^\circ, 35.28^\circ, 38.91^\circ$ 。在 KOH-MOS 制备过程所形成的 K_2CO_3 主要分布在 (031), (130), (022), (122), (041) 晶面。这也说明在经过 KOH 浸渍和 1000°C 高温热解制备得到的材料, 在其表面有碳酸钾晶体的形成。

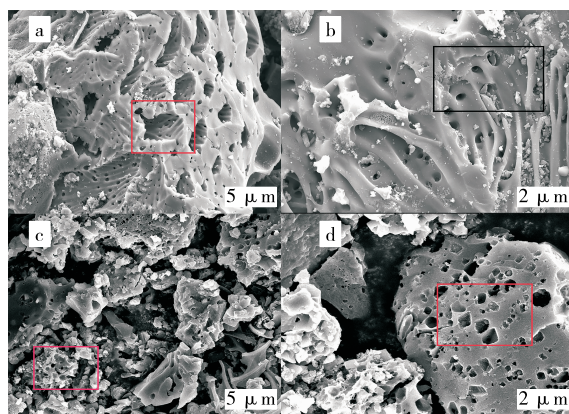


图 1 KOH-MOS 和 Fe_3O_4 -MOS 的微观形貌图

Figure 1 Micro morphology of KOH-MOS and Fe_3O_4 -MOS

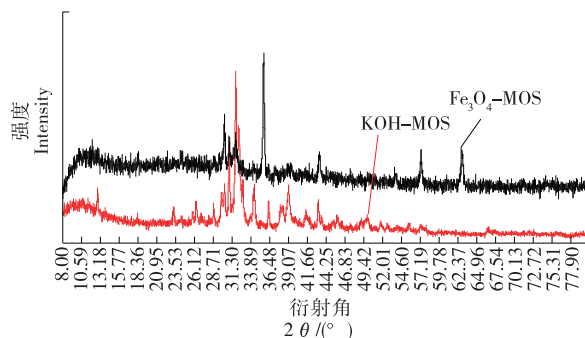


图 2 KOH-MOS 和 Fe_3O_4 -MOS 的 XRD 图

Figure 2 XRD diagram of the KOH-MOS and the Fe_3O_4 -MOS

此外,由图 3 可知, Fe_3O_4 -MOS 的饱和磁化强度为 5.73 emu/g ,而且所制样品被强烈吸引到外部磁体,证明了 Fe_3O_4 -MOS 具有良好的磁分离能力。

2.1.3 FTIR 如图 4 所示, KOH-MOS 和 Fe_3O_4 -MOS 在 $3410\sim3430 \text{ cm}^{-1}$ 处出现宽峰,归因于样品上 $-\text{OH}$ 的伸缩振动;在 $1400\sim1650 \text{ cm}^{-1}$ 处有两个峰,归因于苯环骨架的振动和苯环 $\text{C}-\text{H}$ 面内弯曲伸缩振动^[18]; Fe_3O_4 -MOS 在 577.68 cm^{-1} 处的宽带对应于 $\text{Fe}-\text{O}$ 键的不对称振动,与磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒相似^[19];在 1120 cm^{-1} 和 702 cm^{-1} 处的峰分别对应于 $\text{C}-\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{H}$ 的弯曲振动。在 467.33 cm^{-1} 处的小峰证明 $\text{Si}-\text{O}-\text{Fe}$ 官能团的存在^[20],说明经过处理后磁性 Fe_3O_4 成功地负载到生物炭。对于 KOH-MOS 而言,在 $832.91, 702.75, 662.91 \text{ cm}^{-1}$ 处出现的峰,可能是由于苯环上的取代基 $-\text{C}-\text{H}$ 的弯曲振动所引起的。

2.2 生物炭吸附亚甲基蓝试验

2.2.1 吸附时间对吸附效果的影响 如图 5 所示,前 30 min 内,两种生物炭对 MB 的去除率都迅速上升。到 60 min 时,两种生物炭的去除率仅增加了 2%,120 min 后,吸附逐渐达到饱和。这可能是由于生物炭材料丰富的孔结构为吸附质的扩散提供了宽敞的通道而更易吸附 MB^[21]。初始阶段,吸附剂中存在大量有效的吸附中心,MB 分子具有更大的接触和吸附机会。随着吸附的进行,大量 MB 分子被吸附在吸附剂的表面,使得吸附剂和亚

甲基蓝溶液中的浓度差减小,吸附剂吸附 MB 的驱动力减弱。因此,吸附量随吸附时间的增加而缓慢增加。反应时间继续增加,由于大量 MB 分子被吸附,吸附剂孔的有效体积不断减小,使吸附剂内部的 MB 分子流动受到限制。此外,吸附中心的数量也大大减少。因此,MB 分子的有效吸附持续下降,吸附达到饱和。 KOH-MOS 的吸附效率优于 Fe_3O_4 -MOS,可能是由于其整齐和丰富的孔结构有别于 Fe_3O_4 -MOS 所致。

2.2.2 初始质量浓度对吸附效果的影响 如图 6 所示,随 MB 初始质量浓度的增加, KOH-MOS 和 Fe_3O_4 -MOS 对 MB 的去除率呈下降趋势,分别从 98% 左右下降到 90% 和 75% 左右。这可能与材料本身的结构有关, Fe_3O_4 -MOS 和 KOH-MOS 规则的孔结构有利于其内部 MB 溶液流动,使吸附剂对 MB 分子有极强的捕捉能力,促进溶剂分子与活性吸附中心之间的相互作用。随着初始质量浓度的增加,大量有效的活性吸附中心被占据,大量溶剂分子的充斥,使孔的有效体积减小,溶剂分子在孔内的流动受阻。因此许多溶剂分子被排斥在吸附剂的表面上。根据溶剂置换理论^[22],当吸附一个 MB 分子时,需要解吸出多个水分子,这意味着随着初始质量浓度增加,需要更多能量用于水分子的解吸,使得 MB 的吸附变得困难,最终导致吸附剂的去除率降低。并且随着反应进行,生物炭表面因吸附有大量阳离子而成为供电子基团,进而排斥溶剂分子上的自由 π 电子,导致溶剂分子表面 π 电子云密度降低,削弱与溶剂分子之间 $\pi-\pi$ 色散力,因此吸附效率降低。

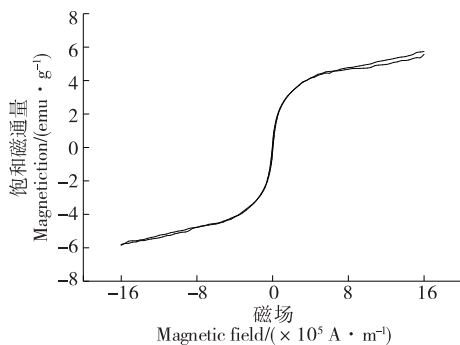


图 3 Fe_3O_4 -MOS 的磁滞回线图

Figure 3 Hysteresis loop diagram of Fe_3O_4 -MOS

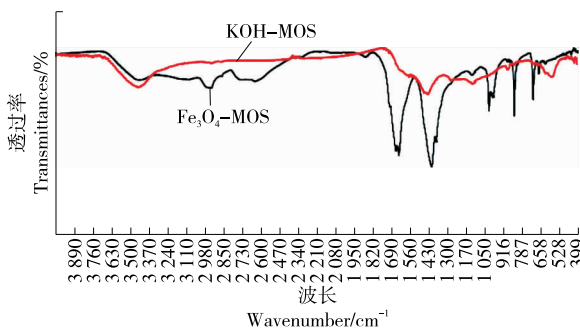


图 4 KOH-MOS 和 Fe_3O_4 -MOS 的红外光谱图

Figure 4 IR of KOH-MOS and Fe_3O_4 -MOS

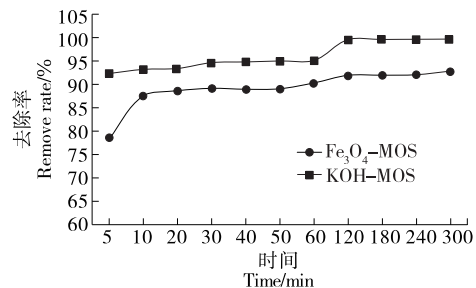


图 5 吸附时间对吸附效果的影响

Figure 5 Effect of adsorption time on adsorption effect

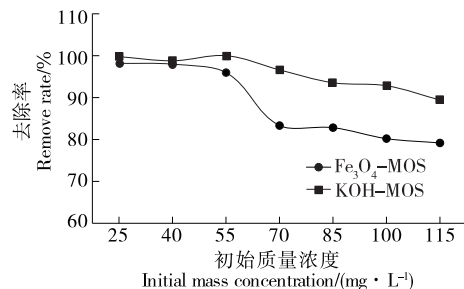


图 6 初始质量浓度对吸附效果的影响

Figure 6 Influence of the initial mass concentration on the adsorption effect

2.2.3 pH 对吸附效果的影响 如图 7 所示, Fe_3O_4 -MOS 对溶液中 MB 的去除率在 pH 为 2~6 时有明显的上升趋势, 之后受 pH 影响较小; KOH-MOS 对溶液中 MB 的去除率在 pH 为 2~4 时迅速上升, 之后受 pH 影响较小。这可能是由于吸附剂表面官能团的质子化, 在表面带有 H^+ 的吸附剂和阳离子 MB 分子之间发生了静电排斥以及在 H^+ 与 MB 之间的吸附位竞争。随着 pH 的升高, 样品和吸附溶液的官能团去质子化, 并在表面形成带负电荷的活性位点, 通过静电相互作用结合更多的 MB 阳离子, 当 MB 溶液的 pH 接近中性时带电的 MB 分子对两种材料的静电排斥最小, 而 π - π 分散力最强。并且作为吸电子基团(含氧基团), 随着 pH 的增加, 生物炭表面附着更多 -OH, 表面负电荷增加, 羟基作为二级吸附点, 增强了与 MB 的相互作用力。

2.2.4 温度对吸附效果的影响 由图 8 可知, 当温度为 298~323 K 时, Fe_3O_4 -MOS 和 KOH-MOS 对 MB 的去除率大体随温度的升高而缓慢增加, 去除率从 98% 增加到接近 100%, 可能是因为温度升高使 MB 分子的无规则运动速率增加, 从而增加了与吸附剂活性位点发生碰撞的可能性, 并且阻碍吸附过程的传质阻力在高温下会减弱甚至消除。此外, 随着温度的升高, 溶液的黏度降低, 染料分子的表面活性增加, 导致 MB 分子在吸附剂通道上的扩散速率加快。随着温度的增加, 可能会在吸附剂表面上形成额外的吸附活性位点, 增强了高温下的吸附能力。由于上述原因, 随着温度的升高, MB 的吸附变得容易和快速。但是, 与 KOH-MOS 相比, 随着温度的升高, Fe_3O_4 -MOS 对 MB 的吸附速率更稳定且更高, 可能

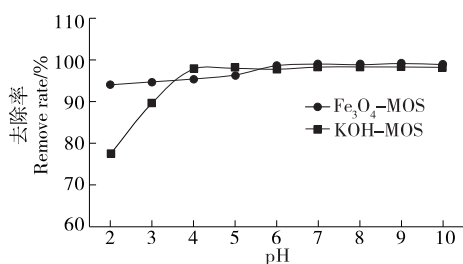


图 7 pH 对吸附效果的影响

Figure 7 Effect of pH on the adsorption effect

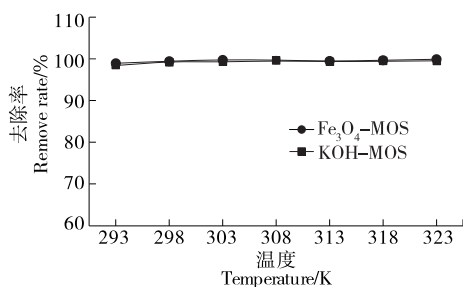


图 8 温度对吸附效果的影响

Figure 8 Effect of temperature on adsorption effect

是因为 Fe_3O_4 -MOS 携带的铁离子对温度变化不敏感。

2.2.5 添加量对吸附的影响 如图 9 所示, 当添加量从 0.2 g/L 增加到 0.4 g/L 时, 两种材料对 MB 的吸附明显上升; 当添加量超过 0.4 g/L 时, 随着添加量的增加, 去除率逐渐趋于平衡。这可能是由于添加量的增加, 有更多活性位点暴露和含氧官能团数量增加, 使得吸附剂与 MB 分子的极性部分之间的相互作用得到增强, 从而有利于 MB 分子以立式状态被吸附, 增加单位面积上 MB 的吸附量^[21]。并且材料上的含氧官能团为吸电子基团, 减弱了活性炭骨架上的 π 电子密度, 从而减弱了吸附剂和吸附质之间的 π - π 作用, 导致吸附量下降。同时含氧官能团使活性炭的亲水性增加, 水分子通过与含氧官能团之间的氢键作用吸附在活性炭上, 吸附的水分子成为二级吸附位点, 从而吸附更多的水分子, 形成水分子簇, 吸附水在活性炭孔隙内部或入口处形成簇状结构, 阻止了亚甲基蓝向活性炭微孔的扩散^[23]。

2.3 吸附机理的探索

2.3.1 吸附等温模型 采用 1.3.5 所提及的 4 种等温吸附模型对吸附数据进行拟合, 研究 Fe_3O_4 -MOS 和 KOH-MOS 对 MB 的吸附机理。如表 1 所示, 4 种等温吸附模型均展现出良好的相关性。但 Freundlich 模型更加适合去解释两种生物炭材料对 MB 的吸附, 这也说明了它们在溶液中对 MB 的吸附是在非均相固体表面上的非理想多层吸附过程。两种材料的参数 n 均大于 2, 说明两种材料对 MB 吸附很容易发生且化学吸附为主要的限速步骤, 而 MB 的吸附在 KOH-MOS 更加容易进行。由 Langmuir 模型所计算得到的最大吸附量分别为 116.83, 99.37 mg/g。

2.3.2 吸附动力学 Fe_3O_4 -MOS 和 KOH-MOS 的 4 种动力学模型和拟合参数如表 2 所示。相对而言, 4 种模型与 KOH-MOS 试验数据展现出了较好的相关性。由 Pseudo-second order 得到的两种材料的吸附量也与试验所得的十分接近, 表明这两种材料吸附 MB 以化学吸附为主。具有极好相关性的 Elovich 模型说明了, MB 在 Fe_3O_4 -MOS 和 KOH-MOS 表面有非均质分布表面吸附能。由表 2 所得的颗粒内部扩散模型参数可知, q_i 和 $t^{0.5}$ 呈良好的线性关系, 且第一阶段的拟合曲线未通过原点,

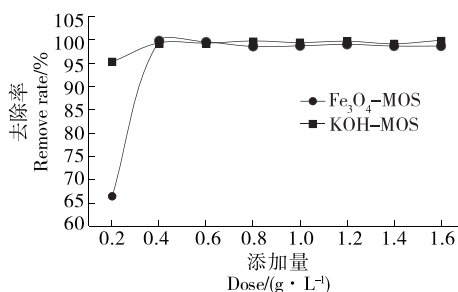


图 9 添加量对吸附效果的影响

Figure 9 Effect of dosage on adsorption

表 1 KOH-MOS 和 Fe₃O₄-MOS 等温吸附模型拟合参数

Table 1 Fitting parameters of KOH-MOS and Fe₃O₄-MOS iso temperature adsorption models

样品	Langmuir			Freundlich		
	k_L	$q_{e,cal}/(mg \cdot g^{-1})$	R^2	K_F	n	R^2
Fe ₃ O ₄ -MOS	0.259	116.83	0.918	34.05	2.63	0.984
KOH-MOS	1.297	99.37	0.900	52.04	3.70	0.988

样品	Temkin			Dubinin-Redushckevich		
	a_T	b_T	R^2	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	E	R^2
Fe ₃ O ₄ -MOS	8.85	138.35	0.900	88.44	1.380	0.500
KOH-MOS	44.10	162.26	0.946	88.53	0.758	0.773

表 2 KOH-MOS 和 Fe₃O₄-MOS 动力学模型拟合参数

Table 2 The fitting parameters of the KOH-MOS and Fe₃O₄-MOS dynamic models

样品	Pseudo-first order			Pseudo-second order		
	K_1/min^{-1}	$q_{e,cal}/(mg \cdot g^{-1})$	R^2	$K_2/(g \cdot mg \cdot min^{-1})$	$q_{e,cal}/(mg \cdot g^{-1})$	R^2
Fe ₃ O ₄ -MOS	0.396	22.613	0.996	0.050	23.01	0.998
KOH-MOS	1.297	99.370	0.900	0.104	24.41	0.995

样品	Elovich			颗粒内部扩散		
	α	β	R^2	C_1	$K_{i,1}$	R^2
Fe ₃ O ₄ -MOS	5.71E+012	1.510	0.995	20.05	0.090	0.586
KOH-MOS	6.29E+017	1.896	0.998	23.01	0.021	0.916

样品	颗粒内部扩散			颗粒内部扩散		
	C_2	$K_{i,2}$	R^2	C_3	$K_{i,3}$	R^2
Fe ₃ O ₄ -MOS	21.51	0.017	0.980	22.80	0.001	0.713
KOH-MOS	23.54	0.040	0.810	24.87	1.670E-004	1.000

吸附剂内部颗粒扩散步骤可以控制吸附速率,但不是唯一的控制步骤。以上动力学模型说明了两种材料吸附 MB 是发生在颗粒内部和表面的化学吸附反应。

2.3.3 吸附热力学 由热力学计算得到 Fe₃O₄-MOS 和 KOH-MOS 的吉布斯自由能分别为 -8.74, -9.79 kJ, 熵值分别为 194.22, 125.62 J/mol, 焓值分别为 45.26, 25.86 kJ/mol, 说明两种材料吸附 MB 的过程是一个吸热无序度增加的自发进行的过程。这可能是因为溶液中的游离 MB 离子浓度随着吸附的进行而降低, 增强了离子混乱度, 且 MB 在吸附位点上交换下了更活泼的离子或者由于吸附水分子的置换所引起的熵增效应大于离子吸附所引起的熵减效应^[24]。

3 结论

两种方法制备的辣木籽壳生物炭可有效去除溶液中的亚甲基蓝, 在吸附温度为 25 ℃, 添加量为 1 g/L, 初始质量浓度为 25 mg/L, pH 为 7 的条件下吸附 120 min, 磁性辣木籽壳生物炭和改性后的辣木籽壳生物炭对亚甲基蓝的吸附效率接近 100%, 且由 Langmuir 模型计算得到的最大吸附量分别为 116.83, 99.37 mg/g。改性后的辣木籽壳生物炭对溶液中亚甲基蓝吸附效果优于磁性辣木籽壳

生物炭, 但磁性辣木籽壳生物炭的饱和磁通量为 5.73 emu/g, 具有良好的磁分离能力。所制备的两种材料对溶液中亚甲基蓝吸附符合 Freundlich 模型; 动力学、热力学和等温吸附模型表明: 两种材料吸附溶液中亚甲基蓝是一个自发吸热熵增的化学吸附行为。

后续将对吸附过程和吸附达到平衡的生物炭材料表面的元素组成、孔径、表面积和官能团的变化进行表征, 以此来揭示生物炭的吸附机理。

参考文献

[1] 张博. 石墨烯量子点/磁性蒙脱土的制备及其对亚甲基蓝的吸附性能研究[D]. 重庆: 西南石油大学, 2019: 1-2.
ZHANG Bo. Preparation of graphene quantum dots / magnetite/montmorillonite and its adsorption of methylene blue [D]. Chongqing: Southwest Petroleum University, 2019: 1-2.

[2] 庞靖. 节能环保技术在还原染料中的应用[J]. 化工管理, 2020 (19): 52-53.
PANG Jing. Application of energy-saving and environmental protection technology in reducing dyes[J]. Chemical Management, 2020 (19): 52-53.

[3] XU Hai, ZHANG Pan, ZHOU Shao-yan, et al. Fullerene functionalized magnetic molecularly imprinted polymer: Synthesis, character-

- ization and application for efficient adsorption of methylene blue[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2020, 48(9): e20107-e20113.
- [4] LI Hui, JIANG Dan-ni, HUANG Zhen-zhen, et al. Preparation of silver-nanoparticle-loaded magnetic biochar/poly(dopamine) composite as catalyst for reduction of organic dyes [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 555: 460-469.
- [5] ANGELIKA Tkaczyk, KAMILA Mitrowska, ANDRZE Posyniak. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review[J]. Science of The Total Environment, 2020, 717: 137222.
- [6] ANA Serrano-Martínez, MARIA Teresa Mercader-Ros, ISABEL Martínez-Alcalá, et al. Degradation and toxicity evaluation of azo dye Direct red 83:1 by an advanced oxidation process driven by pulsed light[J]. Journal of Water Process Engineering, 2020, 37: 101530.
- [7] ZENG Hao-jie, YU Zong-xue, SHAO Liang-yan, et al. A novel strategy for enhancing the performance of membranes for dyes separation: Embedding PAA@ UiO-66-NH₂ between graphene oxide sheets[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 403: 126281.
- [8] LIU Bing-zhi, ZHENG Huai-li, WANG Yi-li, et al. A novel carboxyl-rich chitosan-based polymer and its application for clay flocculation and cationic dye removal[J]. Science of the Total Environment, 2018, 640/641: 107-115.
- [9] 陆泽伟, 黄敏怡, 刘国辉, 等. 光催化协同臭氧氧化降解亚甲基蓝溶液实验[J]. 现代盐化工, 2021, 48(1): 18-20.
- LU Ze-wei, HUANG Ming-yi, LIU Guo-hui, et al. Photocooperative ozone oxidation degradation methylene blue in solution[J]. Modern Salt Chemical, 2021, 48(1): 18-20.
- [10] 许煌, 朱俊杰, 张铭. 微波法制备花生壳活性炭的研究[J]. 山东化工, 2021, 50(4): 25-27.
- XU Huang, ZHU Jun-jie, ZHANG Ming. Preparation of activated carbon from peanut shell by microwave method [J]. Shandong Chemical Industry, 2021, 50(4): 25-27.
- [11] 王儒杰, 余锡孟, 王芳芳, 等. 竹炭基铈掺杂氧化锌制备及催化降解亚甲基蓝[J]. 复合材料学报, 2020, 38(6): 15.
- WANG Ru-jie, YU Xi-meng, WANG Fang-fang, et al. Preparation of carbon supported cerium doped zinc oxide composite material and its photocatalytic properties study in degradation of methylene blue Dye[J]. Composite Journal, 2020, 38(6): 15.
- [12] 周帆, 毕辉, 黄富强. 用稻壳制备亚甲基蓝高吸附容量的超高比表面积活性炭(英文)[J]. 无机材料学报, 2021(8): 1-11.
- ZHOU Fan, BI Hui, HUANG Fu-qiang. Ultra-large specific surface area activated carbon synthesized from rice husk with high adsorption capacity for methylene blue[J]. Inorganic Materials, 2021(8): 1-11.
- [13] 窦诗童, 廖颖敏, 余婷, 等. 改性榴莲壳对水中亚甲基蓝的吸附研究[J]. 化工技术与开发, 2020, 49(10): 64-68.
- DOU Shi-tong, LIAO Ying-min, YU Ting, et al. Study on adsorption methylene blue from water by modified durian shell[J]. Chemical Technology and Development, 2020, 49(10): 64-68
- [14] 杨东顺, 樊建麟, 邵金良, 等. 辣木不同部位主要营养成分及氨基酸含量比较分析[J]. 山西农业科学, 2015, 43(9): 1 110-1 115.
- YANG Dong-shun, FAN Jian-lin, SHAO Jin-liang, et al. Comparative analysis of nutritional components and amino acid composition of different parts of moringa oleifera lam[J]. Shanxi Agricultural Science, 2015, 43(9): 1 110-1 115.
- [15] 李丰泉, 曾凡坤, 钟金锋, 等. 辣木籽壳对亚甲基蓝的吸附特性[J]. 食品与机械, 2019, 35(1): 63-68.
- LI Feng-quan, ZENG Fan-kun, ZHONG Jin-feng, et al. Adsorption characteristics of moringa seed shell to methylene blue[J]. Food & Machinery, 2019, 35(1): 63-68.
- [16] 李美萍, 董程, 王微, 等. 辣木籽壳生物炭对溶液中 Cu²⁺ 的吸附性能研究[J]. 中国农学通报, 2020, 36(34): 84-89.
- LI Mei-ping, DONG Cheng, WANG Wei, et al. Adsorption property of moringa seed shell biochar to Cu²⁺ in solution [J]. China Agricultural Bulletin, 2020, 36(34): 84-89.
- [17] REDDY D H K, RAMANA D K V, SESHIAH K, et al. Biosorption of Ni(II) from aqueous phase by Moringa oleifera bark, a low cost biosorbent[J]. Desalination, 2011, 268(1/2/3): 150-157.
- [18] GURAV Ranjit, BHATIA Shashi Kant, CHOI Tae-Rim, et al. Treatment of furazolidone contaminated water using banana pseudostem biochar engineered with facile synthesized magnetic nanocomposites[J]. Bioresource Technology, 2020, 297: 122472.
- [19] YANG Kun, PENG Hua-bei, WEN Yu-hua, et al. Re-examination of characteristic FTIR spectrum of secondary layer in bilayer oleic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(10): 3 093-3 097.
- [20] QURAT UI Ain, USMAN Rasheed, MUHAMMAD Yaseen, et al. Superior dye degradation and adsorption capability of polydopamine modified Fe₃O₄-pillared bentonite composite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 397: 122758.
- [21] 贾佳祺, 李坤权, 陆凯, 等. 微波活化中孔酸性生物质炭对亚甲基蓝的吸附行为与机理 [J]. 环境工程学报, 2014, 8(3): 909-916.
- JIA Jia-qi, LI Kun-quan, LU Kai, et al. Adsorption behavior and mechanism of methylene blue onto biomass-based mesoporous acid Activated carbons by microwave heating[J]. Environmental Engineering Journal, 2014, 8(3): 909-916.
- [22] GENG Xin-ping. Study on the fractions of thermodynamic function changes for both adsorption and desorption from a liquid-solid system[J]. Thermochimica Acta, 1998, 308(1/2): 131-138.
- [23] 孟冠华, 李爱民, 张全兴. 活性炭的表面含氧官能团及其对吸附影响的研究进展[J]. 离子交换与吸附, 2007(1): 88-94.
- MENG Guan-hua, LI Ai-min, ZHANG Quan-xing. Studies on the oxygen-containing groups of activated carbon and their effects on the adsorption character[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2007(1): 88-94.
- [24] 周邦坤. 磁性壳聚糖纳米颗粒的制备、体外安全性评价及食品领域应用[D]. 西安: 西北农林科技大学, 2014: 70-73.
- ZHOU Zheng-kun. Preparation, in vitro safety evaluation of magnetic chitosan nanoparticles and their food application[D]. Xi'an: Northwest Agriculture and Forestry University, 2014: 70-73.