

KOH 活化碳气凝胶对水中亚甲基蓝的吸附性能研究

杨慧敏 王 硕 杜 旭 李松波 刘金彦

(内蒙古科技大学化学与化工学院, 内蒙古自治区煤化工与煤炭综合利用重点实验室, 包头 014010)

摘 要 以间苯二酚和甲醛为原料水热制备有机气凝胶, 在碳化过程中使用 KOH 作活化剂制备出孔结构丰富的碳气凝胶。采用扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)及 N_2 吸脱附法等手段对材料的结构及形貌表征, 考察了活化剂用量、染料初始浓度、接触时间等因素对亚甲基蓝在碳气凝胶上吸附的影响, 并进行了吸附类型和吸附动力学研究。结果表明: 活化剂的加入使碳气凝胶材料的孔结构更加丰富, 当活化剂与有机气凝胶的质量比达到 2:1 时, 其吸附性能最佳。碳气凝胶去除亚甲基蓝的吸附行为符合二级动力学模型。吸附类型为 Langmuir 吸附模型。

关键词 碳气凝胶, 活化剂, 亚甲基蓝, 吸附

Study on adsorption of methylene blue from water by KOH-activated carbon aerogel

Yang Huimin Wang Shuo Du Xu Li Songbo Liu Jinyan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Science & Technology, Inner Mongolia Key Laboratory of Coal Chemical Engineering & Comprehensive Utilization, Baotou 014010)

Abstract Organic aerogels were prepared by hydrothermal process by polycondensation of resorcinol and formaldehyde, and porous carbon aerogels were prepared by using KOH as activator during carbonization. Structure and morphology of the aerogels were characterized by SEM, XRD and N_2 adsorption and desorption methods. Batch adsorption experiments were conducted to study the influence of various factors, such as the amount of activator, initial dye concentration and contact time on the adsorption of methylene blue. The results showed that the pore structure of carbon aerogels material was more abundant, and its equilibrium adsorption capacity can be maximized when the mass ratio of activator to organic aerogel reached 2:1. The adsorption behavior was fitted well to the second order kinetic mode, and Langmuir adsorption modes could describe the adsorption process.

Key words carbon aerogel, activator, methylene blue, adsorption

随着工业的发展, 染料废水排放量不断增大, 其不仅危害人类健康, 也破坏生态环境。因此如何用更有效廉价的方法去除水中这些污染物, 同时尽量减少对水体和生态系统的任何负面影响受到人们的广泛关注。多种吸附剂材料如无机吸附剂^[1]、天然材料^[2-3]和合成聚合物^[4]等被用于废水处理。然而, 这些材料的固有缺点如吸附能力低、选择性差、二次污染、制备工艺复杂过程等, 限制了它们的实际应用^[5]。因此, 开发新型、高效、广泛的废水吸附剂具有重要的现实意义。碳气凝胶是一种具有特殊三维空间网状结构的固体材料, 由于碳气凝胶在制备过

程中碳化裂解对原来的网络结构并无破坏, 因此其形成了丰富的孔隙结构、高的比表面积及较好的导电性能, 使其在吸附、电极材料等领域有巨大的应用潜力^[6-8]。利用碳气凝胶与吸附质作用力强、一般不会与吸附质发生化学反应、比表面积大和孔隙率丰富等优点高效处理染料废水, 对于环境和生态具有重要的意义^[9-10]。

采用间苯二酚和甲醛交联聚合是制备酚醛树脂碳气凝胶的常用方法。但是常规的方法所制备出的碳气凝胶机械性能较差, 想得到完整的且孔隙结构丰富的框架结构, 首先需要对制备出的湿凝胶进行

基金项目: 内蒙古自然科学基金(2017BS0204 和 2017MS(LH)0209); 内蒙古科技大学博士基金(2016QDL-B06); 内蒙古科技大学创新基金(2017046); 国家自然科学基金(21902080)

作者简介: 杨慧敏(1987-), 女, 博士, 讲师, 主要从事碳基纳米材料的合成及其性能研究。

溶剂置换,如常用有机溶剂丙酮作置换溶剂,其次需要在超临界状态或冷冻条件下干燥才能避免其框架结构不坍塌。而常压下干燥常常会造成孔坍塌而使比表面积和孔隙率较低,从而降低其性能^[11]。目前,碳气凝胶在染料和重金属离子吸附中已有报道,如 Sun 等^[12]将石墨烯与碳气凝胶复合材料用于废水中亚甲基蓝吸附,其吸附量为 403mg/g。Motahari 等^[5]利用氨基基团对酚醛树脂基碳气凝胶进行改性,对重金属离子如 Pb(II)、Hg(II) 和 Cd(II) 等离子吸附,吸附量分别为 151mg/g、158mg/g 和 156mg/g,但这些材料制备过程中存在制备工艺复杂的问题。

为了在常压下干燥避免较复杂工艺的同时而又能进一步提高碳气凝胶的活性,本研究在碳化过程中同时使用碱活化碳前驱体的方法,制备出几种多孔碳材料,探究其对废水中亚甲基蓝的吸附性能,以便开拓新型高吸附性能材料为染料废水吸附的工业应用提供有力的参考。

1 实验部分

1.1 试剂

本实验所用试剂均为分析纯,实验用水为去离子水;间苯二酚、甲醛、氢氧化钾,国药集团化学试剂有限公司;亚甲基蓝(MB),天津市风船化学试剂有限公司。

1.2 材料的制备

将间苯二酚(R,20mmol)和甲醛(F,40mmol),以 R:F(摩尔比,下同)为 1:2 放入反应釜中,加入 9mL 水,搅拌溶解后,接着加入碳酸钠(C)作催化剂,R:C 为 100,连续搅拌 1h 后置于 80℃ 烘箱中水热 24h 后得到湿凝胶,常压干燥后,将所制得的干凝胶与 KOH 混合(质量比为 1:1)后置于高温管式炉中,以 8℃/min 的升温速率、N₂ 气氛下在 800℃ 炭化 3h,得到碳材料,超声洗涤至水溶液呈中性之后干燥,研磨待用。此样标记为 R1,干凝胶与 KOH 的质量比为 1:0.5、1:2 分别标记为 R0.5、R2。未活化碳气凝胶记为 R0。

1.3 性能表征

碳气凝胶结构分析在粉末 X 射线衍射仪(XRD,D/max-III B 型,日本理学株式会社)上测试,光源为 Cu K_α 射线(λ=0.15405),扫描范围为 10~80°,扫描速度为 4°/min;比表面积测试采用比表面积和微孔分析仪(Autosorb-1 型,美国康塔公司)测定,样品在 150℃ 抽真空预处理 3h,N₂ 作吸附气,比

表面积按 BET 方法计算,微孔面积由 t-plot 方法得到,孔径分布按 BJH 模型计算;材料形貌采用扫描电镜(SEM,QUANTA40003040701 型,美国 FEI 公司)测试;采用红外光谱仪(FT-IR,TENSOR II 型,德国布鲁克公司)通过漫反射傅里叶变换红外光谱技术测得试样的 FT-IR 谱图。

1.4 吸附性能

通过吸附实验可以得到吸附剂的平衡吸附量、吸附模型及吸附动力学曲线。本实验使用的有机染料为亚甲基蓝。对于平衡实验,取 25mg 吸附剂置于 50mL 初始浓度范围在 100~700mg/L 之间的亚甲基蓝溶液中,在室温下振荡 5h。对于动力学实验,将 25mg 吸附剂置于一定初始浓度的亚甲基蓝溶液中,间隔一定的时间,取 1mL 样品离心、过滤后测试。采用分光光度法测定其吸光度,计算其浓度。亚甲基蓝的最大吸收波长为 670nm,按式(1)计算吸附剂对亚甲基蓝的吸附量。

$$q_t = (C_0 - C_t)V/m \quad (1)$$

式中, q_t 为时间 t (min) 或平衡状态时样品对亚甲基蓝的吸附量,mg/g; C_0 为亚甲基蓝的初始浓度,mg/L; C_t 为吸附后亚甲基蓝的浓度,mg/L; V 为亚甲基蓝溶液的体积,L; m 为吸附剂质量,g。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

图 1 为 R0、R0.5、R1 和 R2 的 XRD 谱图。由图可见,4 种材料均有两个衍射峰,且均为宽峰,这说明碳气凝胶是一种无定型材料。碱活化并未对材料的晶形结构产生大的影响。

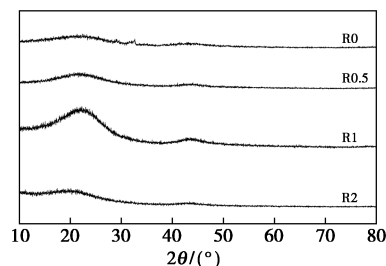


图 1 R0、R0.5、R1 和 R2 的 XRD 谱图

图 2 为 R0、R0.5、R1 和 R2 的 SEM 图。由图可见,制备出的碳气凝胶材料均为块状材料,随着活化剂 KOH 用量的增加,块状材料的孔结构越来越丰富。碱处理前,R0 的表面由很多颗粒和一些较大的孔组成。碱处理后,交联结构进一步加强,孔越来越多且在材料表面能明显看出有大孔存在。SEM 结果表明碱处理碳气凝胶后会产生独特的孔结构特

征,这主要归功 KOH 较好的刻蚀性能。

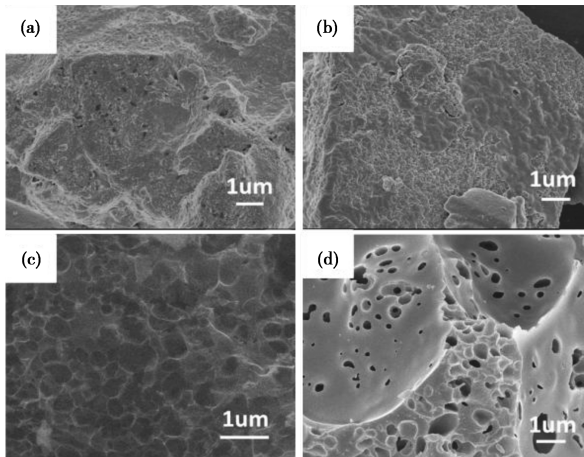


图2 R0(a)、R0.5(b)、R1(c)和R2(d)的SEM图

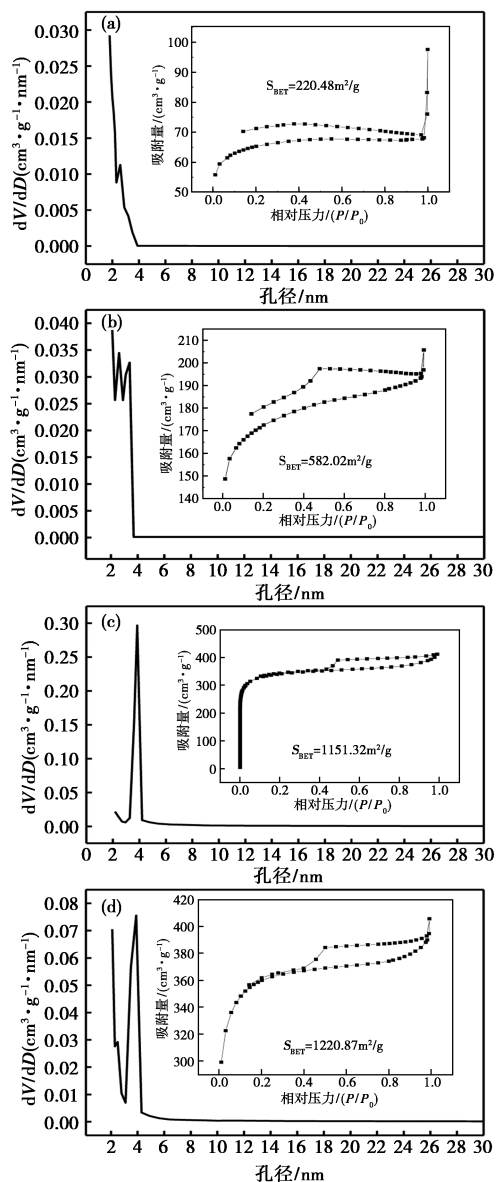


图3 R0(a)、R0.5(b)、R1(c)和R2(d)的 N_2 吸附-脱附曲线图和孔径分布图(插图)

R0、R0.5、R1 和 R2 的 N_2 吸附-脱附曲线见图3。由图可见,当碳气凝胶与 KOH 质量比达到一定值时,如样品 R1 和 R2 吸附等温线出现明显的回滞环,其为拥有 H4 型回滞环的 I 和 IV 类混合吸脱附曲线^[13]。R0 的比表面积和孔体积最小。随着活化剂 KOH 用量的增大,碳材料的比表面积越来越大,从 $220.48 \text{ m}^2/\text{g}$ 增至 $1220.87 \text{ m}^2/\text{g}$,孔体积从 $0.11 \text{ cm}^3/\text{g}$ 增至 $0.60 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。由图还可见, R1 和 R2 同时拥有介孔和微孔结构,且随着活化剂 KOH 用量的增加,其孔隙率不断增加,这也与其他的文献中 KOH 有增加微孔能力的报道一致。当碱量从 1:1 增加到 1:2 时, R2 的比表面积只增加 $70 \text{ m}^2/\text{g}$,总孔体积从 $0.66 \text{ cm}^3/\text{g}$ 降到 $0.60 \text{ cm}^3/\text{g}$,说明碱所起的作用越来越不明显。

2.2 吸附性能分析

2.2.1 染料初始浓度的影响

在初始 $\text{pH}=6$ 、室温、吸附剂加入量为 25 mg 的条件下,考察染料初始浓度对 R0、R0.5、R1 和 R2 吸附亚甲基蓝性能的影响,结果见图4(a)。由图可见,活化剂 KOH 用量对吸附剂吸附量的影响非常明显。随着活化剂 KOH 用量的增加,吸附量呈倍数增加。当碳气凝胶与碱的比例达到 1:2 时,其吸附量达到最大, $926.84 \text{ mg}/\text{g}$,而未活化的碳气凝胶的吸附量仅为 $174.42 \text{ mg}/\text{g}$ 。

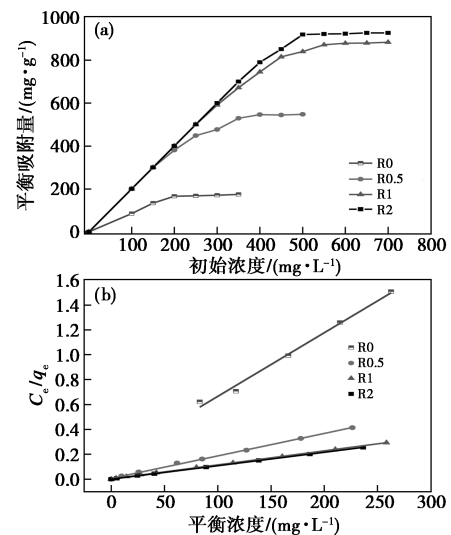


图4 染料初始浓度对 R0、R0.5、R1 和 R2 吸附亚甲基蓝性能的影响(a)及 Langmuir 模型线性拟合图(b)

采用 Langmuir 和 Freundlich 等温方程来分析吸附类型,见式(2)和式(3)。Langmuir 模型主要描述地是均相表面的单层吸附,而 Freundlich 模型主要用于描述多层吸附过程。Langmuir 模型拟合结

果见图 4(b)。

$$C_e/q_e = 1/bq_m + C_e/q_m \quad (2)$$

$$\ln q_e = 1/n \ln C_e + \ln K_F \quad (3)$$

式中, C_e (mg/L) 和 q_e (mg/g) 分别为达到吸附平衡时染料的浓度及吸附量; q_m 为理论最大吸附量, mg/g; b 为 Langmuir 常数, L/mg; K_F 为 Freundlich 常数, 代表吸附或分散系数; $1/n$ 为 Freundlich 常数, 吸附强度或表面不均匀性的量度。

本实验对比了 Langmuir 和 Freundlich 等温方程线性方程的线性相关性, 结果表明, Langmuir 的线性相关性更大, 即其 R^2 值更大, 说明其吸附类型为 Langmuir 吸附模型。

2.2.2 吸附时间的影响

吸附速率是选择吸附剂的一个重要指标。吸附时间对 R0、R0.5、R1 和 R2 吸附亚甲基蓝性能的影响及准二级动力学曲线见图 5。

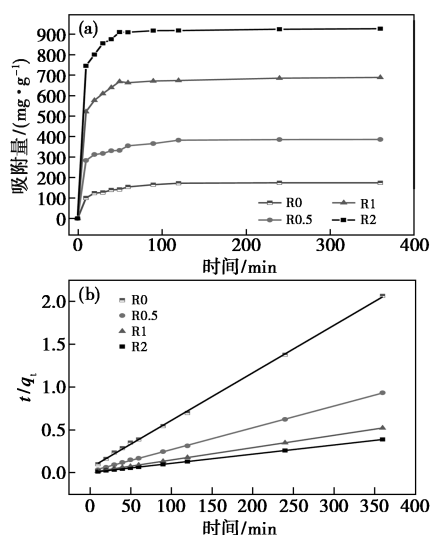


图 5 吸附时间对 R0、R0.5、R1 和 R2 吸附亚甲基蓝性能的影响(a)及准二级动力学曲线图(b)

由图 5(a)可见, R0、R0.5、R1 和 R2 对亚甲基蓝吸附速率都较快, 在 10min 内大多数吸附位被亚甲基蓝分子所占据。在 60min 内基本达到吸附平衡。4 种材料的平衡吸附量大小为: $R2 > R1 > R0.5 > R0$ 。

准一级和准二级吸附动力学方程用来评价动力学数据。通常, 其表达式如式(4)和式(5)所示。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (5)$$

式中, q_e 和 q_t 分别为吸附剂在平衡态下的吸附量和任意时间的吸附量, mg/g; k_1 (min^{-1}) 和 k_2 [$\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$] 分别为准一级动力学常数和准二级动力学常数。

由图 5(b)可见, 准二级动力学模型与实验数据更加匹配。准二级模型的相关系数 R^2 比准一级模型大。4 种碳气凝胶吸附亚甲基蓝的数据利用准二级动力学方程拟合结果见表 1。由表 1 可见, 准二级动力学模型计算出的理论吸附量与实验数据更接近, 说明准二级动力学方程更适用于模拟亚甲基蓝分子在碳气凝胶材料上的吸附动力学。

表 1 准二级动力学方程的拟合参数

样品	$q_e/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$q_{e2}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$k_2 \times 10^3/$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2
R0	174.42	180.18	0.56	0.9995
R0.5	385.89	393.70	0.40	0.9997
R1	688.90	694.44	0.42	0.9999
R2	926.84	934.57	0.47	0.9999

3 结论

通过溶胶-凝胶法制备有机气凝胶, 在碳化过程中利用碱对其进一步活化制备出一系列多孔碳气凝胶。通过一系列表征手段如 SEM、BET、XRD 等对其结构进行表征, 研究发现随着活化碱 KOH 用量的增加, 碳气凝胶的比表面积和孔体积增大。同时, 考察了染料初始浓度和吸附时间对吸附过程的影响。特别是当活化碱的量与碳气凝胶的质量比达到 2:1 时, 其吸附量可达到 926.84 mg/g, 而未活化的碳气凝胶仅为 174.42 mg/g。因此, 活化碳气凝胶有望成为一种高效处理有机染料的吸附剂。另外, 对吸附机理研究可知, 吸附过程符合 Langmuir 吸附模型, 吸附动力学研究表明吸附行为符合二级动力学模型。

参考文献

- [1] 张斌, 韩宇霞, 赵斯琴, 等. 纳米 γ -氧化铁的制备及其吸附性能研究[J]. 无机盐工业, 2019, 51(6): 76-79.
- [2] 郭斌斌, 欧阳静, 杨华明. 埃洛石管内负载纳米四氧化三铁复合材料对亚甲基蓝的吸附性能[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(11): 1655-1661.
- [3] 马玉龙, 许梓荣, 尤萍. 改性蒙脱石吸附亚甲基蓝的研究[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(8): 970-974.
- [4] 刘宛宜, 王天野, 王斌耀, 等. 聚(丙烯酸-co-丙烯酸酰胺)水凝胶对阳离子染料亚甲基蓝和孔雀石绿吸附性能的研究[J]. 分析化学, 2019, 47(11): 1785-1793.
- [5] Motahari S, Nodeh M, Maghsoudi K. Absorption of heavy metals using resorcinol formaldehyde aerogel modified with amine groups[J]. Desalination and Water Treatment, 2016, 57(36): 16886-16897.

(下转第 221 页)