

羧甲基纤维素-石墨烯复合气凝胶的 制备及吸附研究

Preparation and adsorption of carboxymethyl
cellulose graphene composite aerogels

许文龙¹, 陈 爽¹, 张津红², 刘会娥¹, 朱佳梦¹,
刁 帅¹, 于安然¹

(1 中国石油大学(华东) 重质油国家重点实验室,
山东 青岛 266580; 2 天津滨海新区大港油田,
天津 300280)

XU Wen-long¹, CHEN Shuang¹, ZHANG Jin-hong², LIU Hui-e¹,
ZHU Jia-meng¹, DIAO Shuai¹, YU An-ran¹

(1 State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China
University of Petroleum, Qingdao 266580,
Shandong, China; 2 Dagang Oilfield, Binhai
New Area, Tianjin 300280, China)

摘要: 在氧化石墨的基础上添加适量廉价的羧甲基纤维素,以一步水热反应成功制备羧甲基纤维素/石墨烯复合气凝胶(CMC/GA),并对 CMC/GA 进行官能团结构、微观形貌等表征分析。以水中亚甲基蓝(MB)为吸附对象,研究 CMC/GA 对水中 MB 的吸附能力和吸附机制。结果表明:温度越高,MB 溶液的初始浓度越大,对吸附越有利;吸附等温线符合 Langmuir 模型,吸附体系的活化能为 $57.951 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,表明 CMC/GA 对 MB 的吸附为单分子层吸附且属于化学吸附。MB 的吸附动力学符合准二级动力学模型;内扩散模型表明,CMC/GA 对不同浓度 MB 的吸附过程均分为大孔扩散和微孔扩散两个阶段且大孔扩散速率明显大于微孔扩散。

关键词: 羧甲基纤维素;石墨烯;气凝胶;吸附;复合材料

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2019.000819

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2020)09-0077-09

Abstract: Cellulose graphene composite aerogels (CMC/GA) were prepared by one-step hydrothermal reaction based on graphite oxidation with the addition of low cost carboxymethyl cellulose. The functional group structure and microstructure of CMC/GA were characterized. The mechanism and capacity of the adsorption of Methylene Blue (MB) were investigated by CMC/GA in water. The results show that the higher temperature and higher initial concentration of MB are beneficial to the adsorption of CMC/GA. The adsorption isotherm is fitted with Langmuir model, the adsorption activation energy of the system is $57.951 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, indicating that the adsorption of MB by CMC/GA is monolayer and belongs to chemical adsorption. The adsorption kinetics of MB is fitted with pseudo-second-order kinetics model. The intraparticle diffusion model of MB with different concentration shows that the adsorption process of CMC/GA for MB can be divided into two stages: macroporous diffusion and microporous diffusion, and the diffusion rate of macroporous diffusion is obviously higher than that of microporous diffusion.

Key words: carboxymethyl cellulose; graphene; aerogel; adsorption; composites

水污染及其相关环境问题已成为一个非常棘手的问题,受到了全球的广泛关注,其中染料废水存在毒性大、难降解、稳定性强等特点^[1]。目前,对于染料废水

的处理国内外研究人员已经做了很多研究工作^[2-5],这些方法在一定程度上可以解决染料废水问题,但同时也存在成本高、效率低、易造成二次污染等问题。吸附

法具有成本低、效率高、操作简单等优点被广泛应用。传统的吸附剂虽然生产成本较低,但其吸附量较低,吸附速率缓慢^[6-7]。因此,制备一种高吸附效率的吸附材料是染料废水处理领域的关键^[8]。

石墨烯气凝胶表面具有许多的含氧官能团,可通过静电作用和 π - π 共轭吸附染料;大的比表面积可提供丰富的吸附位点,为其吸附染料提供了基础^[9]。黄扬帆等^[10]以氧化石墨为原料,利用乳液模板法制备的emGA-2吸附MB在510 min时趋于平衡,吸附效果良好。Ai等^[8]将石墨烯和碳纳米管复合材料用于MB吸附,在碱性条件下去除率高达97%,吸附量可达81.97 mg·L⁻¹。纤维素来源广泛、价格低廉、易降解且无毒环保,在水处理方面的应用吸引了越来越多的关注;同时,纤维素的长碳链多羟基结构含有大量的氢键,可作为很好的支架材料^[11]。

本研究在石墨烯的基础上,添加适量价格低廉的羧甲基纤维素,以二维石墨烯片层为基底,一维羧甲基纤维素为填充材料制备了羧甲基纤维素/石墨烯复合气凝胶。并以亚甲基蓝为典型污染物,研究羧甲基纤维素/石墨烯复合气凝胶在含亚甲基蓝水溶液中的扩散和吸附过程。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

氧化石墨(自制);羧甲基纤维素IV(AR),购自上海麦克林生物科技有限公司;L-抗坏血酸、亚甲基蓝(MB)购自国药集团化学试剂有限公司且为分析纯。

1.2 羧甲基纤维素/石墨烯复合气凝胶的制备

以改进的Hummers法^[12]制备粉末状氧化石墨(GO),分别配制一定浓度的GO和羧甲基纤维素(CMC)均相溶液,取两种溶液按质量比GO:CMC=10:1加入搅拌均匀,再按质量比GO:L-抗坏血酸=1:3加入适量L-抗坏血酸。将上述混合溶液装入水热釜中,95℃下反应6h,得到羧甲基纤维素/石墨烯复合水凝胶。经去离子水洗涤至无黄色,冷冻干燥得到羧甲基纤维素/石墨烯复合气凝胶,命名为CMC/GA。

1.3 CMC/GA对MB的吸附

配制一定浓度的MB溶液100 mL于锥形瓶中,将称重过的CMC/GA放入MB溶液中,在磁力搅拌器上进行搅拌直至吸附平衡。前期取样间隔为15 min,吸附后期取样间隔为30 min,测定MB的吸光度并计算浓度。MB的吸附量由下式计算。

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

式中: q_t 为 t 时刻的吸附量,mg·g⁻¹; C_0 和 C_t 分别为溶液的初始浓度和 t 时刻的浓度,mg·L⁻¹; m 为气凝胶的质量,g; V 为溶液的体积,L。

2 结果与分析

2.1 CMC/GA的表征

2.1.1 CMC/GA的官能团类型

图1为GO,CMC和CMC/GA的FT-IR谱图。如图1所示,GO的FT-IR谱图中出现以下特征峰:3416 cm⁻¹(O—H伸缩振动)、1741 cm⁻¹(C=O伸缩振动)、1622 cm⁻¹(C=C伸缩振动)等,与文献中GO红外光谱一致^[13]。在CMC的谱图中出现以下特征峰:3345 cm⁻¹(O—H伸缩振动)、1615 cm⁻¹(—COOH伸缩振动)、1425 cm⁻¹(葡萄糖基六元环上O—H的面内弯曲振动)、1100 cm⁻¹(葡萄糖基六元环上C2,C3的C—O伸缩振动),与文献数据吻合^[14]。CMC/GA综合了GO与CMC的特征峰,说明GO与CMC很好地复合在一起;经过水热还原后,CMC/GA在1405,1425,1741 cm⁻¹处的吸收峰显著减弱甚至消失,说明GO与CMC的大部分含氧官能团被还原。

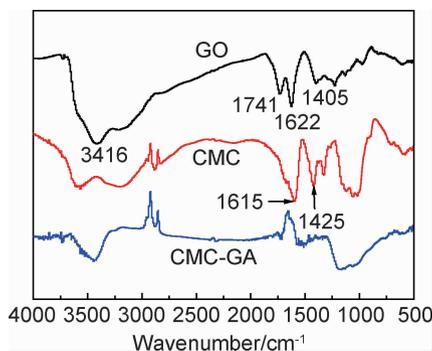


图1 GO, CMC和CMC/GA的红外光谱图
Fig. 1 Infrared spectra of GO, CMC and CMC/GA

2.1.2 CMC/GA的微观结构

图2为GO,CMC和CMC/GA的XRD谱图。如图2所示,GO在 $2\theta=10.9^\circ$ (片层间距 $d=0.81$ nm)处有一强的特征衍射峰;研究表明^[15]石墨的特征衍射峰在 $2\theta=26.4^\circ$ 处(片层间距 $d=0.34$ nm),这表明石墨经过氧化后其片层间距增加,形成了氧化石墨片层。CMC在 $2\theta=19.9^\circ$ 处(片层间距 $d=4.5$ nm)有一特征峰;CMC/GA在 $2\theta=24.2^\circ$ (片层间距 $d=0.367$ nm)附近有一宽峰。在加入L-抗坏血酸还原后,由于GO和CMC的羟基、羧基、羰基等含氧官能团逐渐减少,

石墨烯片层发生重新堆叠、聚集,片层间距缩小,晶体结构的完整性下降,无序度增加,因此谱图中GO和

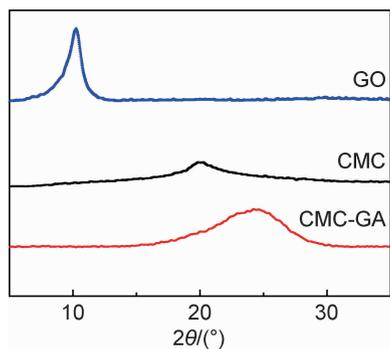


图 2 GO, CMC 和 CMC/GA 的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of GO, CMC, CMC/GA

CMC 的特征峰消失。说明 CMC 与 GO 很好地复合在一起,这与 FT-IR 的结果是一致的。

通过 XPS 对 GO 和 CMC/GA 进行元素组成分析,如图 3 所示。图 3(a)GO 的全谱图中 C/O 值为 1.87,说明所制备的 GO 含有大量含氧官能团。对 C1s 谱图分峰处理后,由图 3(b),(c)可知 C 的类型主要有 C—C/C=C(285.0 eV),C—O(286.6 eV),C=O(288.0 eV),O—C=O(289.0 eV),其中含量最多的是 C=O^[16-17]。对比 CMC 和 GO 的 C1s 谱图可知,CMC/GA 的 C1s 谱图中 C—O,C=O,O—C=O 含量明显减少,其中 C/O 值为 3.58。说明经过水热还原反应后,L-抗坏血酸上的氢质子与含氧官能团结合生成水,起到了还原的效果^[18]。这与 FT-IR 所得结论类似。

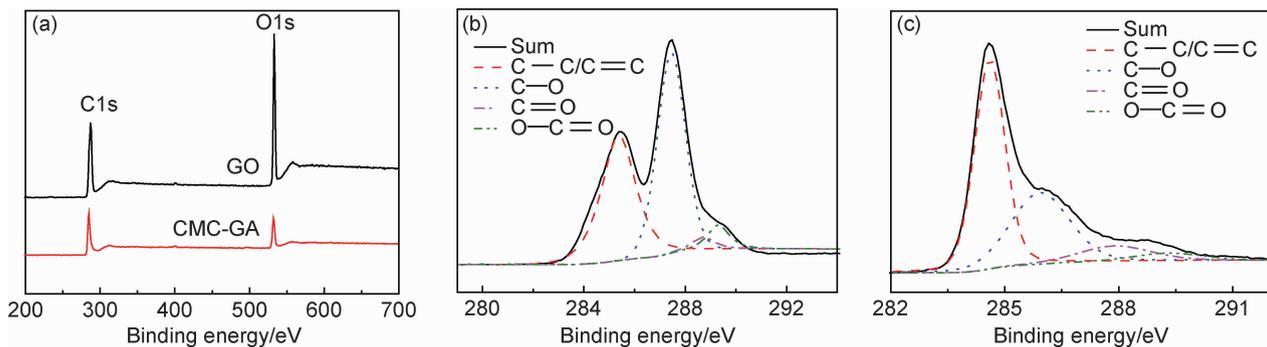


图 3 GO 和 CMC/GA 的 XPS 谱图 (a)总谱图;(b)GO 的 C1s 谱图;(c)CMC/GA 的 C1s 谱图
Fig. 3 XPS spectra of GO and CMC/GA (a)survey spectra;(b)C1s spectra of GO;(c)C1s spectra of CMC/GA

2.1.3 CMC/GA 的微观形貌

利用 SEM 观察 CMC/GA 的微观形貌结构,结果如图 4 所示。由图 4 可知,CMC/GA 具有丰富的孔隙结构,石墨烯片层之间相互连通,呈现三维网络结构,

其孔径尺寸在几微米到上百微米不等。从图 4 中还可以看出 CMC/GA 表面存在大量褶皱和折叠的区域,这些褶皱和三维网状结构不仅增加了气凝胶的比表面积和吸附位点,同时也有助于气凝胶形成超轻和可压

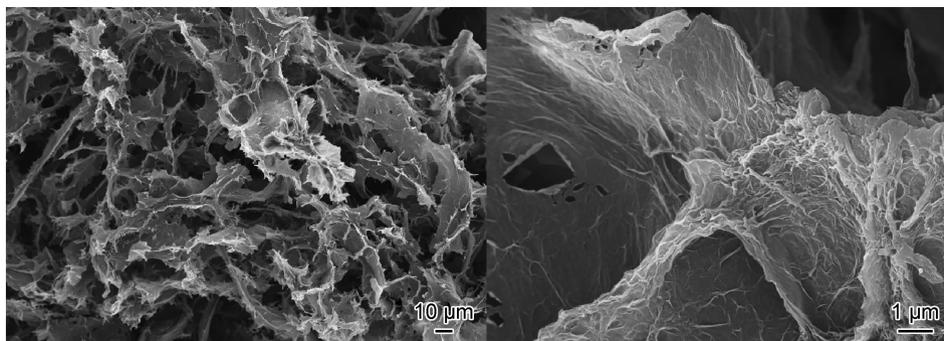


图 4 CMC/GA 的扫描电镜图
Fig. 4 SEM images of CMC/GA

缩回弹的性质。

2.1.4 CMC/GA 的石墨化缺陷程度

图 5 为 GO 和 CMC/GA 的 Raman 光谱图。图中

GO 和 CMC/GA 在 1350 cm^{-1} 和 1590 cm^{-1} 附近分别有一强峰,前者为 D 峰,与石墨烯结构的晶格缺陷以及碳原子 sp^2 杂化有关;后者为 G 峰,是由 sp^2 碳原子

的面内振动引起的。 I_D/I_G 是衡量石墨烯结构破坏情况的常用方法, I_D/I_G 的比值越大说明石墨烯样品的缺陷程度越大;计算可知 GO 和 CMC/GA 的 D 峰和 G 峰的比值(I_D/I_G)分别是 0.93 和 1.14,说明经过水热还原后石墨烯片层产生了更多的缺陷位点,缺陷位点的增加使得材料的表面能更加不均匀,从而增强了材料的吸附性能^[18-19]。

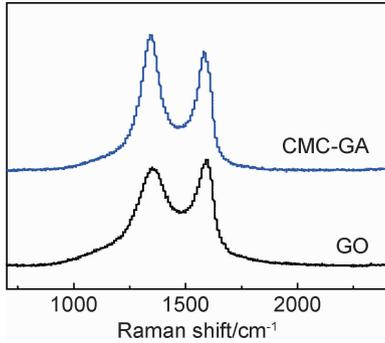


图5 GO和CMC/GA的拉曼光谱图

Fig. 5 Raman spectra of GO and CMC/GA

2.2 CMC/GA对MB的吸附

图6为不同初始浓度和不同温度MB的 q_t-t 关系图。由图6(a)可以看出MB的初始浓度越大,平衡吸附量越大。MB初始浓度为10,15,20,25,30 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

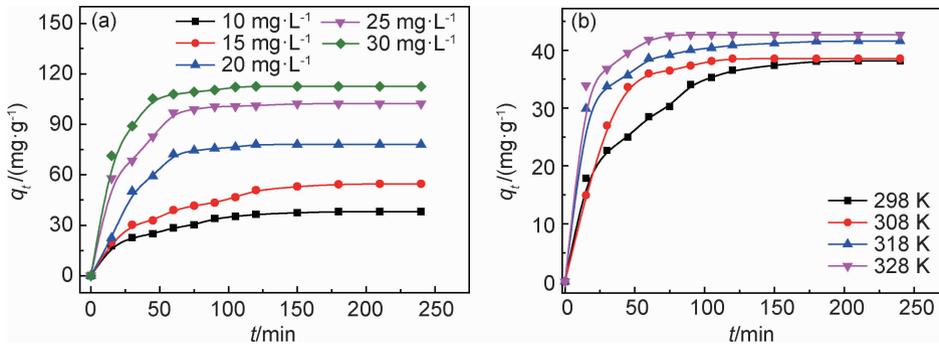


图6 MB的 q_t-t 关系图 (a)不同初始浓度;(b)不同温度

Fig. 6 q_t-t relation curves of MB (a)different initial concentrations;(b)different temperatures

调研不同研究者所制备吸附材料对MB的吸附能力,汇总于表1。可发现不同吸附材料对MB的吸附存在较大差别,本工作中CMC/GA对MB的平衡吸附量为 $112.600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,要高于马尾松球果^[6]、改性稻壳^[20]、石墨烯-碳纳米管复合材料^[8]、纳米二氧化硅^[21]等吸附材料;与石墨烯磁性复合材料^[23]、椰壳炭^[24]、叶蜡石^[25]等相比,CMC/GA对MB表现出更强的吸附能力。

2.3 吸附等温线

为更好地了解CMC/GA对水中MB的吸附,建

时,平衡吸附量分别为38,143,54,675,78,064,102.306,112.600 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。这是因为当MB初始浓度高时,溶液含有的MB分子多,此时吸附驱动力大大增加,在相同时间内更多的MB分子被CMC/GA吸附;随着时间的增加,溶液浓度逐渐降低,CMC/GA的吸附位点减少,吸附阻力加大,使吸附速率减小逐渐趋于平衡。

如图6(b)所示,温度升高,CMC/GA的吸附速率增大,平衡吸附量也增加。这是因为温度升高加剧了溶液中MB分子的运动,MB分子与CMC/GA表面吸附位点结合的概率变大,更多的MB分子被吸附在CMC/GA表面,导致吸附量增大。随着吸附时间的增加,CMC/GA对MB的吸附速率先增大后变小,然后逐渐趋于平衡。原因是在吸附初始阶段,CMC/GA的吸附位点多且MB的浓度高,吸附驱动力大;但随着吸附的不断进行,CMC/GA表面的吸附位点逐渐减少,MB浓度较小,吸附阻力增大,进而使吸附速率降低。从图6(b)中也可以看出CMC/GA对MB的吸附速率非常快,在100 min左右就开始趋于吸附平衡。这主要有两方面的原因:一是CMC/GA的孔道结构丰富,吸附位点多;另一主要原因是加入的CMC是阴离子型醚类纤维素,MB为阳离子染料,CMC与MB之间存在一定的静电作用,从而使吸附速率大大加快。

表1 不同吸附材料对MB的平衡吸附能力

Table 1 Balanced adsorption capacity of different adsorbents for MB

Adsorbent	$q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	Ref
Pine cone biomass	109.89	[6]
Modified rice hull	96.7	[20]
Graphene-carbon nanotube hybrid	81.97	[8]
Silica nanoparticles	73.15	[21]
Polyaniline hydrogel	71.2	[22]
Graphene/magnetite composite	43.82	[23]
Coir pith carbon	5.87	[24]
Pyrophyllite	4.2	[25]

立一个合适的吸附平衡曲线模型有助于理解 CMC/GA 的吸附机制。常用的吸附平衡曲线模型有 Langmuir 模型和 Freundlich 模型两种。

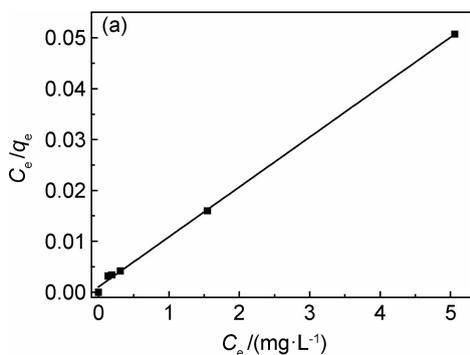
Langmuir 模型^[26]是从动力学理论中推导出的单分子层吸附模型,模型假设吸附为单分子层吸附,其表达式如下式所示:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2)$$

式中: C_e 是平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; q_e 是平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; b 是 Langmuir 模型常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; q_m 是极限吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

Freundlich 模型^[27]是 Henry 吸附式的扩展,模型假设为非均匀表面上的吸附,其表达式如式(3)所示:

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



式中: K_F 和 $1/n$ 是 Freundlich 模型常数, $1/n$ 与吸附剂和吸附对象之间的亲和力有关,当 $0 < 1/n < 1$ 时,吸附过程有利进行^[28]。

图 7 为 CMC/GA 吸附 MB 的 Langmuir 和 Freundlich 吸附平衡拟合曲线。将图 7 所得数据汇总于表 2 可知,Langmuir 模型的判定系数 R_L^2 为 0.9986,极限吸附量 q_m 为 $102.041 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Freundlich 模型的判定系数 R_F^2 为 0.7662, R_F^2 远小于 R_L^2 。将实验数据点与两模型的拟合线绘制在图 8 中,可清晰地看到实验数据点比较吻合地分布在 Langmuir 模型拟合线附近。因此,CMC/GA 吸附 MB 过程符合 Langmuir 模型,表明 CMC/GA 对 MB 的吸附是单分子层,增加 CMC/GA 的比表面积将有利于 MB 的吸附。

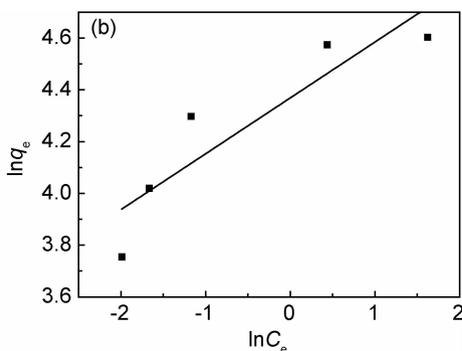


图 7 Langmuir(a)和 Freundlich(b)拟合曲线

Fig. 7 Fitting curve of Langmuir model(a) and Freundlich model(b)

表 2 298 K CMC/GA 吸附 MB 等温线参数

Table 2 Adsorption isotherm parameters of MB at 298 K

Langmuir			Freundlich		
$b/$	$q_m/$	R_L^2	$K_F/$	$1/n$	R_F^2
$(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$		$(\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$		
8.991	102.041	0.9986	78.958	0.2159	0.7662

Langmuir 模型的吸附特征可用常数 R_L 来分析^[21],其表达式如下式所示:

$$R_L = \frac{1}{b + C_0} \quad (4)$$

若 $0 < R_L < 1$, 吸附是有利的;若 R_L 大于 1, 则不利于吸附;若 $R_L = 0$, 则说明吸附过程不可逆^[21]。经计算得,CMC/GA 吸附 MB 的 R_L 在 $3.694 \times 10^{-3} \sim 1.100 \times 10^{-2}$ 之间,说明有利于吸附。

2.4 吸附动力学

吸附速率是评价材料吸附过程的重要指标,可用准一级动力学(PFO)^[29]和准二级动力学(PSO)^[30]模型来研究,PFO 和 PSO 表达式如下式所示:

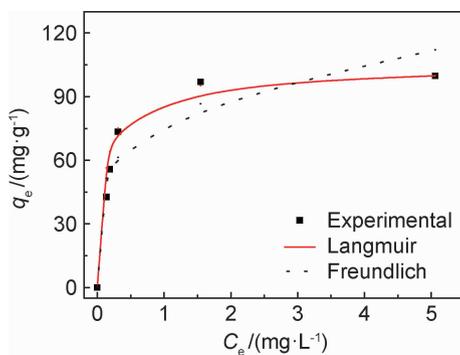


图 8 CMC/GA 吸附 MB 的吸附等温线

Fig. 8 Adsorption isotherm curves for the adsorption of MB onto CMC/GA

$$\text{PFO: } \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

$$\text{PSO: } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

式中: k_1 , PFO 速率常数, $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$; k_2 , PSO 速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

不同温度下 CMC/GA 吸附 MB 的 PFO 和 PSO

拟合曲线,如图9所示;速率常数 k_1, k_2 和理论平衡吸附量 $q_{e,cal}$ 可根据PFO和PSO的直线斜率和截距得到,数据结果汇总于表2。如图9所示,在298,308,318,328 K 4个温度下 PSO 模型的判定系数(R_2^2)均远远大于 PFO 模型的判定系数(R_1^2);同时,采取 PSO 方程计算出的平衡吸附量 $q_{e,cal2}$ 与实验得出的吸附量

$q_{e,exp}$ 更为接近;以上均能说明在不同温度下 CMC/GA 吸附 MB 符合 PSO 模型。不同温度下 CMC/GA 吸附 MB 的 PFO 和 PSO 模型参数汇总于表 3,由表 3 可知,随着吸附温度的升高, k_2 也变大,也能说明温度对 CMC/GA 吸附 MB 有促进作用,温度越高,越利于吸附的进行。

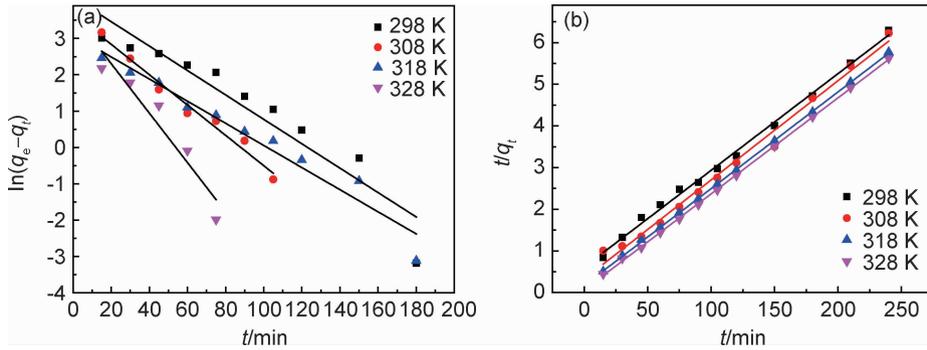


图9 不同温度下 CMC/GA 吸附 MB 的 PFO(a)和 PSO(b)拟合图

Fig. 9 Fitting charts of PFO(a) and PSO(b) for MB adsorbed by CMC/GA at different temperatures

表3 不同温度下 CMC/GA 吸附 MB 的 PFO 和 PSO 模型参数汇总

Table 3 Summary of PFO and PSO models parameters of MB adsorbed by CMC/GA at different temperatures

T/K	$q_{e,exp}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_1/(\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_{e,cal1}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R_1^2	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_{e,cal2}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R_2^2
298	38.143	0.03360	62.368	0.8867	1.230×10^{-3}	41.459	0.9962
308	38.542	0.04172	39.314	0.9743	2.354×10^{-3}	41.186	0.9884
318	41.575	0.03045	22.208	0.9513	4.144×10^{-3}	42.608	0.9998
328	42.698	0.06803	39.127	0.8883	1.107×10^{-2}	43.215	0.9996

为进一步探究 CMC/GA 对 MB 的吸附机制,对 CMC/GA 吸附过程的活化能进行计算。利用 Arrhenius 公式求取吸附活化能^[31],其表达式如下式所示:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

式中: k 为吸附速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; A 为指前因子, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; E_a 为吸附活化能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为理想气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为温度,K。

根据吸附速率常数 k_2 ,分别以 T^{-1} 和 $\ln k_2$ 为横、纵坐标作图,结果如图10所示。可得 CMC/GA 吸附过程的活化能为 $E_a = 57.951 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。研究表明^[32],吸附活化能在 $5 \sim 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间属于物理吸附,在 $40 \sim 800 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间属于化学吸附。说明 CMC/GA 吸附 MB 溶液的过程主要为化学吸附,温度越高,吸附速率越快。这是因为 CMC 为阴离子型纤维素,CMC/GA 表面官能团与阳离子型染料 MB 分子的吸附主要为静电作用。

CMC/GA 吸附不同浓度 MB 的 PFO 和 PSO 模型参数汇总于表 4,由表 4 可知,10,15,20,25,30 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 不同浓度下 PSO 模型的判定系数(R_2^2)均远远大于

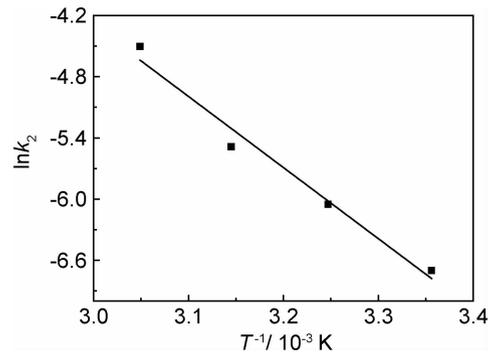


图10 $\ln k_2 - T^{-1}$ 关系图

Fig. 10 Relationship curve of $\ln k_2 - T^{-1}$

PFO 模型的判定系数(R_1^2);同时,利用 PSO 方程计算出的平衡吸附量 $q_{e,cal2}$ 与实验得出的吸附量 $q_{e,exp}$ 更为接近;说明 CMC/GA 吸附不同浓度的 MB 溶液均符合 PSO 模型。

2.5 内部扩散模型

为了进一步研究 CMC/GA 吸附 MB 的内部扩散情况,常用 Weber-Morris^[33]内扩散(IPD)模型来分析 CMC/GA 对 MB 的内扩散吸附机制,IPD 模型的表达

表 4 CMC/GA 吸附不同浓度 MB 的 PFO 和 PSO 模型参数汇总

Table 4 Summary of PFO and PSO model parameters of MB adsorbed by CMC/GA at different concentrations

$C_0/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$q_{e, \text{exp}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$q_{e, \text{cal1}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_1/(\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$	R_1^2	$q_{e, \text{cal2}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	R_2^2
10	38.143	62.445	0.03362	0.8863	41.459	1.203×10^{-3}	0.9893
15	54.675	77.643	0.02689	0.9100	60.976	5.989×10^{-4}	0.9816
20	78.064	94.039	0.04064	0.9699	84.962	7.448×10^{-4}	0.9824
25	102.306	80.609	0.03842	0.9418	106.724	1.137×10^{-3}	0.9966
30	112.60	83.236	0.04626	0.9373	115.473	1.857×10^{-3}	0.9989

式如下式所示:

$$q_t = k_d t^{0.5} + C \quad (8)$$

式中: k_d 为内部扩散速率常数, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$; C 为截距, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

从图 11 可明显看出 IPD 模型拟合直线分为两段, 说明 CMC/GA 对不同浓度 MB 的吸附均分为两个阶段。第一阶段为大孔扩散, 由 SEM 图可知 CMC/GA 具有丰富的孔道结构, 在吸附开始阶段, MB 经过大孔快速扩散至 CMC/GA 的吸附位点从而被吸附。第二阶段吸附为微孔扩散, MB 分子扩散到 CMC/GA 的内部微孔, 相比于第一段, 一方面孔道尺寸变小, 另一方面随着接触时间增加边界层阻力变大, 因此吸附过程斜率明显变缓。

由表 5 可知, IPD 模型的曲线拟合不过原点说明 CMC/GA 对 MB 的吸附过程涉及颗粒的内扩散, 但不

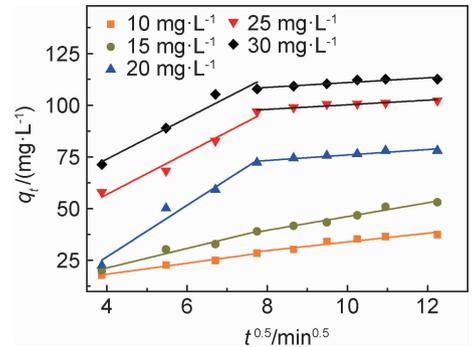


图 11 不同初始浓度 MB 的 IPD 线性拟合

Fig. 11 Linear relation of IPD model for different initial concentrations MB

是唯一的速率限制步骤。通过比较第一段 k_{d1} 和第二段 k_{d2} 可发现, 不同吸附浓度下的吸附速率随吸附时间的增加是逐渐减小的, 即大孔扩散速率大于微孔扩散速率。

表 5 298 K 下 CMC/GA 吸附不同浓度 MB 的 IPD 模型参数

Table 5 Parameters of IPD model for MB on CMC/GA under 298 K

$C_0/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	Step I			Step II		
	$C_1/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_{d1}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5})$	R_1^2	$C_2/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_{d2}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5})$	R_2^2
10	7.465	2.699	0.9918	32.895	0.358	0.7626
15	5.953	4.072	0.9788	42.586	0.823	0.7784
20	-23.197	12.467	0.9602	62.651	1.330	0.8895
25	16.627	10.060	0.9583	89.096	1.112	0.8771
30	34.207	9.939	0.9434	99.446	1.149	0.8483

3 结论

(1) 温度和 MB 溶液的初始浓度对 CMC/GA 的吸附有重要的影响, 温度升高、MB 溶液的初始浓度的增加, 有利于 CMC/GA 对 MB 的吸附, 其平衡吸附量增加且达到吸附平衡时的时间减少。

(2) 探究 CMC/GA 对 MB 的吸附动力学, 发现不同温度和不同初始浓度 MB 溶液的动力学吸附模型为准二级动力学模型; 吸附等温线符合 Langmuir 模型, 根据不同温度下的动力学数据计算吸附体系的活化能为 $E_a = 57.951 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 说明 CMC/GA 对 MB 的吸附的单分子层且为化学吸附。

(3) CMC/GA 对 MB 吸附速率非常快, 在 100 min 左右就趋于吸附平衡。研究 CMC/GA 吸附 MB 的内扩散过程, 发现 CMC/GA 对不同浓度 MB 的吸附过程均分为 CMC/GA 表面的大孔扩散和内部的微孔扩散两个阶段, 且大孔扩散速率大于微孔扩散速率。

参考文献

- [1] BAO N, LI Y, WEI Z, et al. Adsorption of dyes on hierarchical mesoporous TiO_2 fibers and its enhanced photocatalytic properties [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115 (13): 5708-5719.
- [2] WEI G, MIAO Y, ZHANG C, et al. Ni-doped graphene/carbon cryogels and their applications as versatile sorbents for water puri-

- fication[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(15): 7584-7591.
- [3] WANG C, SHI Z H, PENG L, et al. Preparation of carbon foam-loaded nano-TiO₂ photocatalyst and its degradation on methyl orange[J]. *Surfaces & Interfaces*, 2017, 7:116-124.
- [4] KHALID N R, AHMED E, HONG Z L, et al. Graphene modified Nd/TiO₂, photocatalyst for methyl orange degradation under visible light irradiation[J]. *Ceramics International*, 2013, 39(4): 3569-3575.
- [5] 刘湘粤, 张宇, 王晨, 等. 亚铁盐制备高结晶度 MIL-100 (Fe) 纳米材料及其光降解有机染料性能[J]. *材料工程*, 2018, 46(10): 127-134.
- LIU X Y, ZHANG Y, WANG C, et al. Highly crystalline MIL-100 (Fe) nanoparticles prepared from ferrous salts and applications in photodegradation of organic dyes[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2018, 46(10):127-134.
- [6] SEN T K, AFROZE S, ANG H M. Equilibrium, kinetics and mechanism of removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pine cone biomass of pinus radiata[J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2010, 218(1/4):499-515.
- [7] WENG C H, LIN Y T, TZENG T W. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170(1):417-424.
- [8] AI L, JIANG J. Removal of methylene blue from aqueous solution with self-assembled cylindrical graphene-carbon nanotube hybrid[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 192(2):156-163.
- [9] ZHAO J, REN W, CHENG H M. Graphene sponge for efficient and repeatable adsorption and desorption of water contaminations [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22 (38): 20197-20202.
- [10] 黄扬帆, 刘会娥, 马雁冰, 等. 乳液法制备石墨烯气凝胶及其吸附水中亚甲基蓝[J]. *化工进展*, 2018, 37(8):3092-3099.
- HUANG Y F, LIU H E, MA Y B, et al. Fabrication of graphene aerogels by emulsion method and their adsorption of methylene blue[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37(8):3092-3099.
- [11] ZHOU G, LI F, CHENG H M. Progress in flexible lithium batteries and future prospects[J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7 (4): 1307-1338.
- [12] DONG G S, YEO H, KU B C, et al. A facile synthesis method for highly water-dispersible reduced graphene oxide based on covalently linked pyridinium salt[J]. *Carbon*, 2017, 121:17-24.
- [13] PENG L, XU Z, LIU Z, et al. An iron-based green approach to 1-h production of single-layer graphene oxide[J]. *Nature Communications*, 2015, 6:5716-5716.
- [14] WAN C, LI J. Graphene oxide/cellulose aerogels nanocomposite; preparation, pyrolysis, and application for electromagnetic interference shielding[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 150: 172-179.
- [15] CHEN J, CHI F, HUANG L, et al. Synthesis of graphene oxide sheets with controlled sizes from sieved graphite flakes[J]. *Carbon*, 2016, 110:34-40.
- [16] HAN Z, TANG Z, LI P, et al. Ammonia solution strengthened three-dimensional macro-porous graphene aerogel[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(12):5462-5467.
- [17] LI Y, CHEN J, HUANG L, et al. "Pottery" of porous graphene materials [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2015, 1 (5):1-7.
- [18] SUI Z, ZHANG X, LEI Y, et al. Easy and green synthesis of reduced graphite oxide-based hydrogels[J]. *Carbon*, 2011, 49 (13):4314-4321.
- [19] ZHANG Y, TAO B, XING W, et al. Sandwich-like nitrogen-doped porous carbon/graphene nanoflakes with high-rate capacitive performance[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(15):7889-7898.
- [20] 夏天明, 王营茹, 范鹏程, 等. 改性稻壳吸附亚甲基蓝模拟废水试验研究[J]. *工业水处理*, 2013, 33(3):47-50.
- XIA T M, WANG Y R, FAN P C, et al. Study on the adsorption of modified rice hull for methylene blue in simulated wastewater[J]. *Industrial Water Treatment*, 2013, 33(3):47-50.
- [21] FERENCZI S, DEVENYI T. SnO₂ quantum dots decorated silica nanoparticles for fast removal of cationic dye (methylene blue) from wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 281(4):482-490.
- [22] BO Y, CHEN Z, LU C, et al. Fabrication of polyaniline hydrogel; synthesis, characterization and adsorption of methylene blue [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 356:39-47.
- [23] ZHANG C, CHEN Z. Removal of methylene blue from aqueous solution by a solvothermal-synthesized graphene/magnetite composite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(3):1515-1524.
- [24] KAVITHA D, NAMASIVAYAM C. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon[J]. *Bioresour Technol*, 2007, 98(1):14-21.
- [25] SHENG J W, XIE Y N, ZHOU Y. Adsorption of methylene blue from aqueous solution on pyrophyllite[J]. *Applied Clay Science*, 2009, 46(4):422-424.
- [26] YU D S, LV T T, CHEN G H, et al. Characteristics of ammonia adsorption and kinetics by nitrifying sludge immobilized pellets[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(2): 774-782.
- [27] 葛梦妮, 张建峰, 曹惠杨, 等. 剥离时间对二维 Ti₃C₂ 吸附染料污染物性能的影响[J]. *材料工程*, 2018, 46(7):144-150.
- GE M N, ZHANG J F, CAO H Y, et al. Effect of etching time on the adsorption performance of two-dimensional Ti₃C₂ for organic dyes[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2018, 46(7): 144-150.
- [28] VASILIU S, BUNIA I, RACOVITA S, et al. Adsorption of cefotaxime sodium salt on polymer coated ion exchange resin microparticles; kinetics, equilibrium and thermodynamic studies [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 85(2):376-387.
- [29] 王艳春, 曾效舒, 敖志强, 等. 热还原石墨烯的制备及其对重金属 Pb²⁺ 的吸附性[J]. *材料工程*, 2017, 45(10):6-11.
- WANG Y C, ZENG X S, AO Z Q, et al. Preparation of graphene via thermal reduction and its adsorption capacity for heavy metal Pb²⁺ [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2017, 45 (10):6-11.

- [30] MOHAMMAD M, MAITRA S, AHMAD N, et al. Metal ion removal from aqueous solution using physic seed hull[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179(1/3):363-372.
- [31] WU C H. Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: equilibrium, kinetics and thermodynamics[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 144(1):93-100.
- [32] ELLATIF M A, IBRAHIM A M, ELKADY M. Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using biopolymer oak sawdust composite [J]. The Journal of American Science, 2010, 6(6):267-283.
- [33] AHMED, MUTHANNA J. Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using acti-

vated carbons: review[J]. Environ Toxicol Pharmacol, 2017, 50:1-10.

基金项目:山东省自然科学基金项目(ZR2017MB015);中国石油科技创新基金项目(2017D-5007-0601);重质油国家重点实验室资助项目(SLKZZ-2017002)

收稿日期:2019-09-06;**修订日期:**2020-03-22

通讯作者:陈爽(1973—),女,副教授,硕士,研究方向为新能源开发、材料化学等,联系地址:山东省青岛市黄岛区长江西路 66 号中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室(266580),E-mail:chsh1030@163.com

(本文责编:解 宏)