

CS-CNTs-SA 复合材料的制备及其对水中罗丹明 B 的吸附^{*}

陈一萍, 袁建军

(泉州师范学院 资源与环境学院, 福建 泉州 362000)

摘要:以壳聚糖(CS)、碳纳米管(CNTs)和海藻酸钠(SA)为主要原料,制备了环境友好型的复合吸附材料——CS-CNTs-SA,并采用 SEM 和 FTIR 技术对复合吸附材料进行表征。考察了 pH 值、吸附剂的用量、吸附动力学、吸附等温线等因素对其吸附废水中罗丹明 B 效果的影响,并对 CS-CNTs-SA 进行疲劳试验。实验结果表明:在室温、溶液 pH 值为 1.0、罗丹明 B 的初始浓度为 $10 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、CS-CNTs-SA 的投放量为 $12 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、吸附时间为 24 h 的条件下,CS-CNTs-SA 吸附去除罗丹明 B 的效果达到最佳;Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程都能较好地描述 CS-CNTs-SA 对罗丹明 B 的吸附行为;CS-CNTs-SA 可以多次吸附处理罗丹明 B 废水,且仍具有一定的吸附性能。

关键词:壳聚糖;碳纳米管;海藻酸钠;吸附剂;罗丹明 B

中图分类号:X788

文献标志码:A

文章编号:1672-6693(2016)02-0118-05

染料废水成分复杂,主要是以芳烃和杂环化合物为母体,具有色度大、COD_{Cr} 高、毒性强、组分变化大等特点,是当前公认的难处理工业废水之一。目前,国内外印染废水处理普遍采用的是物化——生化处理工艺,其二级处理出水中的 COD 和色度仍较高,且在实用性方面存在不同程度的局限性,难以应付越来越复杂的水质问题。吸附法作为一种传统的处理方法,可以有效地去除废水中难生物降解的有机物,同时具有占地少、操作简单、处理效果好等优点,是目前工业上处理印染废水比较可行的方法之一,而吸附材料的研发是其核心内容。

碳纳米管(Multi-walled carbon nanotubes, CNTs)作为一种多孔碳材料,具有明显不同于传统吸附剂的特性和潜力。目前,已有研究报道 CNTs 作为吸附剂去除环境中有毒有害污染物,如重金属^[1]、有机污染物^[2]、氟化物^[3]以及放射性物质^[4]等,去除效果均较好。但尺寸微小的 CNTs 容易造成水质的二次污染。基于以上分析,本工作在采用水溶性壳聚糖(Chitosan, CS)对 CNTs 进行改性的基础上,利用海藻酸钠(Sodium alginate, SA)对其进行包埋,制备出环境友好型的复合吸附材料——CS-CNTs-SA,研究该复合材料对离子型染料罗丹明 B 的吸附效果,以期对 CNTs 在染料废水处理中的应用的可行性做出客观评价,旨在为 CNTs 能够在印染废水处理工艺中的实际应用提供技术参考。

1 实验部分

1.1 试剂、材料和仪器

SA、CS、CaCl₂:分析纯。

CNTs:长 1~2 μm,直径 40~60 nm,无定形碳的质量分数小于 3%。

UV-9100 型紫外可见分光光度计,北京北分天普仪器技术有限公司;H-8000 型傅里叶变换红外光谱仪,日本岛津公司;250-MK-3 型扫描电子显微镜,英国剑桥公司。

1.2 CS-CNTs-SA 的制备

依次将 100 mg 的 CS 和 100 mg 的 CNTs 加入到 100 mL 的蒸馏水中,超声振荡 3 h^[4]。接着往溶液中加入 2 g 的 SA 粉末,通过机械搅拌与超声振荡使溶液分散均匀,接着利用注射器把上述溶液滴入到 5%(wt)的 CaCl₂ 溶液中,固化 2 h 后取出,即得 CS-CNTs-SA 凝胶球,凝胶球平均直径约为 3 mm。用去离子水反复冲洗,产物在

* 收稿日期:2015-07-07 修回日期:2015-12-08 网络出版时间:2016-1-20 21:26

资助项目:泉州市科技局项目(No. 2014Z118);福建省高校服务海西建设重点项目(No. A102)

作者简介:陈一萍,女,讲师,研究方向为水污染控制,E-mail: chenyping2005@qztc.edu.cn

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/50.1165.n.20160120.2126.044.html>

100 ℃干燥 8 h,备用。

1.3 吸附实验

称取 100 mL 初始浓度为 $10 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的罗丹明 B 溶液于锥形瓶中,调节 pH 值,加入 $12 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 CS-CNTs-SA,恒温 30 ℃震荡 24 h 一定时间后,取样测定罗丹明 B 的浓度,每个实验均进行多次重复分析与测试,结果取平均值。

1.4 样品的表征方法

分别采用 SEM 和 FTIR 技术对复合吸附材料进行表征;罗丹明 B 的浓度采用紫外吸收分光光度计测定,其吸收波长为 554 nm。

2 结果与讨论

2.1 吸附性能评价

2.1.1 溶液 pH 值对罗丹明 B 吸附效果的影响 在 CS-CNTs-SA 用量为 $13 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、吸附时间为 24 h 的条件下,不同初始 pH 值条件下对罗丹明 B 吸附效果的影响见图 1。由图 1 可知:随着 pH 值的增大,CS-CNTs-SA 对罗丹明 B 的吸附率逐渐下降。这可能是由于罗丹明 B 分子中带有 Cl^- ,CS-CNTs-SA 的表面含有大量的 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$ 等官能团,随 pH 的增大它们会逐步电离出 H^+ ,导致 CNTs 表面带的负电荷数量不断增加,与罗丹明 B 分子中的 Cl^- 产生静电斥力^[5],从而造成 CS-CNTs-SA 对罗丹明 B 的吸附效果变差,从图中可以得出最佳的 pH 值为 1。

2.1.2 吸附剂用量对罗丹明 B 吸附效果的影响 在溶液 pH 值为 1、吸附时间 24 h 的条件下,CS-CNTs-SA 用量对吸附效果的影响见图 2。由图 2 可以看出:纯的 SA 对罗丹明 B 具有一定的吸附效果,也就是说 SA 不仅可以作为载体为包埋在其中的 CNTs 提供吸附通道,并且包埋后的吸附材料不像 CNTs 那样是粉末状的,而是纤维状的凝胶球,更利于回收再利用,能够较好地解决微小尺寸 CNTs 造成的水质二次微污染问题,而且它本身对罗丹明 B 也具有一定的吸附能力,但是随着 SA 用量的增加,它的吸附率变化不明显。且 CS-CNTs-SA 对罗丹明 B 的吸附明显高于纯的 SA,仅添加了 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 CNTs 对罗丹明 B 的吸附效果却增加了至少 1 倍以上,这主要是由于 CNTs 有巨大的比表面积,在包埋剂 SA 中加入 CNTs 可以有效地增加大量的吸附活性点位,吸附率自然就随之上升,说明对罗丹明 B 的吸附主要是由于 CNTs 在起作用。在 CS-CNTs-SA 用量和纯 CNTs 用量相等的情况下,CS-CNTs-SA 的吸附效果也明显地高于纯 CNTs。也就是说 CS-CNTs-SA 在提高吸附效率的同时进一步减少了纯 CNTs 的使用量,节约了废水的处理成本,为 CNTs 在废水处理方面实现工业化道路迈进了一步。从图中还可以看出,随着 CS-CNTs-SA 用量的增加,溶液中 $-\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$ 基团增多,即吸附位点增多,所以罗丹明 B 的吸附效率逐渐增加,当 CS-CNTs-SA 的用量达到 $12 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时吸附率的增加趋于平缓。综合考虑投资成本和实验可行性等因素,实验中 CS-CNTs-SA 的投放量宜为 $12 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

2.1.3 吸附动力学 在溶液 pH 值为 1、CS-CNTs-SA 为 $12 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的条件下,考察吸附时间对罗丹明 B 吸附效果的影响见图 3。

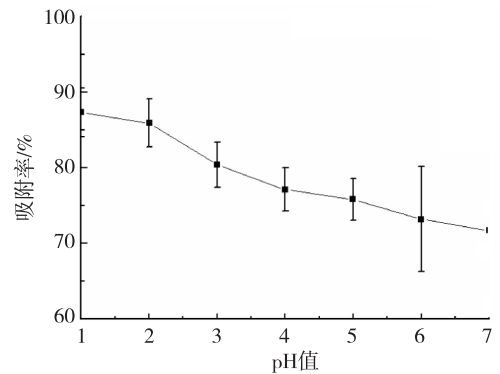


图 1 pH 值对吸附效果的影响

Fig. 1 Effect of pH on adsorption of Rhodamine B

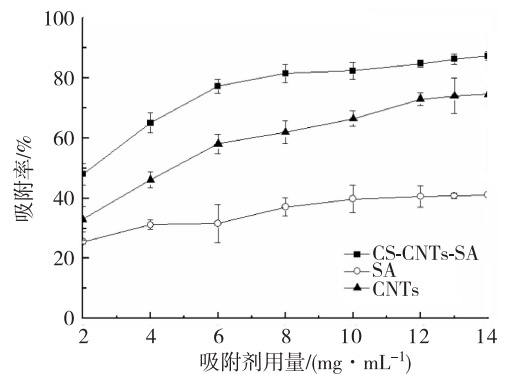


图 2 CS-CNTs-SA 用量对吸附效果的影响

Fig. 2 Effect of the dosages of CS-CNTs-SA on adsorption of Rhodamine B

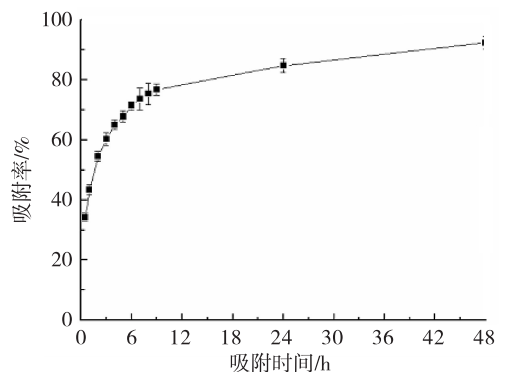


图 3 时间对吸附效果的影响

Fig. 3 Effect of time on adsorption of Rhodamine B

由图 3 可以看出:当吸附时间在 0~9 h 时,吸附速率增加迅速,之后随着吸附时间的增加吸附率缓慢上升;当吸附时间达到 24 h 时,吸附基本已经达到平衡。这主要是由于开始时以表面吸附为主,吸附速率自然也比较快,之后随着时间的推移复合吸附材料表面的吸附位点逐渐达到饱和,此时水中的罗丹明 B 离子由吸附材料的表面向内部迁移和扩散,因此吸附速率相应减缓。同时由于包埋过程中 CNTs 部分的活性点位被 SA 分子给占据了,与罗丹明 B 离子构成一定程度上的竞争,导致整个吸附过程中特别是接近吸附平衡时罗丹明 B 离子的扩散途径略变曲折。采用 Bangham 速率方程^[6]对吸附结果进行分析,拟合结果表明 Bangham 速率方程可较好地描述复合吸附材料对罗丹明 B 的吸附动力学特征, R 为 0.964,据该方程 $\ln q = 0.217 \ln t - 1.712$ 可估算出达到平衡吸附量所需要的时间和任一时刻的吸附量,为实现工业化应用提供依据。基于动力学实验结果,在其他批式实验中,选取最佳的吸附时间为 24 h。

2.1.4 吸附等温线 为了进一步了解 CS-CNTs-SA 对罗丹明 B 的吸附行为,分别用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程^[7-8]对实验数据进行拟合,拟合结果见表 1。

由表 1 的拟合结果可以看出:Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程均呈现较好的线性相关关系,表明该吸附材料对罗丹明 B 的吸附既符合 Langmuir 吸附模型,又符合 Freundlich 吸附模型。但相对来讲 Langmuir 模型更适合描述吸附材料对水中罗丹明 B 的吸附行为。当 Freundlich 等温吸附方程中的吸附指数 $n > 1$ 时,表明吸附为优惠型^[9]。该吸附等温方程中 n 的取值为 2.632,属于优惠型吸附,理论上认为该吸附材料对罗丹明 B 的去除过程是有利的,且吸附强度较大。从 Langmuir 等温吸附方程还可得出复合吸附材料对罗丹明 B 的最大吸附容量为 $0.781 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,通过试验对该模型进行了验证,模型的计算结果与试验结果可以较好地吻合^[10]。

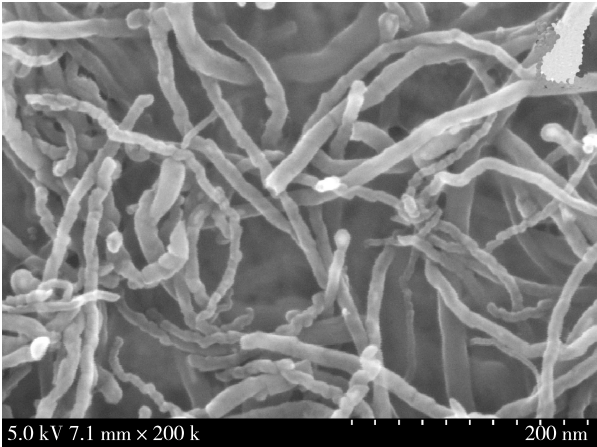
2.2 吸附机理研究

2.2.1 SEM 表征结果 CNTs 和 CS-CNTs 的 SEM 照片如图 4 所示。由图 4 可见:CNTs 微粒间存在一定程度上的团聚和缠绕,以至于 CNTs 微粒之间的间距较小;相比之下,CS-CNTs 的缠绕程度明显减少,CNTs 微粒之间的间距有了一定程度上的增加,且其表面被一层膜状结构所包裹,这将有利于改善 CS-CNTs 在水中的分散性能和吸附性能。

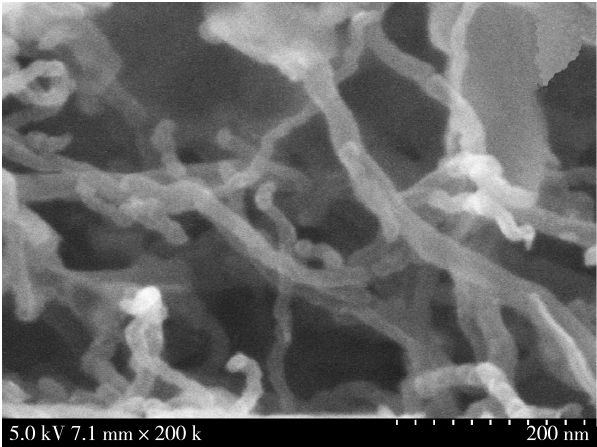
表 1 等温吸附方程

Tab. 1 Adsorption isotherm

等温吸附模型	拟合方程	相关系数
Langmuir	$\rho_e/q_e = \rho_e/0.781 + 0.557$	0.996
Freundlich	$q_e = 0.263 \rho_e^{1/2.632}$	0.971



a CNTs



b CS-cCNTs

图 4 CNTs 和 CS-CNTs 的 SEM 照片

Fig. 4 SEM Micrographs of CNTs and CS-CNTs

2.2.2 FTIR 表征结果 吸附材料的 FTIR 谱图见图 5。对比图 5 中的(a)、(b)可知:壳聚糖修饰后的 CNTs 在 $3\,435 \text{ cm}^{-1}$ 处出现由缔合—OH 引起的宽而钝的伸缩振动峰,在 $1\,635 \text{ cm}^{-1}$ 处出现了由—COOH 中的—C=O 伸缩振动所引起的吸收峰,在 $1\,065 \text{ cm}^{-1}$ 处出现了桥环 C—O—C 振动吸收峰,这些峰均明显强于原始的 CNTs,

由此可见壳聚糖修饰后的 CNTs 表面有效地引入了大量的亲水基团,有利于提高 CNTs 在水中的分散性能,从而增加了微细颗粒物的比表面积并有效地提高了吸附能力。此外,对比图 5 中的(b)、(c)可知:在 $1\,090\text{ cm}^{-1}$ 左右处出现特征吸收峰且尖锐,为 $\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰,与 $1\,065\text{ cm}^{-1}$ 峰相比强度有了很大的提高。此外,在复合材料中高频部分 COOH 或 OH 的伸缩振动也明显增强,这可能是因为 SA 引入了一定量具有孤电子对的 $\text{C}=\text{O}$ 、 OH 、 COOH 基团,这些活性基团对提高复合材料的吸附能力具有很大的帮助。

2.3 复合吸附材料的疲劳试验

对吸附饱和后的 CS-CNTs-SA 回收,采用加热再生法将其置于 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥箱中烘干并活化 3 h 后,加入初始浓度为 $10\times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的罗丹明 B 溶液 100 mL,调节溶液 pH 为 1,恒温 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 震荡 24 h 一定时间后,取样测定回收的 CS-CNTs-SA 对罗丹明 B 的吸附效果。结果如图 6 所示。

由图 6 可见,CS-CNTs-SA 通过简单的加热再生即可达到较好的再生效果,说明其重复利用性较高。但随着吸附次数的增多,可能由最初的表面吸附为主转变为分配作用为主,吸附机理发生一定程度上的改变。因此多次吸附后,总吸附量的增加主要由分配作用起支配作用,毕竟此时总吸附量中表面吸附作用的贡献相对比较稳定^[11]。且由于单位质量的 CS-CNTs-SA 所具有的吸附位点是一定的,因此随着重复利用次数的增多,回收 CS-CNTs-SA 对罗丹明 B 的吸附率逐渐降低,当第 6 次吸附时,对罗丹明 B 的吸附率仅剩 31.8%。

3 结论

1) 在室温、溶液 pH 值为 1、罗丹明 B 的初始浓度 $10\times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、CS-CNTs-SA 的投放量为 $12\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、吸附时间 24 h 的条件下,CS-CNTs-SA 对罗丹明 B 的吸附效果达到最佳。

2) 表征结果显示,CS-CNTs-SA 表面引入了更多的亲水基团,有利于提高复合吸附材料在水中的分散性能和吸附性能。

3) 吸附热力学研究结果表明,Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程均能较好地描述 CS-CNTs-SA 对水中罗丹明 B 的吸附行为。

4) CS-CNTs-SA 在吸附处理罗丹明 B 废水时具有一定的重复利用性和实用价值。

参考文献:

- [1] 陈一萍,黄耀裔.碳纳米管-海藻酸钠复合吸附材料的制备及其对高浓度 Cr(Ⅲ)的吸附[J].化工环保,2014,34(4):394-397.
Chen Y P, Huang Y Y. Preparation of CNTs-SA composite adsorbent and adsorption of high concentration Cr(Ⅲ)[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2014, 34(4):394-397.
- [2] 高静,徐殿斗,马玲玲,等.碳纳米管对水体有机污染物的吸附研究进展[J].化工新型材料,2011,39(11):6-8.
Gao J, Xu D D, Ma L L, et al. Research progress in the ad-

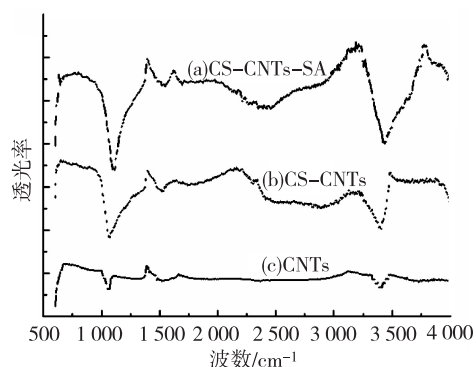


图 5 吸附材料的 FTIR 谱图

Fig. 5 The FTIR of the adsorbents

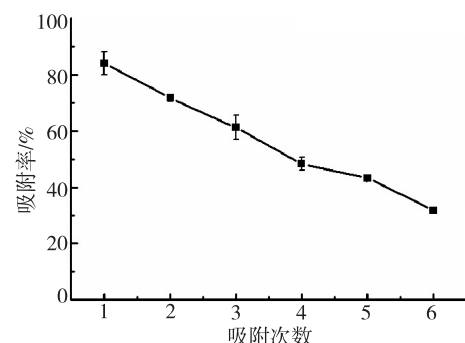


图 6 CS-CNTs-SA 多次吸附过程中对吸附效果的影响

Fig. 6 Effect of adsorption rates of Rhodamine B in repetitious adsorption process

sorption of pollutants on carbon nanotubes in waer[J], New Chemical Materials, 2011, 39(11): 6-8.

- [3] 王家宏,常娥,丁绍兰,等. ZnO_2 负载碳纳米管吸附去除水中氟的研究[J].离子交换与吸附,2012,28(1):62-69.
Wang J H, Chang E, Ding S L, et al. Adsorptive removal of fluoride from aqueous solution using ZrO_2 supported on multiwall carbon nanotube[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2012, 28(1): 62-69.
- [4] 任超,康斌,常树全,等.壳聚糖修饰碳纳米管对含铁放射性废水的处理[J].原子能科学技术,2013,47(7):1101-

- 1105.
- Ren C, Kang B, Chang S Q, et al. Chitosan functionalized carbon nanotubes for iron ion containing wastewater treatment[J], Atomic Energy Science and Technology, 2013, 47(7):1101-1105.
- [5] 叶存玲, 伍心妮, 王治科. 罗丹明 B 在碱化丝瓜络纤维上的吸附性能[J]. 环境污染与防治, 2013, 35(1):10-15.
- Ye C L, Wu X N, Wang Z K. Adsorption performance of rhodamine B on alkalization luffa fibers[J]. Environmental Pollution & Control, 2013, 35(1):10-15.
- [6] 黄建洪, 莫文锐, 田森林, 等. 三种人工湿地填料对氨氮与磷的吸附特性[J]. 应用化工, 2012, 41(5):774-777.
- Huang J H, Mo W R, Tian S L, et al. Ammonium nitrogen and phosphorus adsorption characteristics of three substrates in constructed wetland[J]. Applied Chemical Industry, 2012, 41(5):774-777.
- [7] Stratmann M, Rohwerder M. A pore view of corrosion[J]. Nature, 2001, 410:420-422.
- [8] 范春辉, 马宏瑞, 花莉, 等. FTIR 和 XPS 对沸石合成特性及 Cr(Ⅲ) 去除机制的谱学表征[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(2):324-328.
- Fan C H, Ma H R, Hua L, et al. FTIR and XPS analysis of characteristics of synthesized zeolite and removal mechanism for Cr(Ⅲ) [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(2):324-328.
- [9] 施超, 冯景伟, 彭书传, 等. 活性炭纤维对水中罗丹明 B 的吸附性能[J]. 环境化学, 2013, 32(3):394-399.
- Shi C, Feng J W, Peng S C, et al. Adsorption properties of Rhodamine B by activated carbon fiber in aqueous solutions [J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(3):394-401.
- [10] 张志军, 刘炯天, 冯莉, 等. 基于 Langmuir 理论的平衡吸附量预测模型[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2011, 32(5):749-756.
- Zhang Z J, Liu J T, Feng L, et al. A prediction model based on Langmuir theory for equilibrium adsorption amount [J]. Journal of Northeastern University: Natural Science, 2011, 32(5):749-756.
- [11] 苏玉红, 朱利中, 陈苏晓, 等. 有机膨润土多次吸附水中苯酚的性能及机制研究[J]. 环境科学, 2001, 22(5):55-59.
- Su Y H, Zhu L Z, Chen S X, et al. Repetitious sorption of phenol to organobentonites from water[J]. Environmental Science, 2001, 22(5):55-59.

Adsorption of Rhodamine B on CS-CNTs-SA Composite Adsorbents

CHEN Yiping, YUAN Jianjun

(College of Resources and Environment, Quanzhou Normal University, Quanzhou Fujian 362000, China)

Abstract: Different proportions of chitosan (CS) and multi-walled carbon nanotubes (CNTs) and sodium alginate (SA) composite materials were prepared by sol-gel method. The products were characterized by SEM and FTIR. The effects of pH, the adsorbent dosage, the adsorption kinetics and the adsorption isotherm on the degradation of Rhodamine B in the wastewater were examined in detail. Under the condition that CS-CNTs-SA was $12 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, pH was 1.0, and the time was 24 hours, the efficiency of removal Rhodamine B could reach the maximum in the room temperature. The adsorption processes fit well to both Freundlich isotherm model and Langmuir isotherm model. In addition, CS-CNTs-SA composite adsorbents could be used to adsorb Rhodamine B with high removal rate again and again.

Key words: chitosan; multi-walled carbon nanotubes; sodium alginate; adsorbent; Rhodamine B

(责任编辑 许 甲)