



磁性木质素磺酸钠水凝胶对水中结晶紫的吸附性能

谢慧嘉, 江南, 郭先哲, 刘卓状, 陈武✉

长江大学化学与环境工程学院, 荆州 434023

摘要 为了处理染料废水, 本研究通过自由基接枝共聚和原位沉淀法制备了磁性木质素磺酸钠水凝胶 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LS}$), 制备工艺简单环保, 可实现木质素的高值化利用, 且考察了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LS}$ 对水中结晶紫 (CV) 的吸附性能。结果表明, 在 25 °C 下, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LS}$ 投加量为 $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH}=7.0$ 、CV 初始浓度为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、吸附时间 80 min 时, 对结晶紫的平衡吸附量和去除率均达到最大, 分别为 $237.08 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 94.83%, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LS}$ 对 CV 的吸附过程符合拟二级动力学方程及 Langmuir 吸附模型; 一价和二价金属离子均会抑制 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LS}$ 对 CV 的吸附, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LS}$ 具有良好的磁响应性, 使其便于回收; 再生实验结果表明, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LS}$ 是一种具有循环使用潜力的优良生物质吸附材料; 构效分析结果表明, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LS}$ 的优良吸附性能归因于其充足的活性位点以及丰富的孔洞结构。

关键词 磁性; 木质素; 水凝胶; 吸附; 结晶紫

染料废水进入水体、土壤, 会造成饮用水源污染、水生物丧失生命、生态景观恶化、环境质量下降等问题, 对人类以及其他生物的生存产生极大的威胁^[1]。目前常用于处理染料废水的方法主要有化学法、物理化学法和生物法等, 其中以物理化学法中的吸附法应用比较广泛^[2-3]。水凝胶作为一种新型的高分子功能材料, 其内部含有多种水性基团如羟基、羧基等^[4], 且具有高膨胀倍率, 对染料结晶紫 (crystal violet, CV) 具有较强的结合能力, 水凝胶不仅拥有良好的网络结构^[5], 而且在水中溶胀又不溶于水^[6], 水凝胶吸附后极易与液相分离, 很大程度上减轻后续的分选工作, 是一种十分理想的吸附剂^[7]。但水凝胶本身机械强度不高, 易破碎, 回用较为困难, 而木质素具有丰富的官能团结构, 且储量丰富、成本低、环境友好和可生物降解, 被视为理想的有机聚合物组分^[8]。有研究^[9]表明, 在水凝胶中引入木质素类聚合物, 可以形成互穿网络结构, 增加吸附位点, 进而有效提高其机械强度和吸附效率。为了提高吸附材料的回收利用性, 在吸附材料中引入磁性微粒, 形成磁性吸附材料, 外加磁场即可将其分离^[10-11], 且加入磁性微粒后, 增大了吸附剂的活性位点和比表面积^[12], 从而更有利于吸附材料的吸附过程。

因此, 本研究通过自由基接枝共聚和原位沉淀法制备磁性木质素磺酸钠水凝胶 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LS}$), 探究在各种单因素条件下 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LS}$ 对 CV 的吸附性能, 并进行吸附动力学和吸附等温线拟合分析, 考察其再生性能和共存离子对吸附性能的影响, 并对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LS}$ 的吸附机理进行了分析。

1 材料与方法

1.1 实验材料

木质素磺酸钠 (LS) 和 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺 (MBA) 均购自天津市光复精细化工研究所, 丙烯酰胺 (AM) 购自天津市科密欧化学试剂有限公司, 过硫酸钾 (KPS) 购自天津市北联精细化学品开发有限公司, N,N,N',N'-四乙基乙二胺 (TEMED) 购自梯希爱 (上海) 化成工业发展有限公司, 以上试剂纯度皆为分析纯。

收稿日期: 2023-08-09; 录用日期: 2024-01-10

基金项目: 国家重大科技专项课题 (2016ZX05040003)

第一作者: 谢慧嘉 (1999—), 女, 硕士研究生, 15271073766@163.com; ✉通信作者: 陈武 (1967—), 男, 博士, 教授, ccww91@126.com

1.2 材料制备及结构表征

称取 0.400 g 木质素磺酸钠 (LS)、1.400 g 丙烯酰胺 (AM) 和 0.024 g 交联剂 (MBA) 放入烧杯中加入 20 mL 蒸馏水, 室温下搅拌溶解; 称取 0.220 g 过硫酸钾 (KPS) 加入 10 mL 蒸馏水配制成溶液放入另外一个烧杯中。40 °C 下预热 10 min 后, 将 2 个烧杯的溶液混合摇匀, 加入 0.050 mL 催化剂 (TEMED), 搅拌均匀后快速倒入模具, 在 40 °C 下聚合 10 min 后, 得到木质素水凝胶。洗净后, 将水凝胶置于一定比例混合的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1:1.4) 混合溶液中浸泡 8 h, 洗去表面溶液后, 置于 50 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中浸泡 8 h, 得到磁性水凝胶 $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ ^[13]。洗净后在 60 °C 烘箱中烘干至恒重, 备用。参考本课题组前期关于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 的表征结果^[13], 对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 的结构进行分析。

1.3 材料吸附性能实验

在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 吸附结晶紫 (CV) 模拟废水实验中, 采用分光光度法测定 583 nm 处的吸光度 A , 利用标准曲线方程 $A=0.04259+0.25801C$ ($R^2=0.99908$) 计算处理后水中剩余 CV 质量浓度。

探究负载磁性前后对吸附 CV 的影响; 将 0.05 g 干 $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 溶胀后加入不同 pH (3、4、5、6、7、8、9、10) 的 50 mL CV ($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 溶液中, 探究溶液 pH 对吸附的影响; 将 0.05 g 干 $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 溶胀后投入 50 mL $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ CV 溶液中, 在不同时间测定 CV 剩余浓度, 探究吸附时间对吸附的影响; 将不同质量的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 投入 50 mL $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ CV 溶液中, 探究吸附剂用量对吸附的影响; 将 0.02 g 干 $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 溶胀后投入不同浓度的 CV 溶液中, 探究 CV 初始浓度对吸附的影响。将 0.02 g 干 $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 溶胀后投入 50 mL $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ CV 溶液中, 在不同温度下进行吸附, 探究吸附温度对吸附的影响。以上每个数据点做 3 次实验, 取平均值。

吸附动力学: 取 $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 置于 100 mL 具塞锥形瓶中, 分别加入 50 mL 浓度为 25、50、100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CV 溶液, 在 298 K 下, 以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 在恒温水浴振荡器中振荡吸附, 每隔一段时间取上层清液测定吸光度以计算浓度, 每个数据点做 3 次实验, 取平均值。选择拟一阶 (式 (1))^[14]、拟二阶 (式 (2))^[15] 以及内扩散动力学模型 (式 (3))^[16] 进行拟合。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (1)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (2)$$

$$Q_t = k_i t^{\frac{1}{2}} + P \quad (3)$$

式中: t 为吸附时间, min; Q_t 和 Q_e 分别代表吸附时间为 t 和吸附平衡时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1 为拟一级反应速率常数, min^{-1} ; k_2 为拟二级反应速率常数, $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$; k_i 为粒子内扩散速率常数, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$; P 为与边界层厚度相关的常数。通过以 $\ln(Q_e - Q_t)$ 对 t 作图, k_1 和 Q_e 的值分别对应为斜率和截距; k_2 和 Q_e 可以由 t/Q_t 对 t 作图, 通过拟合曲线的截距和斜率计算所得。

吸附等温线: 取 50 mL 初始浓度为 50~500 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CV 溶液置于一系列样品瓶中, 并调节溶液 pH 为 7, 加入 $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$, 分别在 298、318、338 K 温度下以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 在恒温水浴振荡器中振荡吸附 2 h。用磁铁分离 $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$, 测定吸光度计算浓度。每个数据点做 3 次实验, 取平均值。采用 Langmuir (式 (4))^[17]、Freundlich (式 (5))^[18] 和 Temkin (式 (6))^[19] 这三种吸附等温线模型对实验所得数据进行拟合。

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (4)$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

$$Q_e = \beta \ln \alpha + \beta \ln C_e \quad (6)$$

式中: C_e 为吸附平衡时溶液中 CV 的浓度; Q_m 为饱和吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_L 为吸附系数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; K_F 和 n 均为常数, $n > 1$ 时, 吸附为易吸附过程; α 和 β 均为常数。以 C_e/Q_e 对 C_e 作图, Q_m 和 K_L 为的值分别对应为截距和斜率; K_F 和 n 的值可以通过 $\ln Q_e$ 对 $\ln C_e$ 作图, 通过拟合曲线的截距和斜率计算所得。

为进一步研究吸附的热力学性质, 采用范特霍夫方程和 Gibbs-Helmholtz 方程^[20] 计算出不同温度下的

吉布斯自由能(式(7))、焓变(式(8))和熵变(式(9))。

$$K_L = \frac{Q_e}{C_e} \quad (7)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_L \quad (8)$$

$$\ln K_L = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (9)$$

式中： ΔG 为吉布斯自由能 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； ΔH 为焓变， $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； ΔS 为熵变， $\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ ； R 为气体常数， $8.314 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ ； T 为绝对温度， K ； K_L 为平衡常数， $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ 。可由 $\ln(Q_e/C_e)$ 对 Q_e 进行拟合，截距为 $\ln K_L$ ，通过 $\ln K_L$ 对 $1/T$ 作图， ΔH 和 ΔS 分别对应为斜率和截距。

磁性能和解吸再生性能：采用美国 LakeShore 公司的 VSM7307 型振动样品磁强计进行 $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 和 Fe_3O_4 的磁性能测定。在最佳的吸附条件下，将一定量 $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 溶胀后投入 $50\text{mL } 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ CV 溶液中，调节 $\text{pH}=7$ ，在 298 K 下恒温振荡吸附 2 h 后，取出，用去离子水洗净，置于 50 mL 无水乙醇或 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 中，静置解吸 5 h ，洗涤，干燥。连续进行数次吸附-解吸实验来探究 $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 水凝胶的再生性能。

1.4 共存离子影响实验

配制一系列含有不同 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子强度的 CV 混合溶液，保持 CV 浓度为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。取混合溶液 50 mL ，调节溶液 $\text{pH}=6$ ，投加 $0.05 \text{ g } \text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ ，在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温水浴中以 $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速振荡吸附 2 h ，测定溶液中 CV 的含量，每个数据点做多次实验，取得平均值分别计算吸附量。

2 结果与讨论

2.1 结构表征分析

由本课题组前期研究成果^[13]可知， Fe_3O_4 能够成功负载到 LS 上，且在负载过程中， Fe_3O_4 的晶体结构未发生改变。在吸附过程中， Fe_3O_4 也可以作为吸附剂的活性位点，因此，水凝胶成功负载在 Fe_3O_4 上后，活性位点增加，使得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 对 CV 的吸附性能大大提高。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 呈现三维立体多孔结构，为分布较规整的蜂窝状孔洞，这些结构有利于活性位点的暴露，进而提高吸附剂的吸附性能。由 BET 表征结果(表 1)可见， $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 材料具有介孔结构， $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 的比表面积为 $3.669 2 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，高于 LS 的比表面积 ($2.342 2 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)。这表明水凝胶负载 Fe_3O_4 后， $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 的比表面积增大，有利于提高吸附效率^[21]。因此， Fe_3O_4 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 中可提供大量的活性位点，并且 $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 本身的较大比表面积使得活性位点更容易暴露，这些特点可使得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 在吸附过程中展现出较好的吸附效果。

2.2 吸附性能比较

由图 1(a) 可以看出，在同等实验条件下，当 Fe_3O_4 负载到水凝胶上后 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$)，无论是对 CV 的吸附量还是去除率均明显高于 LS。由图 1(b) 可以看出， $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 的溶胀率明显高于 LS。导致 2 种吸附剂吸附性能差异的原因在于， $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 的内部有 Fe_3O_4 纳米粒子，而 Fe_3O_4 纳米粒子在提供活性位点的同时进而增加内部结构的孔隙，使得其溶胀率更高，溶胀后的体积更大，表面积也随之变大，进而提高吸附性能。

pH 对吸附 CV 的影响结果如图 2(a) 所示。当 pH 由 3 上升到 7 时，吸附容量和 CV 的去除率均迅速上升，去除率在 $\text{pH}=7$ 时达到最大值，为 96.68% ；当 pH 继续升高， $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 对 CV 的去除率和吸附量变化不大。当 pH 大于 11 时，CV 会生成紫色絮状沉淀。因此，不考虑过高的 pH 对 CV 吸附的影响。有研究^[13]表明， $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 的 Zeta 电位的等电位点约为 3.2。当 $\text{pH}<3.2$ 时， $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 表面带正电荷。因此，pH 越低，静电斥力越大，对 CV 吸附越不利；当 $\text{pH}>3.2$ 时， $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 表面的电负性增强，材料表面与 CV 之间也会产生静电吸引力，从而可增加吸附容量^[22]。但当 pH 较低时，吸附效果较差，原因是吸附剂的表面官

表 1 LS 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 水凝胶的结构特征

Table 1 Structure characteristics of the LS and $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ hydrogel

样品	BET 表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	孔隙体积/ $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	平均孔径/nm
LS	2.342 2	0.003 975	7.792 3
$\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$	3.669 2	0.009 593	10.746 2

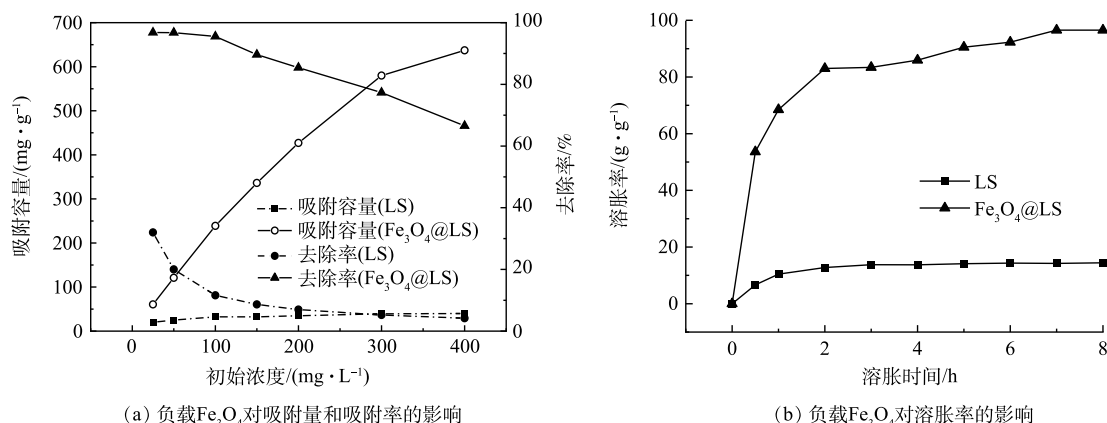
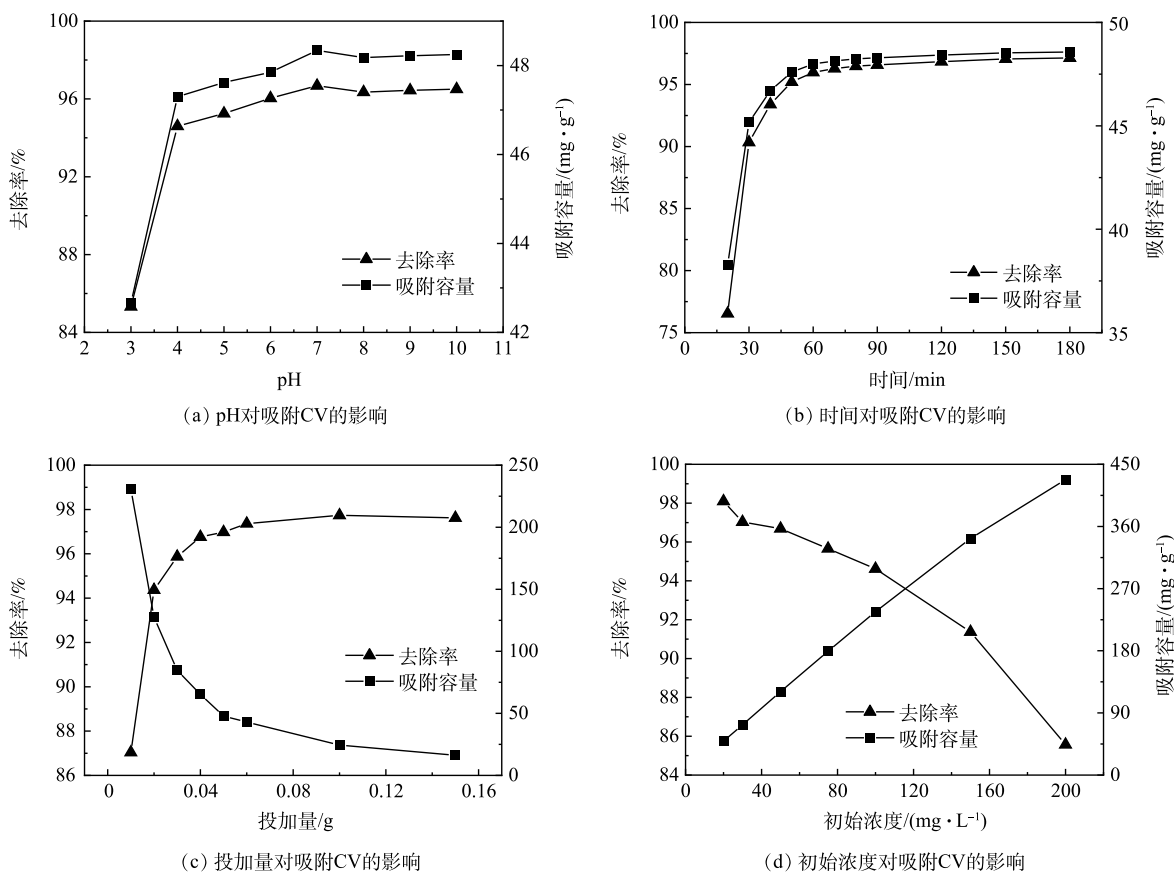


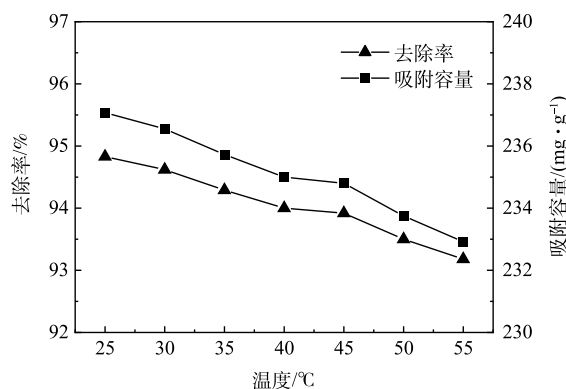
图1 负载 Fe_3O_4 对吸附量、去除率和溶胀率的影响

Fig. 1 Effects of Fe_3O_4 loading on the adsorption capacity, adsorption rate and swelling rate

能团被质子化，从而削弱了吸附剂与 CV 的螯合作用^[23]。同时，溶液中大量的 H^+ 会与 CV 形成竞争性活性位点^[24]，对 CV 的吸附有抑制作用。另外， $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ LS 在酸性条件下体积会收缩，导致表面积变小，孔隙减少。因此， $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ LS 在酸性条件下对 CV 的吸附效果较差。随着 pH 的增加， $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ LS 表面的官能团逐渐去质子化，溶液中的 H^+ 减少， $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ LS 的体积不再受影响。 H^+ 对活性位点竞争的影响减弱，相对活性位点增加。从而提高了对 CV 的吸附能力。

由图 2(b) 可以看出，吸附 30 min $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ LS 对 CV 去除率可达 90% 以上，在吸附的初始阶段， $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ LS 提供了充足的吸附位点，CV 有较高的概率与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ LS 中的众多活性位点有效接触。在 80 min 以后，吸附基本达到平衡， $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ LS 对 CV 的去除率和吸附容量基本不再发生变化， $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ LS 表





(e) 温度对吸附 CV 的影响

图 2 pH、吸附时间、投加量、初始浓度和温度对吸附 CV 的影响

Fig. 2 Effects of pH, adsorption time, dosage, initial concentration and temperature on CV adsorption

面的活性位点大多数均已被占据, CV 与吸附位点的接触概率大幅度降低, 从而使吸附过程变得缓慢。

由图 2(c) 可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 对结晶紫的去除率随 $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 投加量的增加而增大。当 $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 投加量为 $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 去除率达到 94% 以上, 并且此时 $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 对 CV 的吸附量可达 $127.4 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。此后再增大 $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 投加量, 去除率的增加趋势不明显, 吸附量大幅度下降。其原因可能是当 CV 浓度一定时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 投加量越大, 可提供吸附的活性位点增多, 对水中 CV 的去除率越大; 但过量的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 会使 $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 重叠或聚合导致能利用的表面积和有效的吸附活性位点相应减少^[25], 而且单位质量吸附剂所吸附的 CV 总量也会降低。

如图 2(d) 所示, $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 的去除率随 CV 初始浓度升高而下降, 吸附量随初始浓度升高而上升。在 CV 为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的情况下, CV 离子与吸附剂表面的吸附位点接触的概率增加, 具有较高的去除率。CV 浓度持续上升时, CV 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 表面的活性位点接触概率增加, 吸附量增加, 但由于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 的量一定, 导致其表面的吸附位点有限, CV 浓度上升时传质阻力提高。吸附也逐渐趋于饱和^[26]。

由图 2(e) 可知, 反应温度对于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 对 CV 的吸附影响不大, 在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 吸附量达到 $237.08 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 当温度升高时, 去除率和吸附量均出现略微降低趋势。因为磁性水凝胶对结晶紫的吸附是放热过程, 随着温度升高, 部分磁性水凝胶可能出现脱附, 使 CV 的吸附量降低。

2.3 吸附动力学

选择拟一阶、拟二阶以及内扩散动力学模型开展吸附动力学研究, 其中拟一阶动力学是假设其吸附受到扩散步骤的控制; 拟二阶动力学模型是假设吸附速率由吸附剂表面未被占有的吸附空位总数的平方值决定, 吸附过程受化学吸附机理的控制, 这种化学吸附涉及到吸附剂与吸附质之间的电子共用或电子转移; 而内扩散则描述吸附质在颗粒内部扩散的过程。

根据式 (1)、式 (2)、式 (3) 对实验所得数据进行拟合, 拟合的动力学参数如表 2、表 3 所示。在 3 种不同 CV 浓度下, 对于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 对 CV 的吸附过程, 拟二级动力学模型的相关系数 ($R^2 > 0.999$) 均明显高于拟一级动力学模型。因此, 拟二级动力学方程能更好的描述 $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 对 CV 的吸附过程, $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 对 CV 的吸附存在多个吸附阶段, 其中物理吸附和化学吸附同时存在, 以化学吸附为主。

表 2 不同浓度 CV 的动力学模型参数

Table 2 Kinetic model parameters of CV at different concentrations

$C_{CV}/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$Q_{e,\text{exp}}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	拟一级动力学模型			拟二级动力学模型		
		k_1/min^{-1}	$Q_{e,1}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2	$k_2/(\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1})$	$Q_{e,2}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
25	60.590 00	0.043 25	30.609 00	0.958 60	0.169 85	63.091 00	0.999 04
50	121.120 00	0.048 25	88.218 00	0.980 10	0.169 08	126.103 00	0.999 13
100	242.090 00	0.042 03	142.124 00	0.973 80	0.166 88	251.880 00	0.999 60

表3 不同浓度 CV 的内部扩散模型参数

Table 3 The parameters of internal diffusion model of CV at different concentrations

$C_{CV}/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	内扩散模型参数								
	0~50 min			50~120 min			120~180 min		
	$K_f/(\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{0.5})^{-1})$	P	R^2	$K_f/(\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{0.5})^{-1})$	P	R^2	$K_f/(\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{0.5})^{-1})$	P	R^2
25	5.398	19.679	0.970	0.848	51.700	0.820	0.039	60.053	0.650
50	11.353	36.549	0.940	1.644	103.416	0.920	0.148	119.175	0.690
100	16.420	109.870	0.990	3.690	202.166	0.760	0.625	233.891	0.710

2.4 吸附等温线研究

根据式(4)、式(5)、式(6)对实验所得数据进行了拟合,拟合的参数如表4所示。由表4可知,在3种温度条件下,由Langmuir模型拟合的 R^2 均大于0.96,大于Freundlich和Temkin模型。这说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LS}$ 对CV的吸附过程符合Langmuir吸附模型。由此推测, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LS}$ 对CV的吸附属于单分子层吸附。在Langmuir等温吸附中,随温度的升高,吸附量和 K_L 均有下降,表明低温有利于吸附的进行。在温度为298 K时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LS}$ 对CV的吸附量最大,为 $617.28 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

表4 不同温度下等温吸附模型的参数

Table 4 Parameters of isothermal adsorption models at different temperatures

温度/K	Langmuir参数			Freundlich参数			Temkin参数		
	$Q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	$K_F/(\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1})$	n	R^2	α	β	R^2
298	617.280 0	0.140 4	0.996 0	142.999 0	3.354 0	0.840 0	3.108 0	97.940 0	0.914 0
318	588.240 0	0.092 8	0.983 0	139.904 0	3.600 0	0.868 0	3.693 0	85.875 0	0.929 0
338	531.910 0	0.049 3	0.967 0	120.892 0	3.843 0	0.926 0	2.771 0	73.850 0	0.931 0

2.5 吸附热力学研究

为进一步研究吸附的热力学性质,根据式(7)、式(8)、式(9)计算出不同温度下的吉布斯自由能变、焓变和熵变,结果如表5所示,磁性水凝胶吸附剂在不同温度下对CV吸附过程的 ΔG 均小于零,说明吸附过程是自发进行的,并且 ΔG 随着温度的升高而变大,说明高温不利于吸附的进行。 $\Delta H < 0$,说明吸附过程属于放热; $\Delta S < 0$,说明吸附过程是熵值减小的过程。

2.6 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LS}$ 的磁性能和解吸再生性能

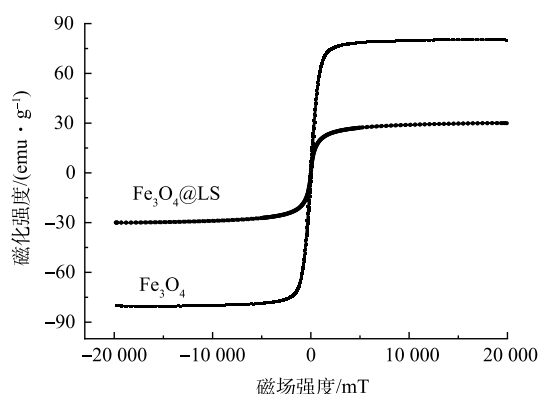
图3为在常温下,纯 Fe_3O_4 粉末与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LS}$ 的磁化曲线。由图3可见, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LS}$ 的饱和磁强($30 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$)约为纯 Fe_3O_4 粉末($80 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$)的38%。由磁化曲线可见,2种样品均未出现磁滞现象,而且剩磁和矫顽力均为0,表明利用原位沉淀法合成的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LS}$ 具有超顺磁性特征,对外加磁场具有良好的响应能力,能够在外界磁场的磁性作用下实现固液分离和回收利用,这样的性质对于吸附材料在实际应用中的快速固液分离及重复回收利用均具有重要意义。

由CV溶液pH对吸附性能的影响(图2(a))可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LS}$ 适用于中性或碱性溶液作为

表5 不同温度下吸附热力学参数

Table 5 Adsorption thermodynamic parameters at different temperatures

温度/K	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1})$
298	-8.399		
318	-7.932	-0.429	-1.019
338	-5.507		

图3 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LS}$ 的磁化曲线图Fig. 3 Magnetization curves of Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LS}$

洗脱液进行脱附,因此本实验选用无水乙醇和 NaOH 溶液作为洗脱剂。由图 4(a)可知,采用无水乙醇作为洗脱剂,随着循环次数的增加,Fe₃O₄@LS 在前 3 次再生的吸附效果较好,而在第 4 次洗脱后,Fe₃O₄@LS 的吸附效果有所下降。其原因可能是因为洗脱循环次数过多,Fe₃O₄@LS 结构被破坏^[27],导致吸附位点逐渐减少。由图 4(b)可知,采用 NaOH 溶液作为洗脱剂,当再生次数为 15 时,Fe₃O₄@LS 去除率仍可达到 98% 以上,而 Fe₃O₄@LS 在多次溶胀-烘干的过程中有部分损失,从而导致再生次数大于 15 次后去除率有所下降。上述结果说明 NaOH 溶液可以有效地解吸出 Fe₃O₄@LS 吸附的 CV,并且不会破坏 Fe₃O₄@LS 的内部结构,表明 Fe₃O₄@LS 具有较好的可循环利用性能。

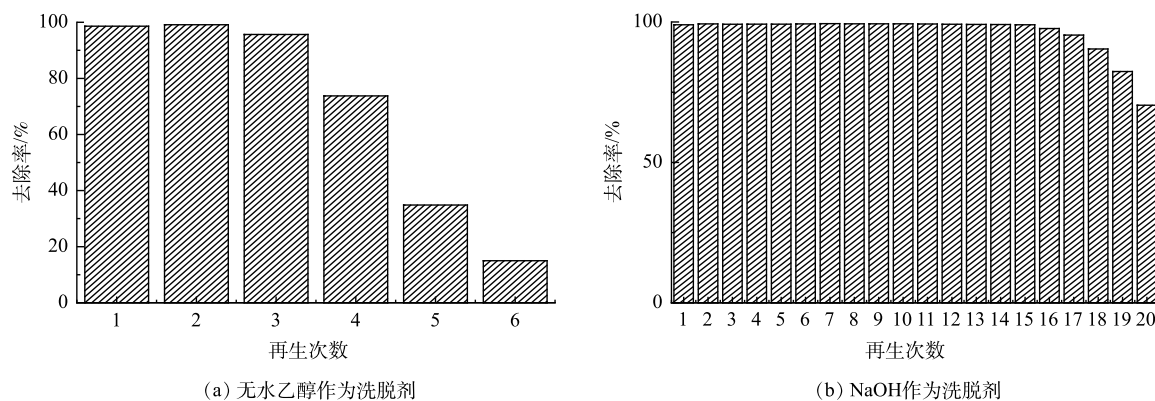


图 4 无水乙醇与 NaOH 作为洗脱剂对吸附 CV 的影响

Fig. 4 Effects of anhydrous ethanol and NaOH as desorption solution on CV adsorption

2.7 共存离子对吸附性能的影响

考虑到实际印染废水组分的复杂性,考察了金属离子对 Fe₃O₄@LS 吸附性能的影响。由图 5 可见,随着加入的 Na⁺、K⁺、Ca²⁺和 Mg²⁺浓度增加,Fe₃O₄@LS 对 CV 的吸附量呈下降趋势,当未加入 Na⁺、K⁺离子时,Fe₃O₄@LS 对 CV 的吸附量为 87.18 mg·g⁻¹。当加入的 Na⁺、K⁺、Ca²⁺和 Mg²⁺离子浓度达到 0.3 mol·L⁻¹ 时,Fe₃O₄@LS 对 CV 的吸附量降为 36.6、31.37、21.1、27.3 mg·g⁻¹。在相同浓度条件下,二价阳离子 (Ca²⁺和 Mg²⁺) 的抑制作用强于一价阳离子 (K⁺和 Na⁺),抑制作用顺序为 Mg²⁺> Ca²⁺> Na⁺> K⁺。在同类型离子共存的情况下,离子浓度越大,对 CV 的抑制作用越显著,对 CV 的吸附量越低。其原因可能是吸附剂的吸附顺序与离子的电荷数、水化能、离子半径和有效水化半径密切相关。一般情况下,电荷离子数量越多,半径越小,竞争吸附能力越强^[28]。因此,在相同浓度下,二价离子 (Ca²⁺和 Mg²⁺) 对 CV 的吸附抑制作用强于一价离子 (K⁺和 Na⁺)。如表 6 所示,当电荷数相同时,有效水化半径依次为 Mg²⁺< Ca²⁺< Na⁺< K⁺。因此,对 CV 的吸附抑制顺序为 Mg²⁺> Ca²⁺> Na⁺> K⁺。

2.8 与其他材料吸附 CV 的效果比较

将本研究合成的磁性 Fe₃O₄@LS 水凝胶与其

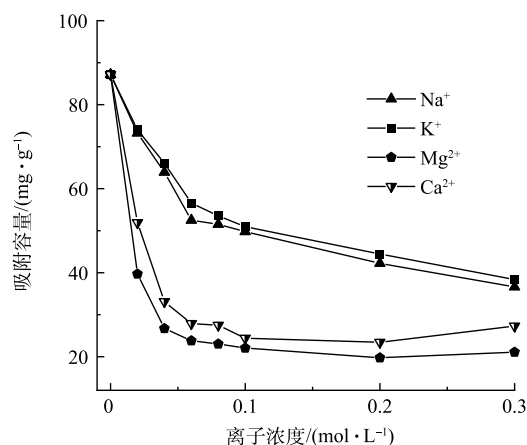


图 5 金属离子共存影响

Fig. 5 Coexisting effects of metal ions

表 6 共存离子的离子半径、水化半径和有效水化半径^[28]

Table 6 Ionic radius, hydration radius and effective hydration radius of coexisting ions^[28]

离子	离子半径	水化半径	有效水化半径	nm
Cd ²⁺	0.083	0.426	0.231	
K ⁺	0.133	0.331	0.278	
Na ⁺	0.098	0.358	0.207	
Ca ²⁺	0.106	0.412	0.245	
Mg ²⁺	0.078	0.428	0.199	

他文献中吸附 CV 所使用的材料进行对比, 以最大吸附量作为对比依据。比较结果如表 7 所示, 发现磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 水凝胶对于 CV 的吸附性能明显优于其他材料, 说明磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 水凝胶在 CV 染料废水处理上具有极大的优势和应用前景。

3 结论

1) 相比于 LS, $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 可提供更多的吸附位点, 并且 $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 具有比 LS 更大的比表面积, 更有利于活性位点的暴露, 这些优势有利于提高吸附性能。

2) $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 吸附结晶紫的最佳条件为: 在 25 °C 下、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 投加量为 $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、CV 废水 pH=7.0、CV 初始浓度为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、吸附时间 80 min, 此条件下, 对 CV 的平衡吸附量和去除率分别为 $237.08 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 94.83%。

3) $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 对 CV 的吸附过程符合拟二级动力学方程及 Langmuir 吸附模型, $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 水凝胶对 CV 的吸附属于以化学吸附为主且为单分子层吸附。整个吸附过程是自发进行的, 节能便利。

4) 采用 NaOH 溶液作为洗脱剂, 当再生次数为 10 时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 去除率仍可达到 98% 以上, 说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 具有很好的循环利用性能。

5) 一价和二价金属离子均对 CV 的吸附有抑制作用, 与 Na^+ 、 K^+ 离子相比, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子对吸附的抑制作用更为明显, 抑制顺序为 $\text{Mg}^{2+}>\text{Ca}^{2+}>\text{Na}^+>\text{K}^+$, 共存离子对吸附的影响与其化合价以及离子的水合半径等性质有关。

表 7 不同材料吸附 CV 最大吸附量对比

Table 7 Comparison of maximum CV adsorption capacity of different materials

吸附剂	吸附时间/h	吸附量/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	数据来源
$\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$ 水凝胶	2	617.28	本研究
改性膨润土	7	249.09	[29]
MFI分子筛	0.17	195.97	[30]
改性榴莲壳	1	298.51	[31]
活性炭	3	438.59	[32]
核桃壳粉	1	159.74	[33]
磁性介孔碳	2	151.52	[34]
磁性生物炭	2	111.48	[35]
气凝胶	2	227.11	[36]
磁性硅气凝胶	4	172.2	[37]

参考文献

- [1] 朱明新, 张进雨, 陈贝贝, 等. 磁性壳聚糖微球对酸性嫩黄 G 吸附行为的研究[J]. 工业水处理, 2023, 43(2): 61-67.
- [2] WANG T, XUE L, ZHENG L W, et al. Biomass-derived N/S dual-doped hierarchically porous carbon material as effective adsorbent for the removal of bisphenol F and bisphenol S[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 416: 126126.
- [3] PAL P, PAL A. Treatment of real wastewater: kinetic and thermodynamic aspects of cadmium adsorption onto surfactant-modified chitosan beads[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 131: 1092-1100.
- [4] GODIYA C B, LIANG M, SAYED S M, et al. Novel alginate/polyethyleneimine hydrogel adsorbent for cascaded removal and utilization of Cu^{2+} and Pb^{2+} ions[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 232: 829-841.
- [5] ZHANG L, SU T, LUO Z R, et al. A graphene-based porous composite hydrogel for efficient heavy metal ions removal from wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 305: 122484.
- [6] MOHAMED A K, MAHMOUD M E. Nanoscale pisum sativum pods biochar encapsulated starch hydrogel: a novel nanosorbent for efficient chromium (VI) ions and naproxen drug removal[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 308: 123263.
- [7] LIU D, GU W Y, ZHOU W Q, et al. Magnetic Fe/carbon/sodium alginate hydrogels for efficient degradation of norfloxacin in simulated wastewater[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 369: 133239.
- [8] VANHOLME R, DEMEDTS B, MORREEL K, et al. Lignin biosynthesis and structure[J]. *Plant Physiology*, 2010, 153(3): 895-905.
- [9] PARK D, KIM J W, SHIN K, et al. Bacterial cellulose nanofibrils-reinforced composite hydrogels for mechanical compression-responsive on-demand drug release[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 272: 118459.
- [10] ALMOMANI F, BHOSALE R, KHRAISHEH M, et al. Heavy metal ions removal from industrial wastewater using magnetic nanoparticles (MNP)[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 506: 144924.
- [11] LIU X, GUAN J N, LAI G H, et al. Stimuli-responsive adsorption behavior toward heavy metal ions based on comb polymer functionalized magnetic nanoparticles[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 253: 119915.
- [12] KLAPISZEWSKI A, ZDARTA J, ANTECKA K, et al. Magnetite nanoparticles conjugated with lignin: A physicochemical and magnetic study[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 422: 94-103.
- [13] CHEN W, XIE H J, JIANG N, et al. Synthesis of magnetic sodium lignosulfonate hydrogel($\text{Fe}_3\text{O}_4@LS$) and its adsorption behavior for Cd^{2+} in wastewater[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 245: 125498.
- [14] JAVADIAN H, ANGAJI M T, NAUSHAD M. Synthesis and characterization of polyaniline/ γ -alumina nanocomposite: A comparative study for the adsorption of three different anionic dyes[J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2014, 20(5): 3890-3900.
- [15] ANSARI R, KEIVANI M B, DELAVAR A F. Application of polyaniline nanolayer composite for removal of tartrazine dye from aqueous solutions[J].

- Journal of Polymer Research*, 2011, 18(6): 1931-1939.
- [16] NETHAJI S, SIVASAMY A. Adsorptive removal of an acid dye by lignocellulosic waste biomass activated carbon: Equilibrium and kinetic studies[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(10): 1367-1372.
- [17] WANG X Y, CAI J H, ZHANG Y J, et al. Heavy metal sorption properties of magnesium titanate mesoporous nanorods[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(22): 11796-11800.
- [18] XU Q H, WANG Y L, JIN L Q, et al. Adsorption of Cu (II), Pb (II) and Cr (VI) from aqueous solutions using black wattle tannin-immobilized nanocellulose[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 339: 91-99.
- [19] CHEN X Y, HOSSAIN M F, DUAN C Y, et al. Isotherm models for adsorption of heavy metals from water - a review[J]. *Chemosphere*, 2022, 307: 135545.
- [20] MAO X Y, WANG L, GU S Q, et al. Synthesis of a three-dimensional network sodium alginate-poly(acrylic acid)/attapulgit hydrogel with good mechanic property and reusability for efficient adsorption of Cu²⁺ and Pb²⁺[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2018, 16(2): 653-658.
- [21] HUA Y Q, JIANG T T, WANG K, et al. Efficient Pt-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction: highly ordered mesoporous N and S co-doped carbon with saccharin as single-source molecular precursor[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 194: 202-208.
- [22] LI X Z, SHUAI K W, ZHANG Y R, et al. Removal of Cd²⁺ from wastewater to form a three-dimensional fiber network using Si-Mg doped industrial lignin-based carbon materials[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 229: 62-69.
- [23] FAN X B, WANG X H, CAI Y T, et al. Functionalized cotton charcoal/chitosan biomass-based hydrogel for capturing Pb²⁺, Cu²⁺ and MB[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 423: 127191.
- [24] HU X J, WANG J S, LIU Y G, et al. Adsorption of chromium (VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: isotherms, kinetics and thermodynamics[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185(1): 306-314.
- [25] DEMIRBAS E, KOBYA M, SULAK M T. Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(13): 5368-5373.
- [26] 唐丹, 张丽青, 周波, 等. 米曲霉 (*Aspergillus oryzae*) 对 Pb²⁺ 的吸附特性研究[J]. *环境科学与技术*, 2013, 36(10): 161-167.
- [27] 王培, 牛丽丽, 陈灵智, 姜黄素-聚乙烯醇药物凝胶的制备及性能研究[J]. *中国塑料*, 2023, 37(7): 34-40.
- [28] 谢厦, 徐应明, 闫翠侠, 等. 酸碱复合改性海泡石亚结构特征及其对 Cd(II) 吸附性能[J]. *环境科学*, 2020, 41(1): 293-303.
- [29] 陈勇, 程宁, 杨育兵, 等. 物理超声改性膨润土吸附结晶紫染料的性能研究[J]. *工业水处理*, 2021, 41(9): 98-103.
- [30] 姬亚军, 李甜甜, 高培林, 等. 等级孔 MFI 分子筛的合成及高效吸附结晶紫性能研究[J]. *信阳师范学院学报 (自然科学版)*, 2021, 34(2): 277-282.
- [31] 廖颖敏, 李晓慧, 蔡婷, 等. 改性榴莲壳对结晶紫的吸附性能研究[J]. *化工新型材料*, 2019, 47(8): 228-232.
- [32] 褚淑祎, 杨敏, 肖继波, 等. 再力花残体活性炭的制备及对结晶紫的吸附[J]. *应用生态学报*, 2013(6): 1693-1698.
- [33] 唐然肖, 李妍, 范胜男, 等. 核桃壳粉对阳离子染料结晶紫的吸附特性[J]. *河北大学学报 (自然科学版)*, 2018, 38(3): 254-261.
- [34] 高美娜, 唐然肖, 翟焱洲, 等. 磁性介孔碳吸附模拟废水中的结晶紫[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(10): 4883-4889.
- [35] YI Y, TU G, YING G, et al. Magnetic biochar derived from rice straw and stainless steel pickling waste liquor for highly efficient adsorption of crystal violet[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 341(1/2): 125743.
- [36] DRUZIAN S P, ZANATTA N P, BORCHARDT R K, et al. Chitin-psyllium based aerogel for the efficient removal of crystal violet from aqueous solutions[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 179(2): 366-376.
- [37] 邓燕, 张艺潇, 朱红庆, 等. 磁性硅气凝胶对水中结晶紫的吸附作用[J]. *沈阳药科大学学报*, 2018, 35(7): 587-592.

(责任编辑: 曲娜)

Adsorption performance of crystal violet in water by magnetic sodium lignonate hydrogel

XIE Huijia, JIANG Nan, GUO Xianzhe, LIU Zhuozhuang, CHEN Wu*

School of Chemical and Environmental Engineering, Yangtze University, Jingzhou 434023, China

*Corresponding author, E-mail: ccww91@126.com

Abstract The magnetic sodium lignosulfonate hydrogel ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LS}$) was prepared through free radical graft copolymerization and in-situ precipitation for the treatment of dye wastewater. The preparation process is simple and environmentally friendly, which could realize the high-value utilization of lignin. The adsorption performance of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LS}$ to crystal violet (CV) in water were investigated. Results demonstrated that at 25 °C, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LS}$ dosage of $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 7.0, an initial CV concentration of $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, and an adsorption time of 80 min, the equilibrium adsorption capacity reached the maximum value of $237.08 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ with the highest CV removal rate of 94.83%. The adsorption behavior followed the pseudo-second-order kinetic equation and Langmuir adsorption model. Both monovalent and divalent metal ions could inhibit CV adsorption on $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LS}$. Moreover, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LS}$ displayed an excellent magnetic response facilitating easy recovery. Regeneration experiments confirmed that $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LS}$ is an outstanding biomass adsorbent material with recycling potential. The structure-activity analysis showed that the good adsorption performance of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LS}$ was due to its abundant active sites and pore structures.

Keywords magnetism; lignin; hydrogel; adsorption; crystal violet