

铝掺杂碳材料的制备及其对刚果红吸附性能研究

李博远¹, 王亚通¹, 王安², 樊凯丽¹, 边思梦¹, 孙晓然^{1*}

(1. 华北理工大学化学工程学院, 河北 唐山 063210;
2. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要:以腐植酸(HA)和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 为原料,经高温固相反应合成了铝掺杂碳材料(CAH),研究了CAH对刚果红(CR)的吸附性能。最佳制备条件为保温温度 400°C 、 $m(\text{HA}):m[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]=2:3$ 、保温时间3 h、升温速率 $15^\circ\text{C}/\text{min}$,吸附量最高可达 4 g/g 。采用SEM和FT-IR对HA和CAH的微观形态和结构进行了表征分析。通过吸附热力学和吸附动力学分析,CAH吸附CR的过程符合Langmuir吸附模型和准二级动力学模型,主要吸附方式属于单分子层化学吸附。

关键词:腐植酸; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$;碳材料;吸附

中图分类号:TQ424.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)S2-0279-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.S2.055

Preparation of Al-doped carbon material and study on its adsorption performance for Congo red

LI Bo-yuan¹, WANG Ya-tong¹, WANG An², FAN Kai-li¹, BIAN Si-meng¹, SUN Xiao-ran^{1*}

(1. College of Chemical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China;
2. School of Chemical & Environmental Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: Aluminum doped carbon material (CAH) is synthesized from humic acid (HA) and aluminum sulfate ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) by high temperature solid state reaction. The adsorption properties of CAH to Congo red (CR) are studied. The optimum preparation conditions are determined as follows: reaction temperature is at 400°C , $m(\text{HA}):m(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)=2:3$, holding time is 3 h, and heating rate is $15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. The maximum adsorption capacity of CAH prepared under the optimal conditions can reach $4\ 000\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ to Congo red. The micro morphology and structure of HA and CAH are characterized by SEM and FT-IR. Through the analysis of adsorption thermodynamics and adsorption kinetics, the process for CAH adsorbing CR conforms to Langmuir adsorption model and quasi second-order kinetic model, and main adsorption mode belongs to monolayer chemical adsorption.

Key words: humic acid; aluminum sulfate; carbon material; adsorption

染料被广泛应用于工业制造和日常生活的多个领域中,染料生产过程产生大量废水,其来源及污染物成分十分复杂,具有色度高、有机物和毒素含量高、难降解等特点^[1],未经处理直接排放到自然界会对土壤和水资源造成严重影响,进而威胁到人类和动植物的健康^[2-3]。刚果红(CR)是一种典型的阴离子偶氮染料,是具有代表性的废水污染物之一,若处理不当会导致癌症和基因突变的发生^[4-6]。

目前,染料废水的处理方法包括物理法、生物法、化学法^[7],其中物理法中的吸附法因不会引入新的污染物且易于操作,是染料废水处理最有前景的技术之一^[8-9]。目前有较多种类的吸附材料可用于染料废水的吸附,例如活性炭、大孔树脂材料,对于去除染料色度均具有良好的效果,但因材料的成

本相对较高,推广应用阻力较大^[10]。腐植酸(HA)是动植物遗骸经微生物降解而产生的一类有机物质,表面含有丰富的羧基与酚羟基等活性基团,具备较好的吸附性能,但因其本身的吸附能力相对较弱而无法直接用于染料的吸附^[11]。本研究选用来源广泛、价格低廉的HA作碳源物质,在草酸做为致孔助剂条件下与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 通过高温固相反应,合成了一种HA铝碳复合材料CAH。考察了其对CR的吸附性能,为印染废水的处理提供了一种高效吸附材料,为HA的合理利用提供了理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

HA(山东西亚化学工业有限公司,化学纯),

收稿日期:2022-04-13;修回日期:2022-05-29

基金项目:河北省大中学生科技创新能力培育专项(2021H020907)

作者简介:李博远(2000-),男,本科生,研究方向为精细化工材料的合成, lby1575147084@163.com;孙晓然(1966-),女,博士,教授,研究方向为精细化学品合成、环境材料研发、水与土壤污染治理技术及固废资源化利用,通讯联系人, xiaoranhb@yeah.net。

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (上海麦克林生化科技有限公司, 分析纯), 草酸 (天津市永大化学试剂有限公司, 分析纯), CR (天津市大茂化学试剂厂, 分析纯)。

扫描电子显微镜 (SEM, S-4800, 日本日立公司), 红外吸收光谱仪 (FT-IR, VERTEX70, 德国 Bruker 公司), 马弗炉 (KLX-14Y, 天津凯恒电热技术有限公司), 紫外-可见分光光度计 (UV-1600PC, 上海美谱达仪器有限公司)。

1.2 CAH 材料的制备

称取 0.8 g HA 与 1.2 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 再称取 1 g 草酸作为致孔助剂, 置于研钵中研磨均匀后转移到陶瓷坩埚中, 置于马弗炉中央部位, 控制升温速率 $15^\circ\text{C}/\text{min}$, 升温至 400°C , 反应 3 h, 自然冷却至室温后取出, 研磨均匀后得 CAH, 密封保存。

1.3 结构表征

使用扫描电子显微镜观察 CAH 材料的微观形态; 用红外吸收光谱仪分析 CAH 结构; 用紫外-可见分光光度计检测 CAH 对 CR 染料的吸附效果。

1.4 吸附性能测试

称取 10 mg CAH 置于 100 mL 400 mg/L CR 溶液中, 搅拌 1 min 后静置 3 h, 将上清液离心后使用紫外分光光度法测定剩余 CR 含量。CR 吸附量用式(1)计算。

$$q = (C_0 - C_e)V/m \quad (1)$$

式中: q 是 CAH 对 CR 的吸附量, mg/g ; C_0 为初始 CR 质量浓度, mg/L ; C_e 为吸附平衡时 CR 质量浓度, mg/L ; V 为 CR 体积, L ; m 为 CAH 的质量, g 。

2 结果与讨论

2.1 CAH 最佳制备条件的研究

2.1.1 原料质量比对 CAH 吸附性能的影响

在升温速率 $9^\circ\text{C}/\text{min}$ 、反应时间 3 h、反应温度 400°C 条件下, HA 与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的质量比对 CAH 吸附 CR 的影响如图 1 所示。当 HA 与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的质量比大于 2:3 时, CAH 对 CR 的吸附量随着 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 比例的增大而大幅增加; 当 HA 与

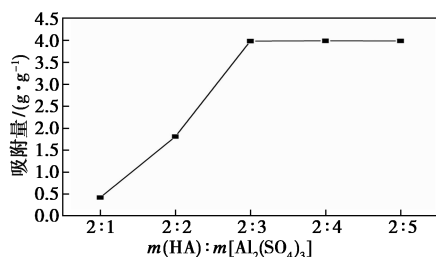


图 1 原料质量比对 CAH 吸附性能的影响

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的质量比小于 2:3, 随着 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 比例的增加, CAH 对 CR 吸附量变化不明显。因此, 确定最佳的 HA 与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 质量比为 2:3。

2.1.2 保温温度对 CAH 吸附性能的影响

在 HA 与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的质量比 2:3、升温速率 $9^\circ\text{C}/\text{min}$ 、反应时间 3 h 条件下, 不同反应温度下 CAH 对 CR 吸附量的影响如图 2 所示。CAH 对 CR 的吸附量随着反应温度的增加呈现先增加后降低的趋势, 在 400°C 时 CAH 的吸附量达到 $3.98 \text{ g}/\text{g}$ 。当反应温度高于 400°C 时, 生成的产物中因不规则的稠环芳烃和烷氧基、硫醇基等官能团裂解产生 H_2O 、 CO 、 CO_2 与 CH_4 后溢出^[12-14], 导致 HA 中 C—C 骨架分解致使 CAH 无法形成较好的空间网状结构, 吸附能力下降。

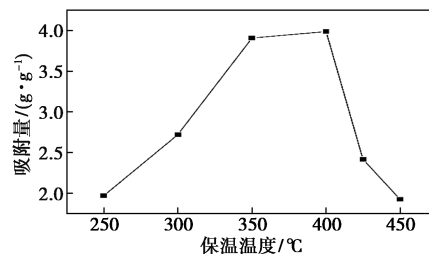


图 2 保温温度对 CAH 吸附性能的影响

2.1.3 反应时间对 CAH 吸附性能的影响

在反应温度 400°C 、HA 与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 质量比 2:3、升温速率 $9^\circ\text{C}/\text{min}$ 条件下, 保温时间对 CAH 吸附 CR 的影响如图 3 所示。CAH 对 CR 的吸附量随着反应时间的增长, 首先呈现出大幅度增加, 超过 3 h 后吸附效果有大幅度降低的趋势, 因此最佳反应时间为 3 h。

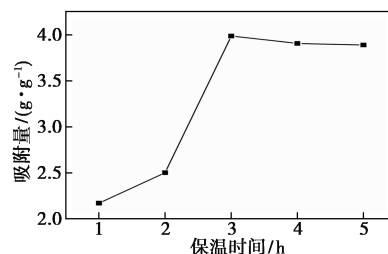


图 3 保温时间对 CAH 吸附性能的影响

2.1.4 升温速率对 CAH 吸附性能的影响

在反应温度 400°C 、HA 与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 质量比 2:3、反应时间 3 h 条件下, 升温速率对 CAH 吸附 CR 的影响如图 4 所示。升温速率对 CAH 吸附 CR 的效果影响较小, 吸附量均在 $3.96 \text{ g}/\text{g}$ 以上。热重分析显示, 在 $5\sim 25^\circ\text{C}$ 范围内, 升温速率越快 HA 上

烷氧基、硫醇基等官能团的损失越小^[12], 升温速率在 15°C/min 吸附量达到最高, 为 4 g/g。

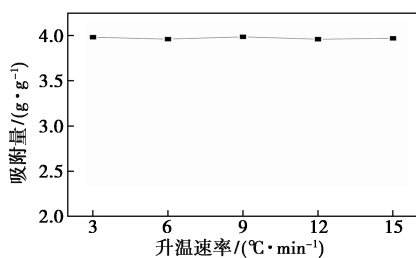


图 4 升温速率对 CAH 吸附性能的影响

2.2 SEM 分析

图 5(a) 为 HA 的 SEM 图, 图 5(b) 为 CAH 的 SEM 图。由图可见, 作为原料的 HA 具有形状不规则的紧密层状结构, 而 CAH 的表面存在排布紧密、呈现蜂窝状的孔状结构, 孔壁薄且大多数孔径在 0.9~4.8 μm 之间。通过添加草酸作为致孔助剂, 增大了 CAH 的比表面积和材料上的活性位点, 增强了材料的吸附性能。

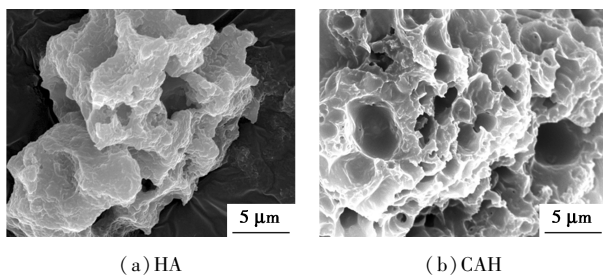
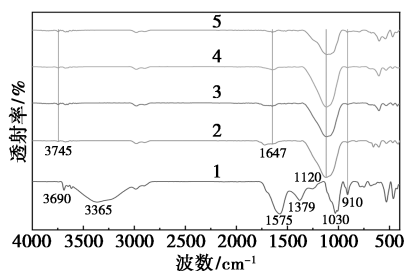


图 5 HA 和 CAH 的扫描电镜图

2.3 FT-IR 分析

图 6 为 HA 与 CAH 的红外光谱图。结果显示 HA 在 3 365、1 575 和 1 030 cm⁻¹ 有较强吸收峰, 其中 3 365 cm⁻¹ 处的宽峰由 —OH 氢键缔合伸缩振动引起, 1 575 cm⁻¹ 处的吸收峰属于芳环 C=C 的伸缩振动, 1 030 cm⁻¹ 处的吸收峰属于醇类的 C—O 伸缩振动^[15]。而 CAH 在 3 450~3 300 cm⁻¹ 范围内没有吸收峰, 这是因为 HA 上的 —OH 在加热碳化时, 转



1—HA; 2—300°C; 3—350°C; 4—400°C; 5—450°C

图 6 HA 与 CAH 的红外光谱图

化成 H₂O 溢出; 1 630~1 440 cm⁻¹ 范围内没有吸收峰, 证明 CAH 上的 C=C 断裂; 1 379、910 cm⁻¹ 处的 C—H 变形吸收峰和 COO—振动吸收峰大幅减弱, 证明 COOH 在加热过程中发生脱羧反应^[16]。

2.4 吸附热力学

常用表示单层吸附类型的 Langmuir 吸附模型 [式(2)]^[17] 和表示多层吸附的 Freundlich 吸附模型 [式(3)]^[18] 拟合吸附等温线, 拟合结果见图 7、图 8 和表 1。

$$C_e/q_e = 1/K_L q_{\max} + C_e/q_{\max} \quad (2)$$

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

式中: C_e 表示溶液平衡时的浓度, mg/L; q_e 表示吸附剂在平衡时的吸附量, mg/g; q_{\max} 表示吸附剂的最大吸附量, mg/g; K_L 表示 Langmuir 平衡吸附常数, L/mg; K_F 表示 Freundlich 平衡吸附常数, mg/g; $1/n$ 表示 Freundlich 方程非均匀性因素。

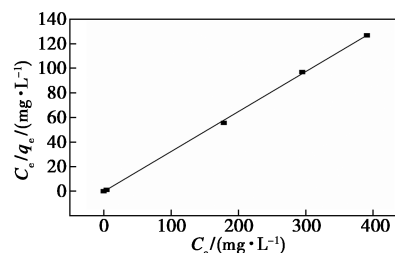


图 7 CAH 吸附 CR 过程的 Langmuir 模型拟合

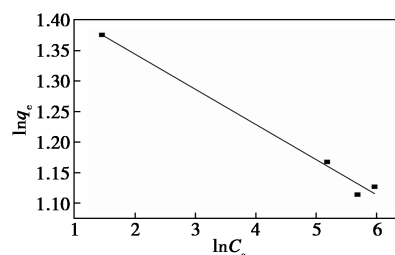


图 8 CAH 吸附 CR 过程的 Freundlich 模型拟合

表 1 吸附热力学参数

Langmuir			Freundlich		
$K_L/$	$q_{\max}/$	R^2	$K_F/$	n	R^2
(L·mg ⁻¹)	(mg·g ⁻¹)		(mg·g ⁻¹)		
-1.1219	3079	0.9996	4.3034	-17.3611	0.9890

由表 1 可知, Langmuir 模型与实验数据相拟合的 $R^2=0.9996$, 大于 Freundlich 模型与实验数据相拟合的 R^2 , 可见 Langmuir 模型比 Freundlich 模型更适合用来描述 CAH 对 CR 的吸附过程, 说明吸附过程属于单分子层吸附。

2.5 吸附动力学

采用准一级动力学模型[式(4)]、准二级动力学模型[式(5)]对实验数据进行吸附动力学分析^[19-20],结果见图9、图10和表2。

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

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

式中: q_e 表示吸附剂在平衡时的吸附量,mg/g; q_t 表示 t (min)时刻吸附剂的吸附量,mg/g; k_1 表示准一级吸附速率常数,1/min; k_2 表示准二级吸附速率常数,1/min。

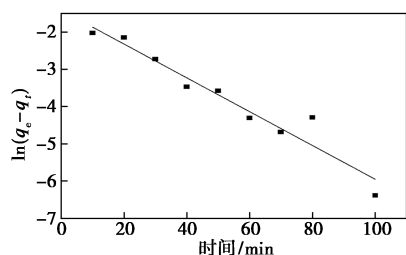


图9 CAH 吸附 CR 的准一级动力学线性拟合

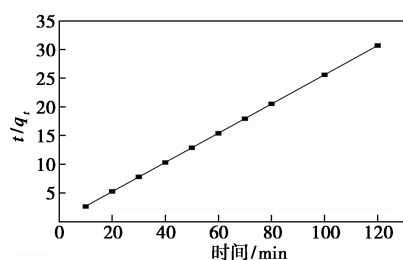


图10 CAH 吸附 CR 的准二级动力学线性拟合

表2 吸附动力学参数

准一级动力学模型			准二级动力学模型		
$q_e/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$k_1/$ min^{-1}	R^2	$q_e/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$k_2/$ min^{-1}	R^2
3910	0.0453	0.9398	3929	0.4526	0.9999

由表2可知,CAH 吸附 CR 的准二级动力学 R^2 为 0.999 9,而准一级动力学 R^2 仅为 0.939 8,因此用准二级动力学模型来描述 CAH 对 CR 的吸附更适合,说明 CAH 对 CR 的吸附主要为化学吸附。

3 结论

(1)采用高温固相法制备了一种铝掺杂碳材料 CAH,最佳制备条件为反应温度 400℃、HA 与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 质量比为 2:3、反应时间 3 h、升温速率 15℃/min。

(2)通过 SEM 表征发现,CAH 表面存在大量分布紧密的蜂窝状孔洞,孔壁较薄,有利于对 CR 的吸附,最大吸附量可达 4 g/g。

(3)CAH 对 CR 的吸附过程符合 Langmuir 吸附模型和准二级动力学模型,属单分子层化学吸附。

参考文献

- [1] 郝梦亚,朱薇,马姝雅,等.超声辅助铅柱撑膨润土吸附刚果红的研究[J].现代化工,2021,41(S1):163-168.
- [2] Chella S, Venugopal V, George J, et al. Role of nanomaterials in water treatment applications: A review [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 306: 1116-1137.
- [3] Dai Y J, Zhang N X, Xing C M, et al. The adsorption, regeneration, and engineering applications of biochar for removal organic pollutants: A review [J]. Chemosphere, 2019, 223: 12-27.
- [4] 谢艳新,刘海娟,尚磊,等.染料废水处理最新研究进展[J].印染助剂,2020,37(7):11-16.
- [5] Shaban M, Sayed M I, Shahien M G, et al. Adsorption behavior of inorganic-and organic-modified kaolinite for Congo red dye from water, kinetic modeling, and equilibrium studies [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2018, 87: 427-441.
- [6] Li Z C, Hanafybe H, Zhang L, et al. Adsorption of Congo red and methylene blue dyes on an ashitaba waste and a walnut shell-based activated carbon from aqueous solutions: Experiments, characterization and physical interpretations [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 388: 124263.
- [7] 陈益宾,王绪绪,付贤智,等.偶氮染料刚果红在水中的光催化降解过程[J].催化学报,2005,26(1):37-42.
- [8] 吴艳,罗汉金,王侯.改性木屑对水中刚果红的吸附性能研究[J].环境科学学报,2014,34(7):1680-1688.
- [9] 方伟.改性石墨烯/聚吡咯复合材料对水中 Cr(VI)及刚果红的吸附研究[D].广州:华南理工大学,2018.
- [10] 梁鸿博,滕云鹤,张杰,等.改性酒糟基活性炭的制备及其对刚果红的吸附[J].化工新型材料,2018,46(4):244-246,250.
- [11] 刘志雄,张佳丽,洪许言,等. CuO/腐植酸复合材料的制备及其吸附性能[J].化工进展,2018,37(10):4060-4067.
- [12] 程亮,张保林,徐丽,等.腐植酸热分解动力学[J].化工学报,2014,65(9):3470-3478.
- [13] 阳虹,麻志浩,张玉贵,等.风化煤腐植酸热解特性及动力学分析[J].煤炭转化,2014,37(4):74-80.
- [14] 朱学栋,朱子彬,韩崇家,等.煤的热解研究(III):煤中官能团与热解生成[J].华东理工大学学报,2000,26(1):14-17.
- [15] 成绍鑫.腐植酸类物质概论[M].北京:化学工业出版社,2020:103.
- [16] 阳虹,麻志浩,张玉贵,等.风化煤腐植酸热解特性及动力学分析[J].煤炭转化,2014,37(4):74-80.
- [17] 郑颖秋.分等级多孔结构材料的制备及刚果红吸附性能研究[D].武汉:武汉理工大学,2019.
- [18] 曲艳萍,刘洪娇,于雯靖,等.氧化石墨烯/贝壳粉复合材料的制备及其对刚果红吸附性能的研究[J].化工新型材料,2020,48(8):281-285.
- [19] Lei C S, Pi M, Cheng B, et al. Fabrication of hierarchical porous ZnO/NiO hollow microspheres for adsorptive removal of Congo red [J]. Applied Surface Science, 2018, 435: 1002-1010.
- [20] Kim U J, Kimura S, Wada M. Highly enhanced adsorption of Congo red onto dialdehyde cellulose-crosslinked cellulose-chitosan foam [J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 214: 294-302. ■