

王欣玉,张耀玲,张波,等.碳包覆多孔氧化镁对靛蓝胭脂红的高效吸附[J].盐湖研究,2024,32(6):16-24.

Wang X Y, Zhang Y L, Zhang B, et al. High efficient adsorption of indigo carmine with carbon coated porous magnesium oxide[J]. Journal of Salt Lake Research, 2024, 32(6): 16-24.

DOI: 10.3724/j.yhyj.2024038

CSTR: 32273.14.j.yhyj.2024038

碳包覆多孔氧化镁对靛蓝胭脂红的高效吸附

王欣玉^{1,2,3}, 张耀玲^{1,2*}, 张波^{1,2}, 李武^{1,2}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室, 青海 西宁 810008;
2. 青海省盐湖资源化学重点实验室, 青海 西宁 810008; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:研究通过水热法和煅烧法的两步组合工艺合成了薄层碳包覆的多孔氧化镁复合材料,随后采用XRD、FT-IR、SEM、TEM、EDS等手段对该复合材料进行结构表征,并研究了不同吸附条件对靛蓝胭脂红染料去除率的影响。采用等温热力学模型和吸附动力学模型对吸附过程进行了模拟。实验结果表明,在片状多孔氧化镁上包覆有较薄的碳层,其中 $n(\text{MgCl}_2):n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)=5:2$ 的形貌均一,性能稳定。水热合成的层状氢氧化镁在煅烧后转化为多孔氧化镁,且粒径变小,比表面积变大。用该材料对靛蓝胭脂红进行吸附实验,结果表明,该材料对水溶液中的阴离子染料靛蓝胭脂红表现出优异的吸附性能且吸附在 $5\sim 75\text{ g/L NaCl}$ 浓度和 pH 值为 $2\sim 10$ 范围内所受影响较小。吸附后的材料经过煅烧具有良好的循环性能,可多次回收利用,即使经过10个循环,碳包覆多孔氧化镁复合材料对靛蓝胭脂红的吸附容量仍高达 983.95 mg/g 。吸附符合Langmuir等温热力学模型以及伪二阶动力学模型。

关键词:碳包覆;吸附;氧化镁;染料;靛蓝胭脂红

中图分类号: TQ610

文献标志码: A

文章编号: 1008-858X(2024)06-0016-09

近年来,由于纺织、印染、造纸和塑料等工业的快速发展,高色度工业废水的污染问题也愈加严重。纺织工业作为使用染料量最大的行业之一,在纺织品染色过程中,大量高浓度的染料废水被排放到环境中,造成水体透光率降低,光合作用减弱,对水生生物产生不利影响。大多数染料不能通过传统的处理技术去除,其耐生物降解和易转化等特点使得水体中染料的去除具有一定的挑战性^[1-3]。由于染料具有一定的稳定性,且部分染料具有潜在的毒性,它们排放到环境中可能会造成一定的环境污染和健康问题,因此需要在排放到环境之前进行有效的处理^[4]。目前,工业上采用生物处理、混凝、氧化、膜处理和吸附等方法去除水中的有机染料。其中吸附工艺由于吸附剂原料廉价易得,制备方法简单,去除效率高等优势,而被广泛应用于废水处理领域^[5]。

氧化镁(magnesium oxide, MgO)是一种常见的碱土金属氧化物,其化学性质稳定、无毒无害、具有较高的表面反应活性、较强的吸附能力且在水中溶

解度有限^[6,7],因此被认为是一种有效的吸附剂材料^[8]。氧化镁具有较高的零电荷 $\text{pH}(\text{pH}_{\text{zpc}})$,约为12.4。当 $\text{pH}<12.4$ 时,氧化镁表面带正电荷,对阴离子具有良好的静电吸引作用,可有效去除水体中的阴离子染料。此外,为了提高氧化镁颗粒对阴离子的吸附性能,许多研究人员采用不同工艺合成氧化镁复合材料并对复合材料的结构和性能进行了表征。尽管前期已经做了很多工作,但不断提高氧化镁材料的吸附能力仍然是一个极具潜力的课题。例如,研究人员通过牺牲草酸盐模板法直接热转化合成了介孔氧化镁结构,该结构对刚果红的最大吸附容量达到 689.7 mg/L 。介孔氧化镁对刚果红的去除过程符合单层化学吸附模型,其动力学拟合二阶速率方程。吸附机理可归因于介孔氧化镁的介孔结构、高比表面积和强静电作用^[9]。此外,有研究人员以葡聚糖为结构导向剂制备了特殊的球纤维氧化镁纳米结构,并研究了反应时间、葡聚糖浓度和盐浓度对配合物尺寸和形貌的影响。合成的氧化镁复合纳

收稿日期:2023-09-28;修回日期:2023-10-28

基金项目:青海省应用基础研究项目(2020-ZJ-787);青海省相关人才项目(340HX04)

作者简介:王欣玉(1998-),女,在读硕士研究生,研究方向:水体有机物去除研究。Email: Wangxinyu_huaxue@163.com。

通信作者:张耀玲(1980-),女,博士,副研究员,主要从事卤水中有机物及环境地球化学方面的研究。Email: zhyl@isl.ac.cn。

米材料对两种染料(橙 G 和甲基橙)的吸附量远高于商品氧化镁,与商品氧化镁相比,其吸附性能的提高可归因于合成氧化镁的复杂结构^[10]。

在实际应用中,工业染料废水大多数呈弱酸性,氧化镁的碱性使得它的应用受到限制,因此需要提高氧化镁基吸附剂的稳定性,从而获得更好的去除效果和经济效益。碳层包覆的纳米颗粒复合材料在科学实验和实践中都引起了研究者们极大的兴趣,因为碳层的存在不仅可以防止颗粒之间聚集,还可以增加材料的稳定性^[11-13]。因此,适当开发碳涂层可以充分保护核心材料,提高材料性能。

在本工作中,我们使用水热法和煅烧方法制备了薄层碳包覆的片状多孔氧化镁,使用廉价易得的葡萄糖作为碳源,使用安全廉价的尿素代替氨水作为碱化剂沉淀 Mg^{2+} 。探究溶液 NaCl 浓度、 pH 、温度对吸附的影响,并对吸附过程进行等温吸附和吸附动力学模型拟合。该方法为制备镁基复合吸附剂材料提供了一条简单的途径,可用于处理纺织染料废水。

1 实验

1.1 化学试剂和药品

所有试剂均为分析纯试剂,无须进一步纯化即可使用。六水氯化镁购于上海麦克林生化科技股份有限公司,无水葡萄糖和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)购于国药集团化学试剂有限公司,无水乙醇购于科隆试剂,氨水购于波尔试剂,靛蓝胭脂红(indigo carmine, IC),其结构如图 1 所示,购于孟成化学(上海)有限公司。去离子水为实验室自制。

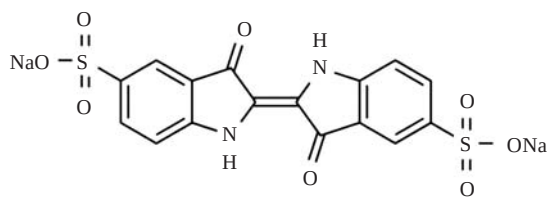


图 1 靛蓝胭脂红的结构

Fig. 1 Structure of indigo carmine

1.2 合成

本实验使用 PVP 作为高分子表面活性剂在水-乙醇体系中合成氢氧化镁/葡萄糖复合物,通过水热将葡萄糖碳化,在高温下煅烧形成多孔结构。将 $n(\text{MgCl}_2):n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)=5:2$ 的六水氯化镁、无水葡萄糖

和 2 g PVP 加入到 50% 的乙醇溶液中搅拌 30 min 至完全溶解,再加入 0.499 7 g 尿素搅拌 1 h,将溶液转移至聚四氟乙烯反应釜中,180 °C 水热 24 h。将所得到的化合物离心分离后,使用乙醇和水分别洗涤 3 次后干燥。在 N_2 氛围下 500 °C 煅烧 2 h 制得多孔 MgO/C 复合材料。采用上述方法制备了不同 $n(\text{MgCl}_2):n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$ 的 MgO/C 。

1.3 表征

1.3.1 X 射线衍射仪分析

X 射线衍射仪(X Pert-Pro, PANalytical, 荷兰),工作条件:Cu-K α 辐射,工作电压 40 kV,工作电流 30 mA,扫描角 $5^\circ \sim 80^\circ$,扫描速度 $5^\circ/\text{min}$ 。

1.3.2 红外分析

傅里叶变换红外光谱(FT-IR, Thermo Nicolet Corporation, 美国),波数范围为 $4\,000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$,试验采用 KBr 压片,压力 20 MPa。

1.3.3 扫描电子显微镜分析

采用扫描电子显微镜(INCA, JEOL, Oxford Instruments)和透射电子显微镜(TEM, JEOL, Japan)进行材料的形貌表征。样品在无水乙醇中超声分散 15 min,上清液经烘箱等干燥后滴在待测铜网上。

1.3.4 比表面积分析

采用 4 站式全自动比表面积测定仪(Brunauer-Emmett-Teller, BET, Micromeritics APSP 2406)评估材料的表面积。在 77 K 液氮条件下,对样品进行氮气吸脱附测试,待仪器分析完毕得到等温吸脱附曲线。

1.3.5 紫外分光光度计分析

紫外分光光度计(UV-2700)。利用 UV/vis 分光光度计确定染料的浓度。在不同的波长下确定吸光度,得到最大吸光度对应的波长是 608 nm。配制 1 ~ 100 mg/L 的 IC 溶液,使用该波长建立吸光度与染料溶液浓度之间的标准曲线。

1.4 吸附实验

在吸附研究中,将 50 mg 吸附剂分别加入到不同 IC 浓度(10 ~ 100 mg/L)的溶液中,在室温下连续搅拌。在不同的吸附时间(5 ~ 120 min)用注射器取上清液,通过水相针式滤器(13 mm, 0.45 μm)分离吸附剂,采用定量分光光度法对滤液进行分析(比色皿厚度为 1 cm,波长为 608 nm)。将 50 mg 吸附剂与 50 mL

不同 pH 值(pH=2,4,6,8,10)的 IC 溶液(50 mg/L)混合搅拌,用 HCl 和 NaOH 溶液调节溶液 pH 值,分析 pH 对吸附效果的影响。配置不同 NaCl 浓度(5 g/L、20 g/L、35 g/L、50 g/L 和 75 g/L)的染料溶液,在室温下探究 NaCl 浓度对吸附的影响。研究不同温度(30 °C、40 °C、50 °C、60 °C 和 70 °C)对吸附的影响。在吸附后过滤收集固体样品,洗涤干燥后进行吸附 IC 的循环性能测试。所有实验均在室温下进行。

染料的吸附百分比,即染料去除效率,用下式确定:

$$\text{染料去除率} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, C_0 和 C_t 分别表示染料的初始浓度和吸附后的最终浓度。所有测试都重复进行两次,以确保结果的可重复性并报告两次测量结果的平均值。

1.5 循环稳定性测试

过滤收集吸附后的固体样品,用 0.2 mol/L 的 NaOH 溶液洗涤,接着用去离子水冲洗,烘干后在限氧条件下 500 °C 煅烧 2 h,再进行吸附实验。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 最佳比例的选择

分别制备不同 $n(\text{MgCl}_2):n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$ 的复合材料,样品的 XRD 如图 2 所示,三个样品均在 36.6°、42.5°、62.5°、74.3°和 78.3°有衍射峰,分别对应氧化镁的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)面。除此之外,没有其他杂峰出现,说明水热和煅烧过程中没有副产物的生成,产品纯度较高。随着原料中葡萄糖比例的增加,氧化镁的衍射峰逐渐降低,峰宽逐渐加宽,表明物质结晶度下降且晶粒尺寸减小。样品在 22°有微小的碳宽峰,表明葡萄糖在水热及煅烧过程中被碳化并具有较高的结晶度。通过对不同比例样品进行 SEM 观察分析,发现 $n(\text{MgCl}_2):n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)=5:2$ 的样品具有多孔结构、分散性好且粒径分布均匀。在同样条件下使用不同比例的样品进行 IC 的吸附实验, $n(\text{MgCl}_2):n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)=5:2$ 时对 IC 的饱和和吸附量最大,因此后续实验采用该比例为最佳比例。

2.1.2 XRD 和 FT-IR 分析

利用 XRD 和红外光谱分析了氧化镁复合材料

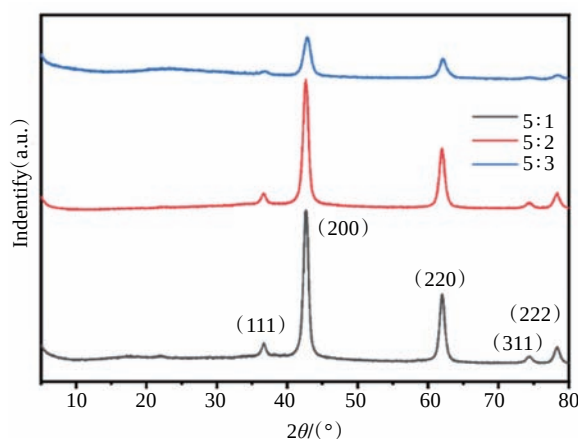


图 2 不同镁碳比制备的复合材料的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of composite materials prepared with different magnesium carbon ratios

的组成和结构,所得结果如图 3 所示。氧化镁复合材料的 XRD 显示出氧化镁的衍射峰,与氧化镁标准卡片相对应。如图 3a 所示,所有的衍射峰可分别归属于 MgO 的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)面。样品在 22°有微小的碳宽峰,表明葡萄糖在水热及煅烧过程中被碳化并具有较高的结晶度。样品中没有发现其他杂质的特征峰,表明合成的氧化镁复合材料具有较高的相纯度。MgO 的典型 FT-IR 光谱如图 3b 所示。在 3 440 cm^{-1} 处,MgO/C 复合材料羟基的吸收峰向低波数区域移动,这表明氢键羟基的形成^[14]。值得注意的是,在 2 855 cm^{-1} 和 2 925 cm^{-1} 处的两个弱吸收峰归因于和氧化镁表面作用的葡萄糖分子的 C-H 拉伸振动,可以被认为是葡萄糖和氧化镁成功复合的证据^[15]。

2.1.3 表面形貌

为了观察形成产物的形貌,对产物进行了微观形貌的分析。图 4(a~c)显示了水热后的样品形貌,为氢氧化镁常见的六角形片状结构。元素映射图像显示样品中镁、氧、碳的均匀分布,说明氢氧化镁与葡萄糖之间形成了均一稳定的复合物。在管式炉中 500 °C 煅烧 2 h,氢氧化镁-葡萄糖复合物颗粒明显变小且出现孔状结构。通过微观形貌的电镜图对材料煅烧前后的粒径分布进行统计,得到煅烧前的平均粒径为 0.2 μm ,煅烧后平均粒径减小至 0.05 μm ,颗粒尺寸显著降低。更大的比表面积和空隙体积将更有助于材料吸附能力的提升。

通过观察 TEM 结果(如图 5 所示),说明得到的复合材料为不规则的片状结构,且存在均匀分布的孔状结构。这说明在限氧条件下高温煅烧后,氢氧

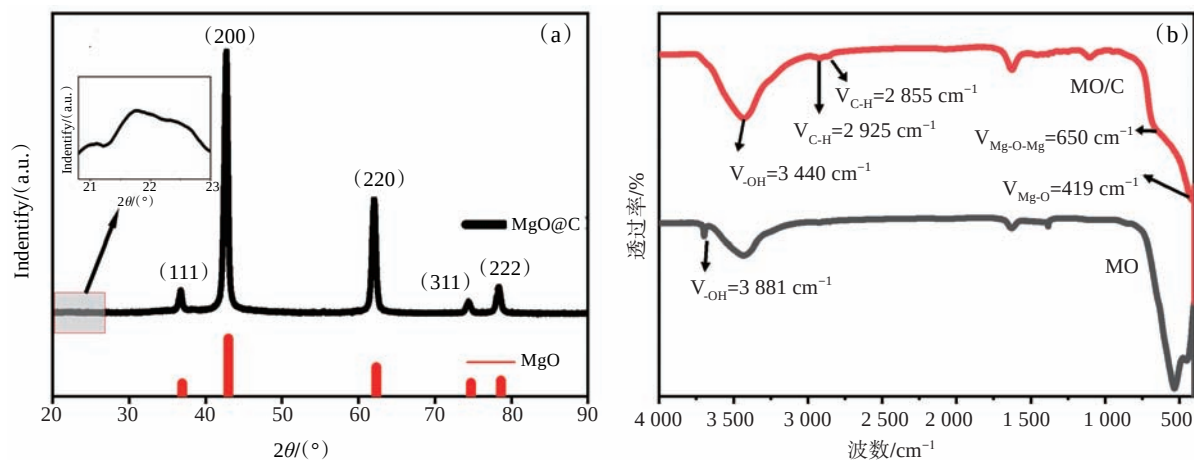


图3 碳包覆多孔氧化镁的 (a) XRD 图谱和 (b) FT-IR 图
Fig. 3 XRD (a) and FT-IR (b) diagrams of carbon coated porous magnesium oxide

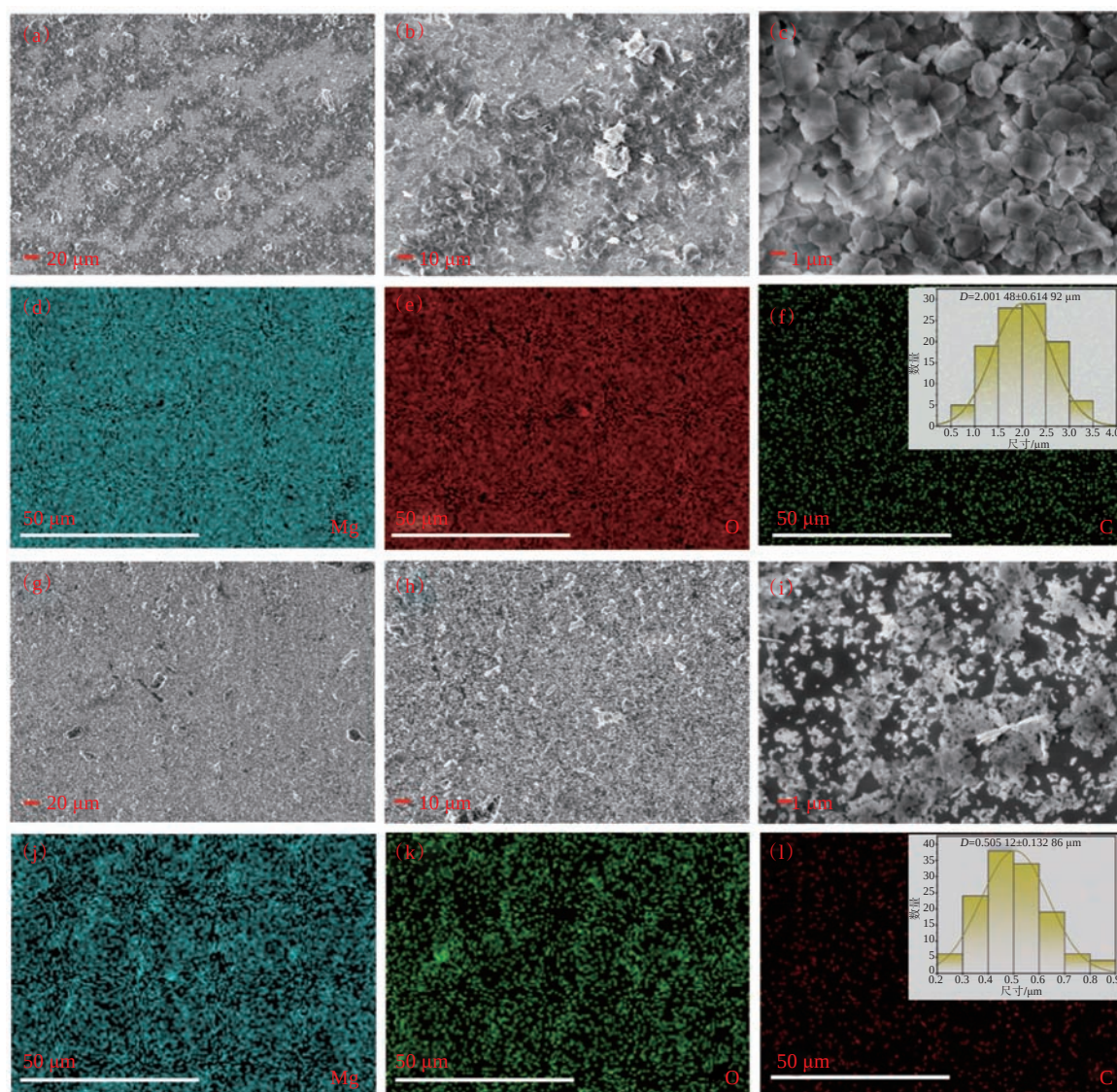


图4 煅烧前 (a ~ f) 层状氢氧化镁、煅烧后 (g ~ l) 多孔氧化镁的 SEM、元素分布和粒度分布
Fig. 4 SEM, elemental distribution, and particle size distribution of (a ~ f) layered magnesium hydroxide before calcination, (g ~ l) porous magnesium oxide after calcination

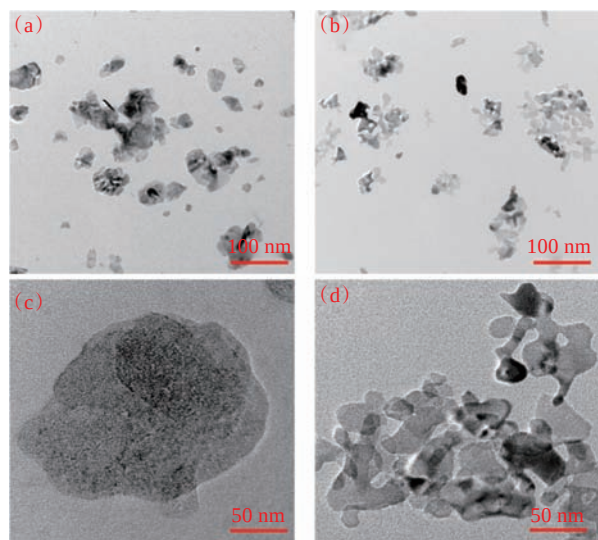


图5 所得(a,c)氢氧化镁和(b,d)氧化镁产品的TEM
Fig. 5 TEM images of the prepared (a, c) magnesium hydroxide and (b, d) magnesium oxide

化镁和葡萄糖分子中的 H_2O 流失,形成空位,出现片状多孔结构。由于多孔结构分布广泛,片状材料破碎断裂成更小的片,材料粒径减小。

2.2 吸附实验

2.2.1 染料起始浓度

MgO/C 对不同初始浓度 IC 的吸附能力,如图 6a 所示。当初始浓度为 10 mg/L, IC 的去除率在 20 min 内达到 99% 以上。当浓度逐渐增大,染料去除率逐渐降低。当染料浓度为 100 mg/L 时,染料去除率较低。这主要是由于在低浓度 IC 废水中 MgO/C 的活性位点超过了可被吸附 IC 的量,导致吸附效率低。在高浓度 IC 废水中,用于 IC 吸附的 MgO/C 活性位点不足,导致吸附平衡提前。初始浓度提供必要的驱动力以克服 IC 在水相和固相之间传质的阻力。初始浓度的增加也增强了 IC 和 MgO/C 之间的相互作用,因此,增强了 IC 的吸附性能。由于驱动力的增加,吸附速率也随着初始浓度的增大而增大。此结果与吸附动力学拟合结果一致,说明了 IC 在复合材料上的吸附为单层吸附。

2.2.2 NaCl 浓度

NaCl 是水体中常见的盐类,因此对 NaCl 水溶液体系进行研究具有普适性和广泛的应用场景。水体中 NaCl 的存在可能会影响吸附效果。如图 6b 所示,NaCl 浓度变化对 IC 的去除率影响较小,在所选 NaCl 浓度范围内去除率都能达到 95% 以上。 Na^+ 、 Cl^- 对 IC 在 MgO/C 复合材料上的吸附无显著影响,

说明材料具有较高的选择性和较广泛的适用性。

2.2.3 溶液 pH

pH 值对吸附质分子的电离/解离和吸附剂表面性质有影响,因此需要探究 pH 值对吸附的影响^[16]。如图 6c 所示,初始染料溶液 pH 值为 5.3,在较低的 pH 值下,染料分子未发生电离,与吸附剂之间的静电吸引力弱,去除效果较低^[17]。当增大溶液 pH 值时,IC 分子发生电离,在水溶液中带负电荷,可与带正电荷的氧化镁通过静电吸引相互作用。一般而言,氧化镁在水溶液中和水反应生成氢氧化镁,当 pH 值较低时会与溶液中的酸发生中和而溶解。但在探究 pH 值对吸附影响的实验中,较低 pH 值下 MgO/C 复合材料仍保持结构稳定且表现出优异的去除能力,说明在氧化镁表面的碳薄层可以使材料的稳定性提高^[18-21]。

2.2.4 吸附温度

由图 6d 可以看出,随着温度的升高,IC 染料在最大吸收波长 $\lambda=608$ nm 处的峰高随温度的升高而降低,表明 IC 染料在较高温度的去除率较高,且去除效率随温度的升高而升高,这表明吸附机理遵循吸热过程。Chiou 和 Li^[22]也观察到温度对壳聚糖珠吸附活性染料的类似影响。这可能是由于温度升高产生溶胀效应,吸附剂的内部结构使染料分子能够进一步渗透。同时,升高温度也能够加快靛蓝胭脂红分子在溶液中的传质速率。

2.3 等温吸附模型拟合

吸附等温线被广泛应用于评价吸附剂的吸附性能,有助于了解吸附过程。Langmuir 和 Freundlich 等温线模型已被广泛应用于描述吸附的平衡特性,其中 Langmuir 模型适用于均匀吸附表面,Freundlich 模型适用于非均匀吸附表面。

Langmuir 和 Freundlich 公式分别如下式:

$$q = \frac{q_e bc}{1 + bc} \quad (2)$$

$$q = kc^n \quad (3)$$

式中, q 为平衡吸附量,mg/g; b 为 Langmuir 吸附系数; c 为平衡浓度,mg/L; q_e 为饱和吸附量,mg/g; k 平衡常数; n 为 Freundlich 吸附指数,表征吸附强度的量度。

根据等温吸附线的拟合参数可知,在不调节 pH 的情况下,多孔氧化镁复合材料对靛蓝胭脂红的吸附在 20 °C、30 °C、40 °C 和 50 °C 的条件下,Langmuir

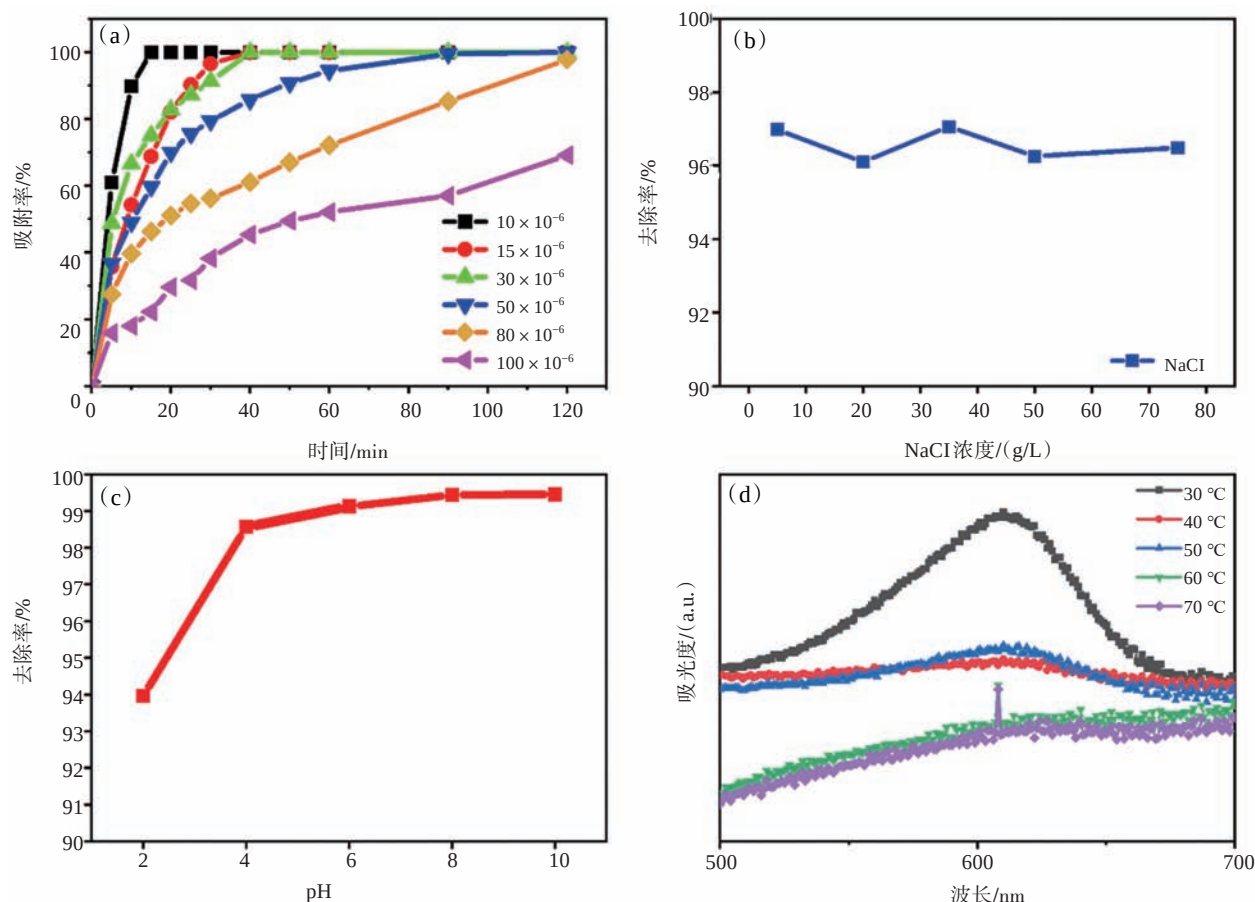


图6 (a) 染料初始浓度 (b) NaCl 浓度 (c) pH 和 (d) 温度对染料去除率的影响

Fig. 6 Effect of (a) initial concentration of dye; (b) NaCl concentration; (c) pH; (d) temperature to the dye removal rate

等温式拟合程度较好,其拟合相关系数分别为 0.919、0.914、0.938 和 0.939 (如图 7 所示)。而 Freundlich 等温式拟合程度较差,其拟合相关系数分别为 0.863、0.853、0.893 和 0.875 (如图 8 所示)。结果表明,IC 在所制备的 MgO 上复合材料的吸附可能通过

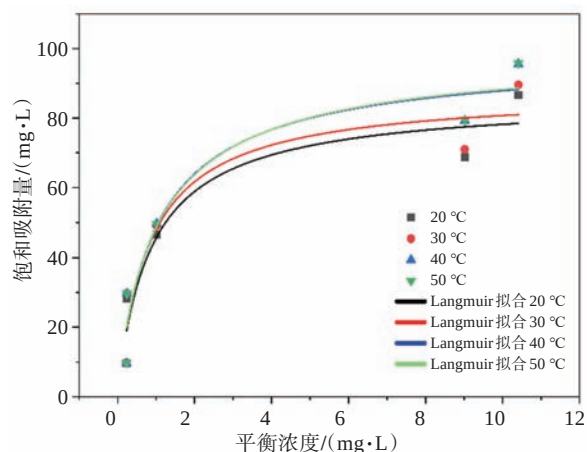


图7 20 °C、30 °C、40 °C、50 °C 下 MgO/C 吸附 IC 的 Langmuir 模型

Fig. 7 Langmuir model for MgO/C adsorption of IC at 20 °C, 30 °C, 40 °C, and 50 °C

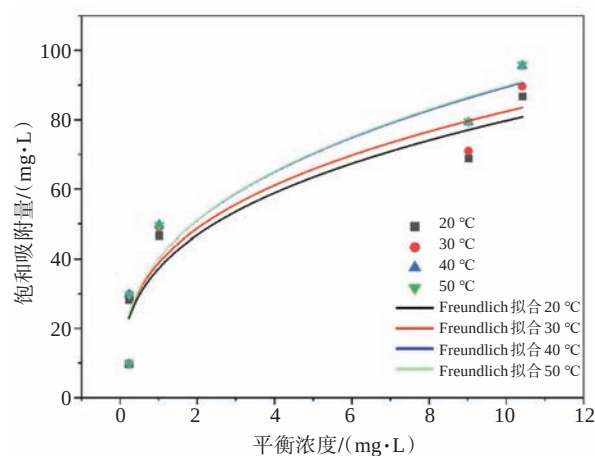


图8 20 °C、30 °C、40 °C、50 °C 下 MgO/C 吸附 IC 的 Freundlich 模型

Fig. 8 Freundlich model for MgO/C adsorption of IC at 20 °C, 30 °C, 40 °C, and 50 °C

表面反应进行,直到表面功能位点被完全占据。然后,染料分子扩散到空间中进行进一步的吸附反应,即络合作用。在此条件下,Langmuir 优于 Freundlich 吸附模式,单层染料分子均匀地分布在吸附剂

表面周围,多孔氧化镁复合材料对靛蓝胭脂红分子主要以单分子层吸附为主。

2.4 吸附动力学

基于实验数据,可以通过动力学模型拟合研究吸附过程。伪一阶和伪二阶反应速率方程是常用的模型。伪一级动力学和伪二级动力学公式分别如下式所示:

$$q_t = q_e(1 - \exp)(-kt) \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

式中, q_t 染料吸附量,mg/g; q_e 饱和吸附量,mg/g; k 速率常数。

动力学曲线表明,吸附速率在过程开始时很快,然后随着接近平衡而变慢。结果表明,伪二阶动力学模型的 R^2 值远高于伪一阶动力学模型,拟合相关系数为 0.995,拟合程度较高(如图 9 所示)。靛蓝胭脂红在多孔氧化镁复合材料上的吸附遵循伪二阶动力学模型,吸附由化学吸附过程控制^[23,24]。

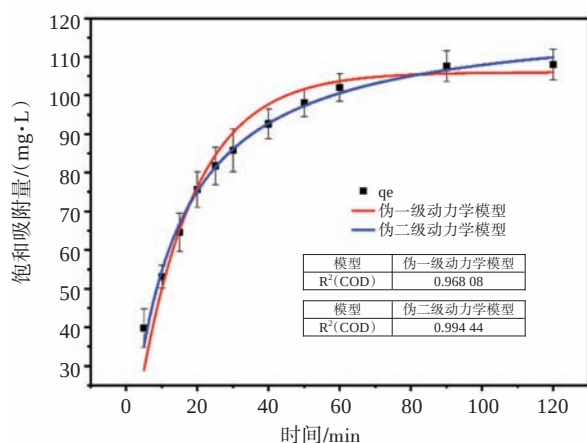


图9 MgO/C吸附IC的伪一阶和伪二阶动力学模型

Fig. 9 Pseudo first-order and pseudo second-order kinetic models of MgO/C adsorption IC

2.5 循环利用性能

通过对吸附剂固体的多次循环利用,评价了吸附剂回收的可能性。煅烧后进行XRD物相分析主要成分仍为氧化镁,说明再生氧化镁复合材料具有良好的可重复利用性。图 10 为再生氧化镁复合材料对靛蓝胭脂红的再循环吸附能力的测试结果。该材料在 10 个循环后去除率仍在 95% 以上,这意味着制备出的多孔氧化镁复合材料具有良好的回收和再生性能,这对实际应用有较大意义。

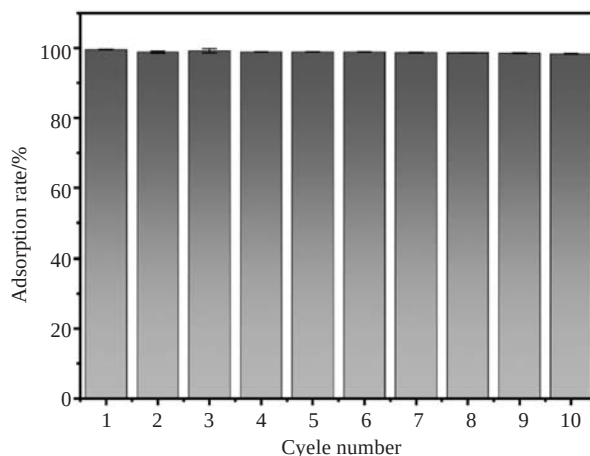


图 10 MgO/C 吸附 IC 的循环实验

Fig. 10 Cyclic experiment of MgO/C adsorption IC

2.6 吸附机理

文献报道表明,包括染料在内的阴离子污染物在 MgO 上的吸附可能与静电吸引和表面络合有关^[25]。靛蓝胭脂红是一种弱酸,水溶液 pH 值约为 5.3,而 MgO 表现出强碱性质,等电点约为 12^[26]。靛蓝胭脂红的自然 pH 值远低于氧化镁的等电点,因此,靛蓝胭脂红在复合材料样品上的吸附主要归因于静电吸引。如图 11a 所示,葡萄糖煅烧成碳材料对靛蓝胭脂红的吸附随时间变化的曲线,染料浓度几乎没有变化,说明单一微孔碳材料对靛蓝胭脂红几乎没有吸附能力。纳米氧化镁对 IC 染料的吸附效果较差,去除速率远低于 MgO/C 复合材料。由表 1 可知,这是由于复合材料的比表面积及平均孔径较大,对 IC 的吸附效果较好。根据上述结果,说明染料去除过程中涉及孔填充过程,且对 IC 主要起吸附作用的物质为碳层包覆的氧化镁。

表 1 不同样品的比表面积、孔体积和孔径

Table 1 Specific surface area, pore volume, and pore size of different samples

样品	BET surface area/(m ² /g)	t-Plot micropore volume/(cm ³ /g)	Average pore diameter/nm
碳	40.049 6	0.026 304	1.231 20
MgO	6.880 3	0.000 627	7.989 25
MgO/C	49.921 0	0.002 886	8.968 45

如图 11b 所示,吸附后复合材料的红外谱图中出现了有机物的特征吸收峰。在 1 622 cm⁻¹处出现苯环 C=C 的伸缩振动峰。在 1 027 cm⁻¹处出现了 C-O 键的峰,在 1 435 cm⁻¹处出现了 C=O 的峰,说明吸附剂与 IC 染料之间形成化学键,增强了吸附效果^[17]。综上所述,IC 染料在氧化镁复合材料上的吸附可归因于静电吸引、孔填充和化学键形成等(如图 12 所示)。

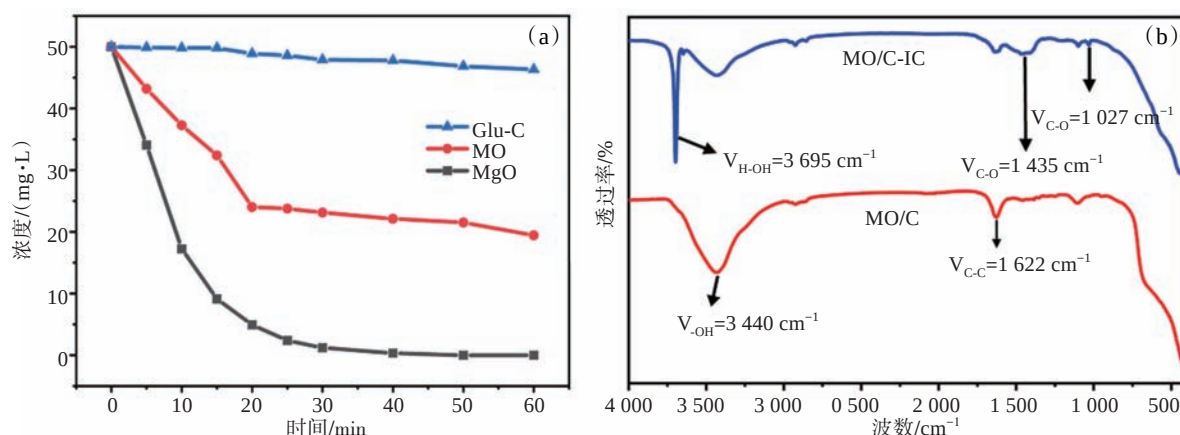


图 11 (a) 不同样品吸附 IC 时浓度变化图; (b) MgO/C 吸附 IC 前后的 FT-IR 图
Fig. 11 (a) Concentration variation diagram of different samples adsorbing IC; (b) FT-IR plots of MgO/C before and after adsorption of IC

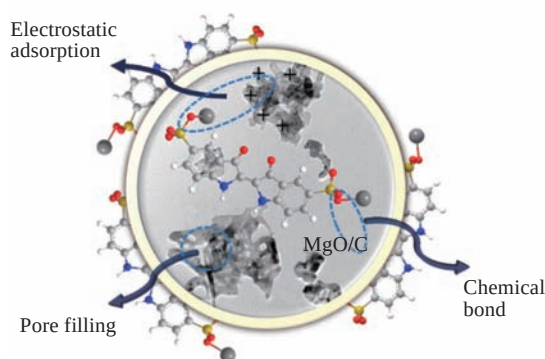


图 12 MgO/C 对 IC 的吸附机理
Fig. 12 The adsorption mechanism of MgO/C on IC

3 结 论

为了实现工业废水染料的高效无害去除,本研究使用了简单的一锅水热及高温煅烧法制备了薄层碳包覆多孔氧化镁复合材料。所制备的复合材料表现出比氧化镁更高的比表面积、更优异的吸附能力和更稳定的循环性能。使用复合材料对靛蓝胭脂红染料进行吸附实验,结果表明,材料在 pH 值 2~10 的范围内和 NaCl 浓度在 5~75 g/L 的范围内都能有效吸附靛蓝胭脂红染料,具有较广的适用范围。由于碳层的存在提高了材料的稳定性,多次循环后对靛蓝胭脂红的吸附效率仍高于 95%。对吸附过程进行模型拟合,拟合结果显示,吸附过程符合 Langmuir 单层化学吸附模型和伪二阶动力学模型。综上所述,薄层碳包覆多孔氧化镁复合材料在靛蓝胭脂红这类阴离子染料的去除方面是一种较为有效的吸附剂。

参考文献

[1] Liu J Q, Guo C J, Lu Y R, *et al.* Experimental and theoretical

study on the photocatalytic degradation of brilliant green dye by N-doped Zn_2GeO_4 [J]. *Chemical Engineering Science*, 2023, 281.

- [2] Marcellinus O A, Matthew C M, Chukwunonso O A, *et al.* Canarium schweinfurthii stone-derived biochar: A promising adsorbent for crystal violet dye removal [J]. *Results in Surfaces and Interfaces*, 2023, 12: 100414.
- [3] Kyi P P, Quansah O J, Lee C, *et al.* The removal of crystal violet from textile wastewater using palm kernel shell-derived biochar [J]. *Applied Sciences*, 2020, 10(7): 2251.
- [4] Vijayaraghavan K, Yun Y S. Bacterial biosorbents and biosorption [J]. *Biotechnology Advances*, 2008, 26(3): 266-291.
- [5] Abdi J, Vossoughi M, Mahmoodi M N, *et al.* Synthesis of metal-organic framework hybrid nanocomposites based on GO and CNT with high adsorption capacity for dye removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 326: 1145-1158.
- [6] Sabahattin D. Efficient and environmentally friendly removal of azo textile dye using a low-cost adsorbent: Kinetic and reuse studies with application to textile effluent [J]. *Materials Today Communications*, 2023, 35: 106433.
- [7] Fatma T M, Uğur V, Afşin İ K. Synthesis of MgO thin films: How heat treatment affects their structural, electro-optical, and surface properties [J]. *Materials Today Communications*, 2022, 33.
- [8] Dalvand R, Kianpour E, Tahzibi H, *et al.* MgO nano-sheets for adsorption of anionic dyes from aqueous solution: Equilibrium and kinetics studies [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2020, 21 (pre-published): 100722.
- [9] Ai L, Yue H, Jiang J. Sacrificial template-directed synthesis of mesoporous manganese oxide architectures with superior performance for organic dye adsorption [J]. *Nanoscale*, 2012, 4(17): 5401-5408.
- [10] Wu X, Cao H, Yin G, *et al.* MgCO_3 center dot $3\text{H}_2\text{O}$ and MgO complex nanostructures: controllable biomimetic fabrication and physical chemical properties [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(11): 5047-5052.
- [11] Lu A H, Zhang X Q, Sun Q, *et al.* Precise synthesis of discrete and dispersible carbon-protected magnetic nanoparticles for efficient magnetic resonance imaging and photothermal therapy [J].

- Nano Research, 2016, 9(5): 1460-1469.
- [12] Mona E, Nurul A, Suzeren M J M, *et al.* Palladium nanoparticles on chitosan-coated superparamagnetic manganese ferrite: A biocompatible heterogeneous catalyst for nitroarene reduction and allyl carbamate deprotection [J]. *Polymers*, 2023, 15(1): 232-232.
- [13] Fronczak M, Labeledz O, Kaszuwara W, *et al.* Corrosion resistance studies of carbon-encapsulated iron nanoparticles [J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(5): 3805-3816.
- [14] Kurosawa R, Takeuchi M, Ryu J. Fourier-transform infrared and X-ray diffraction analyses of the hydration reaction of pure magnesium oxide and chemically modified magnesium oxide [J]. *Rsc Advances*, 2021, 11(39): 24292-24311.
- [15] Wu S, Cao H, Yin S, *et al.* Biom mineralization and superhydrophobicity of BaCO_3 complex nanostructures [J]. *Inorganic Chemistry*, 2009, 48(21): 10326-10329.
- [16] Katowah Dina F, Alzahrani H K. A new ternary nanocomposites-based cellulose derivatives- CuFe_2O_4 -zeolite with ultra-high adsorption capacity for brilliant green dye treatment and removal from the aquatic environment [J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2023, 27(6): 101764.
- [17] Zolgharnein J, Rajabalipour F, Farahani S D. Indigo carmine dye adsorptive removal by polyethylene glycol-modified hydroxyapatite nanoparticles as an efficient adsorbent [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2023, 234(4).
- [18] Fan M, Pan X, Lin W, *et al.* Carbon-covered hollow nitrogen-doped carbon nanoparticles and nitrogen-doped carbon-covered hollow carbon nanoparticles for oxygen reduction [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(4): 3487-3493.
- [19] Chatterjee K, Sarkar S, Rao K J, *et al.* Core/shell nanoparticles in biomedical applications [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014, 209: 8-39.
- [20] Spivakov A A, Lin C R, Jhang C J, *et al.* Synthesis and characterization of carbon-coated wustite nanoparticles [J]. *Materials Letters*, 2019, 249: 147-150.
- [21] Xie L, Jiang R, Zhu F, *et al.* Application of functionalized magnetic nanoparticles in sample preparation [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2014, 406(2): 377-399.
- [22] Chiou M S, Li H Y. Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, 93(2): 233-248.
- [23] Shen Y, Zhao X, Zhang X, *et al.* Removal of Cu^{2+} from the aqueous solution by tartrate-intercalated layered double hydroxide [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(5): 2064-2072.
- [24] Pengthamkeerati P, Satapanajaru T, Singchan O. Sorption of reactive dye from aqueous solution on biomass fly ash [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153(3): 1149-1156.
- [25] Tian P, Han X Y, Ning G L, *et al.* Synthesis of porous hierarchical MgO and its superb adsorption properties [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(23): 12411-12418.
- [26] Bai Z, Zheng Y, Zhang Z. One-pot syntheses of highly efficient MgO for the removal of Congo red in aqueous solution [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(14): 6630-6637.

High Efficient Adsorption of Indigo Carmine with Carbon Coated Porous Magnesium Oxide

WANG Xinyu^{1,2,3}, ZHANG Yaoling^{1,2*}, ZHANG Bo^{1,2}, LI Wu^{1,2}

(1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China; 2. Key Laboratory of Salt Lake Resources Chemistry of Qinghai Province; Xining, 810008, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: In this study, thin carbon coated porous magnesium oxide composites were synthesized with two steps, including one-pot hydrothermal and high temperature calcination. The composites were subsequently characterized by XRD, FT-IR, SEM, TEM, and EDS. The influences of different adsorption conditions on the removal efficiency of indigo carmine dye were also investigated. The adsorption process was simulated by isothermal thermodynamics and adsorption kinetics. The experimental results showed that the lamellar porous magnesium oxide was covered by a thin carbon layer with $n(\text{MgCl}_2) : n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 5 : 2$. The formed composites was homogeneous and stable. The hydrothermally synthesized layered magnesium hydroxide was transformed into porous magnesium oxide after calcination, and the particle size decreased along with larger specific surface area. The results of adsorption experiments showed that the composites exhibited excellent adsorption performance to the anionic dye indigo carmine in aqueous solution, and the adsorption was less affected within the range of 5 ~ 75 g/L NaCl concentration and pH 2 ~ 10. The adsorption capacity of the carbon coated porous magnesium oxide composites for indigo carmine was still as high as 983.95 mg/g even after 10 cycles. The adsorption of indigo carmine by the composites could be fitted by both the Langmuir isothermal thermodynamic model and the pseudo-second-order kinetic model.

Key words: Carbon coated; Adsorption; Magnesium oxide; Dye; Indigo carmine