

# $\beta$ -环糊精交联聚合物吸附水中亚甲蓝的机理

李国平, 吴晓萍, 黄决, 陈建华

(闽南师范大学 化学与环境学院, 福建 漳州 363000)

**摘要:** 以氧化镁为致孔剂,利用环氧氯丙烷交联  $\beta$ -环糊精,合成多孔  $\beta$ -环糊精交联聚合物( $\beta$ -CDP). 考察  $\beta$ -CDP 对亚甲蓝(MB)的吸附动力学、热力学讨论吸附的作用机理,并考察 pH 值、MB 的初始质量浓度、吸附剂的投入量、吸附时间及吸附温度对  $\beta$ -CDP 吸附 MB 的影响. 结果表明:在室温下,水体的 pH 值为 6.54,MB 初始质量浓度为  $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,吸附剂投入量为  $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , $\beta$ -CDP 的最大吸附量为  $62.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;吸附符合准二级吸附动力学模型和 Freundlich 等温吸附模型;结合颗粒内扩散模型,以及吸附热力学数据  $\Delta H$  为  $20.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , $\Delta G$  为  $-6.1 \sim -7.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,可得该吸附为异质表面的多因素联合控制物理吸附.

**关键词:**  $\beta$ -环糊精交联聚合物; 吸附; 亚甲蓝; 动力学; 热力学

**中图分类号:** O 661.1

**文献标志码:** A

随着染料工业的快速发展,纺织印染业成为工业废水的排放大户,染料污水具有色度深、盐度高、毒性、难降解的特点,是一类难处理的工业废水. 研究染料废水的治理技术和工艺一直是工业废水处理的难点和热点. 目前,国内外常用的染料废水处理方法主要包括物理法<sup>[1-5]</sup>和化学法<sup>[6-13]</sup>. 亚甲蓝(MB)是一种吩噻嗪类的有毒、常用的染料,在工业废水中广泛存在. 由于 MB 不能生物降解,廉价、高效的活性炭吸附成为去除 MB 的最佳办法<sup>[14-15]</sup>,但研究最为广泛的活性炭也存在分离难、再生难等缺点.  $\beta$ -环糊精交联聚合物(下面简称  $\beta$ -CDP)是一类具有化学稳定性好、机械强度高、抗碾压、环境相容性好的弹性树脂颗粒,很好地克服了部分吸附剂易碎、二次污染和难分离的缺陷. 同时,性质稳定的  $\beta$ -CDP 保留了  $\beta$ -CD 的多羟基端口和空腔,又具有交联树脂网状结构,使其具有多样性的吸附位点和吸附选择. 本文探讨  $\beta$ -CDP 吸附 MB 的热力学和动力学等问题,并解释吸附的机理.

## 1 材料与方法

### 1.1 $\beta$ -CDP 交联聚合物的合成

取 10 g 的  $\beta$ -CD,加入 25 mL 质量分数为 25% 的 NaOH 溶液中,于  $60^\circ\text{C}$  油浴中搅拌至  $\beta$ -CD 完全溶解. 然后,加入 1 g 的 MgO 粉末,逐滴加入 15 mL 的环氧氯丙烷,得到凝胶状固体. 冷却至室温,水洗涤至呈中性,用稀盐酸泡 4 h,除去氧化镁,再用水洗和丙酮洗,抽滤,于  $80^\circ\text{C}$  下真空干燥,研磨粉碎过 200 目筛,即制得吸附所需的  $\beta$ -CDP. 以上试剂均为 AR 级,广东省汕头市西陇化工有限公司.

### 1.2 $\beta$ -CDP 交联聚合物的表征

将吸附 MB 前、后的  $\beta$ -CDP 于  $60^\circ\text{C}$  下避光真空干燥 2 h,得到干燥的待测样品. 采用 Nicolet IS10 型傅里叶变换红外光谱仪(美国赛默飞世尔公司)测试吸附前后的  $\beta$ -CDP 的红外光谱,光谱扫描范围为  $500 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ . 利用 JSM-6010LA 型扫描电子显微镜(配备 EDX,日本电子公司)表征  $\beta$ -CDP 的表面形态,并通过能量色散 X 射线能谱测定并绘制吸附前后的  $\beta$ -CDP 的 EDX 图,加速电压为 20 kV. 采用 Gemini VII 2390 型比表面积及孔径分布仪(美国麦克仪器公司)测试 77 K 下  $\text{N}_2$  的吸附-脱附等温曲线,推断  $\beta$ -CDP 的比表面积( $S_{\text{BET}}$ )、孔容积( $V_{\text{tot}}$ ),并通过 t-plot 法评估得到微孔面积( $S_{\text{mic}}$ )、表面积( $S_{\text{ext}}$ )、

收稿日期: 2015-08-12

通信作者: 李国平(1978-),男,讲师,主要从事高分子有机合成及应用的研究. E-mail:545194760@qq.com.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21076174);福建省教育厅科研项目(JA14199)

微孔容积 ( $V_{\text{mic}}$ )、中孔容积 ( $V_{\text{meso}}$ ) 及吸附平均孔径 ( $D_p = 4V_{\text{tot}}/S_{\text{BET}}$ ).

1.3 吸附动力学实验

配置  $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 MB 溶液为储备液, 避光冷藏, 实验所用各质量浓度 MB 溶液均由该溶液稀释得到. 根据实验需要取一定量的  $\beta$ -CDP 与  $50\text{ mL}$  各质量浓度 MB 溶液在气浴恒温振荡器振荡一定的时间, 并控制不同的温度.  $\beta$ -CDP 对 MB 的吸附平衡  $q_e(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$  和去除率  $\eta(\%)$  的计算公式为

$$\eta = (C_0 - C_e)/C_0, \quad q_e = (C_0 - C_e)V/m.$$

式中:  $C_0, C_e$  分别为 MB 的初始质量浓度与平衡质量浓度;  $V$  为 MB 溶液的体积;  $m$  为吸附剂投入量.

将  $0.03\text{ g}$  质量浓度为  $0.6\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\beta$ -CDP 加入  $50\text{ mL}$ , 质量浓度分别为  $20, 40, 60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 MB 溶液中, 室温下振荡  $5\sim 80\text{ min}$ . 将所得的吸附数据进行动力学模式拟合, 确定其动力学模式. 准一级、准二级动力学模拟方程及 Elovich 方程模拟表达式分别为

$$\begin{cases} \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t, \\ \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}, \\ q \cdot t = (\frac{1}{b})\ln(a \cdot b) + (\frac{1}{b})\ln t. \end{cases}$$

式中:  $q_e, q_t$  分别表示平衡吸附量和  $t$  时刻吸附量;  $k_1, k_2$  分别为一级、二级吸附动力学常数;  $a$  为初始吸附速率常数;  $b$  为 Elovich 常数. 以  $\ln(q_e - q_t)-t, t/q_t-t$  和  $q \cdot t-\ln t$  分别作图, 可得准一、二级动力学与 Elovich 方程的动力学参数.

相应的, 内部粒子扩散模式表达式为  $q_t = k_{\text{id}}^{0.5} + C$ . 其中:  $k_{\text{id}}$  为颗粒内扩散速率常数, 由  $q_t-t^{0.5}$  的线形图斜率得到;  $C$  为与边界层厚度相关的常数.

1.4 等温吸附线实验

将  $0.03\text{ g}$  的  $\beta$ -CDP 加入  $50\text{ mL}$ , 质量浓度为  $10\sim 60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 MB 溶液中, 室温下振荡  $80\text{ min}$  进行等温吸附研究. 将数据代入热力学模拟方程, 确定其吸附热力学模式. Langmuir, Freundlich 和 Temkin 吸附热力学方程分别为

$$\begin{cases} \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}, \\ \lg q_e = \lg k_F + \frac{1}{n} \lg C_e, \\ q_e = B \ln A + B \ln C_e. \end{cases}$$

式中:  $q_e, C_e$  分别为吸附平衡时的吸附量和溶液 MB 质量浓度;  $q_m$  为吸附剂最大吸附量;  $k_L$  为 Langumir 常数;  $k_F$  和  $1/n$  分别为 Freundlich 方程经验常数;  $B=RT/b, b$  是 Temkin 吸附能量的相关常数,  $R$  是气体常数;  $A$  是特征常数.  $B$  和  $A$  的值可以从  $q_e$  对  $\ln C_e$  作图的截距计算得到.

1.5 吸附热力学实验

吸附热力学吉布斯自由能  $\Delta G$  的计算式为  $\Delta G = -RT \ln k_C$ . 其中:  $k_C$  为平衡常数,  $k_C = C_A/C_S, C_A$  和  $C_S$  分别为平衡时染料被吸附剂吸附的质量浓度和溶液的质量浓度;  $R$  为气体的摩尔常数;  $T$  为绝对温度. 通过  $\ln k_C = -\Delta H/RT + \Delta S/R$  计算可得到  $\Delta H$  和  $\Delta S$ , 而 Van't Hoff 图的斜率和截距分别等于  $-\Delta H/R$  和  $\Delta S/R$ .

2 结果与讨论

2.1 吸附 MB 前后的  $\beta$ -CDP 的表征

吸附 MB 前后  $\beta$ -CDP 的红外谱图 (FT-IR), 如图 1 所示. 由图 1 可知:  $3\,369\text{ cm}^{-1}$  为  $-\text{OH}$  的伸缩振动峰; 大约在  $2\,920\text{ cm}^{-1}$  附近的一组峰为  $-\text{CH}_3$  和  $-\text{CH}_2$  的伸缩振动峰;  $1\,642\text{ cm}^{-1}$  为  $-\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动峰;  $1\,019\text{ cm}^{-1}$  为  $\text{C}-\text{OH}$  弯曲振动峰;  $851\text{ cm}^{-1}$  为吡喃糖苷

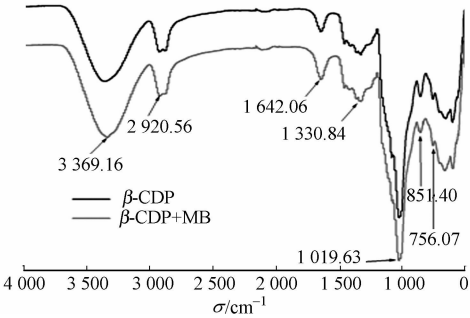


图 1  $\beta$ -CDP 的红外光谱图  
Fig. 1 FT-IR spectra of the  $\beta$ -CDP

键特征峰;756  $\text{cm}^{-1}$ 为糖环弯曲振动峰<sup>[16]</sup>. 相比于未吸附 MB 的  $\beta$ -CDP,吸附了 MB 的  $\beta$ -CDP 的红外谱图于 1 642  $\text{cm}^{-1}$ 的  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动峰面积略微增大,而 851  $\text{cm}^{-1}$ 为吡喃糖苷键特征峰和 756  $\text{cm}^{-1}$ 为糖环弯曲振动峰峰面积减小.从吸附 MB 对  $\beta$ -CDP 的红外特征带的位置和强度的微弱影响,可推论出  $\beta$ -CDP 吸附 MB 为静电作用或范德华力的物理吸附<sup>[17]</sup>.

$\beta$ -CDP 的孔结构参数,如表 1 所示.由表 1 可知: $\beta$ -CDP 的比表面积( $S_{\text{BET}}$ )为 177.3  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,孔总容积( $V_{\text{tot}}$ )为 0.722  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ,平均孔径( $D_p$ )为 16.28 nm.这说明材料孔类型为介孔,孔容积分布为微孔占 7.1%,介孔占 92.9%,较小的表面积能够验证说明材料对 MB 吸附量较低实验结果.

表 1  $\beta$ -CDP 的孔结构参数  
Tab. 1 Parameters of porous structure of  $\beta$ -CDP

$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{\text{ext}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{\text{mic}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{tot}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{mic}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{meso}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{mic}} / V_{\text{tot}} / \%$	$V_{\text{meso}} / V_{\text{tot}} / \%$	$D_p / \text{nm}$
177.3	130.5	46.8	0.722	0.051	0.671	7.1	92.9	16.28

吸附 MB 后的  $\beta$ -CDP 扫描电镜图(SEM),如图 2 所示.由图 2 可知:吸附 MB 前后的  $\beta$ -CDP 扫描电镜图相同,均为无规则、表面平滑的块状形态;从 SEM 图不能区别  $\beta$ -CDP 表面是否吸附了 MB.

吸附 MB 前后的  $\beta$ -CDP 的能量色散 X 射线能谱(EDX),如图 3 所示.由图 3 可知: $\beta$ -CDP 颗粒表面主要含 C 和 O 两种元素,半定量分析得到质量分数分别为 92.98%,7.02%;而吸附了 MB 的  $\beta$ -CDP 颗粒表面测得含 C,O,N 和 S 等 4 种元素,半定量分析得到质量分数分别为 68.02%,8.36%,21.87%和 1.75%.由于 N 和 S 是 MB 分子含有的元素,其中,N 的质量分数大大高于 MB 所含的质量分数,这是因为 N 峰位置与 C 太接近,峰叠加导致 N 的信号值过大产生误差,据此可推出  $\beta$ -CDP 对 MB 有一定的吸附.

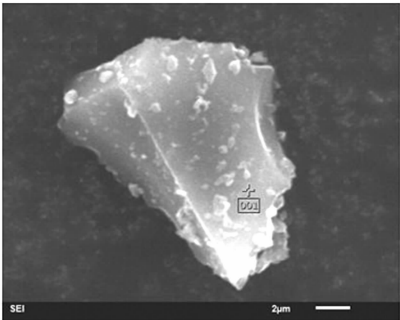


图 2 吸附 MB 后的  $\beta$ -CDP 的 SEM 图( $\times 5\,500$ )  
Fig. 2 SEM images of  $\beta$ -CDP after adsorption ( $\times 5\,500$ )

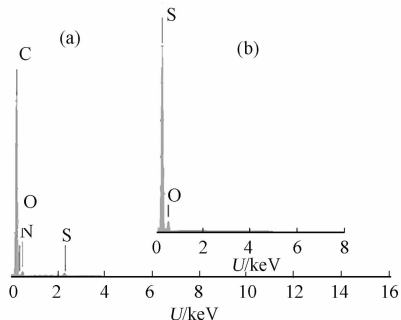


图 3 吸附 MB 前后的  $\beta$ -CDP 的 EDX 图  
Fig. 3 EDX analysis of  $\beta$ -CDP before and after adsorption of MB

## 2.2 $\beta$ -CDP 吸附 MB 的影响因素

2.2.1 pH 值 考察 pH 值对  $\beta$ -CDP 吸附 MB 的影响,如图 4 所示.由图 4 可知:当 pH 值在 1~4 的范围内,吸附量( $q_e$ )随 pH 值的增大而急剧上升;而当 pH 值在 4~10 的范围内,吸附量则基本保持不变.这是由于酸性减弱并向碱性过渡时, $\text{OH}^-$ 的去质子化作用使  $\beta$ -CD 荷负电荷,提高了其吸附正电性 MB 的能力.但是,随着溶液碱性的逐步增强,MB 的正电性削弱<sup>[18]</sup>,反而不利于  $\beta$ -CDP 对它的吸附.因此,选择水体系 pH 值为 6.54(偏弱酸性)作为实验条件.

2.2.2 吸附剂用量 考察吸附剂投加量( $\rho$ )对  $\beta$ -CDP 吸附 MB 的影响,如图 5 所示.由图 5 可知: $\beta$ -CDP 吸附量( $q_e$ )随着吸附剂投放量的增加先缓慢下降,然后急剧下降.这是 MB 质点数和  $\beta$ -CDP 吸附位点的数竞争的结果, $\beta$ -CDP 投入量为 0.1~0.6  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,MB 的质点数大于  $\beta$ -CDP 吸附位点的数,能满足  $\beta$ -CDP 的饱和吸附;随着  $\beta$ -CDP 投入量增加 0.6~1.0

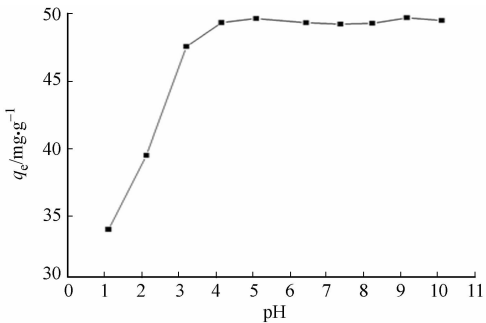


图 4 pH 值对  $\beta$ -CDP 吸附 MB 的影响  
Fig. 4 Effect of pH on the adsorption of MB by the  $\beta$ -CDP

$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 吸附位点随吸附剂投入量的增加而增加, MB 的质点数不变, 吸附未达到饱和, 吸附量下降.

2.2.3 吸附时间和亚甲蓝初始质量浓度 考察吸附时间( $t$ )和 MB 初始质量浓度对  $\beta$ -CDP 吸附 MB 的影响, 如图 6 所示. 由图 6 可知:  $\beta$ -CDP 对不同初始质量浓度的 MB 溶液的吸附随吸附行为的快速进行, 由于 MB 被完全吸附( $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 MB 溶液)或吸附剂的吸附位点几乎被完全占用( $40, 60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 MB 溶液), 呈现先快速上升, 然后达到平衡的态势.  $\beta$ -CDP 的吸附容量随着初始质量浓度的增大而增大, 表明了 MB 初始质量浓度于固-液两相中提供了重要的驱动力, 起到了克服传质阻力的作用. 因此, 高初始质量浓度可以提高吸附容量.

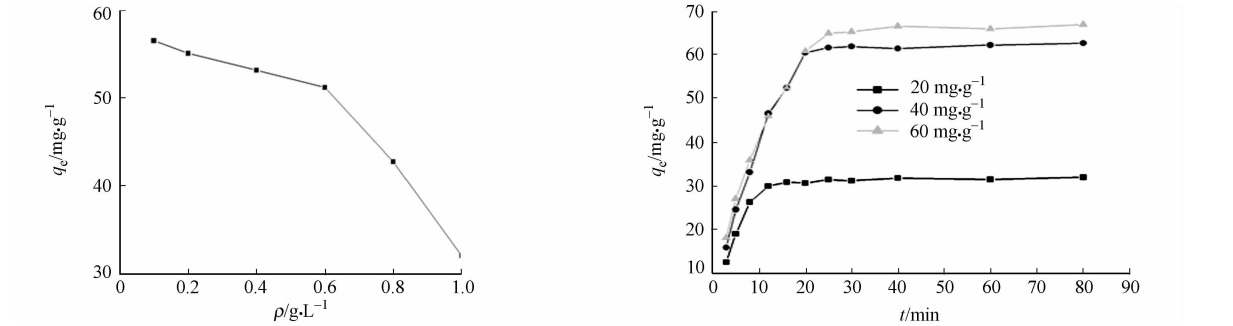


图 5 吸附剂用量对  $\beta$ -CDP 吸附 MB 的影响

Fig. 5 Effect of adsorbent dosage on the adsorption of MB by the  $\beta$ -CDP

图 6 吸附时间、MB 初始质量浓度对  $\beta$ -CDP 吸附 MB 的影响

Fig. 6 Effect of contact time and initial MB concentration on the adsorption of MB by the  $\beta$ -CDP

为研究吸附机理及潜在的速率控制步骤, 通过 Origin 7.5 分别对以上数据进行吸附动力学准一级、准二级和 Elovich 线性拟合, 结果如表 2 所示. 表 2 中:  $H = k_s \cdot q_e^2$ ;  $q_{e, \text{exp}}$  为实验平衡吸附量;  $k_t, k_s$  分别为准一级、准二级速率常数.

表 2  $\beta$ -CDP 吸附 MB 的动力学参数

Tab. 2 Kinetic parameters for the adsorption of MB by the  $\beta$ -CDP

$C_0 /$ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$q_{e, \text{exp}} /$ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	准一级模型			准一级模型				Elovich 模型		
		$k_t /$ $\text{min}^{-1}$	$q_e /$ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$R^2$	$k_s / \text{g} \cdot$ $(\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$	$H$	$q_e / \text{mg} \cdot$ $\text{g}^{-1}$	$R^2$	$a / \text{mg} \cdot$ $(\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$	$b /$ $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$	$R^2$
20	33.20	0.150 2	30.49	0.753 0	0.013 7	15.10	32.01	0.997 6	4.710	0.985 5	0.736 3
40	62.62	0.170 7	137.11	0.804 4	0.002 7	13.11	68.68	0.989 1	5.539	0.633 6	0.864 2
60	66.87	0.171 1	183.77	0.794 2	0.002 4	13.30	74.46	0.992 4	3.532	0.612 6	0.901 7

由表 2 可知: 准二级动力学的吸附模式更适合本吸附实验结果, 其线性拟合  $R^2$  为 0.99 左右, 且其实验平衡吸附量( $q_{e, \text{exp}}$ )与理论计算平衡吸附量( $q_e$ )的值比较接近. 准二级动力学模型说明该吸附多重吸附的作用结果, 包含外部液膜扩散、吸附和内部颗粒扩散等<sup>[19]</sup>. Elovich 模型适用于化学吸附过程和表面异构吸附, 其模拟结果并不理想, 也说明该吸附模式并不是化学吸附.

2.3  $\beta$ -CDP 吸附 MB 的颗粒内扩散

不同 MB 质量浓度的颗粒内扩散模型的拟合, 如图 7 所示. 从图 7 可知: 吸附均分为两部分, 当  $t^{0.5}$  小于 5 时, 为 MB 快速扩散到吸附剂表面(即液膜扩散)的过程; 当  $t^{0.5}$  大于 5 时, 为吸附剂表面上的 MB 向吸附剂微孔内扩散的过程.  $q_t \cdot t^{-0.5}$  拟合的吸附曲线明显不过原点, 表明吸附过程为多级限制吸附过程, 可能是液膜扩散和颗粒内扩散联合控制<sup>[20]</sup>.

2.4  $\beta$ -CDP 吸附 MB 的等温吸附

室温下, 对投放量为 0.03 g 的  $\beta$ -CDP 与初始质量浓度为  $40 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  的 MB 的吸附实验数据进行等温吸附方程拟合, 考察  $\beta$ -CDP 吸附 MB 的吸附容量和表面吸附性能, 其热力学参数值, 如表 3 所示. 表 3 中:  $q_{\text{max}}$  为模拟曲线计算出来的最大吸附量. 由表 3 可知: 比较线性拟合的相关系数  $R^2$ , Freundlich

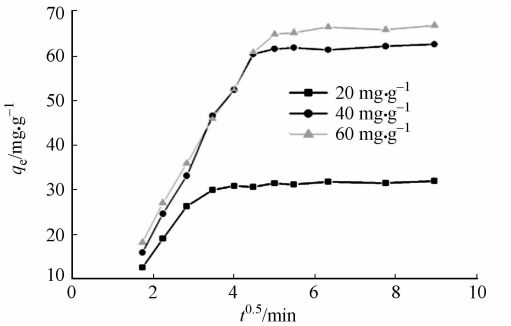


图 7  $\beta$ -CDP 吸附 MB 的颗粒内扩散模型

Fig. 7 Intra-particle diffusion mode for the adsorption of MB by the  $\beta$ -CDP

等温吸附模式最能表达  $\beta$ -CDP 吸附 MB,  $n > 1$  也能表明良好的吸附拟合合理性. Freundlich 等温吸附模式的拟合也说明该吸附为异质表面吸附<sup>[21]</sup>, 即吸附位点存在多样性且相互独立, 这也符合动力学的推论结果.

表 3  $\beta$ -CDP 吸附 MB 的吸附等温参数  
Tab. 3 Isotherm parameters for the adsorption of MB by the  $\beta$ -CDP

Langmuir 等温吸附参数			Freundlich 等温吸附参数			Temkin 等温吸附参数		
$q_{\max}/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$k_L/\text{mL} \cdot \text{mg}^{-1}$	$R^2$	$k_f/\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	$n$	$R^2$	$A/L \cdot \text{g}^{-1}$	$B$	$R^2$
62.893 1	0.51	0.576 2	34.6	1.03	0.999 5	0.109 3	1.198 5	0.822 5

2.5  $\beta$ -CDP 吸附 MB 的吸附热力学

温度( $T$ )对  $\beta$ -CDP 吸附 MB 效果的影响, 可以通过 Van't Hoff 方程描述, 方程具有良好的线性关系( $\ln k_c = 11.572 - 2465.776/T, R^2 = 0.9924$ ). 当温度为 293, 298, 305, 310 K 时,  $\Delta G$  分别为  $-6.12, -6.51, -7.04, -7.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta H = 20.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta S = 96.2 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ . 由此可知, 该吸附为放热的物理吸附. Özcan 等<sup>[22]</sup>认为物理吸附的吸附焓变  $\Delta H$  的绝对值在  $0 \sim 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 而  $\Delta G$  为  $-6.1 \sim -7.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则说明吸附为快速自发的物理吸附.

3 结束语

室温下, 在 pH 值为 6.54, MB 初始质量浓度为  $40 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 吸附剂投入量为  $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时,  $\beta$ -CDP 吸附 MB 的最大吸附量为  $62.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 吸附符合准二级吸附动力学模型, 结合颗粒内扩散模型的拟合可推测吸附为外部液膜扩散、吸附和内部颗粒扩散等多因素的联合控制吸附; Freundlich 等温吸附模式可得  $\beta$ -CDP 吸附 MB 为异质表面吸附; 范特霍夫方程计算吸附热力学数据  $\Delta H$  为  $20.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta G$  为  $-6.1 \sim -7.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 说明该吸附为快速的放热物理吸附,  $\beta$ -CDP 中的  $\beta$ -CD 的多羟基端口或吸附剂的  $\beta$ -CD 空腔和吸附剂的网状交联微孔为物理吸附亚甲蓝的主要位点.

参考文献:

[1] 冯冰凌, 叶菊招, 郎雪梅, 等. 聚氨基葡萄糖超滤膜的研制及其在印染水处理中的应用[J]. 工业水处理, 1998, 18(4): 16-18.

[2] 孙巍, 李真, 吴松梅, 等. 磁分离技术在污水处理中的应用[J]. 磁性材料及器件, 2006, 37(4): 6-10.

[3] LI Lin, WANG Shaobin, ZHU Zhonghua. Geopolymeric adsorbents from fly ash for dye removal from aqueous solution[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 300(1): 52-59.

[4] RASHMI S, BHATTACHARYA B. Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents[J]. Coloration Technology, 2002, 118(5): 256-259.

[5] ÖZER D, GÜBRYİ D, ÖZER A. Methylene blue adsorption from aqueous solution by dehydrated peanut hull[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 144(1/2): 171-179.

[6] LIU Guiping, WANG Mingjie, LIU Changfeng, et al. Dye wastewater treatment by chitosan/bauxite composite flocculant[J]. Journal of Textile Research, 2010, 31(9): 79-83

[7] 张芝兰, 陆雍森. 稻草类碱木素混凝剂的性质及其应用[J]. 环境科学学报, 1997, 17(4): 450-454.

[8] 雷乐成, 汪大辉. 湿式氧化法处理高浓度活性染料废水[J]. 中国环境科学, 1999, 19(1): 42-46.

[9] ALIREZA K, REZA D C S, YOUNES H, et al. Synthesis and characterization of dysprosium-doped ZnO nanoparticles for photocatalysis of a textile dye under visible light irradiation[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2014, 53(5): 1924-1932.

[10] MAHMOUDA S A, FOUAD O A. Synthesis and application of zinc/tin oxide nanostructures in photocatalysis and dye sensitized solar cells[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015, 136: 38-43.

[11] NIYZA M M. Binary catalyst system dye degradation using photocatalysis[J]. Fibers and Polymers, 2014, 15(2): 273-280.

[12] JI G D, SUN T H, NI J R, et al. Anaerobic baffled reactor (ABR) for treating heavy oil produced water with high concentrations of salt and poor nutrient[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(3): 1108-1114.

[13] JIN Min, WANG Xinwei, GONG Taishi, et al. A novel membrane bioreactor enhanced by effective microorganisms

for the treatment of domestic wastewater[J]. Applied Microbiology and Biotechnology,2005,69(2):229-235.

[14] LI Kunquan,ZHENG Zheng,LI Ye. Characterization and lead adsorption properties of activated carbons prepared from cotton stalk by one-step  $\text{H}_3\text{PO}_4$  activation[J]. Journal of Hazardous Materials,2010,181(1/2/3):440-447.

[15] CHOY K K H,MCKAY G,PORTER J F. Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon[J]. Resour Conserv Recycl,1999,27(1):57-71.

[16] 徐永群,汤俊明,周群,等.  $\beta$ -环糊精变温红外光谱的二维相关分析[J]. 分析化学研究简报,2003,31(5):590-593.

[17] RAFATULLAH M,SULAIMAN O,HASHIMA R,et al. Adsorption of copper(Ⅱ), chromium(Ⅲ), nickel(Ⅱ) and lead(Ⅱ) ions from aqueous solutions by merantisawdust[J]. Journal of Hazardous Materials,2009,170:969-977.

[18] 路平,张晓慧,王敏娟.  $\beta$ -环糊精对亚甲基蓝光脱色表观动力学的影响[J]. 江汉大学学报(自然科学版),2008,36(2):23-27.

[19] CHANG M Y,JUANG R S. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2004,278(1):18-25.

[20] MITTAL A,MALVIVA A,KAUR D,et al. Studies on the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of Methyl Orange from wastewaters using waste materials[J]. Journal of Hazardous Materials,2007,148(1/2):229-240.

[21] LIU Hai,DAI Peng,ZHANG Jian,et al. Preparation and evaluation of activated carbons from lotus stalk with trimethyl phosphate and tributyl phosphate activation for lead removal[J]. Chemical Engineering Journal,2013(228):425-434.

[22] ÖZCAN A S,ERDEM B,ÖZCAN A. Adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2004,280(9):44-54.

Study on the Adsorption of Methylene Blue With  
the  $\beta$ -cyclodextrin Crosslinked Polymer in the Water

LI Guoping, WU Xiaoping, HUANG Yang, CHEN Jianhua

(College of Chemistry and Environment, Minnan Normal University, Zhangzhou 363000, China)

**Abstract:**  $\beta$ -cyclodextrin crosslinked polymer ( $\beta$ -CDP) was fabricated with the aid of magnesium oxide (MgO) as pore-foaming agent and epichlorohydrin as a crosslinker for  $\beta$ -cyclodextrin. Methylene blue (MB) adsorption on the surface of the  $\beta$ -CDP was proved by FT-IR, SEM and EDX. Then, the kinetics and thermodynamics of the adsorption of MB from aqueous solution onto the  $\beta$ -CDP was studied to explain the adsorption mechanism. Batch adsorption experiments were carried out to study the effects of solution pH, initial MB concentration, adsorbent dose, contact time and adsorption temperature on adsorption property. The results indicated that  $\beta$ -CDP presented the maximum MB uptake capacity of  $62.6\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  under the aqueous solution pH of 6.54, adsorbent dose of  $0.6\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , the initial MB concentration of  $40\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  at room temperature. Kinetics experiments indicated that the pseudo-second-order model displayed the best correlation with adsorption kinetics data. And the isothermal adsorption was well described by Freundlich isotherm. Combine with the intra-particle model and the negative  $\Delta G$  ( $-6.1\text{—}7.5\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) and positive  $\Delta H$  ( $20.5\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) obtained from van't Hoff equation, it could be discovered that the adsorption is a heterogeneous surfaces physical absorption with a multistep-controlling process.

**Keywords:**  $\beta$ -cyclodextrin crosslinked polymer; adsorption; methylene blue; kinetics; thermodynamics

(责任编辑: 钱筠      英文审校: 刘源岗)