海藻酸钠微球的制备优化及其吸附模型

王 礼，杨 光*，杨 波，闫慧敏
（上海理工大学 医疗器械与食品学院，上海 200093）

摘要：为了得到能高效脱色染料的吸附剂，以海藻酸钠、聚乙烯醇和沸石为原料，在单因素实验的基础上，采用 Box-Behnken 实验设计原理进行三因素三水平的响应面实验设计，以脱色率为响应值，选取海藻酸钠(SA)、聚乙烯醇(PVA)和沸石质量浓度作为影响因子，优化其最佳制备条件。结果表明 SPZ 最佳制备条件为：SA 质量浓度 11 g/L，PVA 质量浓度 21 g/L，沸石质量浓度 52 g/L，所得实际脱色率为 88.57%。扫描电子显微镜观察到亚甲基蓝(MB)被成功吸附在海藻酸钠凝胶微球(SPZ)表面，傅里叶红外光谱结果说明 SPZ 与 MB 之间存在氢键及静电相互作用，且吸附过程符合准二级动力学、Langmuir 型等温吸附模型，其吸附过程为物理扩散并伴随着化学吸附。本研究证明 SPZ 是一种稳定性好、脱色率高的吸附剂，为海藻酸钠复合材料在染料废水处理中的应用提供了参考。

关键词：响应曲面法；海藻酸钠；沸石；吸附模型
中图分类号：TQ 424　**文章编号：**1673-1689(2023)08-0103-09　**DOI：**10.3969/j.issn. 1673-1689.2023.08.013

Optimization of Preparation of Sodium Alginate Microspheres and Its Adsorption Behavior Modeling

WANG Li，*YANG Guang**，*YANG Bo*，*YAN Huimin*
(School of Medical Instrument and Food Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: To obtain an adsorbent with high efficiency for the decolorization of dyes, sodium alginate, polyvinyl alcohol and zeolite are used as adsorption materials. Based on the results of the single factor experiment, Box-Behnken experimental design is adopted to conduct a three-factor and three-level response surface test. Decolorization rate is taken as the response; sodium alginate (SA), polyvinyl alcohol (PVA) and zeolite concentration are selected as the influencing factors to optimize the preparation conditions. The results show that the optimum preparation conditions of SPZ are: SA 11 g/L, PVA 21 g/L, zeolite 52 g/L, and the actual decolorization rate is 88.57%. SEM result shows that methylene blue (MB) is successfully adsorbed on SPZ surface. FTIR result shows that there are hydrogen bonds and electrostatic interactions between SPZ and MB. The adsorption process follows the quasi-second-order kinetics and fitts Langmuir isothermal adsorption model, which indicates that the adsorption process can be described as physical diffusion accompanied by chemical adsorption. The results indicate that the SPZ adsorbent has good stability and high decolorization rate. This study

收稿日期：2021-05-20
* **通信作者：**杨 光(1965—)，男，博士，副教授，硕士研究生导师，主要从事食品生物技术研究。E-mail：luke_yang@126.com

will offer references to the application of sodium alginate composite material in the treatment of dye wastewater.

Keywords: response surface method, sodium alginate, zeolite, adsorption model

海藻酸钠(sodium alginate,SA)是从海带或海藻中提取的一种天然多糖类化合物,其分子链上含有大量的羟基、羧基,其水溶液能与 Ca(Ⅱ)配位产生具有“蛋盒”构型的不溶性凝胶吸附染料。海藻酸钠具有价格低廉,对细胞相对毒性较小,固定化成型方便,传质性能好等特点,成为目前废水处理中应用最广的包埋剂之一[1-3]。但是海藻酸钙微球机械强度较差、重复使用率不高,针对这些缺陷,可以将其他聚合物与海藻酸钠混合制备混合微球。聚乙烯醇(polyvinyl alcohol,PVA)是一种水溶性聚合物,具有良好的弹性、溶胀性和较高的化学稳定性。聚乙烯醇的加入能加固凝胶网络,从而产生更加紧密的网状结构,减少体积扩张[4-5]。因此,聚乙烯醇的加入可以解决海藻酸钙微球机械强度较差的缺点,从而提高其可重复利用度。

海藻酸钠凝胶微球中形成的“蛋盒”状三维网状结构,能够包覆沸石、高岭土、膨润土等小颗粒吸附剂制备复合材料。其中沸石(zeolite)是自然界中广泛存在的一种呈骨架状结构的多孔性硅铝酸盐晶体,其骨架结构中有大量均匀微孔存在,比表面积很大,为吸附污染物提供了大量位点,且具备较强的阳离子交换能力,进一步提高了其吸附能力[6-8]。常国华等的研究表明,人造沸石的吸附效果明显优于活性炭,温度和反应时间对其吸附效果影响不大[9]。Vimonses 等研究比较了膨润土、高岭土及沸石对刚果红的吸附效果,发现钠基膨润土表现出了最好的吸附性能,高岭土次之[10]。

作者通过注滴法制备吸附剂,探究不同 SA 质量浓度、PVA 质量浓度和沸石质量浓度对吸附剂脱色效果的影响,并通过单因素试验和响应面曲线优化法获得制备海藻酸钠微球(SA-PVA-zeolite microsphere,SPZ)吸附剂的最佳制备条件,从而得到稳定性好、脱色率高的吸附剂。通过扫描电子显微镜及红外光谱对其表征,并利用吸附动力学模型和等温吸附模型分析其吸附机理。

1 材料与方法

亚甲基蓝(MB):购于上海展云化工有限公司;海藻酸钠、无水氯化钙:分析纯,购于上海麦克林生化科技有限公司;质量分数 97%人造丙烯酸硼酸、聚乙烯醇、人造沸石:均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。

Unic 7200 型可见光分光光度计:上海巴玖实业有限公司产品;XM-400ULF 恒温超声处理机:小美超声仪器昆山有限公司产品;Scientz-25T 真空冻干机:宁波新芝生物科技股份有限公司产品;LC-MSH-Pro 磁力搅拌器:上海玉欣实业有限公司产品;YZ15 蠕动泵:上海嘉鹏科技有限公司产品;SMS 质构仪 TA.XTPLUS:英国产;DHG-9240A 型电热鼓风干燥箱、THZ-100 恒温培养摇床:上海一恒科学仪器有限公司;Nicoletis10 型傅里叶红外光谱仪:美国产;FEIQuanta450 场发射扫描电子显微镜:美国产。

1.2 方法

1.2.1 SPZ 的制备 称取一定量海藻酸钠(SA)、聚乙烯醇(PVA)和沸石粉末,依次溶于 100 mL 去离子水中,用玻璃棒搅拌溶解。将其置于磁力搅拌器以 500 r/min 的转速搅拌 10 min 充分混匀,超声 20 min 去除气泡,得到混合液。称取 40 g 硼酸溶于适量去离子水中,于 80 ℃加热溶解,冷却后再加入 40 g 氯化钙,定容至 1 L,即为 40 g/L $CaCl_2$-硼酸饱和溶液。将蠕动泵一端橡皮管插入制备好的混合液中,另一端悬空于盛有 40 g/L $CaCl_2$-硼酸饱和溶液的烧杯上方,启动蠕动泵,最后混合液通过重力逐滴滴入 40 g/L $CaCl_2$-硼酸饱和溶液中,形成直径为 2~3 mm 的海藻酸钠凝胶微球(SPZ)。将微球置于 4 ℃交联反应 8 h 后,用去离子水洗涤数次,晾干即为制备好的吸附剂,于 4 ℃储藏备用[11-12]。

1.2.2 SA 质量浓度对脱色率的影响 控制 PVA 质量浓度为 20 g/L 和沸石质量浓度为 50 g/L 不变,SA 质量浓度分别为 5、10、15、20、25 g/L,按照 1.2.1 的方法分别制备不同 SA 质量浓度的 SPZ,并按照

1.2.6 的方法测定脱色率。

1.2.3 PVA 质量浓度对硬度及脱色率的影响 控制 SA 质量浓度为 10 g/L 和沸石溶液质量浓度为 50 g/L 不变,而 PVA 质量浓度分别为 10、15、20、25、30 g/L,按照 1.2.1 的方法分别制备不同 PVA 质量浓度的 SPZ,并按照 1.2.7 的方法测其硬度以及按照 1.2.6 的方法测定脱色率。

1.2.4 沸石质量浓度对脱色率的影响 控制 SA 质量浓度为 10 g/L 和 PVA 质量浓度为 20 g/L 不变,而沸石质量浓度分别为 30、40、50、60、70 g/L,按照 1.2.1 的方法分别制备不同沸石质量浓度的 SPZ,并按照 1.2.6 的方法测定脱色率。

1.2.5 响应面实验设计 单因素实验为基础,以 SA 质量浓度(A)、PVA 质量浓度(B)、沸石质量浓度(C)为考察因素,脱色率为响应值,采用 Design Expert 8.0.6 软件 Box-Behnken 中心组合原理设计实验,对 SPZ 制备工艺进行优化,响应面实验的编码水平见表 1。

表 1 响应面编码水平表

Table 1 Response surface coding level table

编码水平	A SA 质量浓度/(g/L)	B PVA 质量浓度/(g/L)	C 沸石质量浓度/(g/L)
−1	5	15	40
0	10	20	50
1	15	25	60

1.2.6 SPZ 的吸附性能测试 准确吸取 0.25、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 mL 的 100 mg/L 的亚甲基蓝溶液于容量瓶中,分别定容到 25 mL,即得到质量浓度为 1、2、4、6、8、10 mg/L 的亚甲基蓝溶液。在 664 nm 处测定吸光度[13],空白为去离子水,以亚甲基蓝质量浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制标准曲线,见图1。

亚甲基蓝标准曲线为 y=0.064 98x+0.038 27,相关系数 R^2 为 0.999,其中 x 为亚甲基蓝质量浓度,y 为 OD_{664}。

称取 2 g 干燥的吸附剂置于 100 mL 锥形瓶中,量取 20 mL 的 30 mg/L 亚甲基蓝溶液,于 25 ℃摇床 200 r/min 振荡 120 min 后,离心取上清液置于比色管中,静置 15 min,测 664 nm 下吸光度,从而根据标准曲线得出亚甲基蓝吸附平衡后质量浓度 C,再由式(1)和式(2)计算脱色率 D 和吸附容量 Q_e[13]。

$$D=\frac{C_o-C_e}{C_o}\times 100\% \quad (1)$$

$$Q_e=\frac{V(C_o-C_e)}{m} \quad (2)$$

式中:D 为亚甲基蓝脱色率,%;C_e 为亚甲基蓝吸附平衡后质量浓度,mg/L;C_o 为亚甲基蓝初始质量浓度,mg/L;Q_e 为吸附容量,mg/g;V 为亚甲基蓝溶液体积,L;m 为投加 SPZ 微球质量,g。

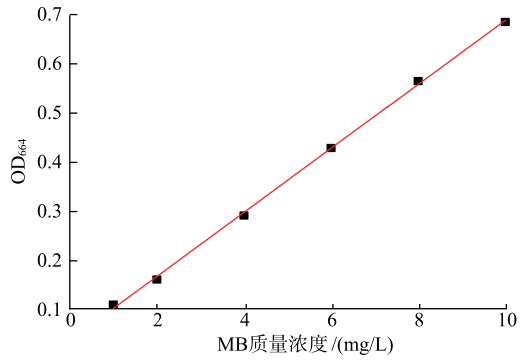


图 1 亚甲基蓝标准曲线

Fig. 1 Methylene blue standard curve

1.2.7 SPZ 的硬度测试 选取直径约 2 mm 的样品水平放置于质构仪样品台中央,选用型号 P/2 探头,以 0.5 mm/s 为测试速度和返回速度,触发力 3 g,循环 2 次,每次刺入深度为 2 mm,每种样品取 5 个平行样的平均值作为其硬度。

1.2.8 SPZ 的表征 通过傅里叶红外光谱仪(FTIR)分析 SPZ 吸附亚甲基蓝溶液前后官能团的变化。将吸附前后的 SPZ 烘干(40 ℃、120 min)后粉碎得到干燥的粉末,用 KBr 压片法制得的薄膜样品直接测试,扫描范围为 4 000~500 cm^{-1}。通过扫描电子显微镜(SEM)对 SPZ 吸附亚甲基蓝溶液前后的微观形貌和结构进行分析。将真空冻干后的 SPZ 微球切片,贴在有双面导电胶的样品台上,经离子溅射仪喷金后,于扫描电子显微镜下放大 100 倍和 10 000 倍进行观察拍摄。

1.2.9 动力学模型 称取若干份 2 g 最优条件制备的 SPZ 微球于 100 mL 锥形瓶中,再量取 20 mL 一定质量浓度的亚甲基蓝溶液,置于摇床以 35 ℃、200 r/min 振荡 300 min,其中每隔 30 min 取样测定该时间下剩余亚甲基蓝溶液质量浓度,并计算平衡吸附容量 Q_e 和 t 时刻下的吸附容量 Q_t。然后分别根据准一级动力学模型和准二级动力学模型对其进

行拟合。

准一级动力学模型：

$$\ln(Q_e-Q_t)=\ln Q_e-K_1t \quad (3)$$

准二级动力学模型：

$$\frac{t}{Q_t}=\frac{1}{K_2Q_e^2}+\frac{t}{Q_e} \quad (4)$$

粒子内扩散模型：

$$Q_t=K_i+\frac{t}{C} \quad (5)$$

式中：Q_t 为 t 时刻的吸附容量，mg/g；t 为吸附时间 min；K_1、K_2、K_i 分别为一级速率常数、二级速率常数、粒子内扩散常数，min^{-1}；C 为与边界厚度有关的常数。

1.2.10 等温吸附模型 称取若干份 2 g 最优条件制备的 SPZ 微球于 100 mL 锥形瓶中，再量取 20 mL 一定质量浓度的亚甲基蓝溶液，分别于 35 ℃下置于摇床以 200 r/min 振荡 240 min，测定剩余亚甲基蓝溶液质量浓度，并计算平衡吸附容量 Q_e。根据 Langmuir 以及 Freundlich 型等温方程，对其进行拟合[14]。

Langmuir 型等温方程：

$$\frac{C_e}{Q_e}=\frac{C_e}{Q_m}+\frac{1}{Q_mK_L} \quad (6)$$

Freundlich 型等温方程：

$$\lg Q_e=\frac{1}{n}\lg C_e+\lg K_F \quad (7)$$

式中：Q_m 为最大吸附容量，mg/g；K_L 为 Langmuir 常数，L/mg；n 为 Freundlich 常数；K_F 为 Freundlich 吸附系数，mg/g。

2 结果与分析

2.1 SA 质量浓度对脱色率的影响

海藻酸钠(SA)为制备 SPZ 微球的主要成分之一，其添加量的不同会影响微球的成型和吸附效果，通过大量预实验筛选，选择在 SA 质量浓度 5~20 g/L 范围内探索不同 SA 质量浓度对脱色率的影响。

由图 2 可见，吸附剂对亚甲基蓝的脱色率随着吸附剂中 SA 质量浓度的增大，呈现先升高后降低的趋势。当 SA 质量浓度为 10 g/L 时，脱色效果最佳；当 SA 质量浓度 5 g/L 时，吸附剂成形效果较差；高于 10 g/L 成形效果均匀且稳定；达到 25 g/L 时由于 SA 质量浓度较大溶液黏稠，因此形成的吸附剂略有拖尾[15]。综上所述，质量浓度 10 g/L 为本实验最佳 SA 添加量。

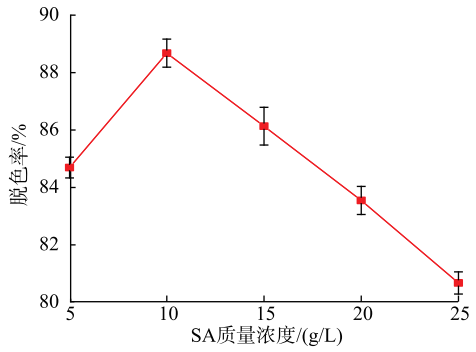


图 2 SA 质量浓度对脱色率的影响

Fig. 2 Effect of SA mass fraction on decolorization rate

2.2 PVA 质量浓度对脱色率和硬度的影响

聚乙烯醇(PVA)为制备 SPZ 微球的主要成分之一，可以改善吸附剂的机械强度，从而提高稳定性。添加量的不同会影响微球的硬度，通过大量预实验最终选择 PVA 质量浓度为 10~30 g/L，探索不同 PVA 质量浓度对脱色率及 SPZ 硬度的影响。

由图 3 可见，随着吸附剂中 PVA 质量浓度的改变，吸附剂脱色率变化不大。而添加 PVA 的目的是为了增强吸附剂的硬度从而提高其稳定性，吸附剂硬度先随着 PVA 质量浓度的增加而增加。当达到 20 g/L 时，吸附剂硬度接近最高，随后随添加量的增加其变化趋于平稳。故本实验选择 20 g/L PVA 质量浓度作为最佳添加量。

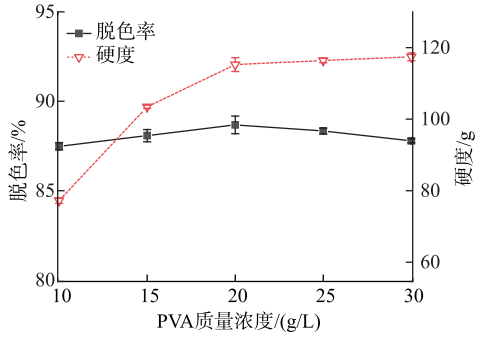


图 3 PVA 质量浓度对脱色率和硬度的影响

Fig. 3 Effect of PVA mass fraction on decolorization rate

2.3 沸石质量浓度对脱色率的影响

沸石为制备 SPZ 微球的主要成分之一，通过大量预实验筛选，最终选择在沸石质量浓度为 30~70 g/L 区间探索不同沸石质量浓度对脱色率的影响，如图 4。

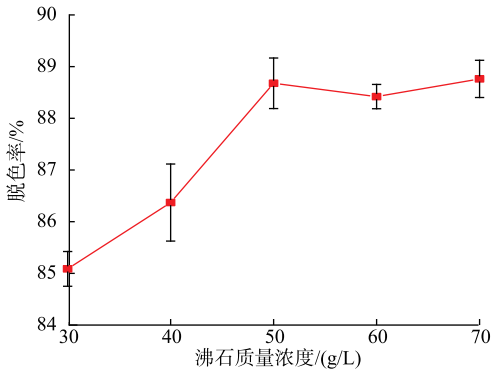


图 4　沸石质量浓度对脱色率的影响

Fig. 4　Influence of zeolite mass fraction on decolorization rate

当沸石质量浓度在 30~50 g/L 时，吸附剂脱色率随沸石质量浓度的升高而升高，达到 50 g/L 后，吸附剂脱色率变化趋于平缓。故本实验选择 50 g/L 沸石质量浓度为最佳添加量。

2.4　响应面回归模型的建立与分析

根据单因素实验的结果并结合 Box-Behnken 中心组合原理，以 SA 质量浓度(A)、PVA 质量浓度(B)、沸石质量浓度(C)为考察因素，脱色率为响应值，设计三因素三水平实验，共计 17 组实验，其中有 5 组实验中心点，每组实验重复 3 次取平均值[16]。响应面实验方案及结果见表 2，利用 Design-Expert 8.0.6 软件对数据结果进行分析，方差分析结果见表 3。

表 2　响应面实验方案及结果

Table 2　Response surface tests cheme and results

试验号	变量编码水平			脱色率/%
	A	B	C	
1	−1	−1	0	83.12
2	1	−1	0	85.51
3	−1	1	0	84.09
4	1	1	0	87.19
5	−1	0	−1	82.95
6	1	0	−1	82.32
7	−1	0	1	84.06
8	1	0	1	85.92
9	0	−1	−1	85.26
10	0	1	−1	85.43
11	0	−1	1	87.29
12	0	1	1	86.80
13	0	0	0	88.83
14	0	0	0	89.45
15	0	0	0	89.77
16	0	0	0	90.32
17	0	0	0	90.08

表 3　响应面方差分析表

Table 3　Response surface variance analysis

方差来源	平方和	自由度	均方	F	$P>F$	显著性
模型	105.48	9	11.72	16.61	0.000 6	**
A	5.64	1	5.64	8.00	0.025 5	*
B	0.68	1	0.68	0.96	0.359 4	不显著
C	8.22	1	8.22	11.65	0.011 2	*
AB	0.13	1	0.13	0.18	0.685 2	不显著
AC	1.55	1	1.55	2.20	0.181 8	不显著
BC	0.11	1	0.11	0.15	0.706 1	不显著
A^2	52.99	1	52.99	75.11	<0.000 1	**
B^2	5.71	1	5.71	8.10	0.024 8	*
C^2	22.86	1	22.86	32.40	0.000 7	**
残差	4.94	7	0.71			
失拟项	3.59	3	1.20	3.53	0.127 1	不显著
纯误差	1.35	4	0.34			
总变异	110.42	16				

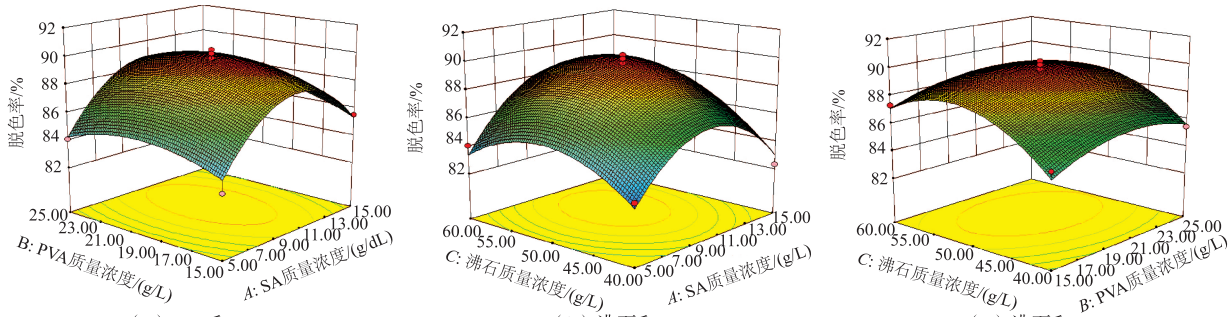
注：** 为 $P<0.01$，差异极显著；* 为 $P<0.05$，差异显著。

采用 Design-Expert 8.0.6 的响应面分析程序对其进行回归拟合，得二次多元回归模型：脱色率=$89.69+0.84A+0.29B+1.01C+0.18AB+0.62AC-0.17BC-3.55A^2-1.16B^2-2.33C^2$。根据表 2 进行响应面方差分析得出该模型 $P<0.01$，表示该响应面建立的模型极显著，同时失拟项 $P=0.127\ 1$ 不显著（$P>0.05$），相关系数 $R^2=0.955\ 3$，均说明该模型有效可行，可以用来优化吸附剂的制备条件。

根据表 3 可以发现二次多元回归模型中的一次项 A、C 为差异显著项（P<0.05），而 B 差异不显著，说明 SA 质量浓度（A）、沸石质量浓度（C）对脱色率具有显著的影响，而 PVA 质量浓度（B）对脱色率影响不大，且影响程度大小依次为沸石质量浓度（C）>SA 质量浓度（A）>PVA 质量浓度（B）。该模型中的各项交互作用不显著（P>0.05），而 A^2 和 C^2 对响应值具有极显著的影响，B^2 有显著影响[17]。

2.5 响应面曲线分析及优化结果验证

为探究 SA、PVA 和沸石质量浓度三者间交互作用对脱色率的影响，在某一因素固定为最优条件的情况下，考察交互项对脱色率的影响，通过 Design-Expert 8.0.6 软件得到响应面及等高线图，见图 5。



（a）PVA和SA　（b）沸石和SA　（c）沸石和PVA

图 5　不同因素交互影响脱色率的响应面曲线图

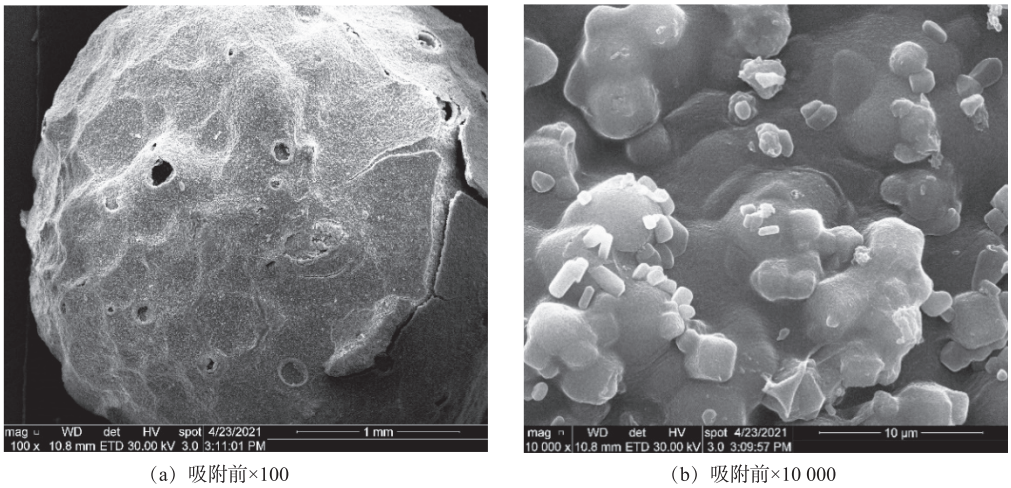
Fig. 5　Response surface of different factors influencing decolorization rate

各图均呈现响应面向下的凸形曲面，由图 5(a)可知，当控制沸石质量浓度为最优条件时，SA 质量浓度对脱色率的影响比 PVA 质量浓度显著。同理，由图 5(b)可知，SA 质量浓度比沸石质量浓度对脱色率的影响更显著；由图 5(c)可知，SA 质量浓度对脱色率的影响比 PVA 质量浓度显著。

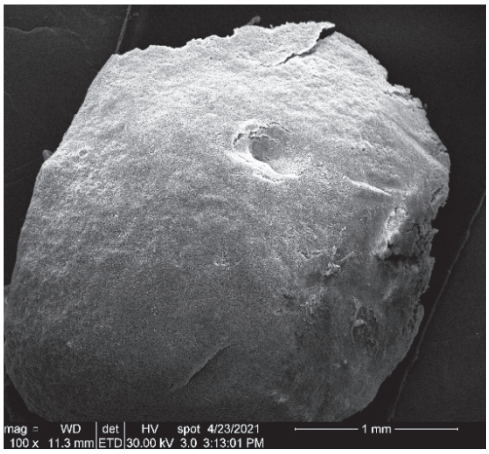
通过 Design-Expert 8.0.6 软件分析得到制备吸附剂最佳制备条件：SA 质量浓度 10.71 g/L，PVA 质量浓度 20.59 g/L，沸石质量浓度 52.32 g/L，预测在此工艺条件下脱色率的理论值为 89.88%。为验证上述响应面实验分析结果的可靠性，根据实际条件将上述优化参数调整为 SA 质量浓度 11 g/L，PVA 质量浓度 21 g/L，沸石质量浓度 52 g/L，得到实际脱色率为 88.57%。这与理论值相接近，说明该模型可靠性强，可以准确预测优化制备条件。

2.6 SPZ 微球的表征

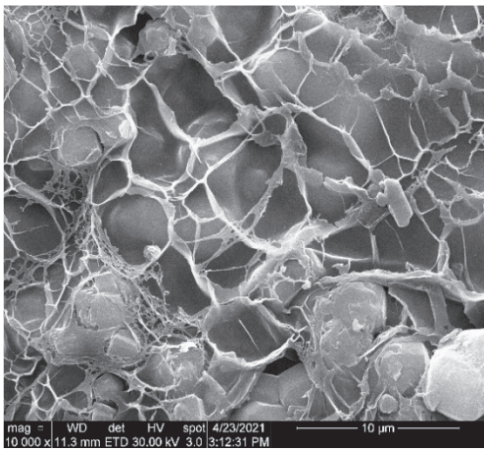
2.6.1　扫描电子显微镜　为进一步探究 SPZ 微球对亚甲基蓝溶液脱色的机理，分别取吸附前后的干燥微球进行扫描电子显微镜观察，放大 100 倍观察其整体表观形貌，再放大 10 000 倍观察其局部形貌，结果见图 6。



（a）吸附前×100　（b）吸附前×10 000



（c）吸附后×100



（d）吸附后×10 000

图 6　SPZ 的扫描电镜图

Fig. 6　Scanning electron microscopy of SPZ

SPZ 微球截面放大 10 000 倍后观察到其表面有许多褶皱且凹凸不平，构成了许多孔隙，从而提高了比表面积并为亚甲基蓝提供了较多吸附位点，并形成了较深的孔道，提高了物理驱动力[18-19]，使亚甲基蓝分子更易达到吸附位点，从而提高吸附效率。对比图 6(b)和 6(d)可明显看出吸附后表面附着有许多网状结构物质，亚甲基蓝被成功吸附在 SPZ 表面，达到了脱色效果。

2.6.2　傅里叶红外光谱扫描　为探究 SPZ 微球吸附亚甲基蓝前和吸附后的机理，分别对样品进行傅里叶红外光谱扫描，其谱图见图 7。

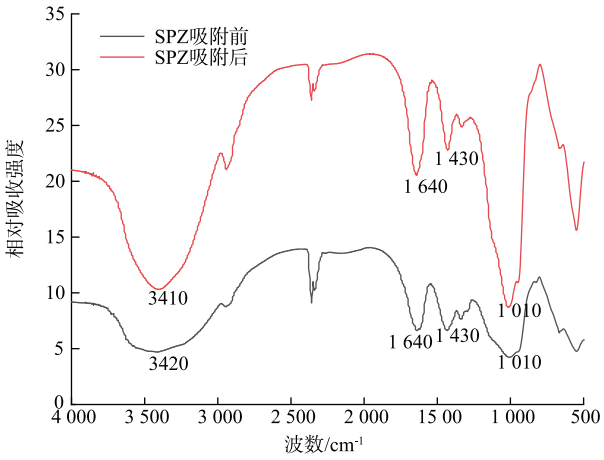


图 7　SPZ 吸附前后红外光谱图

Fig. 7　FTIR about SPZ before and after adsorption

在 2 条曲线中，3 420 cm^{-1} 处对应的较宽的峰是由于 SPZ 微球中水分子的—OH、PVA 表面的—OH 的伸缩振动而引起的，吸附后向 3 410 cm^{-1} 处红移，这主要是由于—OH 和硼酸交联所致，从而导致酚类—OH 在吸附过程中起着重要作用。1 640 cm^{-1} 为SPZ 微球和 SA 表面的—COO—的对称伸缩振动，1 430 cm^{-1} 处为 SA 中—COO—不对称伸缩振动峰，该峰为羧酸二聚物的特征吸收峰，说明 SPZ 微球中的—COO—在复合过程中参与了静电反应，而 1 010 cm^{-1} 是 C—O—C[20-21]。与吸收前相比，吸附后各特征峰吸收强度均变大且峰形变窄，以上现象表明 SPZ 与 MB 之间存在相互作用。

2.7　吸附动力学模型

为进一步探究 SPZ 微球对染料 MB 的吸附过程和机理，分别采用准一级动力学、准二级动力学和粒子内扩散模型，分析 35 ℃下不同时间对 SPZ 吸附 MB 的影响，见图 8。并根据公式(3)~(5)分别对 3 种模型进行拟合。

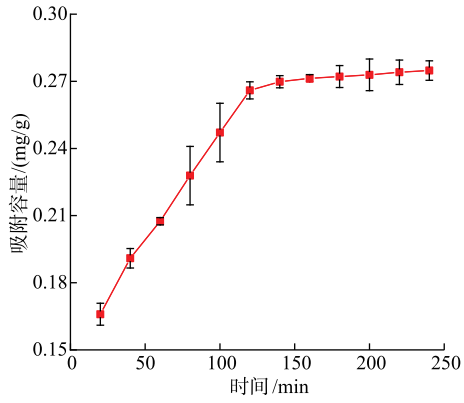


图 8　吸附时间对 SPZ 微球吸附性能的影响

Fig. 8　Effect of adsorption time on the adsorption performance of SPZ microspheres

由图 8 可见，吸附容量随着吸附时间的延长呈

先快速增长而后趋于平缓的趋势，说明 SPZ 吸附 MB 经历了 2 个阶段，分别是快速吸附及慢速平衡吸附阶段。在 0~120 min，溶液中 MB 质量浓度相对较高，吸附剂表面存在大量吸附位点，故吸附速度快；在 120~240 min，溶液中 MB 被吸附掉一部分，大部分位点被逐渐覆盖，达到饱和，吸附平衡。SPZ 在 120 min 左右即达到吸附平衡，吸附容量比初始条件提高了近 1 倍[22]。

计算得出准一级动力学、准二级动力学、粒子内扩散模型的 Q_e 分别为 0.39、0.31、0.27 mg/g。相比于准一级动力学模型(R^2=0.691)，准二级动力学模型(R^2=0.979)拟合更好。并且准二级动力学模型的理论 Q_e 与实测 Q_e 更接近。说明可以用准二级动力学模型来准确描述 SPZ 吸附 MB，其吸附过程是物理扩散与化学吸附共存的过程，主要是化学吸附[23]。与快速吸附阶段(0~120 min)相比，慢速平衡吸附阶段（120~240 min）中颗粒内扩散系数 K_i 由 0.038 min^{-1} 降至 0.144 min^{-1}，而扩散边界层从快速到慢速吸附阶段 C 值由 0.094 增加至 0.249。说明随着吸附时间增加，MB 逐渐占据了 SPZ 的吸附位点，导致扩散边界层变大，从而增大了扩散阻力，故吸附速率减缓直至平衡[24-25]。

2.8 吸附等温模型

为进一步探究 SPZ 微球对染料 MB 的吸附过程和机理，分别采用 Langmuir、Freundlich 等温吸附分析不同初始 MB 质量浓度对吸附性能的影响，见图 9。并根据公式(6)~(7)分别对上述 2 种模型进行拟合，结果如表 5 所示。

随着初始质量浓度的增加，吸附容量也逐渐增加，这是由于溶液单位体积中含有的 MB 量越多，SPZ 表面与 MB 接触的质量浓度梯度也越大，从而增加了吸附驱动力，利于吸附[26]。

计算得出 Freundlich 等温吸附（R^2=0.985）与 Langmuir 等温吸附（R^2=0.995）拟合均较好，而 Langmuir 等温吸附拟合更好。说明可以用 Langmuir 等温吸附模型来准确描述 SPZ 吸附 MB，其吸附过程为物理扩散并伴随着化学吸附。且 K_L 为 0.1 L/mg，说明 0<K_L<1 利于吸附反应发生[27]。

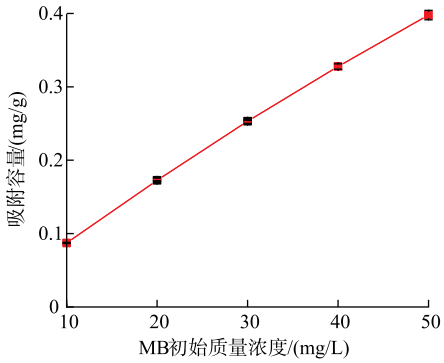


图 9 不同 MB 初始质量浓度对 SPZ 吸附性能的影响

Fig. 9 Effect of different initial MB concentration on the adsorption performance of SPZ

3 结 语

作者以 SA、PVA、沸石为主要原料，制成了一种可以去除染料亚甲基蓝的新型吸附剂，得到以下结论：

1)通过单因素实验结合响应面优化实验，探索吸附剂 SPZ 的最佳制备条件，在吸附剂制备均匀稳定的基础上，得出最佳制备条件为：SA 质量浓度 11 g/L，PVA 质量浓度 21 g/L，沸石质量浓度 52 g/L，所得实际脱色率为 88.57%，与理论值非常接近，证明该模型可以优化吸附剂的制备条件。

2)通过扫描电子显微镜观察吸附剂 SPZ 吸附前后的微观结构，发现亚甲基蓝被成功吸附在 SPZ 表面；并通过 FTIR 证明表面 SPZ 与 MB 之间存在氢键及静电相互作用。

3)吸附过程符合准二级动力学、Langmuir 型等温吸附模型，表明其吸附过程为物理扩散并伴随着化学吸附。

参考文献：

[1] 尹海洋. 海藻酸钠 / 稀土高分子凝胶球的制备及其对染料吸附性能的研究[D]. 呼和浩特：内蒙古师范大学，2019.

[2] 王爽，许国根，贾瑛，等. 海藻酸钠凝胶球处理有机废水的研究进展[J]. 应用化工，2018，47(12)：2715-2718.

[3] SIKORSKI P，MO F，SKJAK-BRAK G，et al. Evidence for egg-box-compatible interactions incalcium alginate gels from fiber X-ray diffraction[J]. **Biomacromolecules**，2007，8(7)：2098-2103.

[4] 戴云飞，杨泽玉，陈颖，等. 聚乙烯醇 - 海藻酸钠 - 活性炭固定化菌球处理二氯甲烷的研究[J]. 环境科学学报，2021，41(2)：

430-439.
[5] 黄敏,刘兴勇,李玉宝,等. 海藻酸钠微球制备工艺优化及其对球形及粒径的影响[J]. 四川理工学院学报(自然科学版),2017,30(2):1-6.
[6] 徐明,阳柠灿,邱木清. 天然沸石对染料的吸附研究[J]. 绿色科技,2020(12):142-144.
[7] ARSLANOGLU E, EREN M, ARSLANOGLU H, et al. The investigation into the ammonium removal performance of Yemen inatural zeolite:modification,ion exchange mechanism,and thermodynamics[J]. **Powder Technology**,2014,258:20-31.
[8] HONG H J,KIMB G,RYU J,et al. Preparation of highly stable zeolite-alginate foam composite for strontium (90Sr) removal from sea water and evaluation of Sr adsorption performance[J]. **Journal of Environmental Management**,2018,205:192-200.
[9] 常国华,党雅馨,岳斌,等. 人造沸石/活性炭对甲基绿的吸附及再生研究[J]. 环境科学与技术,2017,40:71-76.
[10] VIMONSES V,LEI S,JIN B,et al. Kinetic study and equilibrium isothermanalysis of Congo Red adsorption by clay materials[J]. **Chemical Engineering Journal**,2009,148(2):354-364.
[11] 江慧. 海藻酸钠—明胶-PVA 包埋法固定化酵母菌吸附重金属研究[D]. 成都:西南交通大学,2016.
[12] KHANDAY W,ASIF M,HAMEED B. Cross-linked beads of activated oil palm ash zeolite/chitosan composite as a bio-adsorbent for the removal of methylene blue and acid blue 29 dyes[J]. **International Journal of Biological Macromolecules**,2017,95:895-902.
[13] 张敏,白波,胡娜,等. 羧基化酵母-海藻酸钠复合微球制备及吸附性能[J]. 化学工程,2019,47(10):42-47.
[14] MOUNI L,BELKHIRI L,BOLLINGER J C,et al. Removal of methylene blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin:kinetic and equilibrium studies[J]. **Applied Clay Science**,2018,153:38-45.
[15] 王闪闪. 沸石/膨润土颗粒吸附剂的制备及其对重金属的吸附研究[D]. 泉州:华侨大学,2020.
[16] 李莉,张赛,何强,等. 响应面法在试验设计与优化中的应用[J]. 实验室研究与探索,2015,34(8):41-45.
[17] 段玺,张美玲,韩立柱,等. 响应面法优化化香树果序壳聚糖微球的制备[J]. 河南中医,2020,40(9):1433-1437.
[18] 董良杰,李金铭,赵博骏,等. 硝酸改性秸秆水热炭的结构表征及铅吸附机制研究[J]. 农业机械学报,2021,52(5):267-278.
[19] 李铭哲,郑水林,孙志明,等. 含石灰水热条件下硅藻土微结构演化及其对亚甲基蓝吸附性能的影响[J]. 硅酸盐学报,2020,48(4):567-576.
[20] 喻珍林,李晓,罗锡恒,等. SA/CTS 复合吸附微球制备工艺的响应面优化研究[J]. 福州大学学报(自然科学版),2018,46(2):263-268.
[21] 张震斌,单凤君,张婷婷. 响应面法优化氧化石墨烯/海藻酸钠凝胶球的吸附特性[J]. 毛纺科技,2020,48(11):52-56.
[22] BOYD G,ADAMSON A,MYERS L. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. kinetics1[J]. **Journal of the American Chemical Society**,1947,69(11):2836-2848.
[23] LIU R L,LIU Y,ZHOU X Y,et al. Biomass-derived highly porous functional carbon fabricated by using a free-standing template for efficient removal of methylene blue[J]. **Bioresource Technology**,2014,154:138-147.
[24] FU J,CHEN Z,WANG M,et al. Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres):kinetics,isotherm,thermodynamics and mechanism analysis[J]. **Chemical Engineering Journal**,2015,259:53-61.
[25] MANNA S,ROY D,SAHA P,et al. Rapid methylene blue adsorption using modified lignocellulosic materials[J]. **Process Safety and Environmental Protection**,2017,107:346-356.
[26] 贺娇娇,杨兴林,刘萌,等. 高吸附量纤维素膜的制备及其对 Pb^{2+} 的吸附性能[J]. 精细化工,2020,37(2):370-377.
[27] 黄明,李绍峰,鲁秀国,等. 磁性高岭土的制备及对铅离子的吸附[J]. 环境工程学报,2016,10(11):6439-6445.