

## 木质素磺酸钠吸附材料的制备及对刚果红的吸附性能

李钧洋<sup>1</sup>, 霍丽竹<sup>1</sup>, 龚著祥<sup>1</sup>, 许浩<sup>1</sup>, 王宇轩<sup>1,2</sup>, 郭超飞<sup>1,2</sup>, 杨雪娟<sup>1,2</sup>, 罗锡平<sup>1,2</sup>

(1. 浙江农林大学 化学与材料工程学院, 浙江 杭州 311300; 2. 浙江农林大学 浙江省林业生物质化学利用重点实验室, 浙江 杭州 311300)

**摘要:** 【目的】以木质素磺酸钠 (SLS) 为原料, 制备胺化改性的木质素磺酸钠以及共价有机框架聚合物/胺化木质素磺酸钠复合材料, 考察它们作为吸附材料对刚果红的吸附性能。【方法】木质素磺酸钠与甲醛、二乙烯三胺经曼尼希反应制得胺化木质素磺酸钠 (ASLS), 采用红外光谱 (FTIR) 和扫描电镜 (SEM) 对吸附剂的表面官能团和形貌进行了表征。考察刚果红起始质量浓度、ASLS 用量、溶液 pH、吸附时间等对材料吸附效果的影响; 探究 ASLS 的吸附动力学和循环再生性能。制备富含醌共价有机框架聚合物 (AQ-COF), 对比 ASLS、AQ-COF、AQ-COF/ASLS 材料对刚果红的吸附效果。【结果】FTIR 和 SEM 表征结果显示: 木质素磺酸钠成功胺化, ASLS 与 AQ-COF 复合后自组装成棒状纳米结构。ASLS 吸附结果表明: 刚果红起始质量浓度为  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , ASLS 用量为 70 mg, pH 为 1~5 时, 吸附率达 95% 以上, 并在 80 min 内达到吸附平衡, 吸附过程符合准二级吸附动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型, 吸附过程主要为化学吸附。30 mg ASLS 中添加少量 AQ-COF (2 mg), 复合吸附剂吸附率可达 80% 以上。【结论】胺化改性木质素磺酸钠对刚果红有良好的吸附效果, 且具有优秀的再生性能, 可以作为刚果红的优良吸附剂; 共价有机框架聚合物 AQ-COF 与 ASLS 复合制备的复合吸附剂可以提升 ASLS 对刚果红的吸附能力, 表明共价有机框架聚合物在刚果红吸附领域有良好的应用前景。图 9 表 2 参 25

**关键词:** 木质素磺酸钠; 胺化改性; 有机框架聚合物; 刚果红; 吸附

中图分类号: S781 文献标志码: A 文章编号: 2095-0756(2024)04-0870-09

## Preparation of sodium lignosulfonate adsorption materials and their adsorption properties for Congo red

LI Junyang<sup>1</sup>, HUO Lizhu<sup>1</sup>, GONG Zhuxiang<sup>1</sup>, XU Hao<sup>1</sup>, WANG Yuxuan<sup>1,2</sup>,  
GUO Chaofei<sup>1,2</sup>, YANG Xuejuan<sup>1,2</sup>, LUO Xiping<sup>1,2</sup>

(1. College of Chemistry and Materials Engineering, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, Zhejiang, China;  
2. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Chemical Utilization of Forestry Biomass, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, Zhejiang, China)

**Abstract:** [Objective] Aminated sodium lignosulfonate (SLS) and covalent organic framework polymer/aminated sodium lignosulfonate composites were prepared with SLS as raw materials, and their adsorption properties for the Congo red (CR) were investigated. [Method] Aminated sodium lignosulfonate (ASLS) was prepared by Mannich reaction of sodium lignosulfonate with formaldehyde and diethylenetriamine. The surface functional groups and morphology of ASLS were characterized by infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). The effects of initial concentration of CR, ASLS dosage, the pH

收稿日期: 2023-12-06; 修回日期: 2024-03-21

基金项目: 中央财政林业科技推广示范资金项目 (2023TS01); 浙江省重点研发计划项目 (2020C03090)

作者简介: 李钧洋 (ORCID: 0009-0007-8111-6724), 从事生物质能源与材料研究。E-mail: likuhf@qq.com。通信作者: 罗锡平 (ORCID: 0009-0005-8310-7034), 教授, 博士, 从事生物质资源化学利用研究。E-mail: luoxiping@zafu.edu.cn

value of the solution, and the adsorption time on the adsorption efficiency of the materials were investigated. The adsorption kinetics and regeneration performance of ASLS were analyzed. The AQ-COF was prepared, and the ASLS, AQ-COF, AQ-COF/ASLS on the adsorption for CR was compared. [Result] FTIR and SEM characterization results showed that sodium lignosulfonate was successfully aminated, and rod-like nanostructures were self-assembled after the combination of ASLS and AQ-COF. ASLS adsorption experiment showed that when the initial concentration of CR was  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , the dosage of ASLS was 70 mg, and the pH was 1 – 5, the adsorption rate reached above 95%, and adsorption equilibrium was achieved within 80 minutes. The adsorption process was in line with the quasi second order adsorption kinetics model and Langmuir isotherm adsorption model, and the adsorption process was mainly chemical adsorption. When a small amount of AQ-COF (2 mg) was added to 30 mg ASLS, the adsorption rate of the composite adsorbent could reach more than 80%. [Conclusion] The modified aminated lignin has good adsorption effect on CR and excellent regeneration property, which can be used as an excellent adsorbent for CR. The composite adsorbent prepared by combining covalent organic framework polymer AQ-COF with ASLS can significantly improve the adsorption capacity of ASLS for CR, indicating that covalent organic frame polymers have good application prospects in the adsorption of organic pollutant CR. [Ch, 9 fig. 2 tab. 25 ref.]

**Key words:** sodium lignosulfonate; amination modification; organic framework polymers; Congo red; adsorption

随着染料工业的发展,染料废水的污染越来越严重,废水处理问题引起了社会各界的广泛关注<sup>[1]</sup>。刚果红是一种基于联苯胺的阴离子双偶氮染料,在生产和使用过程中易产生流失进入水体,且难以降解,对水生动植物微生物都具有毒害作用<sup>[2]</sup>。目前处理有机染料废水的有效方法主要分为物理法和化学法,具体有吸附法<sup>[3]</sup>、絮凝法、膜分离法<sup>[4-5]</sup>和光催化法<sup>[6]</sup>等。相较于其他方法,吸附法是一种更为经济有效的方法,具有成本低、可得性好、操作简单、去除效率高等优点,被广泛用于处理染料废水<sup>[7]</sup>。

木质素磺酸钠是造纸工业副产物,结构中包含的芳香族酚羟基、脂肪族羟基以及侧链的负电荷基团可有效吸附溶液中的染料离子和金属离子,同时含有磺酸基官能团,具有良好的水溶性、分散性和表面活性<sup>[8]</sup>。利用其独特结构开发天然生物质吸附剂具有环境友好、成本低廉等特点,在水处理方面得到了广泛的研究和应用<sup>[9]</sup>。单纯的木质素磺酸盐虽然表现出一定的吸附性能,但是自身吸附性能有限,对染料的亲和性不高,限制了它的广泛应用,因此,需要利用木质素磺酸盐表面丰富的官能团进行化学改性制备木质素基吸附材料,从而进一步增强其吸附性能。目前存在的改性方法主要包括酚化、磺化、曼尼希反应、羧甲基化、接枝共聚、复合改性等<sup>[10-11]</sup>。例如,谷飞<sup>[12]</sup>利用木质素磺酸钠与壳聚糖复合制备吸附材料,用于吸附阴离子染料罗丹明 B 和刚果红,表明随壳聚糖含量的增加,胺基数目增多,复合吸附剂对刚果红的吸附效果增加。薛蓓等<sup>[13]</sup>利用曼尼希反应将不同比例的木质素与磁性材料结合,制备了磁性木质素纳米材料,对刚果红的吸附量达  $234.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,同时缓解了吸附材料难回收的问题。任建鹏等<sup>[14]</sup>使用聚苯胺和木质素磺酸盐复合,引入胺基、亚胺基等活性基团的同时改善了聚苯胺在溶液中易聚合的特点。目前,木质素磺酸钠用于刚果红吸附的研究大多集中在利用木质素与其他材料复合提高其吸附性能,对木质素磺酸钠直接化学改性用于刚果红吸附的研究较少。因此,本研究利用化学改性方法制备胺化木质素磺酸钠,并将其与共价有机框架聚合物复合制备吸附剂,进一步增强材料的吸附效果,为化学改性木质素磺酸钠以及共价有机框架聚合物在有机污染物吸附领域的应用提供参考。

## 1 材料与方 法

### 1.1 吸附材料的合成与制备

1.1.1 胺化木质素磺酸钠 (ASLS) 的制备 将 10.0 g 木质素磺酸钠, 0.5 g 氢氧化钠 (NaOH) 溶解于 23.0 mL 水中, 加入 3.0 g 二乙烯三胺升温至  $85 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 缓慢滴加 4.5 mL 质量分数为 36% 的甲醛水溶液, 冷凝回流

条件下反应 4 h; 反应结束冷却至室温, 滴加  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸 (HCl) 直至无棕色沉淀析出, 过滤, 分别使用异丙醇和石油醚洗涤产物至滤液无色, 放入干燥箱中烘干。研磨后再次抽滤, 用蒸馏水洗涤至滤液无色, 得到最终产物 ASLS, 胺值为  $2.34 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

1.1.2 富含酰共价有机框架聚合物 (AQ-COF)/ASLS 复合材料制备 将 36 mg 四氟-1,4-苯醌 (TFBQ)、96 mg 二羟基蒽醌 (DHAQ)、4 mL 1,4-二氧六环、156  $\mu\text{L}$  三乙胺加入到充有氩气的 10 mL 反应瓶中, 混合均匀, 超声 5 min, 随后放入  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  烘箱反应 72 h; 反应结束后冷却至室温, 离心, 收集棕色沉淀物; 随后用大量丙酮、二氯甲烷、四氢呋喃洗涤产物。用丙酮索式提取 24 h 后收集产物,  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  真空干燥后得棕色粉末为 AQ-COF。称取一定质量的 ASLS 粉末、AQ-COF 粉末放入研钵中, 混合并研磨均匀, 制得 AQ-COF/ASLS 复合材料。

## 1.2 结构表征

1.2.1 吸附剂红外光谱 (FTIR) 分析 采用 Nicolet 6700 傅里叶变换红外光谱仪对样品进行表征分析。具体流程如下: 取 1~2 mg 样品在玛瑙研钵中研磨成细粉末与干燥的溴化钾混合均匀, 装入模具内, 在压片机上压制成片测试, 扫描范围为  $400\sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ 。

1.2.2 胺值测定 准确称量 2 g 样品到 250 mL 烧瓶中, 加入 50 mL 乙醇, 加热至沸腾 1 min 以除去可能存在的游离氨, 冷却至室温。滴加 5 滴溴酚蓝指示剂并搅拌, 使用  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的盐酸标准溶液滴定至黄色终点出现, 记录消耗的 HCl 体积。总胺值 ( $A$ ) 计算公式为:  $A = 56.1VN/S$ 。其中:  $V$  为样品滴定所需的 HCl 体积 (mL);  $N$  为 HCl 溶液的浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $S$  为使用的样品质量 (g)。

1.2.3 扫描电子显微镜 (SEM) 分析 使用 S20206414 SU 8010 冷场发射 SEM, 观察样品表面形貌。将样品粉末分散于少量乙醇中, 超声使其分散均匀, 对样品表面进行喷金处理, 观察样品表面形貌。

## 1.3 吸附实验

配制质量浓度为  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的刚果红溶液, 根据实验需要进行稀释或者调节 pH。吸附实验的具体步骤如下: 取 25 mL 一定浓度的刚果红溶液于锥形瓶中, 分别加入一定质量的吸附剂, 在磁力搅拌器上以  $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  转速进行搅拌吸附。吸附一定时间后, 将悬浮液在  $8\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  下离心取上清液, 利用分光光度计测定其吸光度, 计算刚果红质量浓度, 并按以下公式计算刚果红的吸附率及吸附量。

$$R = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\%; \quad (1)$$

$$q = \frac{(c_0 - c_t) \times V}{m} \quad (2)$$

式 (1)~(2) 中:  $R$  为刚果红平衡吸附率;  $c_0$  为初始时刚果红质量浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $c_t$  为吸附结束后刚果红质量浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $q$  为单位质量吸附剂上的吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $V$  为液相体积 (mL);  $m$  为吸附剂质量 (g)。

刚果红起始质量浓度对吸附效果的影响实验中, 刚果红起始质量浓度分别为 50、100、150、200、250  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; pH 对吸附性能的影响实验中, 利用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 或 NaOH 调节刚果红溶液 pH 变化为 1~11。

## 1.4 吸附动力学和吸附等温线

1.4.1 吸附动力学实验 取 25 mL 质量浓度为  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  刚果红溶液, 加入 70 mg ASLS, 分别在吸附时间为 20、40、60、80、100、120 min 时测定刚果红溶液的吸光度, 计算  $t$  时刻的吸附量  $q_t$ , 采用准一级动力学和准二级动力学模型对数据进行拟合。方程如下所示:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t; \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

式 (3)~(4) 中:  $k_1$  为准一级动力学方程的速率常数;  $k_2$  为准二级动力学方程的速率常数;  $t$  为吸附时间 (min);  $q_e$  为平衡吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $q_t$  是  $t$  时刻对刚果红的吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )。

1.4.2 等温吸附实验 ASLS 对刚果红的吸附过程分别采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附模型<sup>[15-16]</sup> 进行拟合, 其等温线模型分别如下所示:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m k_L}; \quad (5)$$

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e. \quad (6)$$

式(5)~(6)中： $C_e$ 为吸附后溶液中刚果红的剩余质量浓度( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )； $q_e$ 为平衡吸附量( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )； $q_m$ 为吸附剂理论最大吸附量( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )； $k_L$ 为Langmuir等温线模型与吸附能有关的常数； $k_F$ 为Freundlich等温线模型与吸附容量相关的常数； $n$ 为Freundlich等温线模型的经验参数。

### 1.5 吸附剂循环再生性能

将吸附饱和后的吸附剂过滤收集，在 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaOH溶液中解吸30 min，后用蒸馏水洗涤，重复3次，真空干燥至恒量得到再生的吸附剂，用于循环吸附实验，最后用紫外分光光度计测定吸光度，并计算吸附率。

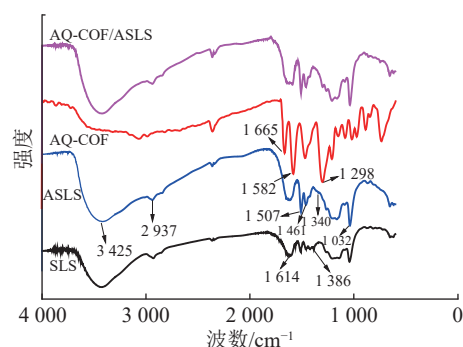
## 2 结果与分析

### 2.1 表征分析

**2.1.1 FTIR 分析** 如图1所示：胺化前后SLS和ASLS都出现了典型的木质素磺酸钠的红外吸收峰。例如， $3425$ 、 $2937\text{ cm}^{-1}$ 处分别为木质素磺酸钠中O—H、C—H伸缩振动吸收峰， $1614$ 、 $1507\text{ cm}^{-1}$ 处分别为木质素磺酸钠芳环上C=C双键吸收峰和芳环骨架伸缩振动吸收峰， $1032\text{ cm}^{-1}$ 处为木质素磺酸钠结构中磺酸基团的特征吸收峰，说明胺化后并未改变木质素磺酸钠的骨架结构。SLS谱图中 $1386\text{ cm}^{-1}$ 处为芳环上的C—H面内弯曲振动吸收峰，该峰在ASLS谱图上减弱，说明芳环上的氢原子被取代；同时ASLS谱图中 $1461\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰增强，是因为引入了二乙烯三胺，其亚甲基上C—H面内弯曲振动峰所致。同时 $1340\text{ cm}^{-1}$ 处出现了C—N键的伸缩振动吸收峰。以上吸收峰的出现和强弱变化说明了胺化木质素磺酸钠与甲醛、二乙烯三胺之间发生了曼尼希反应，成功引入胺基。

AQ-COF谱图中， $1665\text{ cm}^{-1}$ 为—C=O伸缩振动吸收峰， $1582\text{ cm}^{-1}$ 处为C=C吸收峰， $1298\text{ cm}^{-1}$ 为C—C单键伸缩振动吸收峰，说明富含醌结构的共价有机框架聚合物成功制备。AQ-COF/ASLS红外光谱图中，无明显新增特征吸收峰出现。与复合前相比，AQ-COF和ASLS的特征吸收峰均无明显变化，说明两者之间无化学反应发生，可能依靠物理相互作用复合。

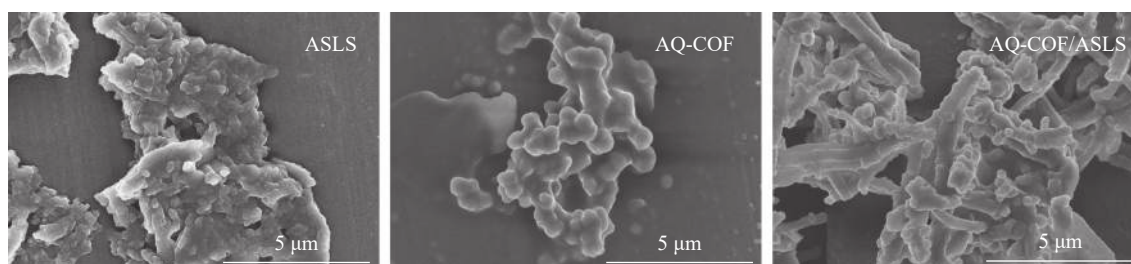
**2.1.2 SEM 分析** 如图2所示：ASLS表面含有粗糙鳞片状结构的聚集体结构；AQ-COF为颗粒状聚集体，颗粒直径为 $0.5\sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$ ；AQ-COF/ASLS中含有大量的棒状纳米结构，表面附着许多颗粒，棒状结



SLS. 木质素磺酸钠；ASLS. 胺化木质素磺酸钠吸附剂；AQ-COF. 富醌共价有机框架聚合物；(AQ-COF)/ASLS. 复合吸附剂。

图1 SLS、ASLS、AQ-COF、AQ-COF/ASLS的红外光谱图

Figure 1 Infrared spectra of SLS, ASLS, AQ-COF, AQ-COF/ASLS



ASLS. 胺化木质素磺酸钠吸附剂；AQ-COF. 富醌共价有机框架聚合物；AQ-COF/ASLS. 复合吸附剂。

图2 ASLS、AQ-COF、AQ-COF/ASLS的扫描电子显微镜(SEM)照片

Figure 2 Scanning electron microscope (SEM) images of ASLS, AQ-COF, AQ-COF/ASLS

构直径约 500 nm, 这种棒状结构为 ASLS 在 AQ-COF 的作用下自组装形成。表明 ASLS 和 AQ-COF 复合后表面形貌发生显著变化, ASLS 被 AQ-COF 分散得更为均匀, 提高了吸附剂的比表面积, 可为吸附剂提供更多的可吸附位点。

## 2.2 吸附性能影响因素

**2.2.1 刚果红初始质量浓度对吸附效果的影响** 当吸附剂 ASLS 用量为 10 mg, 刚果红溶液体积为 25 mL, 保持刚果红初始 pH 不变的情况下, 考察室温下刚果红初始质量浓度对吸附量的影响。从图 3 可以看出: 随着刚果红溶液初始质量浓度的增加, ASLS 对刚果红的吸附量先逐渐增加, 后达到平衡吸附量。这是由于吸附通常为物质在两相界面处的接触, 初始质量浓度较低时, 刚果红分子与 ASLS 中的大量活性位点产生强烈吸附, 并很快达到平衡。随着刚果红初始质量浓度的增加, 刚果红与吸附剂表面的接触概率增大, 活性吸附位点得到充分利用, 增强了吸附效果, 因此吸附量增加。当刚果红初始质量浓度达  $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 吸附量最大, 达  $153 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 继续增加刚果红初始质量浓度, 更多的刚果红分子吸附在 ASLS 表面, 使有效吸附活性中心被占据。当刚果红分子数量大于或等于吸附位点数目时, ASLS 的吸附达到上限, 即达到平衡吸附量, 因此, 继续增加刚果红质量浓度, 吸附量不再上升<sup>[17]</sup>。

**2.2.2 吸附剂 (ASLS) 用量对吸附效果的影响** 当刚果红初始质量浓度为  $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 体积为 25 mL 时, 保持刚果红初始 pH 值不变, 改变 ASLS 用量, 测定刚果红吸附量和吸附率随 ASLS 用量的变化。从图 4 可以看出: 随着 ASLS 用量增加, 对刚果红的吸附率从 29.6% 逐渐增加到 98.3%, 但单位质量的 ASLS 对刚果红的吸附量从  $148.00 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  降低到  $70.19 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这是因为随着 ASLS 用量的增加, 吸附剂吸附面积增大, 活性吸附位点数量增加, 因此对刚果红的吸附率逐渐增大; 但是体系中刚果红总质量浓度一定, 随 ASLS 用量增加, 部分 ASLS 分子间可能会发生团聚, 导致部分活性位点被包埋, 降低了吸附率<sup>[18]</sup>, 因此单位质量的 ASLS 对刚果红的吸附量降低。

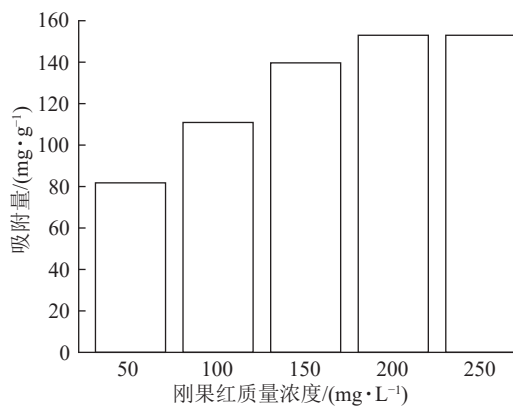


图 3 ASLS 对不同初始质量浓度刚果红染料的吸附量

Figure 3 Adsorption of congo red dyes at different initial concentrations by ASLS

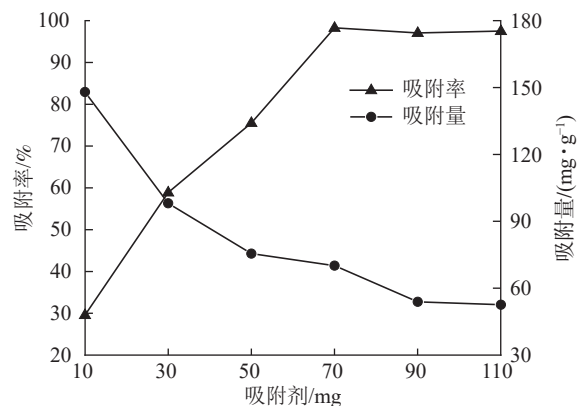


图 4 刚果红吸附率和吸附量随 ASLS 用量的变化关系

Figure 4 Relationship between congo red adsorption rate and adsorption capacity with ASLS dosage

**2.2.3 不同 pH 对吸附效果的影响** 溶液 pH 是影响吸附材料吸附性能的关键因素之一, 染料和吸附材料在溶液中的表面电荷差异对整个吸附过程起重要作用<sup>[19]</sup>。当温度为  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 刚果红质量浓度为  $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 体积为 25 mL, ASLS 用量为 50 mg 时, 研究溶液 pH 对刚果红吸附率的影响。从图 5 可见: 在 pH 低于 5 时, ASLS 对刚果红保持了较好的吸附能力, 去除率达 96.8% 以上; 随着 pH 的增大, 吸附效果降低, 当 pH 大于 5 时, 去除率下降明显。这可能是在酸性环境中, ASLS 中的  $-\text{NH}_2$  被质子化, 形成带正电荷的  $\text{NH}_3^+$ 。刚果红是一种阴离子染料, 结构中含有 2 个带负电的磺酸基团, 可以与质子化的胺基之间形成强烈的静电相互作用, 因此酸性环境中, 对刚果红的去除率比较高; 随着 pH 的升高, 溶液中  $\text{OH}^-$  增大,  $\text{OH}^-$  与刚果红之间存在竞争, 因此对刚果红的去除率逐渐降低。

## 2.3 吸附机制

**2.3.1 吸附动力学分析** 从图 6 可以看出: ASLS 对刚果红的吸附分为 2 个阶段, 吸附时间低于 70 min

时, 随时间增加, 吸附率增长较快; 吸附时间达 70 min 时, 吸附率接近 98%; 继续延长吸附时间, 吸附率增加趋于平缓, 80 min 时达到吸附平衡。这是因为吸附初期, ASLS 有较多吸附位点, 且与刚果红接触良好, 因此刚果红较容易被吸附; 随着吸附时间延长, ASLS 表面吸附位点逐渐达到饱和, 因此吸附速率逐渐下降, 直至达到吸附平衡状态。

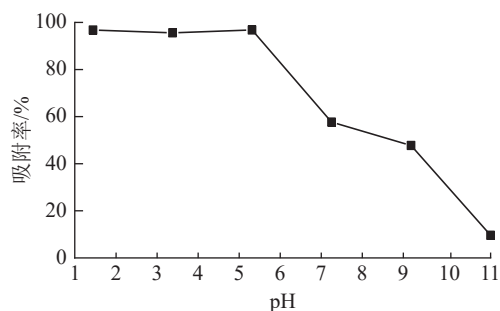


图 5 pH 对吸附效果的影响

Figure 5 Effect of pH on adsorption

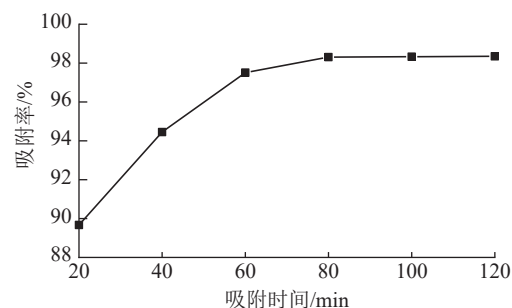


图 6 ASLS 在不同时间对刚果红的吸附率

Figure 6 Adsorption rate of Congo red by ASLS at different times

图 7 为准一级动力学和准二级动力学模型拟合曲线, 表 1 为准一级动力学和准二级动力学模型参数。由表 1 和图 7 可以看出: 准二级动力学模型拟合参数中的决定系数  $R^2$  为 0.999 9, 高于准一级动力学模型 ( $R^2$  为 0.953 0)。说明二级动力学模型可以更好地描述 ASLS 对刚果红的吸附过程, 因为 ASLS 对刚果红的吸附过程主要由化学吸附控制<sup>[20]</sup>。

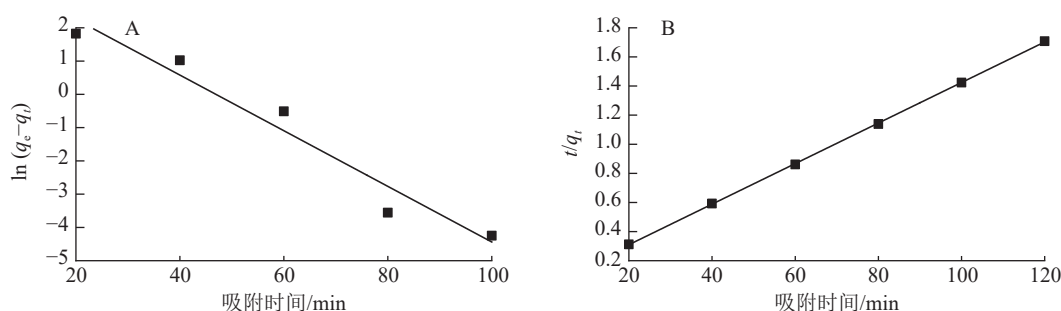


图 7 ASLS 吸附刚果红的准一级动力学模型 (A) 和准二级动力学模型 (B) 拟合

Figure 7 Quasi-first-order kinetics (A) and quasi-second-order kinetics (B) fitting of ASLS adsorption

2.3.2 吸附等温线分析 从表 2 可见: Langmuir 模型的  $R^2$  为 0.990 4, 大于 Freundlich 模型的决定系数 ( $R^2$  为 0.958 9), 说明 ASLS 吸附刚果红的过程遵循 Langmuir 模型, 为单分子层吸附, 其理论最大吸附量为  $174 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Freundlich 模型中  $n$  为经验参数, 通常  $1/n$  小于 1 时有利于吸附过程,  $1/n$  大于 1 时不利于吸附过程。本研究的  $1/n$  为 0.283 1, 说明吸附过程易于进行。

#### 2.4 ASLS 的循环使用性能

由图 8 可以看出: ASLS 经过 6 次循环吸附实验后, 仍然能够保持 91.38% 的吸附率, 少量吸附效率的损失可能是由于 ASLS 中部分官能团的不可逆结合, 导致吸附位点减少, 从而导致吸附率下降。

#### 2.5 AQ-COF/ASLS 复合吸附剂对吸附效果的影响

为了探究 AQ-COF 对 ASLS 吸附性能的影响, 将 2 mg AQ-COF 与 30 mg ASLS 复合, 制备 AQ-COF/

表 1 ASLS 对刚果红吸附的准一级动力学和准二级动力学模型参数

动力学模型	$q_e(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	速率常数(k)	$R^2$
准一级动力学	50.63	-0.083 6	0.953 0
准二级动力学	71.94	0.013 9	0.999 9

表 2 等温吸附线的拟合参数

Langmuir 方程			Freundlich 方程		
$K_L$	$q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$	$K_F$	$1/n$	$R^2$
0.042	173.913	0.990 4	1.280 9	0.283 1	0.958 9

综上, 说明 ASLS 在使用过程中具有良好的再生性能。

ASLS 复合吸附剂。当温度为 25 ℃，刚果红质量浓度为 200 mg·L<sup>-1</sup>，体积为 25 mL 时，研究复合吸附剂对刚果红的吸附效果。如图 9 所示：复合前 ASLS 的吸附率为 58.90%，AQ-COF 对刚果红吸附率仅为 8.20%，复合后 AQ-COF/ASLS 吸附剂对刚果红的吸附率达 83.15%，吸附率明显提升，推测在 AQ-COF 和 ASLS 的相互作用下，ASLS 被 AQ-COF 分散得更为均匀，因为 AQ-COF 中含有大量的醌结构，电负性较大的羰基结构与 ASLS 中带负电的磺酸基及电子云密度较高的胺基之间相互作用进行自组装<sup>[21]</sup>，使 ASLS 中活性位点更多暴露出来，这与 SEM 的分析结果相一致。刚果红分子与吸附剂之间主要通过磺酸基、胺基、羟基等官能团之间的静电作用、氢键作用、 $\pi-\pi$  相互作用等进行吸附。并且胺化木质素磺酸钠、AQ-COF 均为三维多孔结构，两者复合自组装之后增大了三维空间复杂性，为吸附剂提供更多的可吸附位点，从而有效提高吸附效率。

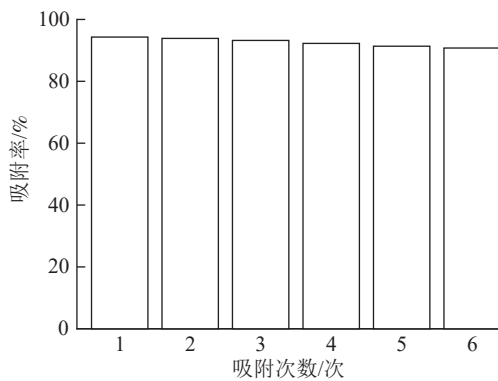


图 8 ASLS 吸附剂的循环使用性能

Figure 8 Recycling performance of ASLS adsorbent

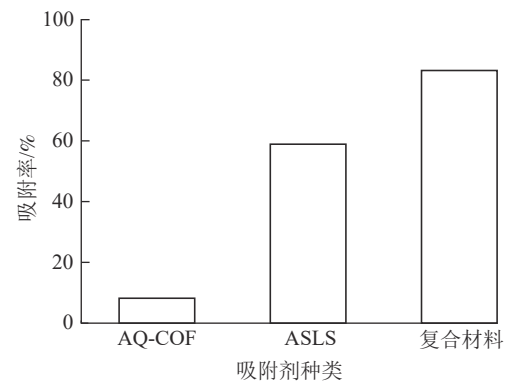


图 9 不同吸附剂对刚果红的吸附效果

Figure 9 Adsorption effect of different adsorbents on Congo red

### 3 讨论

本研究制备的胺化木质素磺酸钠、AQ-COF/胺化木质素磺酸钠复合吸附剂对刚果红的最大平衡吸附量分别为 153.0 和 216.7 mg·g<sup>-1</sup>，与其他生物质材料吸附剂相比，铁改性香蒲生物质炭为 45.3 mg·g<sup>-1</sup><sup>[22]</sup>，Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@壳聚糖磁球为 29.8 mg·g<sup>-1</sup><sup>[23]</sup>，葡萄糖酸钠派生多孔碳为 102.0 mg·g<sup>-1</sup><sup>[24]</sup>，EL-PEI@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Mg 为 74.7 mg·g<sup>-1</sup><sup>[25]</sup>。可见，本研究制备的胺基官能团化学改性的吸附剂吸附能力普遍高于没有经过官能团化学改性的吸附剂，说明通过化学改性引入活性胺基，在酸性环境中有利于提高质子化氨基的质量浓度，从而有效提升木质素磺酸钠对刚果红等阴离子染料的吸附性能。而任建鹏等<sup>[14]</sup>研究表明：木质素-聚苯胺复合材料的最大平衡吸附量为 431.2 mg·g<sup>-1</sup>，吸附效果优于本研究制备的吸附剂，是因为其结构中含有大量的活性伯胺、仲胺官能团，可以通过静电作用、氢键作用、 $\pi-\pi$  作用等对染料分子进行吸附，因而吸附效果明显，进一步说明在木质素磺酸钠中引入活性胺基是提升其对刚果红吸附效果的有效方法。

此外，共价有机框架材料具有丰富的活性位点和高的比表面积，可与胺化木质素磺酸钠结合，利用两者之间的协同与自组装作用，可有效提高胺化木质素磺酸钠吸附剂的比表面积，为吸附剂提供更多的可吸附活性位点。研究表明：复合前 ASLS 对刚果红的吸附率为 58.90%，复合后 AQ-COF/ASLS 吸附剂对刚果红的吸附率达 83.15%。可见，利用胺化木质素磺酸钠与 COF 复合可以明显提升材料的吸附效率，为木质素磺酸钠在刚果红吸附中的应用提供了新的思路。AQ-COF/胺化木质素磺酸钠复合吸附剂结构调控、吸附条件的优化，以及其对刚果红吸附性能的进一步提高可在后续进一步研究。

### 4 结论

以木质素磺酸钠为原料，成功制备了 ASLS、AQ-COF/ASLS 2 种吸附剂，表明木质素磺酸钠成功胺化，且具有较强吸附效果。当 ASLS 用量为 10 mg，染料初始质量浓度为 200 mg·L<sup>-1</sup>，温度为 25 ℃ 时，实际最大吸附量可达 153.0 mg·g<sup>-1</sup>，并在 80 min 时达到吸附平衡，酸性环境可显著提高吸附效率；吸附等温线和吸附动力学分别符合 Langmuir 方程和准二级动力学方程，表明胺化改性的木质素磺酸钠对刚

果红具有良好的吸附效果和循环使用性能。此外，AQ-COF/ASLS 最大平衡吸附量为  $216.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ，因此，利用胺化木质素磺酸钠与 COF 复合是制备高效吸附剂的有效方法。

## 5 参考文献

- [1] AL-SALIHI S, JASIM A M, FIDALGO M M, *et al.* Removal of Congo red dyes from aqueous solutions by porous  $\gamma$ -alumina nanoshells [J/OL]. *Chemosphere*, 2022, **286**: 131769[2023-12-01]. doi: 10.1016/j.jscs.2010.12.003.
- [2] AMEN R, BASHIR H, BIBI I, *et al.* A critical review on arsenic removal from water using biochar-based sorbents: the significance of modification and redox reactions [J/OL]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **396**: 125195[2023-12-01]. doi: 10.1016/j.cej.2020.125195.
- [3] HAN Guihong, DU Yifan, HUANG Yanfang, *et al.* Study on the removal of hazardous Congo red from aqueous solutions by chelation flocculation and precipitation flotation process [J/OL]. *Chemosphere*, 2022, **289**: 133109[2023-12-01]. doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.133109.
- [4] KHUMALO N P, VILAKATI G D, MHLANGA S D, *et al.* Dual-functional ultrafiltration nano-enabled PSf/PVA membrane for the removal of Congo red dye [J/OL]. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, **31**: 100878[2023-12-01]. doi: 10.1016/j.jwpe.2019.100878.
- [5] XIANG Dong, LU Siyu, MA Yuqin, *et al.* Synergistic photocatalysis-fenton reaction of flower-shaped  $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic catalyst for decolorization of high concentration Congo red dye [J/OL]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, **647**: 129021[2023-12-01]. doi: 10.1016/j.colsurfa.2022.129021.
- [6] LI Kezhuo, YUAN Gaoqian, DONG Long, *et al.* Boehmite aerogel with ultrahigh adsorption capacity for Congo red removal: preparation and adsorption mechanism [J/OL]. *Separation and Purification Technology*, 2022, **302**: 122065[2023-12-01]. doi: 10.1016/j.seppur.2022.122065.
- [7] SAJJADI M, AHMADPOOR F, NASROLLAHZADEH M, *et al.* Lignin-derived (nano) materials for environmental pollution remediation: current challenges and future perspectives [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, **178**: 394 – 423.
- [8] XU Wenjing, CHEN Yizhen, KANG Jianxun, *et al.* Synthesis of polyaniline/lignosulfonate for highly efficient removal of acid red 94 from aqueous solution [J]. *Polymer Bulletin*, 2019, **76**: 4103 – 4116.
- [9] SHABAN M, ABUKHADRA M R, SHAHIEN M G, *et al.* Novel bentonite/zeolite-NaP composite efficiently removes methylene blue and Congo red dyes [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2018, **16**: 275 – 280.
- [10] MENG Xianzhi, SCHEIDEMANTLE B, LI Mi, *et al.* Synthesis, characterization, and utilization of a lignin-based adsorbent for effective removal of azo dye from aqueous solution [J]. *ACS Omega*, 2020, **5**(6): 2865 – 2877.
- [11] TENG Xiaoxu, XU Hui, SONG Wenjia, *et al.* Preparation and properties of hydrogels based on PEGylated lignosulfonate amine [J]. *ACS Omega*, 2017, **2**(1): 251 – 259.
- [12] 谷飞. 木质素磺酸基复合材料的制备及吸附性能研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2022.  
GU Fei. *Preparation and Adsorption Properties of Lignosulfonic Acid Matrix Composites* [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2022.
- [13] 薛蓓, 房伶俐, 梁辰, 等. 磁性木质素制备及其对染料的吸附性能[J]. 林业工程学报, 2019, **4**(4): 85 – 92.  
XUE Bei, FANG Lingyan, LIANG Chen, *et al.* Preparation of magnetic lignin and its adsorption properties on dyes [J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2019, **4**(4): 85 – 92.
- [14] 任建鹏, 吴彩文, 刘慧君, 等. 木质素-聚苯胺复合材料的制备及对刚果红的吸附[J]. 化工进展, 2023, **42**(6): 3087 – 3096.  
REN Jianpeng, WU Caiwen, LIU Huijun, *et al.* Preparation of lignin-polyaniline composites and adsorption of Congo red [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, **42**(6): 3087 – 3096.
- [15] 张文标, 李文珠, 金首文, 等. 竹炭负载壳聚糖对  $\text{Zn}^{2+}$  吸附动力学及其机制分析[J]. 浙江农林大学学报, 2010, **27**(5): 641 – 645.  
ZHANG Wenbiao, LI Wenzhu, JIN Shouwen, *et al.* Adsorption kinetics with  $\text{Zn}^{2+}$  on bamboo charcoal loaded with chitosan [J]. *Journal of Zhejiang A&F University*, 2010, **27**(5): 641 – 645.
- [16] 史航, 李兵, 郭建忠. 功能化枝状复合吸附材料的制备及吸附Cr(VI)的性能[J]. 浙江农林大学学报, 2022, **39**(2): 396 –



404.

SHI Hang, LI Bing, GUO Jianzhong. Preparation of functional dendritic composite adsorbents and their adsorption properties for Cr(VI) [J]. *Journal of Zhejiang A&F University*, 2022, **39**(2): 396 – 404.

[17] HEO J W, AN Liangliang, CHEN Jiansong, *et al.* Preparation of amine-functionalized lignins for the selective adsorption of methylene blue and Congo red [J/OL]. *Chemosphere*, 2022, **295**: 133815 [2023-12-01]. doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.133815.

[18] 农晶愿, 邹政, 杨惠越, 等. 纤维素气凝胶的制备及对刚果红的吸附性能[J]. 东北林业大学学报, 2019, **47**(2): 95 – 103.  
NONG Jingyuan, ZOU Zheng, YANG Huiyue, *et al.* Preparation of cellulose aerogel and its adsorption properties for Congo red [J]. *Journal of Northeast Forestry University*, 2019, **47**(2): 95 – 103.

[19] 谈学松, 范志磊, 张勇. 纤维素-氨基硫脲吸附材料的制备及其性能评价[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2019, **41**(2): 154 – 159.

TAN Xuesong, FAN Zhilei, ZHANG Yong. Preparation of cellulose-aminothiourea adsorption materials and their performance evaluation [J]. *Journal of Zhejiang Sci-Tech University (Natural Science Edition)*, 2019, **41**(2): 154 – 159.

[20] CHATTERJEE S, TRAN H N, GODFRED O B, *et al.* Supersorption capacity of anionic dye by newer chitosan hydrogel capsules via green surfactant exchange method [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, **6**(3): 3604 – 3614.

[21] MAQBOOL M, SADAF S, BHATTI H N, *et al.* Sodium alginate and polypyrrole composites with algal dead biomass for the adsorption of Congo red dye: kinetics, thermodynamics and desorption studies [J/OL]. *Surfaces and Interfaces*, 2021, **25**: 101183 [2023-12-01]. doi: 10.1016/j.surfin.2021.101183.

[22] 赵卿瑞, 黄钰焜, 张洪培, 等. 铁改性香蒲生物炭吸附去除水中刚果红的研究[J]. 化学试剂, 2024, **46**(3): 81 – 90.  
ZHAO Qingrui, HUANG Yukun, ZHANG Hongpei, *et al.* Study on the adsorption and removal of Congo red in water by iron-modified cattail biochar [J]. *Chemical Reagents*, 2024, **46**(3): 81 – 90.

[23] 和芹, 郭小松, 魏金芳, 等. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@壳聚糖磁球的制备及对刚果红的吸附性能研究[J]. 化学世界, 2023, **64**(5): 336 – 341.

HE Qin, GUO Xiaosong, WEI Jinfang, *et al.* Preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@chitosan magnetic spheres and their adsorption properties on Congo red [J]. *Chemical World*, 2023, **64**(5): 336 – 341.

[24] 陈锋, 马路路, 朱思嘉, 等. 葡萄糖酸钠派生多孔碳对刚果红的吸附特性研究[J]. 水处理技术, 2023, **49**(10): 41 – 46.  
CHEN Feng, MA Lulu, ZHU Sijia, *et al.* Adsorption characteristics of porous carbon derived from sodium gluconate on Congo red [J]. *Water Treatment Technology*, 2023, **49**(10): 41 – 46.

[25] ZONG Enmin, FAN Runfang, HUA Hao, *et al.* A magnetically recyclable lignin-based bio-adsorbent for efficient removal of Congo red from aqueous solution [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, **226**: 443 – 453.