

•材料科学与工程•

DOI:10.12454/j.jsuese.202300637



## 聚丙烯酰胺/假酸浆复合材料制备及其对刚果红的吸附性能

郭万金<sup>1,2,3,4</sup>, 孙浩<sup>1</sup>, 曹维清<sup>3,4</sup>, 赵立军<sup>3,4</sup>

(1. 长安大学 道路施工技术与装备教育部重点实验室, 陕西 西安 710064; 2. 埃夫特智能机器人股份有限公司, 安徽 芜湖 241060;  
3. 长三角哈特机器人产业技术研究院, 安徽 芜湖 241007; 4. 芜湖哈特机器人产业技术研究院有限公司, 安徽 芜湖 241007)

**摘要:**为去除染料废水中的刚果红(CR)分子,以假酸浆、聚丙烯酰胺(PAM)和改性石墨为原料,采用冷冻干燥法制备了一种复合材料吸附剂,通过扫描电镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)和Zeta电位对复合材料进行了表征,研究了pH、加入量、吸附时间、温度和溶液浓度对其吸附CR性能的影响,并利用吸附动力学、吸附等温线和吸附热力学研究了吸附过程,并分析了重复利用性。材料表征结果表明:所制备复合材料具有较好的空间结构,表面粗糙不均且存在大量活性位点和多种官能团,有明显的褶皱,比表面积较大。吸附实验结果表明:pH是影响复合材料对CR的吸附性能的主要因素,复合材料对CR的吸附性能在酸性和中性溶液中较好,碱性条件下较差;当溶液pH=7时,CR去除率可达89.6%;初始溶液浓度为80 mg/L时,随吸附剂投入量增加,CR去除率由76.5%提高至86.6%;当初始溶液浓度为100 mg/L及复合材料投入量为100 mg时,吸附平衡的时间约为826 min,CR去除率为84.5%;复合材料对CR的吸附属于放热过程,在303~323 K温度范围内,复合材料对CR的吸附性能随温度的增加而降低。吸附动力学分析结果表明,复合材料对CR的吸附符合伪1级动力学模型。等温线分析结果表明,吸附反应更加符合Freundlich等温线模型,吸附过程主要发生在复合材料的非均相吸附位点上,且以化学吸附为主。热力学分析结果表明,复合材料对CR的吸附是自发的放热过程。重复利用性分析研究表明,所制备的复合材料具有良好的重复利用性。所制备复合材料吸附剂对刚果红具有良好的吸附性能,为制备去除染料废水中刚果红的吸附剂提供了参考。

**关键词:**假酸浆;聚丙烯酰胺;改性石墨;吸附性能;刚果红

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:2096-3246(2025)03-0299-11

近年来,工业废水排放是造成水污染的重要原因之一。作为中国传统和重要的民生产业,纺织工业和印染行业已成为中国制造业发展不可或缺的部分,而在其生产过程中也造成了大量染料废水和污染物的排放<sup>[1-2]</sup>。染料分子具有诱变、致癌作用,可引起肾、肝、脑以及生殖和中枢神经系统功能障碍。刚果红(Congo red, CR)染料来自偶氮芳香族,是世界上使用过的最有害的染料之一,且难以降解和处理。目前,比较常用的染料废水和污染物处理方法主要分为物理法、化学法和生物法3大类。其中,物理法因其原理简单,是生活中比较常见的处理方法,主要包括吸附法和膜分离法等。吸附法较其他方法具有成本低、处理效率高优点,因此受到众多研究者的广泛关注<sup>[3-6]</sup>。

常见的吸附材料有纤维素、活性炭、沸石、氧化石墨烯、碳纳米管等<sup>[7-9]</sup>,然而,通常使用这些吸附材料进行染料废水吸附存在吸附性能差、效率低和后处理复杂等问题。因此,研究新型吸附材料以消除或降低染料废水带来的危害,提高吸附质量和效率成为当前一个研究热点。Farghali等<sup>[10]</sup>采用水热合成法制备了一种MgAl层状双氢氧化物吸附剂,并研究吸附条件对其吸附刚果红性能的影响。Wang等<sup>[11]</sup>采用喷雾干燥法制备了 $\gamma$ -ALOOH(MB)微球,并发现该微球形貌在热稳定性和比表面积方面强于块状薄云母吸附剂,且具有较强的再生和吸附刚果红的能力。Xu等<sup>[12]</sup>采用快速冷冻干燥法制备了一种复合聚丙烯酰胺凝胶,并研究发现其对刚果红具有较好的吸附性能。Chen等<sup>[13]</sup>在水热法制备BOC纳米结构过程中引入不同的

收稿日期:2023-08-16 修回日期:2023-11-05 网络出版日期:2024-03-15

基金项目:中国博士后科学基金项目(2024M760002);中央高校基本科研业务费专项资金项目(300102253201)

作者简介:郭万金(1983—),男,副教授,博士。研究方向:复合材料技术。E-mail:guowanjin@chd.edu.cn

表面活性剂,研制了一种高效可循环利用的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 吸附剂用于吸附刚果红。Yu等<sup>[14]</sup>制备一种具有良好耐酸性且吸附容量大的磁性PGMA-g-PPY微球用于吸附废水中的刚果红。Pi等<sup>[15]</sup>结合微生物和磁性吸附剂的优势,设计了一种使用细菌改性的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米束,并研究其吸附刚果红的吸附机理。上述研究中提出了一些新型的刚果红染料废水处理方法,但是,文献[10-11]的研究并未考虑温度对材料吸附性能的影响,文献[12]的研究存在吸附剂亲水性高、易分解和不易回收的问题,文献[13-15]的研究存在材料制备较复杂的局限。

Li等<sup>[16]</sup>研究表明,假酸浆(*Nicandra physalodes* (L.) Gaertn, NPG)种子外表含有一层可以提取的无色胶体物质,这种假酸浆籽胶分子中含有大量的羧基(—COOH)和羟基(—OH)官能团,可以与许多有机物和无机物发生氢键、范德华力等相互作用,具有一定的吸附能力和吸附容量。同时,假酸浆籽胶具有良好的柔韧性和成型性,易与其他材料形成具有空间结构的网状凝胶、薄膜和纤维等<sup>[17]</sup>。另外,假酸浆籽胶具有良好的生物可降解性和生物相容性,且可以通过简单的提取和加工工艺得到,成本较低。因此,利用假酸浆籽胶制作吸附材料去除水中的重金属、有机物和染料等有害物质,具有广阔的研究和应用前景,将其与其他材料制成复合材料,可进一步提高吸附效率和选择性,扩展其应用范围,然而,假酸浆籽胶自身的吸附能力有限,其吸附能力受多种因素影响,且具有选择性,当前对于使用假酸浆籽胶作为吸附剂的研究还较少。聚丙烯酰胺(polyacrylamide, PAM)是丙烯酰胺亚基形成的聚合物,由于具有较好的絮凝性,并且受溶液性质影响小,稳定性好,常用于处理染料废水<sup>[18]</sup>。然而,传统的PAM一般通过配置稀溶液用于水处理,主要依赖于其絮凝性且效果有限,Wang<sup>[19]</sup>、Yang<sup>[20]</sup>等研究表明通过对PAM进行改性、引入官能团等可以提高其吸附能力,或通过接枝氨基葡萄糖等生物材料对其进行功能化,可以制作去除染料废水中活性染料分子的吸附剂。

另外,假酸浆籽胶表面大量的—OH官能团使其具有较强的亲水性;PAM分子也存在大量亲水性官能团如酰胺基(—CONH<sub>2</sub>),这些官能团在水中可以形成氢键和范德华力相互作用,使得PAM也具有较好的水溶性。以上述两种材料为原料制备的复合材料吸附剂难免存在后续的固液分离难题,影响其实际应用。改性石墨是常用的高分子聚合物复合材料的填料,不仅可以改进复合材料原有的物理化学特性,还可以增

强复合材料的强度。对普通膨胀石墨进行改性使其具有一定磁性,并与上述两种材料进行充分复合,使得复合材料在完成吸附后可以在磁场作用下实现快速分离和回收,很大程度上能解决上述难题。

本文以假酸浆、聚丙烯酰胺和改性石墨为原料制备一种复合材料吸附剂,用于去除染料废水中的刚果红。利用扫描电镜、红外光谱和Zeta电位对该复合材料的微观表面形貌及内部组织和特性进行表征分析;通过改变溶液pH、吸附剂加入量、吸附时间、温度和浓度,研究分析该复合材料对刚果红的吸附性能和可能的吸附机理,并探究其重复利用性。所制备的复合材料制作简单、原料易获取且环境友好,可通过磁场进行固液分离以方便吸附剂回收,为可去除染料废水中刚果红的吸附剂的选择和制备提供一种探索与参考。

## 1 实验

### 1.1 实验试剂与仪器

试剂:假酸浆籽;去离子水;聚丙烯酰胺(天津市光复精细化工研究所);膨胀石墨(规格300目,青岛恒利得石墨有限公司);刚果红(天津市登科化学试剂有限公司);无水氯化钙;六水氯化铁(天津市巴斯夫化工有限公司);氢氧化钠;乙二醇(国药集团化学试剂有限公司)。实验中所用到的试剂与溶剂均为分析纯。

仪器:85-2磁力搅拌机(上海双捷实验设备有限公司,中国);TG16C离心机(长沙英泰仪器有限公司,中国);KQ-300DA数控超声清洗仪(昆山市超声仪器有限公司,中国);101-1电热鼓风干燥机(龙口市电炉制造厂,中国);FD-1B-50冷冻真空干燥机(北京博医康实验仪器有限公司,中国);TU-1810紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司,中国);THZ-82A数显水浴恒温加热器(上海双捷实验设备有限公司,中国);PHS-3C测量仪(上海仪电科学仪器股份有限公司,中国);TM-3000扫描电子显微镜(Hitachi SU-70,日本);Nicolet 5700傅里叶变换红外光谱仪(杭州汉泽科技有限公司,中国)。

### 1.2 复合材料制备与表征

#### 1.2.1 假酸浆籽胶制备

采用蒸馏水提取法制备假酸浆籽胶(NPG)。取假酸浆种子50g加入去离子水不断搅拌,待混合物变得黏稠后倒入纱布,并用力挤压至胶体渗出。重复以上步骤多次,直至胶体全部挤出。将胶体置于培养皿冻干,并真空干燥24h后得到成品假酸浆籽胶。所制备假酸浆籽胶(NPG)如图1所示。

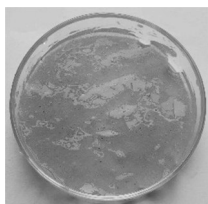


图1 假酸浆籽胶

Fig. 1 *Nicandra physalodes* (L.) Gaertn seed gum

### 1.2.2 改性石墨制备

利用强酸性物质六水氯化铁和氢氧化钠的中性化反应对膨胀石墨进行改性,同时,使用乙二醇作为该反应的助溶剂和催化剂。取3 g六水氯化铁、6 g氢氧化钠和60 mL乙二醇进行溶解和反应;另取0.9 g膨胀石墨同样加入60 mL乙二醇进行充分溶解;待两杯溶液均充分溶解后,将两杯溶液混合搅拌,并倒入反应釜中搅拌封装,再放入电热鼓风干燥机中反应12 h;对反应后的混合溶液进行离心,再取挂壁的反应物烘干,并真空干燥12 h得到成品改性石墨。所制备的成品改性石墨及其磁性测试如图2所示。



(a) 成品改性石墨



(b) 改性石墨磁性测试

图2 成品改性石墨及其磁性测试

Fig. 2 Finished modified graphite and its magnetic test

### 1.2.3 复合材料制备

利用NPG易与 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 等金属离子产生交联反应,进而形成具有3维空间结构的网状凝胶的特性<sup>[21]</sup>和PAM本身的絮凝特性制备复合材料。取0.3 g干燥后的成品NPG加入20 mL去离子水充分溶解,之后加入1 g成品PAM;待两者充分混合溶解后,再加入1 g改性石墨进行溶解和超声。将充分溶解后的混合溶液快速挤入5%溶质含量的氯化钙溶液;待复合材料在溶液中成型12 h后,使用去离子水多次洗涤以去除残留离子,并将其冻干后完全干燥,得到成品。所制备复合材料的光学照片如图3所示,复合材料呈现细条状结构,且表面疏松多孔。

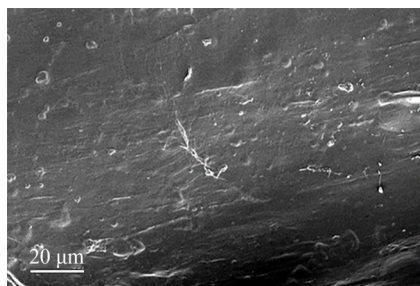


图3 复合材料的光学照片

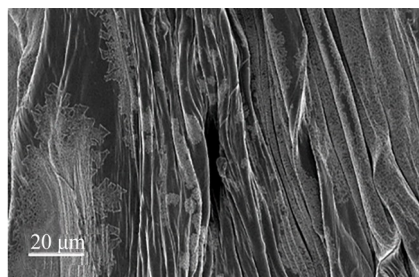
Fig. 3 Optical photos of composite materials

### 1.2.4 复合材料表征

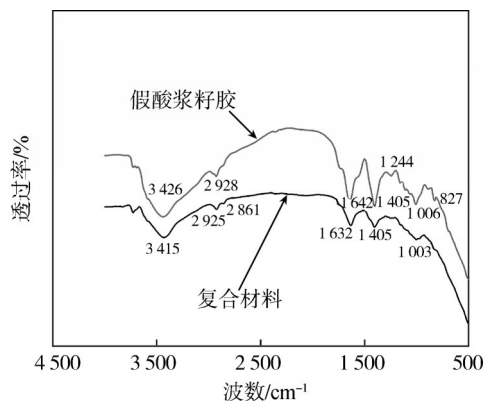
李留波<sup>[17]</sup>的研究表明:NPG分子中的主要官能团包括羧基( $-\text{COOH}$ )、甲酯基( $-\text{CH}_3\text{O}$ )、羟基( $-\text{OH}$ )和少量氨基( $-\text{NH}_2$ ),羧基是其最常见的官能团;PAM分子结构中带有大量的羰基( $\text{C}=\text{O}$ )和氨基( $-\text{NH}_2$ )官能团。假酸浆籽胶(NPG)和复合材料的扫描电镜(SEM)照片及400~4 000  $\text{cm}^{-1}$ 范围内测试的傅里叶变换红外光谱(FTIR)如图4所示。



(a) NPG扫描电镜照片



(b) 复合材料的扫描电镜照片



(c) NPG和复合材料的傅里叶变换红外光谱

图4 复合材料表征结果

Fig. 4 Composite material characterization results

从图4(a)中可以看出,除少量褶皱和气泡外,NPG表面相对致密光滑。从图4(b)中可看到:该复合材料表面粗糙多孔,存在类似长条状结构和沟壑,这得益于NPG在 $\text{Ca}^{2+}$ 离子溶液中形成的3维空间网状凝胶结构和加入改性石墨辅助形成的碳纤维骨架结构,并且,该排列方式易于增大比表面积,有利于刚果红分子扩散到复合材料中;同时,条状结构的不均匀表

面上有明显的颗粒物附着,表明 PAM、NPG 与改性石墨复合良好,且在复合材料中的分散性较好。从图 4(c) 可看出:两种材料的光谱特征峰位趋势基本一致,表明两种材料含有相似的化学成分和官能团,PAM 与 NPG 和改性石墨合成效果较好;对于复合材料的红外光谱曲线,在  $3\ 415\ \text{cm}^{-1}$  附近产生吸收峰是羟基( $-\text{OH}$ )的伸缩振动引起的, $\text{C}-\text{H}$  键的伸缩振动又引起曲线在  $2\ 925\ \text{cm}^{-1}$  附近产生吸收峰,在  $1\ 632\ \text{cm}^{-1}$  处附近产生的吸收峰是羰基( $\text{C}=\text{O}$ )的伸缩振动、 $\text{N}-\text{H}$  的弯曲振动与  $\text{C}-\text{N}$  的伸缩振动共同引起的,而在  $1\ 405\ \text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰是羧基( $-\text{COOH}$ )和亚甲基( $\text{CH}_2$ )对称弯曲振动引起的,在  $1\ 003\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰可能是芳香族  $\text{C}-\text{H}$  键的弯曲振动和酯基( $-\text{COO}$ )的伸缩振动共同引起的。

综上所述,所制备复合材料具有较好的 3 维空间结构和较大的比表面积,增加了吸附位点的数量,有利于刚果红分子扩散,并与其表面发生静电吸引等相互作用,提高吸附效率和吸附容量;所制备的复合材料在吸附刚果红时,分子表面存在的大量  $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{COOH}$  和  $\text{C}=\text{O}$  等官能团可能易与刚果红分子中的芳香环和吡啶环等官能团形成氢键和范德华力等非共价相互作用,将刚果红分子很好地吸附在复合材料上。

### 1.3 吸附实验设计与分析

吸附静态实验分别研究 pH、复合材料加入量、时间、温度和浓度对吸附性能的影响。pH 实验中,调制浓度为  $80\ \text{mg/L}$ 、pH 不同的多组刚果红溶液加入  $10\ \text{mg}$  复合材料中,放入  $303\ \text{K}$  ( $30\ ^\circ\text{C}$ ) 气浴中振荡保温。剂量实验中,称取 5 组不同质量的复合材料加入浓度为  $80\ \text{mg/L}$  的溶液中,放入  $303\ \text{K}$  气浴中保温振荡  $48\ \text{h}$ 。时间实验中,配置  $100\ \text{mg/L}$  的刚果红溶液加入  $100\ \text{mg}$  复合材料中,并放在  $303\ \text{K}$  气浴中振荡保温,根据具体实验条件安排多组时间间隔测量数据。温度和浓度实验中,取 5 组不同浓度的刚果红溶液各  $20\ \text{mL}$  加入  $10\ \text{mg}$  复合材料,分组放入  $303\ \text{K}$  气浴、 $313\ \text{K}$  ( $40\ ^\circ\text{C}$ ) 气浴、 $323\ \text{K}$  ( $50\ ^\circ\text{C}$ ) 水浴中保温振荡  $48\ \text{h}$ 。

通过检测溶液的透光度来观察 pH、复合材料加入量、时间、温度和浓度对吸附性能的影响,分别利用式 (1) 和 (2) 计算复合材料对刚果红的平衡吸附容量和去除率:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (1)$$

$$E = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\% \quad (2)$$

式(1)~(2)中: $q_e$ 为复合材料对刚果红的平衡吸附容

量, $\text{mg/g}$ ;  $c_0$ 为刚果红初始浓度, $\text{mg/L}$ ;  $c_e$ 为吸附平衡后的刚果红浓度, $\text{mg/L}$ ;  $V$ 为溶液体积, $\text{L}$ ;  $m$ 为复合材料加入量, $\text{g}$ ;  $E$ 为复合材料对刚果红的去除率。

吸附动力学模型和等温线模型是研究吸附过程中吸附剂与待吸附物之间相互作用机理与特性的重要手段。吸附动力学模型采用伪 1 级动力学模型、伪 2 级动力学模型和颗粒内扩散模型<sup>[22-23]</sup>来拟合和分析;吸附等温线模型可较好地体现材料的吸附性能,采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型<sup>[24-25]</sup>来分析表面吸附相,作为单层或多层处理的实验结果;此外,吸附热力学的研究对于理解吸附过程、评估吸附材料性能等具有重要意义,为探究温度对复合材料吸附刚果红的影响,引入吸附热力学模型<sup>[26-27]</sup>进行分析。

同时,开展重复利用性实验,配置  $20\ \text{mL}$  浓度为  $80\ \text{mg/L}$  的刚果红溶液加入  $10\ \text{mg}$  复合材料,并放在  $303\ \text{K}$  气浴中振荡保温达到吸附平衡,借助磁场分离收集吸附饱和的复合材料,采用酸浸法完成解吸,使用去离子水洗涤数次后进行干燥完成吸附剂再生,再次进行吸附实验。重复以上吸附—解吸实验 5 次以探究复合材料的重复利用性。

## 2 结果与讨论

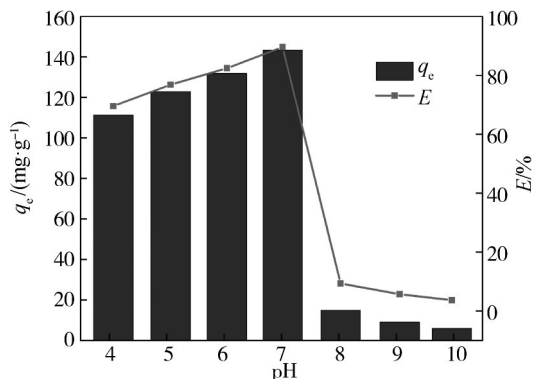
### 2.1 吸附条件对复合材料吸附性能的影响

#### 2.1.1 刚果红溶液 pH

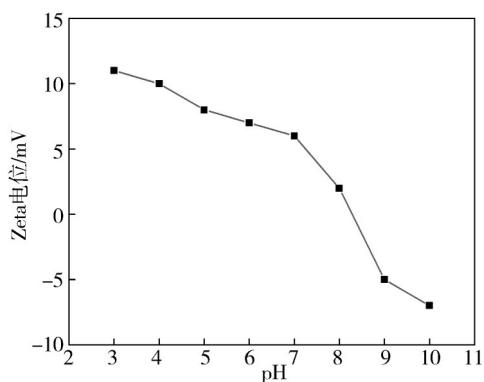
不同刚果红溶液 pH 对吸附性能的影响如图 5 所示。由图 5(a) 可知:pH 为 7 时,CR 的平衡吸附容量  $q_e$  最大,去除率  $E$  达到了  $89.6\%$ ; pH 从 7 增加到 10 时,平衡吸附容量  $q_e$  急剧降低,去除率  $E$  从  $89.6\%$  降至  $3.6\%$ ; pH 从 7 降低到 4 时,CR 的平衡吸附容量  $q_e$  逐渐降低,去除率  $E$  降至  $69.5\%$ 。由复合材料的 Zeta 电位图(图 5(b)) 可知:当 pH 值为 3~10 时,复合材料的 Zeta 电位值逐渐减小;当 pH 大于 7 时,复合材料的 Zeta 电位值变为负值。

综上所述,当 pH 小于 7 时,复合材料的 Zeta 电位值为正值,说明酸性条件下复合材料表面的氨基( $-\text{NH}_2$ )等官能团可能发生质子化使其带有正电荷,与带有阴离子电荷的 CR 分子产生静电相互作用,有利于吸附反应发生,平衡吸附容量  $q_e$  增大。随着 pH 变小,平衡吸附容量  $q_e$  随之降低,这可能是由于氢离子浓度增加使得 CR 分子内部电荷分布发生变化产生互斥现象,CR 分子无规则运动增加,导致平衡吸附容量  $q_e$  降低。当 pH 大于 7 时,碱性条件下复合材料表面羧基( $-\text{COOH}$ )等官能团可能发生电离使其带有负电荷,与带有阴离子电荷的 CR 分子产生强烈的互斥作用,且碱性条件下的  $\text{OH}^-$  与 CR 分子可能产生竞争吸附,导致平衡吸附容量  $q_e$  和去除率  $E$  急剧下降。另外,

碱性环境下的假酸浆籽胶分子和PAM分子结构可能发生改变,稳定性降低,使得复合材料强度降低进而在溶液中分解导致平衡吸附容量 $q_e$ 大幅下降。因此,溶液pH对复合材料吸附刚果红性能的影响较大。



(a) pH对复合材料吸附CR性能的影响



(b) 复合材料的Zeta电位

图5 不同刚果红溶液pH对吸附性能的影响

Fig. 5 Effect of different Congo red solution pH on adsorption performance

2.1.2 复合材料加入量

复合材料加入量对吸附性能的影响如图6所示。

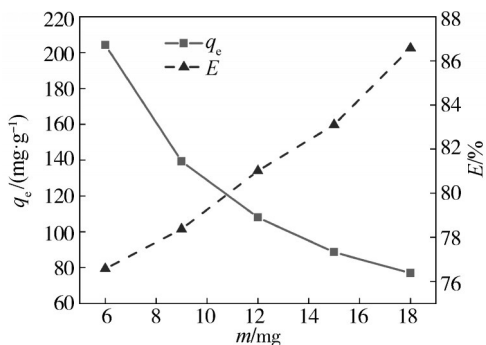


图6 复合材料加入量对吸附性能的影响

Fig. 6 Effect of composite material dosage on adsorption performance

由图6可知:在303 K条件下,当复合材料加入量由6 mg增加到18 mg时,CR的去除率E由76.5%提高至86.6%,可能是由于复合材料加入量的增加,表面可用活性位点和羟基(—OH)、羰基(C=O)和氨基(—NH<sub>2</sub>)

等官能团的数量相应增加,从而提高了交换位点的可用性。另外,复合材料加入量与平衡吸附容量 $q_e$ 明显成反比关系,可能是由于过多的复合材料使得吸附面积增加,从而导致每单位面积的CR分子浓度减小,浓度梯度减小,吸附驱动力减小,吸附速率降低。

2.1.3 吸附时间

吸附时间对吸附性能的影响如图7所示,图7中, $q_t$ 为t时刻复合材料对刚果红的吸附容量。由图7可知:吸附过程大致可分为两个阶段。一是,吸附开始至286 min,CR剩余浓度迅速降低,286 min的吸附容量 $q_t$ 为138.52 mg/g,这是由于初始CR溶液浓度最高,传质驱动力较大,复合材料表面活性位点多且等待被占用。二是,286 min后,溶液中的CR分子含量大大降低,复合材料表面的官能团和活性位点也被大量占据,吸附位点逐渐呈现饱和趋势,吸附变得缓慢;826 min后, $q_t$ 的变化极小,826 min的吸附容量 $q_t$ 为168.96 mg/g,表明吸附达到平衡,去除率为84.5%。

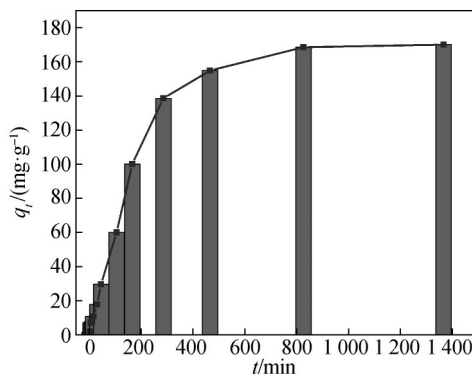


图7 吸附时间对吸附性能的影响

Fig. 7 Effect of adsorption time on adsorption performance

2.1.4 温度和初始溶液浓度

温度和初始溶液浓度对吸附性能的影响如图8所示。由图8(a)可知:相同的平衡浓度下,当温度为303 K时,复合材料的平衡吸附容量 $q_e$ 最大,为204.88 mg/g;当温度从303 K增加到323 K时,平衡吸附容量 $q_e$ 降低至186.54 mg/g,表明温度升高会减弱复合材料的吸附性能,可能是由于温度升高导致溶液中CR分子无规则运动加剧,迁移率增加,不易与复合材料表面上的活性位点结合;温度升高也可能导致复合材料结构内部发生膨胀效应,使得CR分子从活性位点上退出,平衡吸附容量降低。由图8(b)可知:当温度不发生变化时,在CR初始溶液浓度为40~120 mg/L范围内,随着溶液浓度增加,复合材料的平衡吸附容量 $q_e$ 也随之增大,这可能是由于初始溶液浓度较低,浓度梯度的驱动力较小,随着溶液浓度升高,吸附驱动力增大,复合材料表面的活性位点被大量占据直至达到饱和。同

时,随着温度升高,各溶液浓度对应的平衡吸附容量 $q_e$ 均呈下降趋势,这与图8(a)的结果一致。综上可知,复合材料对CR的吸附是一个放热过程。

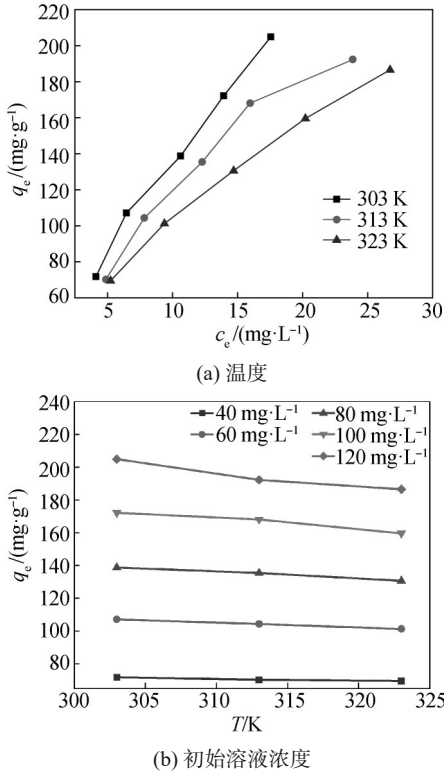


图8 不同初始刚果红溶液的温度和浓度对吸附性能的影响

Fig. 8 Effect of temperature and concentration of different initial Congo red solution on adsorption performance

## 2.2 吸附动力学分析

对复合材料吸附CR的过程进行动力学分析,分别引入伪1级动力学模型、伪2级动力学模型和颗粒内扩散动力学模型。伪1级动力学模型可表示为<sup>[22-23]</sup>:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3)$$

式中: $k_1$ 为吸附速率常数,1/min; $t$ 为时间,min。

伪2级动力学模型可表示为<sup>[22-23]</sup>:

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

式中, $k_2$ 为吸附速率常数,g/mg/min。

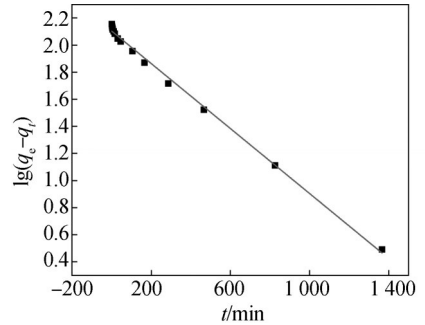
颗粒内扩散动力学模型可表示为<sup>[22-23]</sup>:

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (5)$$

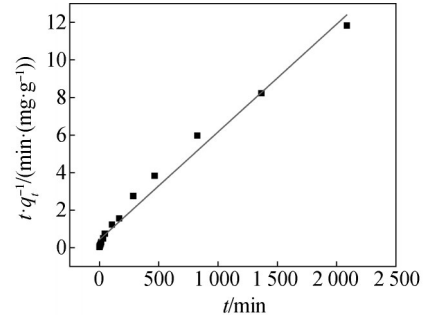
式中: $k_{id}$ 为扩散速率常数,mg/(g·min<sup>1/2</sup>); $i$ 为刚果红分子在颗粒内扩散的不同阶段; $C$ 为与对分子扩散有较大影响的边界层的厚度有关的常数,mg/g。

不同吸附动力学模型的拟合结果如图9所示。图9中,伪1级和伪2级动力学模型线性拟合曲线、伪1级和伪2级动力学模型非线性拟合曲线、颗粒内扩散动

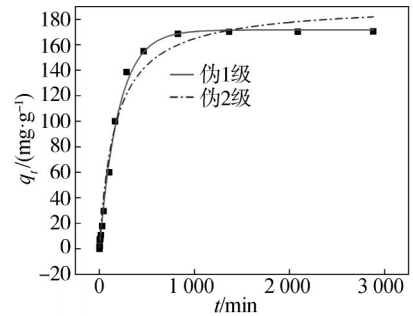
力学模型拟合曲线分别如图9(a)、(b)、(c)、(d)所示。表1为通过各模型拟合和计算得到的复合材料吸附CR的动力学参数。



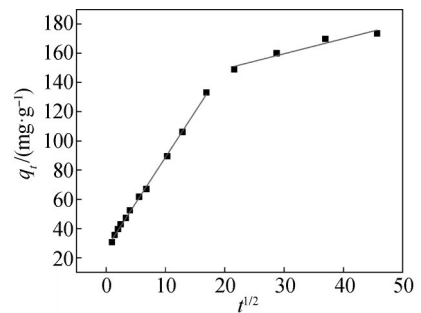
(a) 伪1级动力学模型线性拟合曲线



(b) 伪2级动力学模型线性拟合曲线



(c) 伪1级和伪2级动力学模型非线性拟合曲线



(d) 颗粒内扩散动力学模型拟合曲线

图9 不同吸附动力学模型的拟合曲线

Fig. 9 Fitting curves of different adsorption kinetic models

由图9(a)~(c)可知,伪1级动力学模型线性和非线性拟合效果均明显优于伪2级动力学模型。同时,由表1可知,伪1级动力学模型线性和非线性拟合相关系数 $R^2$ 分别为0.996 27和0.996 59,伪2级动力学模

型线性和非线性拟合相关系数  $R^2$  分别为 0.984 67 和 0.982 71, 伪1级动力学模型拟合相关系数  $R^2$  均高于伪2级动力学模型拟合相关系数  $R^2$ 。

表1 复合材料吸附刚果红的各动力学模型的参数  
Tab.1 Kinetic models parameters of Congo red adsorption by composite material

动力学模型	参数	数值
线性拟合	$k_1/(L \cdot \text{min}^{-1})$	$5.25 \times 10^{-4}$
	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	165.478
	$R^2$	0.996 27
非线性拟合	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$5.73 \times 10^{-3}$
	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	175.43
	$R^2$	0.984 67
颗粒内扩散动力学模型	$k_1/(L \cdot \text{min}^{-1})$	4.91
	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	171.521
	$R^2$	0.996 59
第1阶段	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$3.082 9 \times 10^{-5}$
	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	181.827
	$R^2$	0.982 71
第2阶段	$C_1/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	26.341 4
	$k_{1d}/(\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})^{-1})$	6.240 3
	$R^2$	0.998 6
第2阶段	$C_2/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	128.744 1
	$k_{2d}/(\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})^{-1})$	1.030 3
	$R^2$	0.942 2

此外,表1中通过伪1级动力学模型拟合得到的平衡吸附容量  $q_e$  与图9(a)~(c)中的实验测量吸附容量  $q_t$  比伪2级动力学模型拟合得到的相关数据更加接近。因此,所制备的复合材料对CR的吸附过程更符合伪1级动力学模型。另外,由图9(d)可以看出:所制备的复合材料对CR吸附的拟合曲线是非线性的。在第1阶段,由于复合材料上的活性位点多,溶液浓度大,吸附驱动力强等原因,吸附迅速,在拟合曲线上斜率较大,相关系数  $R^2$  为 0.998 6(表1)。在第2阶段,随着吸附的进行,吸附剂对CR的吸附呈现饱和趋势,溶液浓度也大幅降低,吸附速率缓慢,逐渐达到吸附平衡,在拟合曲线上的斜率较小,相关系数  $R^2$  仅为 0.942 2(表1)。因此,复合材料对CR吸附主要发生在第1阶段,且吸附速率并不是恒定的。

### 2.3 吸附等温线分析

对复合材料吸附CR的过程进行等温线分析,分别引入Langmuir吸附等温线和Freundlich吸附等温线模型。Langmuir吸附等温线模型可表示为<sup>[24-25]</sup>:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} k_L} \quad (6)$$

式中: $q_{\max}$ 为最大吸附容量,mg/g; $k_L$ 为朗缪尔常数,L/mg。Langmuir模型的另一个无量纲参数为 $R_L$ ,表示为:

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L c_0} \quad (7)$$

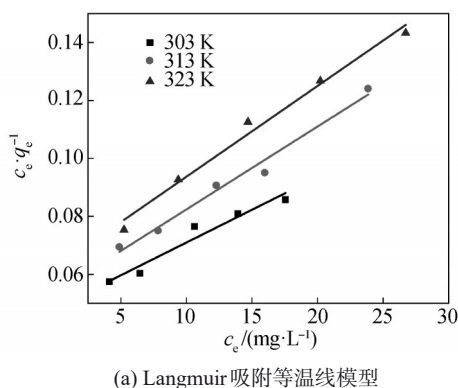
若 $R_L$ 值介于0~1之间,表明复合材料已较好吸附染料分子。

Freundlich吸附等温线模型可表示为<sup>[24-25]</sup>:

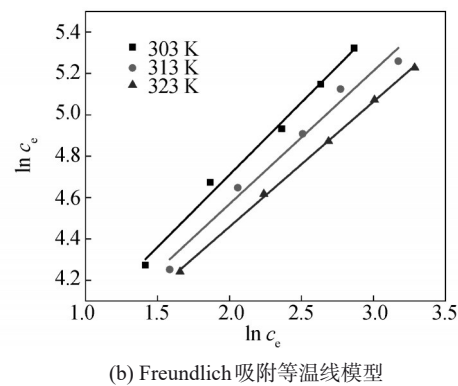
$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (8)$$

式中: $k_F$ 为弗伦德里希模型常数,L/mg; $n$ 为吸附非线性程度的指数,当 $n=1$ 时表示吸附过程是线性的,当 $n>1$ 时表示吸附过程是非线性的,通常, $n$ 的值越大,表明染料分子与吸附剂表面间的相互作用越强<sup>[28-29]</sup>。

采用Langmuir和Freundlich吸附等温线模型分别对不同温度下的平衡吸附实验数据进行拟合,结果如图10所示。表2为通过拟合和计算得到的复合材料吸附CR的Langmuir和Freundlich吸附等温线模型的参数。



(a) Langmuir 吸附等温线模型



(b) Freundlich 吸附等温线模型

图10 不同吸附等温线模型的拟合曲线  
Fig.10 Fitting curves of different adsorption isotherm models

由图10和表2可知:Langmuir模型拟合计算出的复合材料在3个不同温度下的最大吸附容量  $q_{\max}$  分别为 442.47 mg/g、349.65 mg/g 和 319.48 mg/g,且  $R_L$  值居于0~1之间,表明所制备的复合材料已较好地吸附了

CR 分子; Freundlich 模型拟合出的相关系数  $R^2$  大于 Langmuir 模型合出的相关系数, 表明复合材料的吸附等温线模型更加符合 Freundlich 模型, 即 CR 的吸附发生在复合材料的非均匀表面上, 其表面存在多种不同

类型的吸附位点, 并且该吸附过程属于多层吸附。另外, 较大的  $n$  值也反映出该吸附反应较为容易自发进行, 复合材料表面非均匀性较为显著, 其表面可能存在吸附能力较高的区域。

表 2 复合材料吸附刚果红的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型的参数

Tab. 2 Langmuir and Freundlich adsorption isotherm model parameters of Congo red adsorption by composite material

开尔文温度 $T/K$	Langmuir 吸附等温线模型			Freundlich 吸附等温线模型			
	$q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$R^2$	$R_L$	$k_F/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$n$	$R^2$
303	442.47	0.046 72	0.951 2	0.176 ~ 0.348	27.41	1.429	0.992 4
313	349.65	0.053 16	0.981 2	0.158 ~ 0.319	26.60	1.553	0.982 8
323	319.48	0.050 18	0.986 7	0.166 ~ 0.332	25.76	1.653	0.993 7

## 2.4 吸附热力学分析

对复合材料吸附 CR 的过程进行热力学分析, 引入吸附热力学模型<sup>[26-27]</sup>, 在不同温度下, 利用 van'Hoff 方程<sup>[30]</sup>计算热力学参数焓变  $\Delta H$  和熵变  $\Delta S$ 、吉布斯自由能  $\Delta G$ , 进而研究吸附过程的自发性。焓变 ( $\Delta H$ ) 和熵变 ( $\Delta S$ ) 的计算公式为:

$$\ln \frac{q_c}{c_c} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (9)$$

式中,  $R$  为通用气体常数, 一般取为  $8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。

吉布斯自由能  $\Delta G$  计算公式为:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (10)$$

经计算得到不同温度 (303、313、323 K) 下的热力学参数如表 3 所示。

表 3 不同温度下的热力学参数

Tab. 3 Thermodynamic parameters under different temperatures

$T/K$	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1})$
303	-7.15		
313	-7.02	-11.11	-13.06
323	-6.89		

由表 3 可知: 3 种温度下的吉布斯自由能  $\Delta G$  均为负值, 说明复合材料对 CR 的吸附在测定温度范围内是自发进行的; 同时,  $\Delta G$  绝对值随温度的升高而降低, 说明在测定温度范围内, 温度的升高不利于复合材料对 CR 的吸附。焓变  $\Delta H$  为负值 ( $-11.11 \text{ kJ}/\text{mol}$ ), 说明复合材料对 CR 的吸附为放热过程。熵变  $\Delta S$  为负值 ( $-13.06 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ), 说明该吸附过程为 CR 分子自由度减小的过程。所得复合材料对 CR 的吸附热力学分析结果与第 2.1.4 节吸附实验结果一致, 即复合材料对 CR 的吸附为放热过程。

## 2.5 重复利用性探究

吸附剂的重复利用性对于评价其吸附性能具有重要作用。依据第 1.3 节中重复利用性实验的方法,

探究所制备复合材料对 CR 的 5 次吸附—解吸过程, 结果如图 11 所示。由图 11 可知: 所制备复合材料在第 1 次吸附后的平衡吸附容量  $q_c$  和去除率  $E$  分别为  $134.23 \text{ mg}/\text{g}$  和  $83.9\%$ ; 经过 5 次吸附—解吸实验后,  $q_c$  和  $E$  分别降至  $112.32 \text{ mg}/\text{g}$  和  $70.2\%$ ; 这可能是解吸过程对复合材料表面活性位点的不可逆破坏造成的, 但此时的  $q_c$  和  $E$  与第 1 次实验相比仅分别降低  $16.32\%$  和  $13.7\%$ 。因此, 所制备复合材料具有较好的重复利用性, 可多次且高效用于吸附刚果红。

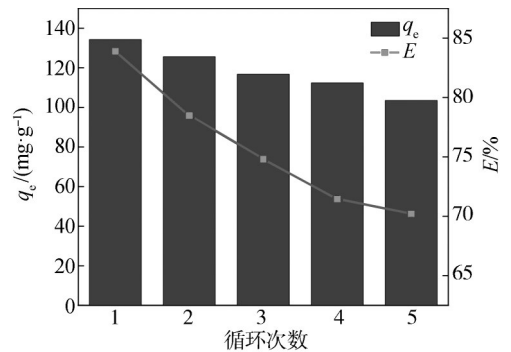


图 11 复合材料对 CR 的循环吸附性能  
Fig. 11 Cyclic adsorption properties of composite for CR

## 3 结论

本文制备了一种假酸浆聚丙烯酰胺改性石墨复合材料用于去除染料废水中的刚果红并进行了材料表征通过实验探究了不同条件下该复合材料吸附剂对刚果红的吸附性能, 并通过吸附动力学、等温线和热力学研究了吸附过程, 最后探究了所制备吸附剂的重复利用性, 主要结论如下:

1) 材料表征结果表明, 复合材料形成较好, 具有良好的 3 维空间结构, 表面粗糙不均且含有大量氨基和羧基等官能团, 比表面积较大, 有利于吸附刚果红。

2) 静态吸附实验结果表明, 复合材料对 CR 具有良好的吸附性。pH 是影响复合材料吸附性能的主要

因素,在中性溶液中复合材料的吸附性能相对较好,去除率可达89.6%;吸附剂加入量由6 mg增加至18 mg时,CR去除率由76.5%提高至86.6%;初始溶液浓度和加入量分别为100 mg/L和100 mg时,吸附平衡时间约为826 min,CR去除率为84.5%;在303 K温度、CR初始浓度120 mg/L和吸附剂加入量10 mg的条件下,最大吸附量可达204.88 mg/g。复合材料具有良好的重复利用性,经过5次吸附—解吸后仍保持较好的吸附性能。

3)吸附动力学模型拟合结果表明,伪1级动力学模型可以更好地反映吸附过程。吸附等温线拟合结果表明,吸附过程更加符合Freundlich等温线模型,说明复合材料对CR的吸附发生在材料的非均匀表面,并且为多层吸附,主要通过静电吸引、氢键等相互作用驱动。吸附热力学分析结果表明,复合材料对CR的吸附是自发的放热过程。

以上研究结果验证了所制备的复合材料吸附剂对刚果红具有较好的吸附性能。在后续的研究中,将进一步探讨该复合材料吸附剂的吸附机理及其在实际应用中的吸附性能。

#### 参考文献:

- [1] Zhang Yaopeng, Shen Chensi, Xu Chenye, et al. Review on treatment technology for typical pollutants in textile industry[J]. *Journal of Textile Research*, 2021, 42(8): 24–33. [章耀鹏, 沈忱思, 徐晨烨, 等. 纺织工业典型污染物治理技术回顾[J]. *纺织学报*, 2021, 42(8): 24–33.]
- [2] Wei Chenmo, Zhang Jing, Zhang Gucheng, et al. Ultrasound enhanced activation of peroxymonosulfate by NiO<sub>x</sub> for the degradation of dye wastewater[J]. *Advanced Engineering Sciences*, 2017, 49(Supp2): 92–98. [卫陈默, 张静, 张古承, 等. 超声强化NiO<sub>x</sub>激活PMS降解染料废水的研究[J]. *工程科学与技术*, 2017, 49(增刊2): 92–98.]
- [3] Jiang Chenhao, Wang Jie, Gong Liang, et al. Adsorption properties of magnetic crab shell-derived adsorption material for malachite green in solution[J]. *Journal of Central South University(Science and Technology)*, 2021, 52(5): 1446–1455. [江晨浩, 王杰, 龚亮, 等. 磁性蟹壳碳吸附材料对溶液中孔雀石绿吸附性能研究[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2021, 52(5): 1446–1455.]
- [4] Mou Haiyan, Huang Wu, Wan Juan, et al. Effect and mechanism of humic acid with different molecular weight on adsorption of cadmium on montmorillonite[J]. *Advanced Engineering Sciences*, 2021, 53(5): 207–213. [牟海燕, 黄武, 万娟, 等. 不同分子量胡敏酸对蒙脱石吸附镉的影响及作用机制[J]. *工程科学与技术*, 2021, 53(5): 207–213.]
- [5] Wang Bi, Li Youlin, Liao Limin. Fluorine ion adsorption material of carboxyl methyl konjac glucomannan gel microspheres and performances[J]. *Journal of Sichuan University(Engineering Science Edition)*, 2013, 45(2): 130–135. [王碧, 李国霖, 廖立敏. 羧甲基葡甘聚糖铝凝胶球氟离子吸附材料及性能[J]. *四川大学学报(工程科学版)*, 2013, 45(2): 130–135.]
- [6] Hitam C N C, Jalil A A. Recent advances on nanocellulose biomaterials for environmental health photoremediation: An overview[J]. *Environmental Research*, 2022, 204: 111964.
- [7] Xiao Lu, Feng Yanyan, Huang Jing, et al. Study on the adsorption of composite adsorbent CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to CO<sub>2</sub>[J]. *Journal of Sichuan University(Engineering Science Edition)*, 2016, 48(Supp2): 180–186. [肖露, 冯艳艳, 黄婧, 等. 复合吸附剂CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对CO<sub>2</sub>吸附性能的研究[J]. *四川大学学报(工程科学版)*, 2016, 48(增刊2): 180–186.]
- [8] Du Kaifeng, Qiao Liangzhi. Cellulose-based functional materials[J]. *Advanced Engineering Sciences*, 2019, 51(3): 9–16. [杜开峰, 乔亮智. 纤维素基功能材料[J]. *工程科学与技术*, 2019, 51(3): 9–16.]
- [9] Li Changzhi, Zhao Xiaochen, Wang Aiqin, et al. Catalytic transformation of lignin for the production of chemicals and fuels[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(21): 11559–11624.
- [10] Farghali M A, Selim A M, Khater H F, et al. Optimized adsorption and effective disposal of Congo red dye from wastewater: Hydrothermal fabrication of MgAl-LDH nanohydroxalate-like materials[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2022, 15(11): 104171.
- [11] Wang Ding, Li Zhonglin, Lv Fengcheng, et al. Characterization of microspheres γ-AlOOH and the excellent removal efficiency of Congo red[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2023, 174: 111043.
- [12] Xu Wenshuo, Li Yanhui, Li Meixiu, et al. Adsorption properties of polyacrylamide/*Nicandra physaloides* (L.) Gaertn gel to Congo red[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2022, 246: 304–314.
- [13] Chen Chaoli, Ma Jinyuan, Yi Zao, et al. Highly-efficient and recyclable Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> adsorbent achieved by surfactant modification and its application in pollutant removal[J]. *Materials Research Bulletin*, 2023, 159: 112091.
- [14] Yu Ying, Su Jielong, Liu Jia, et al. Magnetic poly (glycidyl methacrylate) microspheres with grafted polypyrrole chains for the high-capacity adsorption of Congo red dye from aqueous solutions[J]. *Coatings*, 2022, 12(2): 168.
- [15] Pi Yongrui, Duan Chenyang, Zhou Yanli, et al. The effective removal of Congo Red using a bio-nanocluster: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoclusters modified bacteria[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424: 127577.
- [16] Li Jian, Pan Fei, Yun Yurou, et al. Gelation behavior and mechanism of *Nicandra physaloides* (Linn.) Gaertn. seeds pectin induced by Glucono-δ-lactone[J]. *Carbohydrate*

- Polymers,2023,299:120151.
- [17] Li Liubo. Study on adsorption properties of pseudo-physalis gum and composite gel filament materials[D]. Qingdao: Qingdao University,2022.[李留波. 假酸浆胶质及复合凝胶丝材料的吸附性能研究[D]. 青岛:青岛大学,2022.]
- [18] Tuzikov A, Chinarev A, Shilova N, et al. 40 years of glyco-polyacrylamide in glycobiology[J]. Glycoconjugate Journal,2021,38(1):89–100.
- [19] Wang Yuqi, Pan Jian, Li Yanhui, et al. Methylene blue adsorption by activated carbon, nickel alginate/activated carbon aerogel, and nickel alginate/graphene oxide aerogel: A comparison study[J]. Journal of Materials Research and Technology,2020,9(6):12443–12460.
- [20] Yang Xiaogang, Chen Kexin, Zhang Yong, et al. Polyacrylamide grafted cellulose as an eco-friendly flocculant: Efficient removal of organic dye from aqueous solution[J]. Fibers and Polymers,2017,18(9):1652–1659.
- [21] Li Liubo, Li Yanhui, Yang Kai, et al. Adsorption of methylene blue by *Nicandra physaloides*(L.) Gaertn seed gum/graphene oxide aerogel[J]. Environmental Technology,2022,43(15):2342–2351.
- [22] Kwecińska K, Stachowicz–Kuśnierz A, Jagusiak A, et al. Impact of doxorubicin on self-organization of Congo red: Quantum chemical calculations and molecular dynamics simulations[J]. ACS Omega,2020,5(31):19377–19384.
- [23] Bharathi K S, Ramesh S T. Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: A review[J]. Applied Water Science,2013,3(4):773–790.
- [24] Li Leilei, Fan Lulu, Sun Min, et al. Adsorbent for hydroquinone removal based on graphene oxide functionalized with magnetic cyclodextrin–chitosan[J]. International Journal of Biological Macromolecules,2013,58:169–175.
- [25] Razaq S, Akhtar M, Zulfiqar S, et al. Adsorption removal of Congo red onto L-cysteine/rGO/PANI nanocomposite: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies[J]. Journal of Taibah University for Science,2021,15(1):50–62.
- [26] Wang Mingzhen, Li Yanhui, Cui Mingfei, et al. Barium alginate as a skeleton coating graphene oxide and bentonite-derived composites: Excellent adsorbent based on predictive design for the enhanced adsorption of methylene blue[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2022,611:629–643.
- [27] Cui Mingfei, Li Yanhui, Sun Yong, et al. Study on adsorption performance of MgO/calcium alginate composite for Congo red in wastewater[J]. Journal of Polymers and the Environment,2021,29(12):3977–3987.
- [28] Chen Bing, Li Yanhui, Li Meixiu, et al. Rapid adsorption of tetracycline in aqueous solution by using MOF-525/graphene oxide composite[J]. Microporous and Mesoporous Materials,2021,328:111457.
- [29] Zhang Xiaoping, Li Yanhui, Li Meixiu, et al. Preparation of improved gluten material and its adsorption behavior for Congo red from aqueous solution[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2019,556:249–257.
- [30] 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.[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.]

## Preparation and Adsorption Performance of Polyacrylamide/*Nicandra Physalodes* (L.) Gaertn Composite Material for Congo Red Removal

GUO Wanjin<sup>1,2,3,4</sup>, SUN Hao<sup>1</sup>, CAO Chuqing<sup>3,4</sup>, ZHAO Lijun<sup>3,4</sup>

(1. Key Laboratory of Road Construction Technology and Equipment of MOE, Chang'an University, Xi'an 710064, China;

2. EFORT Intelligent Robot Company Limited, Wuhu 241060, China;

3. Yangtze River Delta HIT Robot Technology Research Institute, Wuhu 241007, China;

4. Wuhu HIT Robot Technology Research Institute Company Limited, Wuhu 241007, China)

### Abstract:

**Objective** The discharge of various organic pollutants has caused significant water pollution issues over the past decades. Congo red, a widely used and highly hazardous dye, presents challenges in degradation and treatment. Therefore, it is imperative to explore the development of an efficient, non-polluting, and convenient post-treatment adsorbent for Congo red in wastewater.

**Methods** A composite adsorbent was created using *Nicandra physalodes* (L.) Gaertn, polyacrylamide (PAM), and expanded graphite to adsorb Congo red from dye wastewater. The solubility of *Nicandra physalodes* (L.) Gaertn seeds enabled the extraction of surface gums through a conventional distilled water extraction method. The resulting *Nicandra physalodes* (L.) Gaertn seed gum (NPG) was prepared using freeze-drying and vacuum-drying. Expanded graphite was modified through the neutralization reaction of strongly acidic ferric chloride hexahydrate and sodium hydroxide. Simultaneously, ethylene glycol was used as a co-solvent and catalyst in the reaction, yielding modified graphite with magnetic properties. The synthesis, which involved the dissolution and compounding of NPG, PAM, and modified graphite, was followed by injection into

a configured calcium chloride solution and freeze-drying to produce the composite adsorbent. Characterization was conducted using scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and zeta potential analysis, and the adsorption mechanism was examined.

**Results and Discussions** Static adsorption experiments were conducted to investigate the influence of solution pH, adsorbent dosage, adsorption time, temperature, and initial concentration on the adsorption performance for Congo red. The equilibrium concentration, adsorption capacity, and removal rate were determined through transmittance detection. Isothermal analysis employed the Langmuir and Freundlich models; kinetic analysis involved pseudo-first-order, pseudo-second-order, and intraparticle diffusion models; and thermodynamic analysis calculated parameters to understand the adsorption behaviors and mechanisms of the composite adsorbent on Congo red. Corresponding experiments were performed to assess the reusability of the composite adsorbent. Material characterization indicated that NPG had a relatively dense and smooth surface, with a three-dimensional spatial mesh gel structure formed in  $\text{Ca}^{2+}$  ion solution. The incorporation of modified graphite resulted in a composite adsorbent with a rough and porous surface, folds, a long strip-like structure, and grooves, providing numerous active sites for Congo red adsorption. The zeta potential of the composites was positive under acidic conditions ( $\text{pH} < 7$ ) and negative under alkaline conditions ( $\text{pH} > 7$ ). The results of the static adsorption experiments demonstrated the commendable adsorption capacity of the composites for Congo red (CR). pH was identified as the primary factor influencing the composites' performance in CR adsorption. The composite's effectiveness in adsorbing CR is improved in acidic and neutral solutions but decreases under alkaline conditions. At pH 7, the equilibrium adsorption capacity of CR peaked at 89.6%, while a significant decline was observed as the pH increased from 7 to 10, reducing the removal rate from 89.6% to 3.6%. In dosage experiments, with an initial solution concentration of 80 mg/L, increasing the composite dosage from 6 to 18 mg enhances the CR removal rate from 76.5% to 86.6%. The time experiment identified two distinct stages in the adsorption process when the initial solution concentration was 100 mg/L and the composite dosage was 100 mg. From the start to 286 minutes, the adsorption capacity reached 138.52 mg/g, and after 826 minutes, it plateaued at an equilibrium adsorption capacity of 168.96 mg/g. In temperature and concentration experiments, within the range of 303 to 323 K, the adsorption performance of the composites on CR declines with increasing temperature, while the equilibrium adsorption capacity increases with the initial concentration. The fitting results of the adsorption kinetic models indicated that the pseudo-first-order model best represents the adsorption process. Adsorption isotherm fitting results showed better alignment with the Freundlich isotherm model, suggesting that CR adsorption by composites occurs on non-uniform surfaces through multilayer adsorption driven primarily by electrostatic interactions and hydrogen bonding. Thermodynamic analysis confirmed that CR adsorption by composites is a spontaneous exothermic process. In reusability experiments, the equilibrium adsorption capacity and CR removal rate of the composites showed a modest decline of 16.32% and 13.7%, respectively, after five adsorption-desorption cycles, remaining at a high level. This demonstrates the good reusability of the prepared composite adsorbents.

**Conclusions** The developed composite adsorbent in this study exhibits robust adsorption performance for CR. Its simple fabrication process, environmentally friendly and readily available raw materials, and the feasibility of solid-liquid separation via magnetism support its potential application in CR removal from dye wastewater, providing valuable insights for the selection and preparation of adsorbents.

**Key words:** *Nicandra Physalodes* (L.) Gaertn; polyacrylamide; modified graphite; adsorption performance; Congo red

(编辑 赵 婧)

引用格式: Guo Wanjin, Sun Hao, Cao Chuqing, et al. Preparation and adsorption performance of polyacrylamide/*Nicandra Physalodes* (L.) Gaertn composite material for Congo red removal[J]. *Advanced Engineering Sciences*, 2025, 57(3): 299–309.  
[郭万金, 孙浩, 曹雏清, 等. 聚丙烯酰胺/假酸浆复合材料制备及其对刚果红的吸附性能[J]. *工程科学与技术*, 2025, 57(3): 299–309.]