

研究简报

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20171276

甲壳素/聚乙烯亚胺复合物对水溶液中 Cr(VI) 的吸附

梁兴唐, 钟书明, 刘子杰, 郑韵英, 张瑞瑞, 焦淑菲, 廖日权, 王芸, 尹艳镇

(钦州学院石油与化工学院, 钦州市生物废弃物资源富硒功能化利用重点实验室, 广西 钦州 535000)

摘要: 均相条件下, 通过环氧氯丙烷将聚乙烯亚胺 (PEI) 接枝于甲壳素 (CT) 分子上, 制备 CT 基 Cr(VI) 生物吸附剂 (CTP)。采用 FT-IR、XRD、SEM、EDS 和 Zeta 电位表征 CTP 的结构与形貌。考察了溶液的 pH、吸附时间、Cr(VI) 的初始浓度、处理温度和共存离子对吸附的影响。结果表明, PEI 与 CT 质量比为 4:1 的条件下所制备的 CTP₄, 在 pH 为 2.0 和温度为 25℃ 的条件下, 根据 Langmuir 模型计算的最大吸附量为 330.4 mg·g⁻¹; 吸附过程经过约 60 min 达到平衡, 符合准二级动力学模型, 是一个自发、吸热的过程; CTP₄ 可重复使用, 经过 6 次吸附-解吸循环后, 其吸附量保持初次吸附量的 89.5%。

关键词: 甲壳素; 聚乙烯亚胺; 均相改性; 吸附剂; 废水; Cr(VI); 吸附作用

中图分类号: TQ 085; O 636.9

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2018) 05—2255—08

Chitin/polyethyleneimine composite as an adsorbent of aqueous Cr(VI)

LIANG Xingtang, ZHONG Shuming, LIU Zijie, ZHENG Yunying, ZHANG Ruirui, JIAO Shufei,
LIAO Riquan, WANG Yun, YIN Yanzhen

(Qinzhou Key Laboratory of Selenium-enriched Functional Utilization of Biowaste Resources, College of Petroleum and Chemical Engineering, Qinzhou University, Qinzhou 535000, Guangxi, China)

Abstract: The polyethyleneimine (PEI) was homogeneously grafted onto the chitin (CT) with aid of epichlorohydrin to produce CT-based biosorbents (CTP) for removal of Cr(VI) from water. The structure and morphology of CTP were characterized by FT-IR, XRD, SEM, EDS and Zeta potential. The effects of pH value, contact time, initial Cr(VI) concentration, treatment temperature and coexisting ions on the Cr(VI) adsorption were investigated. The results showed that the CTP with a mass ratio of PEI:CT = 4:1 (CTP₄) presented a maximum adsorption capacity of 330.4 mg·g⁻¹ according to the Langmuir isotherm at 25℃ and pH value 2.0. The adsorption was a spontaneous and endothermal process, which achieved the equilibrium within 60 min and followed the pseudo-second-order kinetic model. After six cycles of adsorption-desorption, the CTP₄ remained 89.5% of its original adsorption capacity, suggesting its favorable reusability.

Key words: chitin; polyethyleneimine; homogeneous modification; adsorbent; waste water; Cr(VI); adsorption

2017-09-19 收到初稿, 2017-11-09 收到修改稿。

联系人: 尹艳镇。第一作者: 梁兴唐 (1982—), 男, 硕士, 副教授。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51303088, 51663020); 中国博士后科学基金项目 (2015M582482); 广西高校北部湾石油天然气资源有效利用重点实验室开放课题基金项目 (2017KLOG12); 广西高校中青年教师基础能力提升项目 (2018KY0599)。

Received date: 2017-09-19.

Corresponding author: Prof. YIN Yanzhen, yinyanzhen2009@163.com

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (51303088, 51663020), China Postdoctoral Science Foundation (2015M582482), Project of Guangxi Colleges and Universities Key Laboratory of Beibu Gulf Oil and Natural Gas Resource Effective Utilization (2017KLOG12), and Project of Guangxi Colleges and Universities for the Promotion of Foundation Ability of Young Teachers (2018KY0599).

引 言

六价铬(Cr(VI))以酸根形式广泛存在于电镀、制革和印染等工业废水中,具有溶解度高、可生物积累和致癌等特点^[1],是我国当前重点解决的工业废水有毒金属离子污染源之一。电荷排斥作用使带负电荷的Cr(VI)难以被常见的带负电物质(土壤等)截留,导致Cr(VI)的高流动性,增加了治理工作的难度^[2]。目前,Cr(VI)废水常用的处理方法主要有沉淀、电凝、光催化还原、生物修复、膜分离以及吸附等^[3]。在这些方法中,生物吸附由于具有环境友好、成本低、操作简单和性能良好等优点而受到广泛的关注^[2, 4-5]。

甲壳素(CT)是除了纤维素之外最丰富的可再生生物资源,由2-乙酰氨基-2-脱氧-D-吡喃葡萄糖单元通过 β -(1,4)糖苷键连接而成^[6],广泛存在于甲壳类的海鲜废弃物中。当前,全世界每年产生海鲜废弃物高达800万吨,其中CT含量为15%~40%,开发利用甲壳素具有重要意义^[7]。作为自然界中唯一阳性的类纤维生物物质,CT具有大量的电子供体基团(羟基和胺基)可用于Cr(VI)的还原或捕获,本应是良好的Cr(VI)生物吸附剂。然而,CT分子间和分子内强烈的氢键作用导致其形成难溶于常规溶液的结晶高分子,这降低了CT活性基团对其他试剂的可及度,限制了其应用^[8]。通常,通过与其他活性组分共混或者非均相表面接枝等改性以提高CT的吸附性能。如Jabasingh等^[9]在5℃,37%的盐酸中将毛霉菌固化于CT中,制备了Cr(VI)最大吸附量为47.3 mg·g⁻¹的CT与毛霉菌的共混物;Karthik等^[10-11]通过原位反应,分别将聚吡咯和聚苯胺包覆于CT表面,获得Cr(VI)最大吸附量分别为28.9和24.6 mg·g⁻¹的CT基吸附剂;Kousalya等^[12]在非均相条件下将乙二胺接枝于CT上,制备了Cr(VI)最大吸附量为22.7 mg·g⁻¹的吸附剂。这些改性一定程度上提高了CT的吸附量(约为10 mg·g⁻¹)^[13]。然而,与改性纤维素或者壳聚糖吸附剂的Cr(VI)最大吸附量超过200 mg·g⁻¹相比^[14-15],改性CT的吸附性能的提高程度有限,以至于CT基生物吸附剂的相关研究远未如纤维素或壳聚糖的研究广泛和深入^[16-17]。

聚乙烯亚胺(PEI)是一种含有大量胺基的阳离子型高分子聚合物,在pH为10的条件下仍可质子化,适用于Cr(VI)的吸附。然而,高水溶性阻碍了

其应用^[18-19]。为此,本文采用武汉大学张俐娜院士所创建的方法^[8, 20],将CT溶解于低温的氢氧化钠/尿素水溶液中,利用环氧氯丙烷(ECH)与CT上的羟基(或胺基)和PEI上的胺基反应,在非均相条件下通过接枝与交联把PEI固化于CT分子链上,制备具有良好性能的基于CT的Cr(VI)生物吸附剂(CTP)。研究了溶液的pH与共存盐离子对CTP吸附的影响、吸附动力学、吸附等温过程以及可重复利用性,以期为基础CT生物吸附剂在含Cr(VI)废水处理中的应用提供参考。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

CT和PEI(摩尔质量约为70000,50%(质量)水溶液),购于阿拉丁试剂(上海)有限公司;NaOH、尿素、K₂Cr₂O₇、二苯基碳酰二肼、ECH、盐酸、NaCl、Na₂NO₃和Na₂SO₄等均为分析纯试剂,购于国药集团化学试剂有限公司;所有实验采用去离子水作为溶剂;SHZ-C型数显水浴恒温振荡器,上海浦东物理光学仪器厂;PHS-3C型pH计,上海雷磁仪器厂;Lambda 35型紫外-可见分光光度计,美国Perkin-Elmer仪器公司;D/Max-2500型X射线衍射仪,日本Rigaku公司;Spectrum Two型傅里叶变换红外光谱仪,美国Perkin-Elmer仪器公司;Zetasizer Nano ZS90分析系统,英国Malvern仪器有限公司;S-3400型扫描电镜,日本Hitachi集团。

1.2 CTP的制备

参考文献[20]的方法制备1.5%(质量)的CT/尿素/NaOH水溶液。搅拌条件下,依次向置于冰水浴中的CT溶液(100.0 g)加入PEI水溶液(10%(质量))和ECH(3.0 ml),经过30 min的搅拌,混合均匀后的上述体系置于50℃的烘箱中反应2.0 h后获得CTP水凝胶。从烘箱中取出CTP水凝胶,冷却至室温后,采用去离子水漂洗至洗脱液为中性以除去其中的尿素和NaOH。经过冷冻干燥后获得目标产物。设置PEI与CT的质量比分别为1:1、1:2、1:3、1:4和1:6,制备不同组成的CTP(相应的产物分别命名为CTP₁、CTP₂、CTP₃、CTP₄和CTP₆),以考察组成对CTP吸附能力的影响。

1.3 吸附实验及Cr(VI)浓度的测定

称取50.0 mg剪成片状的CPT置于已调好pH的Cr(VI)溶液(50.0 ml)中,在一定温度的水浴恒温振荡器处理3.0 h(振荡速度约为120 r·min⁻¹),

取适量上层清液,酸性条件下采用二苯基碳酰二肼显色,通过分光光度法测定溶液中 Cr(VI)的浓度(测试波长为 540 nm)^[18]。按式(1)计算 CPT 的吸附量。

$$q_e = (C_0 - C_e)V/m \quad (1)$$

其中, q_e 为 CTP 的平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_0 为处理前溶液的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_e 为处理后溶液的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为溶液的体积, L; m 为 CTP 的用量, g。

1.4 CTP 的表征

采用傅里叶变换红外光谱仪(衰减全反射模式)记录样品 CT、CTP 和吸附 Cr(VI)后 CTP (Cr-loaded CTP) 的 FT-IR 谱线,扫描范围为 $4000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 。采用扫描电镜(SEM)观察吸附前 CTP、Cr-loaded CTP 和洗脱 Cr(VI)后 CTP (标记为 Cr-unloaded CTP) 的形貌,并记录相应的 X 射线能谱(EDS)。所有样品在 SEM 测试前进行喷金处理以提高其导电性。采用 X 射线衍射仪(Cu 靶 K_α 辐射)记录样品 CT 和 CTP 的衍射花样(XRD),工作电压和电流分别为 40 kV 和 30 mA。将 CTP 粉末分散于不同 pH 的水溶液中,采用 Zetasizer Nano ZS90 分析系统检测其相应的 Zeta 电位。

2 结果与讨论

2.1 CTP 的结构与形貌分析

CT、CTP₄ 和 Cr-loaded CTP₄ 的 FT-IR 谱线如图 1 所示,在谱线 a 中, 3466 cm^{-1} 处为 O—H 的伸缩振动吸收峰, 3264 和 3019 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于 N—H 的非对称和对称伸缩振动, 1658 和 1619 cm^{-1} 为 amide I (C=O) 的特征峰^[20]。CT 与 PEI 反应后, PEI 分子中的胺基的特征峰与 CT 中的羟基和胺基的特征峰重合,于 3254 cm^{-1} 处形成强烈的吸收峰。同时,谱线 b 中出现了两个分别归属于 PEI 分子链中 CH_2 的非对称和对称伸缩的特征峰 (2831 和 2942 cm^{-1}) 以及归属于 PEI 分子中 C—N 的伸缩振动的特征峰 (1466 cm^{-1})^[21]。另外, PEI 分子中仲胺的特征峰 1645 cm^{-1} 与 CT 中 amide I 的特征峰重合并于 1659 cm^{-1} 处形成新的吸收峰^[21]。与谱线 b 相比, CTP₄ 吸附 Cr(VI) 后,胺基和羟基伸缩振动的重叠峰 (3254 cm^{-1}) 向高波数位移至 3335 cm^{-1} , 而 CTP₄ 分子中与仲胺或叔胺相关的吸收峰 (1659 和 1466 cm^{-1}) 分别向低波数移至 1642 和 1446 cm^{-1} , 这说明吸附与胺基和羟基有关。谱线 c 中的 889 cm^{-1} 处出现了 Cr—O 伸缩振动的特征峰^[22], 说明了

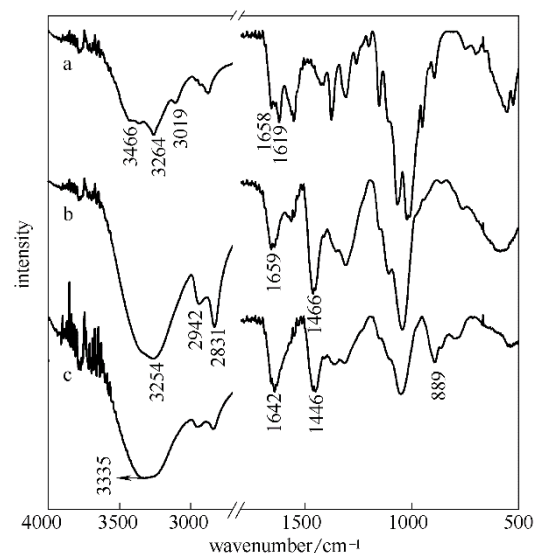


图 1 CT(a)、CTP₄(b)和 Cr-loaded CTP₄(c)的红外光谱

Fig.1 FT-IR spectra of CT (a), CTP₄ (b) and Cr-loaded CTP₄ (c)

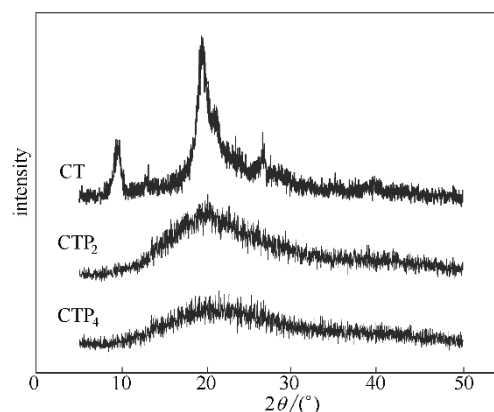


图 2 CT、CTP₂ 和 CTP₄ 的 XRD 花样

Fig.2 XRD patterns of CT, CTP₂ and CTP₄

Cr(VI)吸附的发生。

CT 和 CTP₄ 的 XRD 花样如图 2 所示。CT 的 XRD 花样在 2θ 为 9.3° 、 12.7° 、 19.3° 和 26.4° 处分别出现了晶面(020)、(021)、(110)和(013)的衍射峰,表明 CT 为 α 型甲壳素^[20]。溶于低温尿素/NaOH 水体系的 CT 再生后,其结晶度略有降低,相应的衍射峰强度有所减弱,但特征峰依然明显,仍为 α 型甲壳素^[20]。CT 与 PEI 反应后,CT 的衍射特征峰完全消失,在 20.0° 处出现一个宽大的馒头峰,表明 CT 的结晶结构已被破坏。随着 PEI 的用量增加, 20.0° 处的衍射峰变得更加扁平。FT-IR 与 XRD 的分析结果均表明了 CT 与 PEI 反应的发生。

如图 3(a1)所示, CTP₄ 呈分层多孔结构,大量的小孔分布在部分连通的大孔孔壁上,孔径分布于数微米至数十微米之间。这种特殊的分层多孔结构

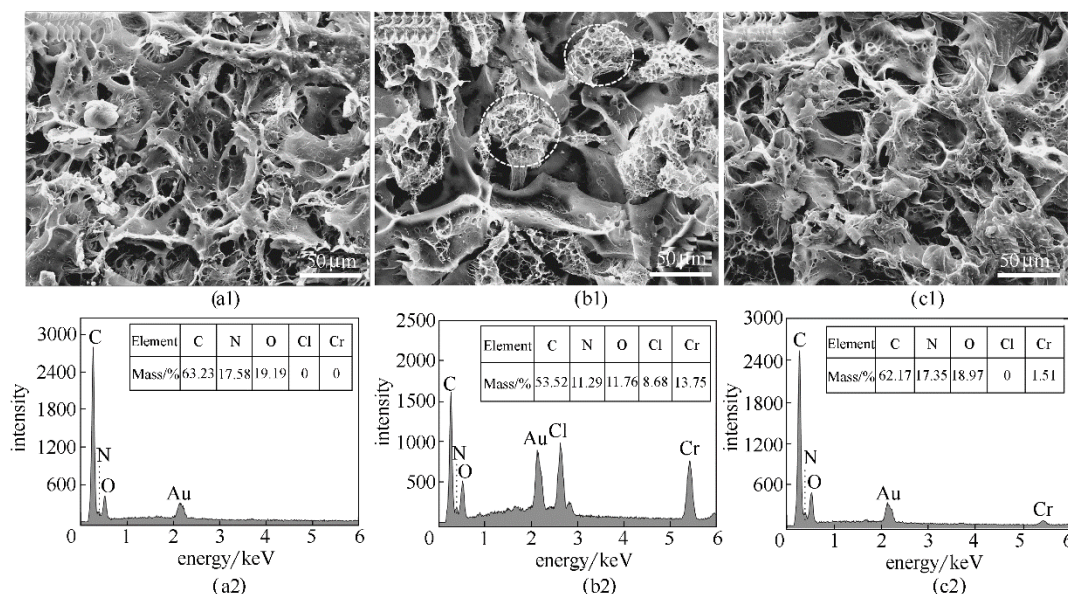


图 3 CTP₄(a1, a2)、Cr-loaded CTP₄(b1, b2)和 Cr-unloaded CTP₄(c1, c2)的 SEM 照片及其相应的 EDS 谱图

Fig.3 SEM images and EDS spectra of CTP₄ (a1, a2), Cr-loaded CTP₄ (b1, b2) and Cr-unloaded CTP₄ (c1, c2)

有利于提高吸附剂的比表面积,促进 Cr(VI)在吸附剂内部的传输和储存,从而提高其对 Cr(VI)的吸附^[23]。在 pH 为 2.0 的条件下,CTP₄ 吸附 Cr(VI)后的形貌如图 3(b1)所示。与 CTP₄ 相比,Cr-loaded CTP₄ 部分孔径变大并出现蜂窝状的多孔结构(见白色虚线标记圈)。这主要是由于吸附前,在中性环境下,CTP₄ 内大量的氨基-胺基以及胺基-羟基间的氢键作用形成较强的物理交联,部分 CTP₄ 分子处于相互黏合状态;吸附过程中,在酸性环境下,CTP₄ 内的胺基被质子化,破坏氢键作用,物理交联减弱,处于展开状的 CTP₄ 分子增多,从而产生更多的孔结构。相比 CTP₄ 的 EDS[图 3(a2)],Cr-loaded CTP₄ 的 EDS[图 3(b2)]呈现两个新元素(Cl 和 Cr)的特征峰,其中 Cl 的出现是由于调节溶液 pH 所用盐酸中的氯离子通过静电作用被带正电的 CTP₄ 吸附所致,而 Cr 的出现进一步证明吸附的发生。

2.2 CTP 对 Cr(VI)的吸附性能

在 pH 为 2.0、吸附剂用量为 1.0 g·L⁻¹、吸附温度为 25℃和 Cr(VI)的 C₀ 为 200 mg·L⁻¹ 的条件下,分别采用 CT、CTP₁、CTP₂、CTP₃、CTP₄ 和 CTP₆ 对 Cr(VI)溶液进行吸附处理 3.0 h,考察 PEI 用量对吸附的影响。它们相应的吸附量分别为 14.6、88.2、148.5、171.3、187.9 和 190.3 mg·g⁻¹。显然,CTP 的吸附量随着 PEI 用量的增大而提高。与 CTP₄ 相比,CTP₆ 在大量增加 PEI 用量的前提下并未显著提高其吸附量。因此,选择 CTP₄ 作为对象研究其对

Cr(VI)的吸附性能。

2.2.1 溶液的 pH 对吸附的影响 溶液的 pH 通过改变 Cr(VI)存在的种类和吸附剂的吸附位点而影响吸附剂的吸附量。在吸附剂用量为 1.0 g·L⁻¹、吸附温度为 25℃和 C₀ 为 200 mg·L⁻¹ 的条件下,CTP₄ 的吸附量随溶液 pH 的变化如图 4 所示,pH 为 2.0 时,吸附量最大;吸附量随着溶液 pH 的增加而降低。这类似于其他 PEI 改性吸附剂的吸附量受溶液 pH 影响的规律^[19,22]。通常,pH 小于 2.0 时,Cr(VI)主要以 H₂CrO₄ 的形式存在于溶液中,pH 在 2.0~6.0 范围内,Cr(VI)溶液中 HCrO₄⁻和 Cr₂O₇²⁻占主导地位,而当溶液的 pH 大于 6.0 时,CrO₄²⁻是 Cr(VI)的主要形式^[2]。另外,低 pH 有利于吸附剂中胺基和羟基的质子化,增大吸附剂表面的 Zeta 电位,增强对带负电的 Cr(VI)酸根离子的吸附。当 pH 小于 2.0 时,大量 Cl⁻的竞争吸附降低 CTP₄ 表面的 Zeta 电位(图 4)以及电中性的 H₂CrO₄ 均不利于 CTP₄ 对 Cr(VI)的吸附。随着溶液 pH 的提高,CTP₄ 分子上胺基和羟基的质子化减弱,Zeta 电位下降。另外,OH⁻含量提高,其通过静电作用与 Cr(VI)的竞争吸附增强。这些均降低 CTP₄ 对 Cr(VI)的吸附。吸附后,溶液的 pH 如图 4 插图所示。对于 pH 为 1.0~9.0 的 Cr(VI)溶液,吸附后的 pH 大于吸附前的 pH,这主要是由于 CTP₄ 中胺基或羟基的质子化消耗溶液中的氢离子所致。当 Cr(VI)溶液的 pH 大于 9.0 时,吸附后的 pH 小于吸附前的 pH,这可能是因为在碱性较大的

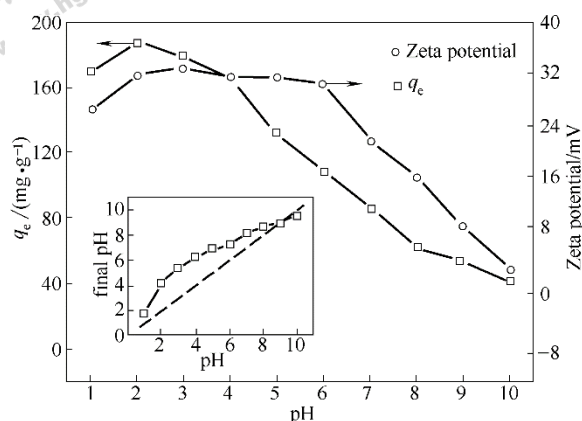


图4 pH对CTP₄的吸附量和Zeta电位的影响(插图为Cr(VI)溶液处理前后pH的变化)

Fig.4 Adsorption capacity and Zeta potentials of CTP₄ as a function of pH value(The insert shows the change of pH value of Cr(VI) solution before and after treatment by CTP₄)

条件下,不能质子化的胺基通过氢键作用吸附氢氧根离子导致溶液的pH降低^[22]。

2.2.2 处理时间对吸附的影响 在pH为2.0、吸附剂用量为 $1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、吸附温度为 25°C 的条件下,测定CTP₄在 C_0 分别为100和 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 两种Cr(VI)溶液中不同时间点的吸附量,考察处理时间对吸附的影响,结果如图5所示。在前20 min内,吸附量随时间的延长快速提高。然后,随着时间进一步的延长,CTP₄表面的活性位点减少,吸附量增加的速度降低;处理60 min后,吸附基本到达平衡。分别采用准一级[pseudo-first-order, 式(2)]和准二级[pseudo-second-order, 式(3)]动力学方程分析CTP₄对Cr(VI)的吸附过程^[2],结果如表1所示。

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - k_1 t / 2.303 \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

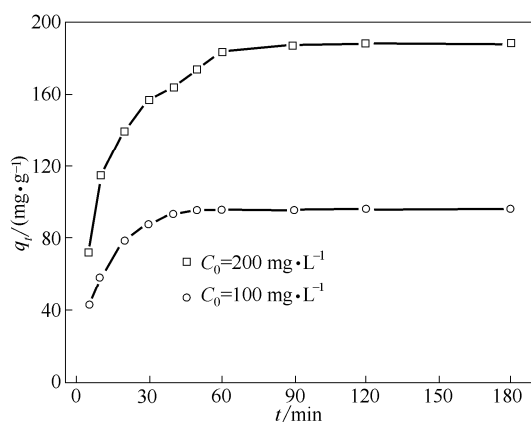


图5 处理时间对吸附量的影响

Fig.5 Effect of contact time on adsorption capacity of CTP₄

表1 CTP₄对Cr(VI)吸附过程的动力学参数

Table 1 Kinetic parameters together with experimental $q_{e,exp}$ for Cr(VI) removal by CTP₄

$C_0/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$q_{e,exp}/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
		$k_1/$ min^{-1}	$q_{e,cal.}/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2	$k_2/$ ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	$q_{e,cal.}/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2
100	96.1	0.2400	117.1	0.956	0.0024	95.9	0.998
200	187.9	0.1228	147.2	0.941	0.0006	196.0	0.999

其中, q_e 和 q_t 分别为在平衡时和 t (min) 时刻的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; k_1 为准一级动力学方程的速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级动力学方程的速率常数, $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

根据拟合结果,相比准一级动力学过程,准二级过程具有更接近1的相关系数和更接近实验值的理论吸附量。因此,CTP₄对Cr(VI)的吸附符合准二级吸附动力学模型,说明化学吸附是吸附过程的控制步骤^[24]。这些化学吸附作用主要包括质子化胺基与带负电Cr(VI)的静电作用以及胺基或羟基与Cr(VI)的氧化还原作用。这类似于Setyono等^[25]的研究,他们把PEI接枝在纸张纤维上,用于吸附溶液中的Cr(VI),吸附过程符合准二级动力学模型。

2.2.3 吸附等温线及吸附热力学 Langmuir和Freundlich模型分别描述单分子层和多分子层的等温吸附过程^[26-27]。分别采用Langmuir和Freundlich的非线性模型[式(4)和式(5)]拟合CTP₄在不同温度下的等温吸附过程,结果如图6所示。

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

其中, q_m 为最大吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; K_L 为Langmuir常数, $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$; n 和 K_F 为Freundlich常数。相应的拟合参数如表2所示,相比Freundlich模型,Langmuir模型的相关系数更接近1,说明CTP₄对Cr(VI)的吸附属于单分子层吸附。在 25°C 下,CTP₄的最大吸附量为 $330.4\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,这远大于目前报道的基于CT吸附剂的吸附量(表3)。另外,按式(6)计算分离因子(R_L ,无量纲)以分析吸附过程的适宜性,当 R_L 在0~1之间时,吸附剂适用于被吸附对象的处理^[28]。

$$R_L = 1/(1 + K_L C_0) \quad (6)$$

其中, K_L 和 C_0 分别为Langmuir常数和待处理溶液的浓度。如表2所示,在实验温度范围内,CTP₄的 R_L 均在0~1的范围内,CTP₄适用于Cr(VI)的吸附。

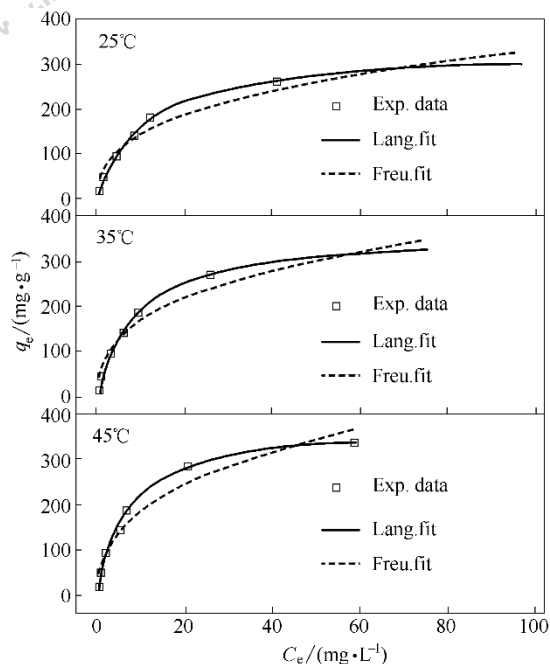
图 6 不同温度下 CTP₄ 对 Cr(VI) 的吸附等温线Fig.6 Adsorption isotherms for Cr(VI) removal by CTP₄ in solutions with different temperature表 2 不同温度下 CTP₄ 对 Cr(VI) 吸附的等温线参数

Table 2 Isotherms parameters for Cr(VI) adsorption onto

CTP₄ at different temperature

<i>t</i> / °C	Langmuir				Freundlich		
	$q_m/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$K_L/$ ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	R_L	R^2	$K_F/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})^n$	n	R^2
25	330.4	0.099	0.335—0.025	0.990	64.71	2.84	0.946
35	363.5	0.116	0.301—0.021	0.994	73.53	2.76	0.933
45	379.7	0.141	0.261—0.017	0.987	19.84	2.68	0.937

表 3 不同基于 CT 吸附剂的性能对比

Table 3 Comparison of performance for different CT-based adsorbents

Chitin-based adsorbent	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	pH	$T/^\circ\text{C}$	Ref.
chitin/ <i>Mucor racemosus</i> composite	47.3	7.0	40	[9]
polypyrrole coated chitin	28.9	4.8	30	[10]
polyaniline coated chitin	24.6	4.2	30	[11]
chitin-g-ethylenediamine	17.5	4.0	30	[12]
chitin/multiwalled carbon nanotubes magnetic nanocomposite	10.7	2.0	22	[29]
regenerable chitin with the content of amino groups 2.2 mmol·g ⁻¹	42.3	4.5	29	[30]
CTP ₄	330.4	2.0	25	this work

根据式 (7) 和式 (8) 求解 CTP₄ 对 Cr(VI) 吸附过程的热力学参数 $\Delta G(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ 、 $\Delta H(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ 和 $\Delta S(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$ ，以分析吸附热力学特性^[2]。

$$\Delta G = -RT \ln K_L \quad (7)$$

$$\ln K_L = -\frac{\Delta G}{RT} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (8)$$

其中, K_L 为 Langmuir 常数, $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$; R 为气体常数, $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; T 为吸附温度, K。通过式 (7) 计算不同温度下的 ΔG 。采用式 (8) 对 $\ln K_L$ 和 $1/T$ 进行线性拟合, 获得方程 $\ln K_L = 14.14 - 1672.26/T$ ($R^2 = 0.977$)。根据其斜率和截距分别计算 ΔH 和 ΔS , 结果如表 4 所示。在实验的温度范围内, ΔG 为负值, 表明吸附是一个自发过程; ΔH 与 ΔS 均为正值, 表明吸附是一个吸热并使吸附剂与溶液界面的自由度增大的过程; 此外, $|\Delta S| > |\Delta H|$, 说明吸附是熵变驱动的过程^[31]。

表 4 CTP₄ 对 Cr(VI) 吸附的热力学参数

Table 4 Thermodynamic parameters for Cr(VI)

adsorption by CTP₄

<i>t</i> /°C	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
25	-21.17		
35	-22.27	13.90	0.12
45	-23.53		

2.2.4 共存离子对吸附的影响 在 pH 为 2.0、吸附剂用量为 $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、吸附温度为 25°C 和 C_0 为 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液中添加不同种类的盐, 使溶液具有不同的 R_i (R_i 为外加盐与 Cr(VI) 的摩尔比)。测试 CTP₄ 在相关溶液中的吸附量, 考察共存离子对吸附的影响, 结果如图 7 所示。由于共存阴离子与 Cr(VI) 发生竞争吸附, 导致吸附量随着共存阴离子浓度的增大而降低。负一价的氯离子和硝酸根离子对吸附量具有相似的影响。相比一价的负离子, 二价的硫酸根具有更大的竞争吸附能力, 进一步说明了 CTP₄ 与 Cr(VI) 间的静电作用^[32]。在 R_i 为 20.0 的含硫酸钠的

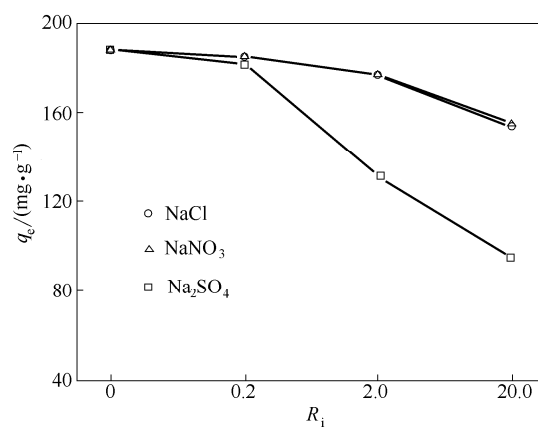


图 7 共存离子对吸附的影响

Fig.7 Effect of coexisting anions on adsorption capacity of CTP₄

Cr(VI)溶液中, CTP₄ 依然保持其在未添加盐溶液中吸附量的约 50.5%, 说明 CTP₄ 对 Cr(VI) 的吸附具有良好的选择性。

2.2.5 CTP 的脱附与重复使用 参考文献[32]描述的脱附方法, 采用 0.5 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液对 Cr-loaded CTP₄ 处理 0.5 h, 所得样品用去离子水洗涤至洗脱液为中性, 便实现了吸附剂的脱附。脱附的样品经冷冻干燥后, 通过 SEM 观察其形貌并记录其 EDS, 相应的结果如图 3(c1)、(c2)所示。脱附后, 由于去质子化使 CTP₄ 内部氢键作用引起的物理交联增强, 分子链收缩, 类似于图 3(b1)的蜂窝状孔结构减少。然而, 类似于吸附前的分层多孔结构依然保持完整, 说明 CTP₄ 具有足以承受吸附-脱附过程的稳定性。脱附后, 由 EDS 计算的 CTP₄ 表面 Cr 含量为 1.51% (质量), 远小于 Cr-loaded CTP₄ 的 Cr 含量[13.75% (质量)], 说明大部分被吸附的 Cr(VI) 已被洗脱。

为了考察 CTP 的重复使用性, 取 100.0 mg CTP₄ 置于 100.0 ml Cr(VI) 溶液中进行吸附 (C_0 为 200 mg·L⁻¹, pH 为 2.0, 吸附温度和时间分别为 25℃ 和 2.0 h)。经脱附后, 所得 CTP₄ 再次进行吸附实验, 循环 6 次, 测定每次循环中 CTP₄ 的吸附量。结果如图 8 所示, 经过 6 次循环, CTP₄ 仍保持其初次吸附量的 89.5%, 说明其具有良好的重复使用性。

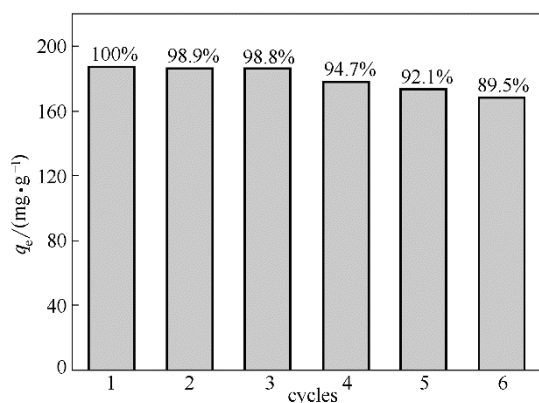


图 8 循环次数对 CTP₄ 吸附的影响

Fig.8 Effect of cycle on adsorption capacity of CTP₄

3 结 论

(1) 通过 PEI 均相改性甲壳素制备具有分层多孔结构的甲壳素基 Cr(VI) 生物吸附剂 (CTP)。在酸性条件下, CTP 主要通过质子化的氨基与 Cr(VI) 的静电作用实现对 Cr(VI) 的吸附, 最佳吸附 pH 为 2.0。

(2) PEI 与 CT 质量比为 4:1 所制备的 CTP 在 25℃ 下的最大计算吸附量为 330.4 mg·g⁻¹。吸附过程符合准二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型, 是一个自发吸热过程。

(3) CTP 对 Cr(VI) 的吸附具有一定的选择性和较快的吸附速率, 容易再生, 可重复利用, 有望用于含 Cr(VI) 废水的处理。

References

- [1] ZHITKOVICH A. Chromium in drinking water: sources, metabolism, and cancer risks[J]. Chemical Research in Toxicology, 2011, **24**(10): 1617-1629.
- [2] SAHA B, ORVIG C. Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2010, **254**(23): 2959-2972.
- [3] KALIDHASAN S, KUMAR A S K, RAJESH V, *et al.* The journey traversed in the remediation of hexavalent chromium and the road ahead toward greener alternatives—a perspective[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2016, **317**: 157-166.
- [4] FOMINA M, GADD G M. Biosorption: current perspectives on concept, definition and application[J]. Bioresource Technology, 2014, **160**: 3-14.
- [5] LAGIOPOUS I, BINTERIS A, MPOURAS T, *et al.* Potential biosorbents for treatment of chromium(VI)-contaminated water discharged into Asopos River[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2017, **14**(7): 1481-1488.
- [6] 蒋挺大. 甲壳素[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 7.
- [7] JIANG T D. Chitin[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 7.
- [8] YAN N, CHEN X. Don't waste seafood waste: turning cast-off shells into nitrogen-rich chemicals would benefit economies and the environment[J]. Nature, 2015, **524**(7564): 155-158.
- [9] FANG Y, DUAN B, LU A, *et al.* Intermolecular interaction and the extended wormlike chain conformation of chitin in NaOH/urea aqueous solution[J]. Biomacromolecules, 2015, **16**(4): 1410-1417.
- [10] JABASINGH S A, LALITH D, GARRE P. Sorption of chromium(VI) from electroplating effluent onto chitin immobilized *Mucor racemosus* sorbent (CIMRS) impregnated in rotating disk contactor blades[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, **23**: 79-92.
- [11] KARTHIK R, MEENAKSHI S. Synthesis, characterization and Cr(VI) uptake studies of polypyrrole functionalized chitin[J]. Synthetic Metals, 2014, **198**: 181-187.
- [12] KARTHIK R, MEENAKSHI S. Synthesis, characterization and Cr(VI) uptake study of polyaniline coated chitin[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, **72**: 235-242.
- [13] KOUSALYA G N, GANDHI M R, MEENAKSHI S. Preparation of modified chitin for the removal of chromium(VI)[J]. Bioremediation Journal, 2010, **14**(4): 208-218.
- [14] KIM C Y, CHOI H M, CHO H T. Effect of deacetylation on sorption of dyes and chromium on chitin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, **63**(6): 725-736.
- [15] VELEMPINI T, PILLAY K, MBIANDA X Y, *et al.* Epichlorohydrin crosslinked carboxymethyl cellulose-ethylenediamine imprinted polymer for the selective uptake of Cr(VI)[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, **101**: 837-844.

- [15] ZHU C, LIU F, ZHANG Y, *et al.* Nitrogen-doped chitosan-Fe(III) composite as a dual-functional material for synergistically enhanced co-removal of Cu(II) and Cr(VI) based on adsorption and redox[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **306**: 579-587.
- [16] 臧传锋. 纤维素基重金属吸附材料的制备及吸附性能研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2016.
- ZANG C F. Fabrication of adsorption materials of cellulose-based for heavy metal ions and study of their adsorption performance[D]. Suzhou: Soochow University, 2016.
- [17] 李蕾. 静电纺丝壳聚糖纳米纤维膜的制备及对六价铬离子吸附的研究[D]. 北京: 中国科学院过程工程研究所, 2016.
- LI L. Electrospun chitosan nanofiber membrane preparation for chromium (VI) adsorption[D]. Beijing: Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Science, 2016.
- [18] QIU B, GUO J, ZHANG X, *et al.* Polyethylenimine facilitated ethyl cellulose for hexavalent chromium removal with a wide pH range[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6**(22): 19816-19824.
- [19] LIU C, JIN R N, OUYANG X, *et al.* Adsorption behavior of carboxylated cellulose nanocrystal- polyethyleneimine composite for removal of Cr(VI) ions[J]. *Applied Surface Science*, 2017, **408**: 77-87.
- [20] CHANG C, CHEN S, ZHANG L. Novel hydrogels prepared *via* direct dissolution of chitin at low temperature: structure and biocompatibility[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**(11): 3865-3871.
- [21] LONG Y, ZHENG L, GU Y, *et al.* Carbon dioxide adduct from polypropylene glycol grafted polyethyleneimine as a climate-friendly blowing agent for polyurethane foams[J]. *Polymer*, 2014, **55**(25): 6494-6503.
- [22] SUN X F, MA Y, LIU X W, *et al.* Sorption and detoxification of chromium (VI) by aerobic granules functionalized with polyethylenimine[J]. *Water Research*, 2010, **44**(8): 2517-2524.
- [23] ZHAO J, ZHANG X, HE X, *et al.* A super biosorbent from dendrimer poly (amidoamine)-grafted cellulose nanofibril aerogels for effective removal of Cr(VI)[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**(28): 14703-14711.
- [24] 朱倩倩, 熊春华, 厉炯慧, 等. 吗啡啉螯合树脂对水中钨离子的吸附及解吸性能[J]. *化工学报*, 2017, **68**(8): 3119-3125.
- ZHU Q Q, XIONG C H, LI J H, *et al.* Adsorption and desorption of tungsten ions in water by morpholine chelate resin[J]. *CIESC Journal*, 2017, **68**(8): 3119-3125.
- [25] SETYONO D, VALIYAVEETIL S. Functionalized paper— a readily accessible adsorbent for removal of dissolved heavy metal salts and nanoparticles from water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, **302**: 120-128.
- [26] LANGMUIR I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1918, **40**(9): 1361-1403.
- [27] FREUNDLICH H. Über die adsorption in lösungen[J]. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1907, **57**(1): 385-470.
- [28] NETHAJI S, SIWASAMY A, THENNARASU G, *et al.* Adsorption of Malachite Green dye onto activated carbon derived from *Borassus aethiopum* flower biomass[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **181**(1): 271-280.
- [29] SALAM M A. Preparation and characterization of chitin/magnetite/ multiwalled carbon nanotubes magnetic nanocomposite for toxic hexavalent chromium removal from solution[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, **233**: 197-202.
- [30] 陈炳稔, 汤又文, 李国明, 等. 可再生甲壳素吸附铬(VI)的特性研究[J]. *应用化学*, 1998, **15**(3): 109-111.
- CHEN B R, TANG Y W, LI G M, *et al.* Adsorption of Cr(VI) by regenerable chitin[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 1998, **15**(3): 109-111.
- [31] HOKKANEN S, BHATNAGAR A, REPO E, *et al.* Calcium hydroxyapatite microfibrillated cellulose composite as a potential adsorbent for the removal of Cr(VI) from aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **283**: 445-452.
- [32] ZHAO R, LI X, SUN B, *et al.* Branched polyethylenimine grafted electrospun polyacrylonitrile fiber membrane: a novel and effective adsorbent for Cr(VI) remediation in wastewater[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**(3): 1133-1144.