

聚乙烯亚胺交联法修饰磁性壳聚糖去除水中六价铬^①

岳 瑞, 陈红成, 黄玉明, 奉 萍

三峡库区生态环境教育部重点实验室/西南大学 化学化工学院, 重庆 400715

摘要: 利用一锅热溶剂法合成磁性壳聚糖纳米颗粒(MCTS), 再用聚乙烯亚胺(PEI)修饰, 成功合成了一种新型磁性生物吸附材料 PEI-MCTS, 并将其用于吸附去除 Cr(VI), 系统研究了溶液初始 pH 值、PEI 负载量、吸附剂用量、离子强度及吸附时间等对 Cr(VI)吸附去除的影响。结果表明, 酸性条件有利于 Cr(VI)的吸附, PEI-MCTS 吸附 Cr(VI)符合 Langmuir 模型和准二级动力学模型, 最大吸附量为 193.57 mg/g, PEI-MCTS 纳米复合材料稳定、重复使用性好, 可用于 Cr(VI)的吸附去除。

关键词: 聚乙烯亚胺; 磁性壳聚糖; 吸附; 六价铬

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2019)07-0125-06

铬及其化合物是重要的化工原料, 广泛用于制革、电镀和颜料生产等。由于其具有致癌、致突变性质, 这些工业排放的含铬 Cr(VI)废液对环境和人类健康产生了严重威胁。为此, 建立了多种技术方法用于去除 Cr(VI), 如化学还原、离子交换和吸附法^[1-3]等。吸附法具有简单、易操作、成本低等优点, 受到广泛关注。目前, 基于微生物细胞^[4]、壳聚糖^[5]和农业副产物^[6]的生物吸附剂已用于 Cr(VI)去除, 具有成本低、无毒和来源丰富等优点。壳聚糖(CTS)是一种很有潜力的生物吸附剂, 因为 CTS 易生物降解, 而且其分子链中含有丰富的功能基团($-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$)等^[7]。然而, 未修饰的 CTS 难以从废水中分离出来, 因此, 多种磁性 CTS 吸附剂应运而生, 已用于去除 Cr(VI)^[7-8]。然而在多数情况下, 这些 MCTS 合成过程复杂, 至少包括三步: 首先合成磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒, 其次对其表面进行修饰, 最后再将 CTS 嫁接在其表面。而且, 已经报道的 MCTS 对 Cr(VI)的吸附容量有限, 如 Hu 等^[9]用乙二胺修饰的交联 CTS 对 Cr(VI)的最大吸附容量仅为 51.81 mg/g, 为改善其吸附容量, 王文凤等通过一步热溶剂法简单快速地合成了 200 nm 左右的 MCTS 微球, 该微球对 Cu(II)吸附容量可达 129.6 mg/g, 而且吸附在 10 min 内达到平衡^[10]。聚乙烯亚胺(PEI)是具有支链结构的阳离子聚电解质, 其分子链上富含大量氨基, 在较宽的 pH 值范围内都可以质子化带正电荷, 可与带负电荷的阴离子通过静电作用实现去除。本研究先通过一步热溶剂法合成纳米颗粒 MCTS, 再通过交联法将 PEI 修饰在其表面, 从而进一步提高吸附剂对 Cr(VI)的吸附能力。

1 实验方法与材料

1.1 仪器及试剂

所有化学试剂的使用都没有经过进一步的纯化。脱乙酰度为 91.1% 的 CTS(平均分子量为 $3.0 \times$

① 收稿日期: 2018-07-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(21277111)。

作者简介: 岳 瑞(1990-), 男, 硕士研究生, 主要从事水污染控制技术的研究。

通信作者: 黄玉明, 教授, 博士研究生导师; 奉 萍, 教授, 硕士研究生导师。

10^5 g/mol)购自南通兴成生物制品厂。聚乙烯亚胺(PEI)(M_w , 18000)购自上海 Sigma-Aldrich 有限公司。NaAc 购买于科龙化学试剂有限公司。其他试剂,如乙二醇、丙酮、乙醇等均购自重庆化学试剂有限公司。UV-2450 型紫外-可见分光光度计(岛津公司,苏州);ZHWY-2102C 型恒温振荡培养箱(上海智城仪器制造有限公司,上海)。

1.2 PEI-MCTS 的制备

将 2 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 60 mL 乙二醇中,加入 4 g NaAc 后,磁力搅拌使其完全溶解后,再加入 CTS 4 g,并搅拌 12 h,之后将混合溶液转移至反应釜中加热到 200 $^{\circ}\text{C}$,并在该温度下反应 8 h 后冷却至室温得到黑色材料,依次用去离子水和乙醇洗 3 遍,分离后的材料在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥即得 MCTS。为制备 PEI-MCTS,将 0.3 g MCTS 加入到 50 mL PEI 溶液中,超声 20 min 后,在室温和 300 r/min 机械搅拌条件下逐滴加入 25 mL 体积分数为 5% 的戊二醛水溶液,继续搅拌 30 min 后,用超纯水冲洗材料直至上清液清澈,固体材料在 50 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥,即得 PEI-MCTS。

1.3 吸附实验

在一系列 100 mL 锥形瓶中,分别加入 50 mL Cr(VI)溶液和 5 mg 吸附剂,置于摇床中以 180 r/min 转速摇一段时间,吸附完成后,磁性分离,取上清液测定 Cr(VI)的质量浓度。每一组实验均设置平行样,所有结果取两个平行样的平均值。Cr(VI)溶液初始 pH 值用稀 NaOH 溶液或稀 HCl 溶液调节。上清液中 Cr(VI)质量浓度采用二苯碳酰二肼分光光度法测定。计算吸附容量:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

式中, q_e 为吸附容量(mg/g); C_0 和 C_e 分别为 Cr(VI)的初始质量浓度和平衡质量浓度(mg/L); V (mL)是 Cr(VI)溶液的体积; m (mg)是 PEI-MCTS 的质量(g)。

2 结果与分析

2.1 材料表征

图 1(a)是 MCTS、PEI-MCTS 及其吸附 Cr(VI)后的红外光谱图,可见 MCTS 和 PEI-MCTS 中呈现 CTS 的主要特征峰: 3430 cm^{-1} (—OH, —NH₂ 的伸缩振动峰)^[11]、2 878 cm^{-1} (—CH 伸缩振动)、1 657 cm^{-1} (—NH₂ 弯曲振动)、1 379 cm^{-1} (—CH 弯曲振动)、1 081 cm^{-1} (C_3 处 C—O 伸缩振动)^[12],而 550 cm^{-1} 处为 Fe_3O_4 中 Fe—O 振动峰^[13],说明 MCTS 合成成功。吸附 Cr(VI)后,PEI-MCTS 的—NH₂ 伸缩振动峰偏移至 3 408 cm^{-1} ,表明氨基参与了 Cr(VI)的吸附。另外,在 777 cm^{-1} 和 934 cm^{-1} 处出现了新峰,分别对应 Cr—O 和 Cr=O 的吸收峰^[14],进一步表明 Cr(VI)成功吸附在 PEI-MCTS 上。

从热重曲线可以看出(图 1(b)),温度 100 $^{\circ}\text{C}$ 下,MCTS,及 PEI-MCTS 的质量分别下降了 6% 和 12%,这是材料中水蒸发的原因。当温度从 100 $^{\circ}\text{C}$ 升高到 250 $^{\circ}\text{C}$ 时,材料无明显质量损失,继续升高温度至 600 $^{\circ}\text{C}$ 时,材料质量损失明显,这是由于 CTS 和 PEI 热解所致,表明 PEI 成功修饰到 CTS 上。XRD 结果表明(图 1(c)),MCTS 及 PEI-MCTS 呈现 Fe_3O_4 的(220)、(311)、(400)、(422)、(511)和(440)面的衍射峰,但 PEI-MCTS 的特征峰比 MCTS 的特征峰弱,这是由于引入 PEI 的缘故。另外,在 20 $^{\circ}$ 处有一个明显的衍射峰,其来自 CTS。图 1(d)为 MCTS 的 TEM 图,可以看出,MCTS 呈球形,颗粒粒径大小在 200 nm 左右。从图 2 可知,随着 pH 值升高,PEI-MCTS 表面的电位逐渐下降,在酸性条件下材料有较高的 zeta 电位。这是因为酸性条件下,材料表面的氨基会被质子化从而得到较高的电位。

2.2 初始 pH 值的影响

实验研究了初始 pH 值对 Cr(VI)吸附的影响,从图 2 可见,酸性条件下材料对 Cr(VI)的去除能力明显优于碱性条件。这是因为在酸性条件下,材料表面的—NH₂ 会被质子化形成带正电荷的—NH₃⁺,其会与阴离子 Cr(VI)(当 pH 值低于 6.8 时, HCrO_4^- 是 Cr(VI)的主要存在形式;当 pH 值高于 6.8 时, HCrO_4^-

会完全转化为 CrO_4^{2-}) 发生静电吸附作用, 实现对 Cr(VI) 的去除.

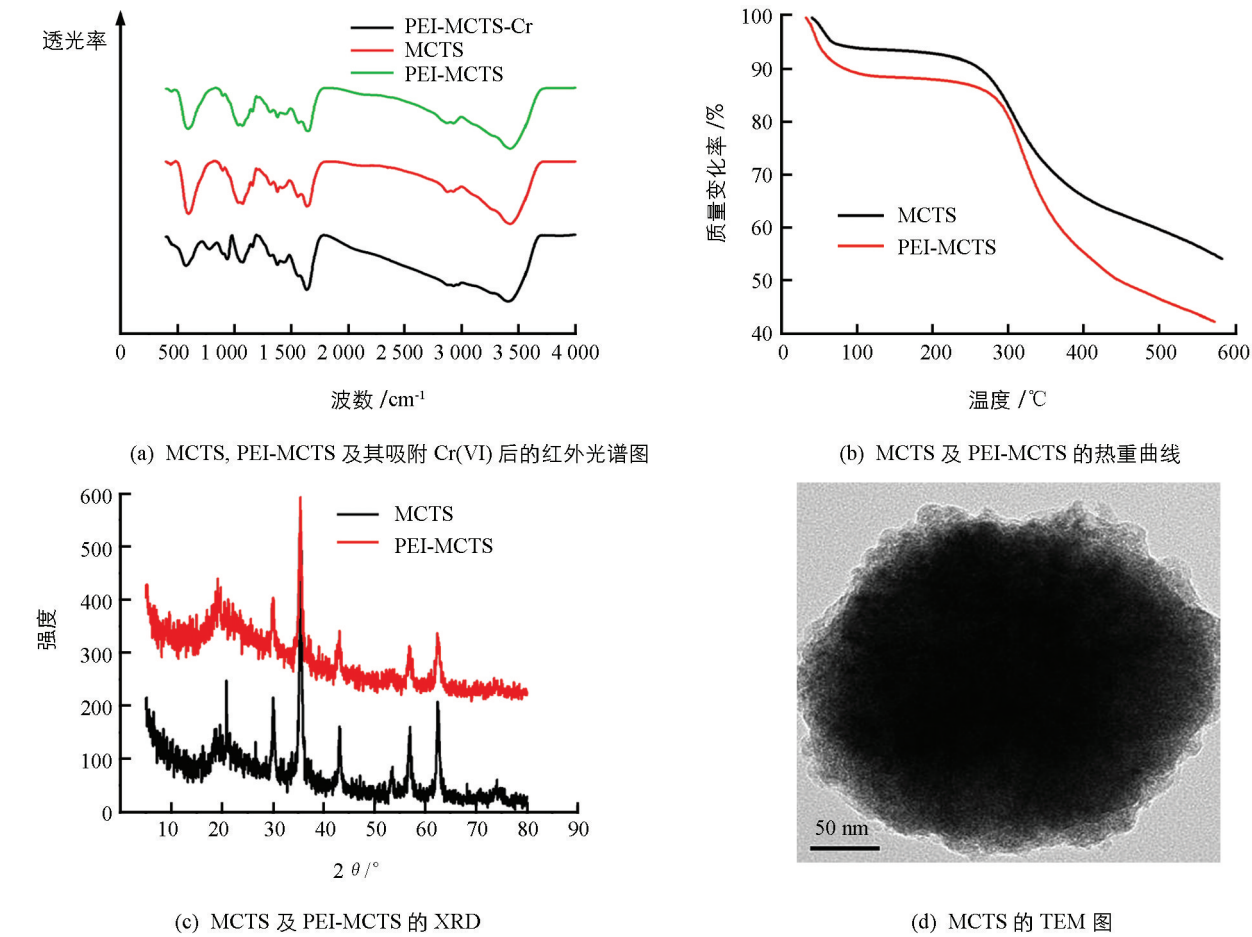
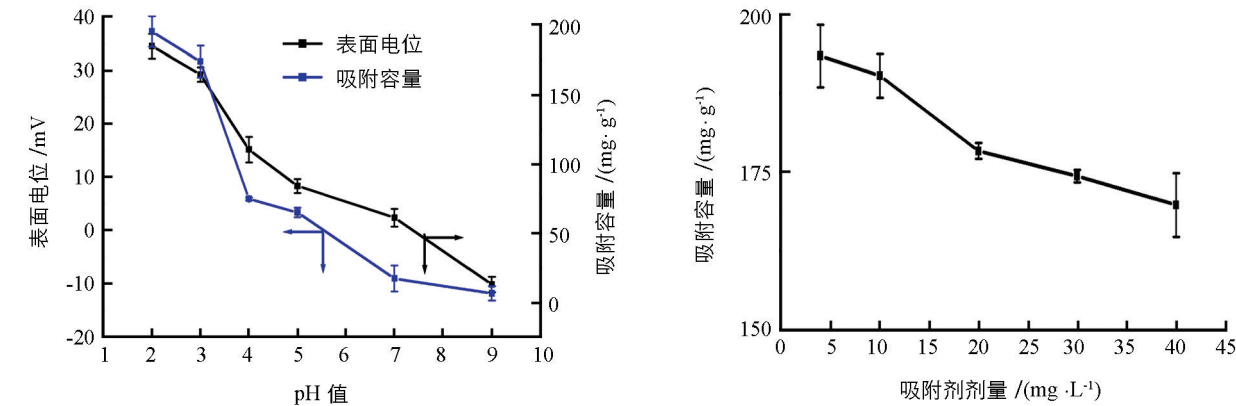


图 1 MCTS 和 PEI-MCTS 材料表征

2.3 PEI 浓度及吸附剂剂量的影响

实验研究了 0, 5, 10, 20, 30, 40 及 50 g/L PEI 质量浓度的影响, 结果表明, 得到的 PEI-MCTS 对 Cr(VI) 的吸附容量分别为 115.45, 177.28, 190.91, 192.45, 190.21, 191.78 及 190.34 mg/g, 可见, Cr(VI) 的吸附容量随 PEI 质量浓度的增加而增加, 但 PEI 质量浓度超过 20 g/L 时, 吸附容量变化较小. 实验选择 20 g/L PEI 进行 MCTS 的功能化. 考察了吸附剂用量的影响(图 3), Cr(VI) 吸附容量随吸附剂用量增加而降低, 为确保材料对 Cr(VI) 的吸附容量, 实验选择其剂量为 5 mg/L.



2.4 吸附动力学

图 4 所示为吸附时间对 PEI-MCTS 去除 Cr(VI)的影响,可见,PEI-MCTS 吸附 Cr(VI)在 3 h 之前随时间增加,吸附容量显著增加,超过 3 h 后吸附达到平衡,实验选择吸附时间为 3 h. 用吸附准一级和准二级动力学模型对实验数据进行拟合:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

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

其中: q_e 和 q_t 分别代表平衡时的吸附容量和时间为 t 时的吸附容量. $k_1(\text{min}^{-1})$ 和 $k_2(\text{g}(\text{mg} \cdot \text{min})^{-1})$ 分别是准一级和准二级速率常数. 拟合结果表明,准二级动力学模型得到的 q_e 为 192.08 mg/g, 非常接近实验值 190.54 mg/g, 而且 $r^2 > 0.99$, 表明吸附更符合准二级动力学模型,说明 PEI-MCTS 吸附 Cr(VI)一个化学吸附过程.

2.5 吸附等温线研究

吸附等温线列于图 5, 可见, Cr(VI)吸附容量在其初始质量浓度为 70 mg/L 达到平衡. 分别用 Langmuir(方程 3)和 Freundlich(方程 4)对实验数据进行拟合:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} b} \frac{1}{C_e} \quad (3)$$

$$\lg q_e = \lg k + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (4)$$

式中: $C_e(\text{mg/L})$ 代表吸附平衡时 Cr(VI)质量浓度, $q_e(\text{mg/g})$ 是吸附平衡时 Cr(VI)的吸附容量, $b(\text{L/mg})$ 是和吸附能量相关的 Langmuir 常数, $q_{\max}(\text{mg/g})$ 表示是最大吸附容量. K 和 n 表示 Freundlich 吸附常数. Langmuir 模型($r^2 = 0.9958$)拟合效果要好于 Freundlich 模型($r^2 = 0.8764$), 这说明该吸附是一个单分子吸附过程, 对 Cr(VI)的最大吸附容量为 193.57 mg/g.

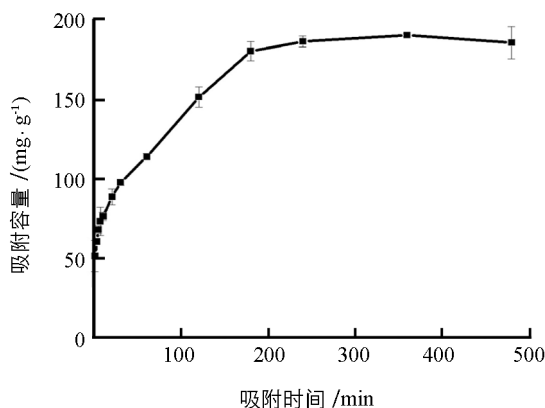


图 4 PEI-MCTS 吸附 Cr(VI)的动力学曲线

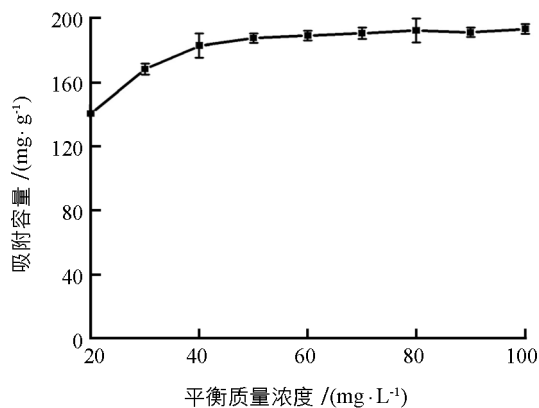


图 5 PEI-MCTS 吸附 Cr(VI)的等温线曲线

2.6 离子强度的影响

实验研究了不同浓度 NaCl (0~1 mol/L)对 PEI-MCTS 吸附 Cr(VI)的影响. 结果见图 6, 可见, NaCl 对 Cr(VI)的吸附有非常显著的影响. 在考察的浓度范围内, 随着 NaCl 浓度升高吸附容量迅速下降, 例如当 NaCl 浓度从 0 mol/L 升到 0.1 mol/L 时, 吸附容量从 194.72 mg/g 降到 135.80 mg/g. 这可能是因为 NaCl 中的 Cl^- 与 Cr(VI)产生了竞争吸附.

2.7 材料重复利用

用 0.5 mol/L NaOH 作为洗脱剂, 对吸附 Cr(VI)后的 PEI-MCTS 材料进行再生后用于 Cr(VI)的吸

附, 以考察其重复利用性能, 结果见图 7. 可见, 材料在重复使用 5 次之后, 对 Cr(VI) 的吸附容量是第一次吸附容量的 95%, 显示了材料良好的重复利用性能.

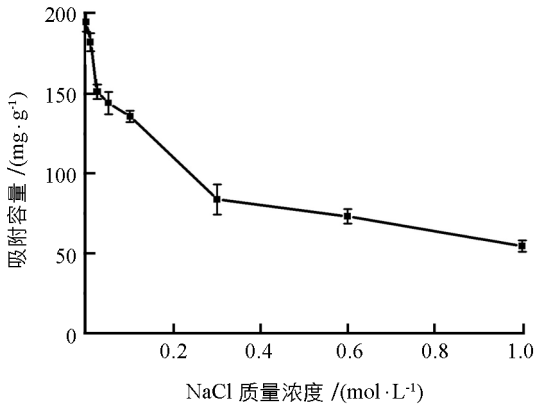


图 6 离子强度对 Cr(VI) 吸附的影响

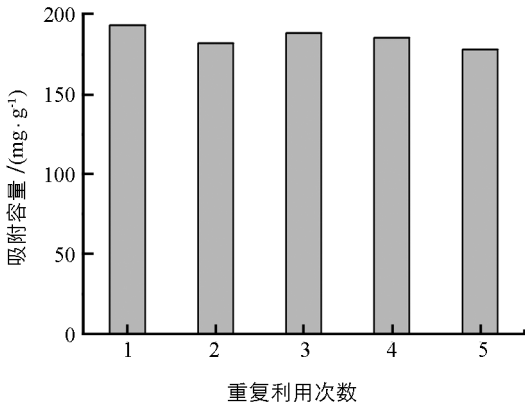


图 7 材料的重复利用性

参考文献:

[1] LIU B, HUANG Y M. Polyethyleneimine Modified Eggshell Membrane as a Novel Biosorbent for Adsorption and De-toxification of Cr(VI) from Water [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(43): 17413-17418.

[2] CAVACO S A, FERNANDES S, QUINA M M, et al. Removal of Chromium from Electroplating Industry Effluents by Ion Exchange Resins [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 144(3): 634-638.

[3] HAN C, JIAO Y N, WU Q Q, et al. Kinetics and Mechanism of Hexavalent Chromium Removal by Basic Oxygen Fur-nace Slag [J]. Journal of Environmental Sciences, 2016, 46: 63-71.

[4] BANKAR A V, KUMAR A R, ZINJARDE S S. Removal of Chromium (VI) Ions from Aqueous Solution by Adsorp-tion onto Two Marine Isolates of Yarrowia Lipolytica [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 170(1): 487-494.

[5] CHEN D M, LI W, WU Y R, et al. Preparation and Characterization of Chitosan/Montmorillonite Magnetic Micro-spheres and Its Application for the Removal of Cr (VI) [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 221: 8-15.

[6] SUN X F, JING Z X, WANG H H, et al. Removal of Low Concentration Cr(VI) from Aqueous Solution by Modified Wheat Straw. Journal of Applied Polymer Science [J]. 2013, 129(3): 1555-1562.

[7] LIU X W, HU Q Y, FANG Z, et al. Magnetic Chitosan Nanocomposites: a Useful Recyclable Tool for Heavy Metal Ion Removal [J]. Langmuir, 2009, 25(1): 3-8.

[8] REDDY D H K, LEE S M. Application of Magnetic Chitosan Composites for the Removal Of Toxic Metal and Dyes from Aqueous Solutions [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2013, 201-202: 68-93.

[9] HU X J, WANG J S, LIU Y G, et al. Adsorption of Chromium(VI) by Ethylenediamine-Modified Cross-Linked Mag-netic Chitosan Resin: Isotherms, Kinetics and Thermodynamics [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 185(1): 306-314.

[10] 王文凤. 磁性壳聚糖小球的简易制备及其除铜性能的研究 [D]. 南京: 南京大学, 2014.

[11] ZHANG L F, XIA W, LIU X, et al. Synthesis of Titanium Cross-Linked Chitosan Composite for Efficient Adsorption and Detoxification of Hexavalent Chromium from Water [J]. Journal of Materials Chemistry A. 2015, 3(1): 331-340.

[12] SHI Z L, NEOH K G, KANG E T, et al. Surface Functionalization of Titanium with Carboxymethyl Chitosan and Im-mobilized Bone Morphogenetic Protein-2 for Enhanced Osseointegration [J]. Biomacromolecules, 2009, 10(6): 1603-1611.

- [13] TIAN Y, YU B B, LI X, et al. Facile Solvothermal Synthesis of Monodisperse Fe_3O_4 Nanocrystals with Precise Size Control of One Nanometre as Potential MRI Contrast Agents [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(8): 2476-2481.
- [14] SHI L N, LIN Y M, ZHANG X, et al. Synthesis, Characterization and Kinetics of Bentonite Supported nZVI for the Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171(2): 612-617.

Cr(VI) Removal from Water with Polyethyleneimine-Modified Magnetic Chitosan

YUE Rui, CHEN Hong-cheng,
HUANG Yu-ming, FENG Ping

*The Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environments, Ministry of Education /
School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China*

Abstract: Magnetic chitosan (MCTS) nanoparticles were synthesized with a one-pot solvothermal method and then modified by polyethylenimine (PEI) to prepare magnetic PEI-MCTS for removing Cr(VI). The effects of the initial solution pH, PEI content, adsorbent dosage, ionic strength and adsorption time were systematically studied. The results showed that an acid condition favored Cr (VI) adsorption. Cr(VI) adsorption by PEI-MCTS could be described with the Langmuir model and the pseudo-second-order model, and the maximum adsorption capacity was 193. 57 mg/g. In conclusion, the PEI-MCTS composites developed in this study are stable and reusable and, therefore, are recommended for Cr(VI) removal.

Key words: polyethyleneimine; magnetic chitosan (MCTS); adsorption; Cr(VI)

责任编辑 潘春燕

