

聚乙烯亚胺改性氧化石墨对水中 Cr(VI)的吸附

王家宏^{*1} 尹小龙¹ 吉艳芬²

(¹ 陕西科技大学资源与环境学院, 西安 710021)

(² 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 南京 210093)

摘要: 通过对石墨氧化、酯化, 将聚乙烯亚胺耦合接枝到氧化石墨表面, 制备聚乙烯亚胺改性氧化石墨(PEI-GO)。通过 FTIR、XRD、TEM、RS 和 XPS 等对合成材料进行表征, 并研究了其对水中的 Cr(VI)吸附和脱附性能。表征结果表明, 聚乙烯亚胺成功嫁接到氧化石墨上, 其氨基含量为 $4.36 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。PEI-GO 对水中 Cr(VI)具有很好的吸附性能, 吸附等温线符合 Freundlich 方程, 吸附动力学可用拟二级动力学方程来描述。PEI-GO 对水中 Cr(VI)的吸附随 pH 的升高而降低。阴离子的存在降低吸附剂对 Cr(VI)的吸附, 不同阴离子的影响大小顺序为 $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 。XPS 结果表明, PEI-GO 对 Cr(VI)的去除是吸附-化学还原耦合作用的结果。经 4 次脱附再生循环, PEI-GO 对 Cr(VI)仍具有较高吸附量, 表明该吸附剂再生性好, 可循环使用。

关键词: 聚乙烯亚胺; 改性氧化石墨; 六价铬; 吸附; 脱附

中图分类号: O614.61¹ 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2015)06-1185-09

DOI: 10.11862/CJIC.2015.160

Cr(VI) Adsorption on Polyethyleneimine Modified Graphite Oxide

WANG Jia-Hong^{*1} YIN Xiao-Long¹ JI Yan-Fen²

(¹College of Resource and Environment, Shannxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

(²State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, and School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Polyethyleneimine modified graphite oxide (PEI-GO) were prepared by grafting polyethyleneimine (PEI) on the surface of graphite after oxidation and esterification. The structure and surface properties of synthesized composites were characterized by Fourier-transformed infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM), Raman spectroscopy (RS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis, and its adsorption and desorption capability for aqueous Cr(VI) was also conducted. Characterization results indicated that polyethyleneimine has been successfully grafted on the surface of graphite oxide, and the content of the amino groups of PEI-GO is $4.36 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. PEI-GO exhibits high adsorption capacity for aqueous Cr(VI). Adsorption isotherm of Cr(VI) onto PEI-GO could be described better by Freundlich model than Langmuir model. The pseudo-second-order kinetics followed the adsorption data very well. Adsorption amount of Cr(VI) onto PEI-GO decreased with increasing pH. The presence of anions in solution resulted in the suppressed Cr(VI) adsorption, and the effect of different anions was in the order of $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$. XPS analysis indicates that adsorption coupled chemical reduction mechanism contributes to enhanced Cr(VI) adsorption on PEI-GO. After four successive desorption-regeneration cycles, PEI-GO still possesses high adsorption capacity for Cr(VI), which indicates that the adsorbent has good regeneration capability and can be used repeatedly.

Key words: polyethyleneimine; modified graphite oxide; hexavalent chromium; adsorption; desorption

收稿日期: 2014-12-29。收修改稿日期: 2015-04-13。

国家自然科学基金(No.21107065)和污染控制与资源化国家重点实验室(南京大学)开放课题(No.PCRRF11012)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wangjiahong@sust.edu.cn

铬是一种毒性较强的重金属污染物,主要来源于电镀、冶金、制革、印染和化工等行业排放的“三废”中^[1]。环境中的铬主要以金属铬、Cr(III)和 Cr(VI)三种价态的形式存在。铬的化合物都有毒性,其中 Cr(VI)的毒性最大,主要以铬酸根阴离子形式存在。Cr(VI)具有很强的致癌和致突变能力,其毒性是 Cr(III)的 500 倍^[2];同时,Cr(VI)具有很强的氧化能力和迁移能力,大量的含铬废水排入天然水体,对生态环境和人类健康构成严重威胁^[3-4]。因此,水中 Cr(VI)的处理技术成为国内外环保领域的一个研究热点。

含铬废水的处理方法主要有化学还原-沉淀法、离子交换法、膜分离法、电解还原法、吸附法等^[5-8],其中以吸附法最为常用。吸附剂一般因具有较大的比表面积和孔容,能够对重金属和有机物有较好的处理效果,此外,还可以通过功能化改性,进一步提高吸附剂的吸附性能。同时吸附法作为低能耗、高安全性的处理工艺,具有很好的应用前景,也越来越受到人们的关注。

目前已开发研究的 Cr(VI)吸附材料主要有天然或合成矿物^[9]、活性炭^[10]和生物材料及其副产物^[11]等。但是这些吸附材料表面大部分不带电荷或者带负电荷,不利于其对以络阴离子形式存在的 Cr(VI)吸附。因此,有必要开发对水中 Cr(VI)有高效吸附去除效果的吸附剂。

石墨是一种均一的六方晶体结构物质,可考虑作为一种吸附基质,因为石墨易形成网状的层面,层与层之间具有较大的间隙,为其吸附提供很好的空间;但是石墨层与层之间的结合力弱,且表面稳定,官能团较少,不利于与其它物质发生结合反应,因此,吸附量相对较低,对重金属的吸附能力有限。为进一步提高石墨对重金属的吸附效果,需要对其先氧化再进行表面改性;石墨氧化成氧化石墨烯后,由于其片层表面带有一些羧基、羟基、环氧基等反应性基团,为进一步功能化改性氧化石墨烯提供了诸多活性位点。Setshedi 等^[12]采用原位氧化法在氧化石墨烯的表面合成聚吡咯,生成聚吡咯改性氧化石墨烯,该材料对水中 Cr(VI)具有较高吸附量,共存离子对 Cr(VI)的吸附基本没有影响。Wang 等^[13]合成 β -环糊精改性磁性氧化石墨烯吸附剂,并将其用于水中 Cr(VI)的去除,结果表明,改性后的吸附剂对 Cr(VI)的吸附量明显优于氧化石墨烯。Li 等^[14]研究 β -环糊精-壳聚糖复合改性磁性氧化石墨烯,该材料具有较高比表面积,大量的氨基和羟基以及超顺磁

性,对水中 Cr(VI)具有较高吸附去除效果。

聚乙烯亚胺(PEI)是一种水溶性的高分子聚合物,有较高的反应活力,聚乙烯亚胺分子链上大量的胺基,对金属离子能产生很强的螯合作用,表现出了很好的吸附性能。有研究表明,聚乙烯亚胺及其复合物对水中 Cr(VI)具有较好的吸附效果,可作为较优的除铬吸附剂^[15-16]。Larraza 等^[17]合成了聚乙烯亚胺功能化磁性蒙脱土复合材料,该吸附材料对水中 Cr(VI)具有较强亲和力。Chen 等^[18]研究了聚乙烯亚胺功能化磁性纳米微粒对水中 Cr(VI)的吸附性能,结果表明该吸附剂对水中 Cr(VI)具有较高吸附量,吸附速率快,并具有较高耐酸碱能力,易再生。因此,本实验考虑用聚乙烯亚胺对氧化石墨进行改性,使氧化石墨烯表面具有较多的活性氨基,将会提高其对水中 Cr(VI)的吸附效果。而目前,将聚乙烯亚胺改性氧化石墨用于水中 Cr(VI)的去除方面的研究尚未见报道。

本实验合成了聚乙烯亚胺改性的氧化石墨,并采用红外光谱、X-射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)、拉曼光谱仪(RS)和 X-射线能谱仪(XPS)等对其结构和表面特性进行表征。系统研究水中 Cr(VI)在 PEI-GO 复合材料上的吸附行为和脱附行为,并结合表征结果探讨了其吸附机理。

1 实验方法

1.1 化学试剂

化学试剂:PEI(分子量为 10 000)购自上海晶纯生化科技股份有限公司。石墨粉(光谱纯)及其它化学试剂购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 吸附剂的制备与表征

1.2.1 吸附剂的制备

PEI-GO 的合成路线如图 1 所示。本实验采用改进的 hummers 法制备氧化石墨,具体操作是:在 500 mL 圆底烧瓶中加入 120 mL 质量分数为 98% 的 H_2SO_4 ,然后依次加入 5.0 g 石墨粉和 2.5 g NaNO_3 ,在冰水浴中不断搅拌 1 h,待分散完全后逐渐加入 15 g KMnO_4 ,使温度低于 10 $^{\circ}\text{C}$,充分混匀,得到反应液;随后移除冰水浴,将反应液在室温下搅拌 12 h,反应结束后将 150 mL 水缓慢加入反应液,在冰水浴中搅拌,随后将圆底烧瓶移入 98 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴锅中不断搅 24 h,得混合液;然后将混合液先用 1% 的 HNO_3 清洗离心几次后再用蒸馏水清洗离心,在 80 $^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥 12 h,研磨得到氧化石墨

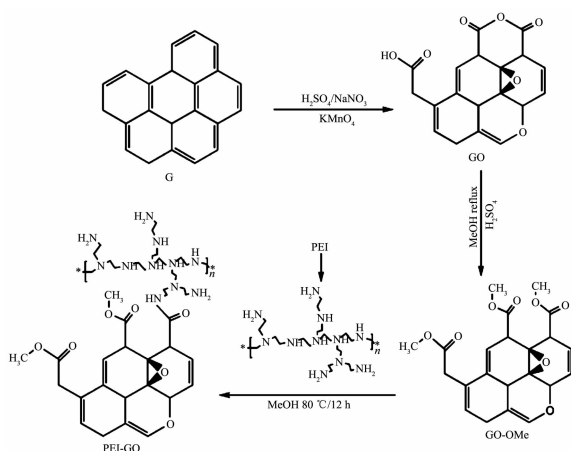


图1 PEI-GO的制备

Fig.1 Preparation of PEI-GO composite

(GO);最后将1 g GO粉与4 mL H_2SO_4 和196 mL 甲醇混合液反应回流24 h,干燥、研磨后再用甲醇在索氏提取器内抽提24 h,干燥研磨得到酯化的氧化石墨。

将PEI与GO以质量比1:3的比例置于500 mL圆底烧瓶内,先超声10 min,然后在80 °C的条件下,在甲醇中反应12 h,干燥后在索氏提取器内用甲醇抽提24 h,研磨并放入干燥器中备用。

1.2.2 吸附剂的表征

傅里叶红外光谱仪(Nexus 870, Nicolet, 美国)、X-射线衍射仪(D/max2200PC, Rigaku, 日本)、透射电子显微镜(JEM-3010, JEOL, 日本)、拉曼光谱(LabRAM Aramis, HJY, 法国)、Zeta电位分析仪(NANO-ZS90, PALS, 美国)、X-射线光电子能谱(MK-II, VG, 英国)。

1.3 吸附实验

称取一定量的于110 °C干燥2 h的重铬酸钾(AR),配制浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的Cr(VI)溶液,备用。实验以PEI-GO为吸附剂,研究其对水溶液中Cr(VI)的吸附行为。实验中,吸附平衡时间均为24 h, pH的调节均用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的NaOH和HCl溶液,用二苯碳酰二肼法于540 nm处测定Cr(VI)的吸光度。

1.3.1 吸附等温线

取初始浓度为 $5 \sim 80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的Cr(VI)溶液50 mL,加入20 mg PEI-GO吸附剂,调节初始pH为4.0,分别在15、25、35 °C条件下恒温振荡24 h。吸附平衡后,过滤取上清液,测Cr(VI)的吸光度。根据公式(1)计算Cr(VI)的平衡吸附量。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

式中, q_e 为吸附剂对Cr(VI)的平衡吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), C_0 为Cr(VI)的初始浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), C_e 为溶液中Cr(VI)的平衡浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), V 为溶液的体积(mL), m 为吸附剂的质量(mg)。

1.3.2 吸附动力学

称取200 mg的PEI-GO加入到500 mL的广口瓶中,分别加入初始浓度为20、40、60 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的Cr(VI)溶液500 mL,调节pH值为4.0,25 °C条件下磁力搅拌,于不同时间间隔计时取样,过滤测其Cr(VI)的浓度,计算该时刻PEI-GO对Cr(VI)的吸附量。

1.3.3 溶液pH值和阴离子对吸附效果的影响

溶液pH值的影响:分别称取约20 mg的PEI-GO加入到50 mL浓度为40 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的Cr(VI)溶液中,调节pH值在3~10的范围内,在25 °C条件下恒温振荡24 h,吸附平衡后过滤分离,测上清液的吸光度,计算Cr(VI)的平衡吸附量。阴离子的影响:分别称取20 mg的PEI-GO加入到40 mL浓度为40 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的Cr(VI)溶液中,阴离子(Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-})浓度分别为1.25~20 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,调节pH值为4.0,在25 °C条件下恒温振荡反应24 h。

1.3.4 脱附再生

脱附动力学实验:配置80 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Cr(VI)溶液50 mL,加入50 mg PEI-GO吸附剂,25 °C恒温振荡24 h。吸附平衡后,离心取上清液测定吸附量,并将多余的上清液倒出。干燥后的吸附后材料加入到200 mL $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH溶液,25 °C恒温振荡,每隔一定时间段取样,过滤取滤液测定Cr(VI)浓度,计算脱附量。

为确定吸附剂的脱附再生效果,进行了脱附再生实验。取50 mL初始浓度为80 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的Cr(VI)溶液中,加入0.05 g PEI-GO吸附剂,25 °C恒温振荡24 h,吸附平衡后过滤分离,取上清液测定吸附量,去除上清液,加入50 mL $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH溶液,恒温振荡12 h,取上清液,测定溶液Cr(VI)浓度,并将多余的上清液去除。用蒸馏水洗涤至中性,重新加入50 mL初始浓度为80 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的Cr(VI)溶液,进行脱附后的第一次吸附,脱附再生循环4次。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂的表征

图2为G、GO、PEI-GO(a)和PEI(b)的红外图谱。由图可知,石墨在 1620 cm^{-1} 处出现一个吸收峰,这是石墨晶体 sp^2 结构中的C=C的伸缩振动特征

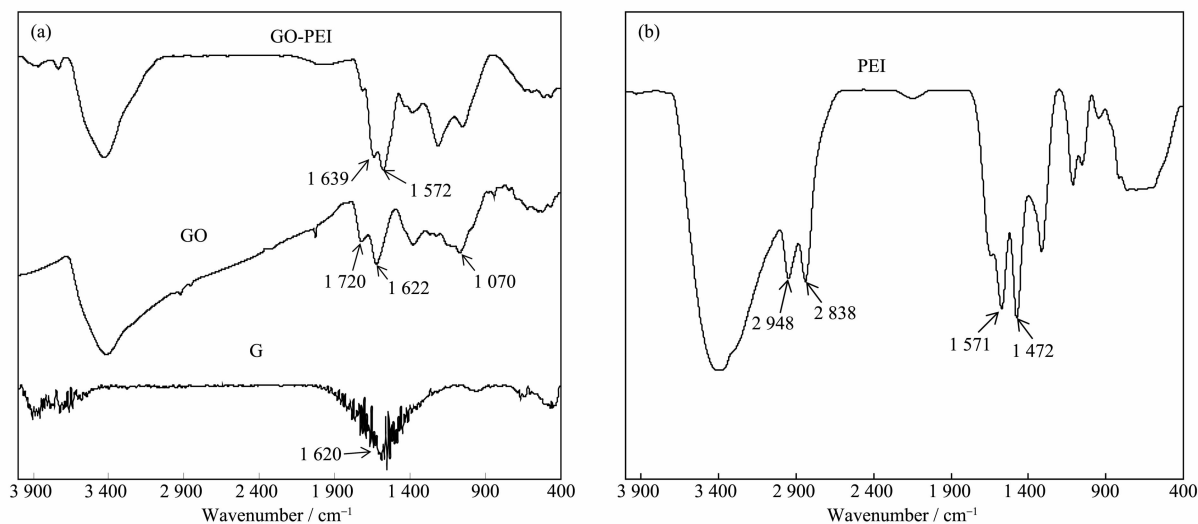


图 2 G、GO、PEI-GO (a)和 PEI (b)的红外分析图谱

Fig.2 FTIR spectra of G, GO, PEI-GO (a) and PEI (b)

峰^[19]。石墨被氧化后,在 GO 和 PEI-GO 的 3 000~3 700 cm⁻¹ 范围内都出现一个较宽、较强的吸收峰,为-OH 的伸缩振动吸收峰,由于氧化石墨的吸湿性很强,因此该振动峰来源于氧化石墨所吸附的水;1 622 cm⁻¹ 附近的吸收峰对应于水分子的弯曲振动峰,说明氧化石墨虽然被充分干燥,但仍存在水分子,这与氧化石墨不可能被全干燥的理论相吻合^[20]。对于 GO,在 1 070 cm⁻¹ 附近为环氧基的特征吸收峰;1 720 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于 GO 羧基上的 C=O 的伸缩振动峰;这说明本实验条件下氧化石墨存在有-OH、-COOH、-C=O、-CH(O)CH- 4 种官能团^[21]。在 PEI 的图谱中,2 498 和 2 838 cm⁻¹ 的峰分别为聚乙烯亚胺的亚甲基(-CH₂-)的对称和不对称的伸缩振动峰,在 1 475 和 1 571 cm⁻¹ 处的吸收峰分别为 C-N 和 N-H 的伸缩振动峰。从 PEI-GO 红外图谱中可看出,在 GO 表面羧基的 C=O(1 720 cm⁻¹)峰明显减弱,且 PEI 表面改性后,在 1 639 和 1 575 cm⁻¹ 处出现新的吸收峰,分别为酰胺键和 N-H 键的弯曲振动特征峰,表明 PEI 与 GO 表面羧基发生作用,PEI 成功嫁接到 GO 表面^[22]。此外,对 PEI-GO 的元素分析结果表明,C、N、H 的质量含量分别为 56.13%、6.11%和 2.93%,也表明了 PEI 已成功嫁接到 GO 的表面。

图 3 为 GO 和 PEI-GO 的 XRD 图。根据文献,石墨在 2 θ 约为 26°附近会有一个强度很大很尖锐的峰,即为石墨(002)面的衍射峰,该峰表明石墨的结晶程度很高,微晶片层的空间排列非常的规整^[23]。

但石墨被氧化后,石墨(002)面的衍射峰几乎消失,但在 2 θ 约为 10.6°附近出现了一个较强的特征衍射峰(见图 3),即为氧化石墨(001)面的衍射峰^[24],这说明石墨的晶型被破坏,表面产生了皱褶和弯曲,同时层间也加入了水分子和含氧官能团,生成了新的晶体结构。PEI 改性之后,在 2 θ 约为 10.6°附近的峰明显减弱,在 2 θ 为 23°附近出现新的弱峰且很平缓,这是由于 GO 表面接枝 PEI 后,表面的无序性增加,晶型结构的规整性下降。

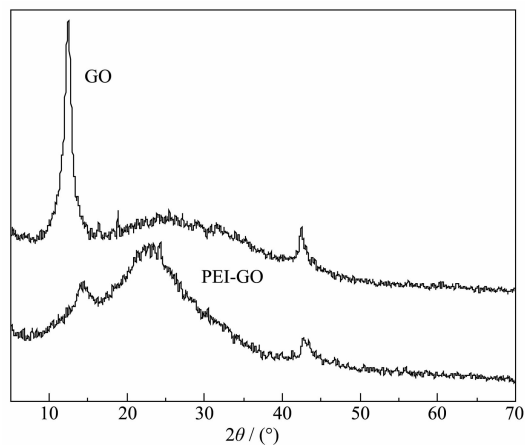


图 3 GO 和 PEI-GO 的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of GO and PEI-GO

图 4 为 G、GO 和 PEI-GO 的 TEM 图,由图可看出石墨的表面边缘结构规整,这与石墨的二维网状结构有关;由于石墨被氧化后,表面引进了大量的 -OH、-COOH、-C=O、-CH(O)CH- 等官能团,使石墨表面结构的规则性减弱,且层与层之间的间距增大。

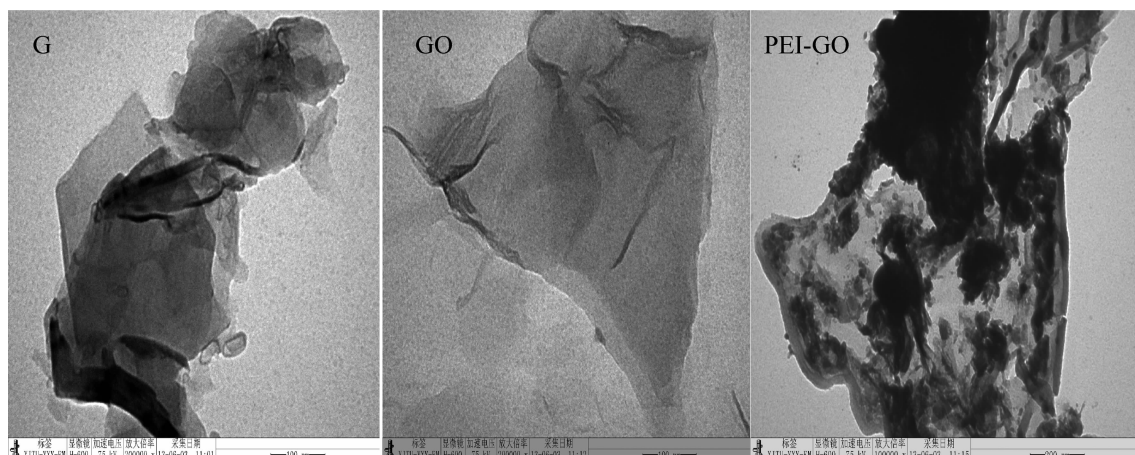


图4 G、GO 和 PEI-GO 的 TEM 图

Fig.4 TEM images of G, GO and PEI-GO

在 PEI-GO 的 TEM 中可以明显的看到 GO 的表面被大片的团絮状物充分包裹着,这说明 GO 很好的与 PEI 结合,PEI 成功地改性了 GO。

图 5 为 GO 和 PEI-GO 的拉曼光谱图。如图所示,石墨粉存在 2 个典型特征峰:G 峰和 D 峰,其中 G 峰是单声子的拉曼散射过程导致的 LO 声子峰,D 峰是由石墨的表面无序引起的^[25]。而石墨被氧化后,GO 的 G 峰减弱且变宽了,在 1335 cm^{-1} 处的 D 峰强度明显增大,表明石墨被氧化后,结构中一部分 sp^2 杂化碳原子转化成 sp^3 杂化结构,即石墨层中的 C=C 被破坏。同时,G 峰与 D 峰的强度比也表示 sp^2/sp^3 碳原子比^[26],而在 PEI-GO 拉曼光谱图中可以明显的看到两个峰(D 与 G)的强度比高于氧化石墨,从而表明了 PEI-GO 中 sp^3 杂化碳原子数比 sp^2 杂化碳原子数多,PEI 改性 GO 后导致氧化石墨表面缺陷增多^[27],引入拓扑无序,同时片层上碳碳双键断

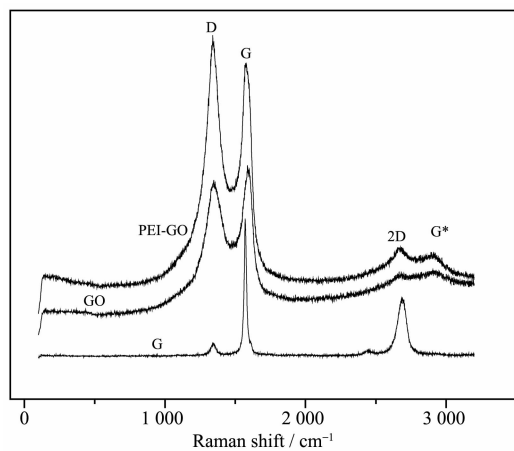


图5 G、GO 和 PEI-GO 的拉曼光谱图

Fig.5 Raman spectra of G, GO and PEI-GO

裂,这与红外光谱的结果一致,表明 PEI 结合到氧化石墨表面后,改变了氧化石墨的结构。

2.2 吸附等温线

吸附等温线是能够说明吸附剂(PEI-GO)与吸附质(Cr(VI))之间的吸附机制。图 6 显示了不同温度(15、25、35 °C)下 PEI-GO 对 Cr(VI)的吸附效果,以及在 25 °C 下 G 和 GO 对 Cr(VI)的吸附。由图可直观的看出,G 对 Cr(VI)的吸附效果不佳,而经过 PEI 改性之后的 GO 的吸附量明显增加,PEI-GO 对 Cr(VI)的吸附量随着 Cr(VI)平衡浓度的升高而不断增大。随着吸附温度的升高,PEI-GO 对 Cr(VI)的最大吸附量也随之增加,在 15、25、35 °C 下最大吸附量分别为 42.16、53.39 和 56.99 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,这是由于吸附温度的升高,使 PEI-GO 表面基团和 Cr(VI)的活性都有一定的增强,从而加速了 Cr(VI)在水溶液中的扩散,有利于 Cr(VI)的吸

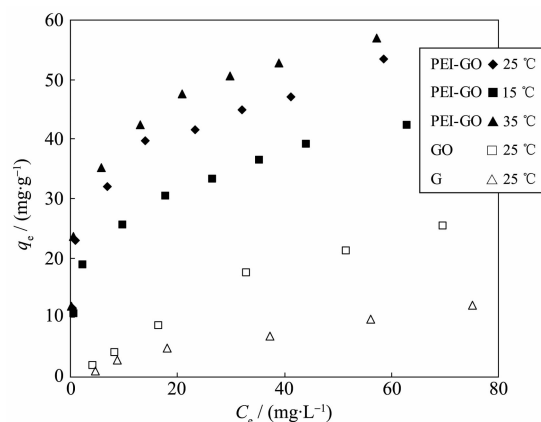


图6 不同温度 PEI-GO 对 Cr(VI)及 25 °C 条件下 G、GO 对 Cr(VI)的吸附等温线

Fig.6 Adsorption isotherms of Cr(VI) on G, GO at 25 °C, and PEI-GO at 15, 25 and 35 °C, respectively

附。同时也表明 Cr(VI)在 PEI-GO 上的吸附反应为吸热反应。与其它常用的吸附剂如活性炭($64.35 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $\text{pH}=2$)^[28], 活性氧化铝($1.52 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $\text{pH}=4$)^[29], 碳纳米管($6.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $\text{pH}=4$)^[30]以及壳聚糖($102 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $\text{pH}=1.5$)^[31]等相比, PEI-GO 对 Cr(VI)具有较高的吸附量。

为了深入的探究其吸附机制, 采用 Langmuir 和 Freundlich 方程对实验结果进行拟合, 拟合模拟参数见表 1。Langmuir 和 Freundlich 方程表述如下:

Langmuir 方程:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (2)$$

Freundlich 方程:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (3)$$

式中: q_e 为饱和时 PEI-GO 对 Cr(VI)的最大吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_m 为理论最大平衡吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), C_e 为溶液的平衡浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), b 为亲和系数($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$), K_f 为 Freundlich 吸附常数 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$), n 为与温度相关的特征常数。

由表 1 可知, 不同温度下, Freundlich 方程拟合相关系数 R^2 较高, 且明显高于 Langmuir 方程的拟合相关系数, 因此, PEI-GO 对 Cr(VI)的吸附等温线可以更好的用 Freundlich 方程进行模拟, 说明其吸附过程呈现非均质吸附特性, 可能由于吸附剂表面特性基团分布不均所致。 n 为 Freundlich 方程的特征常数, 一般而言, $n > 1$ 时为优惠吸附。Cr(VI)在 PEI-GO 的吸附等温线模拟参数 n 均大于 3, 故为优惠吸附。

2.3 吸附动力学

图 7 为不同浓度(20、40 和 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的 Cr(VI)在 PEI-GO 上的吸附动力学曲线。由图可知, 3 种不同浓度的 Cr(VI)在吸附 12 h 左右时, 基本达到吸附平衡。在刚开始的吸附过程中, PEI-GO 对 Cr(VI)的吸附十分迅速, 随着吸附的进行, 吸附速度逐渐下降并趋于平衡。

为进一步说明 PEI-GO 吸附 Cr(VI)的动力学过程, 对实验结果分别进行拟一级动力学方程和拟二

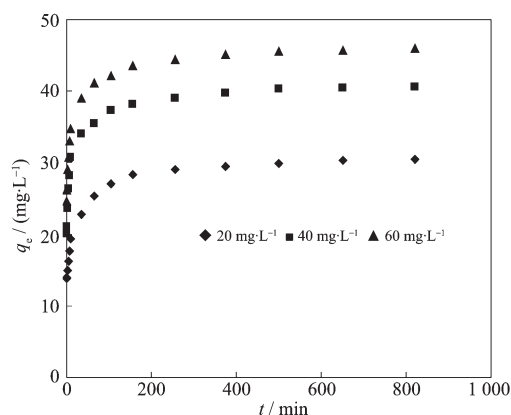


图 7 不同 Cr(VI)初始浓度下, PEI-GO 对 Cr(VI)的吸附动力学

Fig.7 Adsorption kinetics of PEI-GO remove Cr(VI) at initial concentration of 20, 40 and $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

级动力学方程拟合。

拟一级动力学方程:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (4)$$

拟二级动力学方程:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

式中 q_e 为平衡吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); q_t 为 t 时刻的吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); t 为吸附时间(min); k_1 为拟一级动力学系数(min^{-1}); k_2 拟二级动力学 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)。

将不同吸附时间 PEI-GO 吸附 Cr(VI)的结果分别用拟一级动力学方程和拟二级动力学方程进行拟合, 拟合的相关参数见表 2。由表可以看出, 3 种不同浓度 Cr(VI)的吸附中拟二级动力学相关系数 R^2 远高于拟一级动力学相关系数, 而且拟二级动力学方程计算的最大理论吸附量比拟一级动力学方程的更接近于实验实测值, 因此拟二级动力学方程能更好的模拟 PEI-GO 吸附 Cr(VI)的实验结果。另外, PEI-GO 对 Cr(VI)的吸附量随着 Cr(VI)初始浓度的增加而增加, 这可能是由于 Cr(VI)的浓度梯度对 PEI-GO 吸附 Cr(VI)产生了驱动力。

表 1 不同温度下 PEI-GO 对水中 Cr(VI)的吸附等温线拟合参数

Table 1 Langmuir and Freundlich model parameters for Cr(VI) adsorption on PEI-GO at 15, 25 and 35°C

Temperature / $^\circ\text{C}$	Langmuir model parameters			Freundlich model parameters		
	$q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$b / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	n	$K_f / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2
15	40.05	0.282	0.901	3.577	13.402	0.990
25	46.46	0.818	0.868	4.249	20.18	0.969
35	50.29	1.294	0.866	4.472	23.524	0.975

表 2 PEI-GO 去除 Cr(VI) 的拟一级动力学、拟二级动力学方程的拟合参数
Table 2 Fitting parameters of PEI-GO remove Cr(VI) based on pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetics model

$C_0 /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$q_{\text{exp}} /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	Pseudo-first-order equation			Pseudo-second-order equation		
		k_1 / min^{-1}	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$k_2 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
20	30.83	6.45×10^{-3}	11.33	0.941	4.46×10^{-3}	30.58	0.999
40	40.15	7.60×10^{-3}	12.10	0.955	4.96×10^{-3}	40.65	0.999
60	45.97	6.91×10^{-3}	12.12	0.934	4.84×10^{-3}	46.08	0.999

2.4 溶液 pH 对 Cr(VI) 吸附效果的影响

大量研究表明, pH 值对 Cr(VI) 在吸附剂上的吸附量有较大影响。实验测定了不同 pH 值时, PEI-GO 对 Cr(VI) 吸附量的影响如图 8 所示。由图可知, 当 pH 值从 3.0 增加到 10.0 时, PEI-GO 对 Cr(VI) 吸附量随 pH 值的升高而降低, 其变化趋势由吸附剂和吸附质表面特性所决定。PEI 为阳离子聚合物, 在水中易于质子化而带正电。在实验 pH 值条件下, PEI-GO 表面易氨基质子化而使吸附剂表面带正电, 而水中的 Cr(VI) 主要是以 HCrO_4^- 、 HCrO_4^- 、 CrO_4^{2-} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 等阴离子形式存在(如图 9 所示)^[32]。因此, 铬酸根阴离子与吸附剂表面质子化氨基之间由于发生静电作用, 从而吸附到吸附剂表面。随着溶液 pH 值的升高, 吸附剂表面氨基质子化作用减弱, 吸附剂表面正电荷减少, 降低了吸附剂与铬酸根之间的静电作用, 从而导致 Cr(VI) 吸附量逐渐降低。从图 9 可知, 铬酸根阴离子在溶液 pH<7 时主要以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的形式存在, 而当 pH>7 时主要为 CrO_4^{2-} , 当 pH 逐渐增大时, 溶液中的铬酸根阴离子将从 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 转变为 CrO_4^{2-} , 平均单个 Cr(VI) 离子吸附所占据的面积明显增大^[33], 也会使吸附量明显降低。另外, 从图 8 还可以看出, PEI-GO 对水中 Cr(VI) 的吸附量均高于总

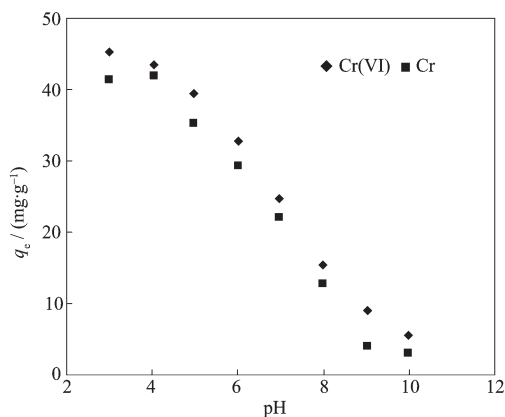


图 8 pH 值对 PEI-GO 吸附 Cr(VI) 的影响

Fig.8 Effect of solution pH value on Cr(VI) adsorption on PEI-GO

铬的吸附量, 表明存在其它形态的铬。为进一步了解铬的形态, 对 PEI-GO 吸附 Cr(VI) 前后的表面进行 XPS 分析, 结果如图 10 所示。由 PEI-GO 吸附 Cr(VI) 前后的 XPS 全谱对比可以发现, 吸附剂吸附 Cr(VI) 后出现了 Cr2p 的峰, 表明 Cr(VI) 吸附到 PEI-GO 上。另外, 由图 10(c) 可知, Cr2p 谱图在 575~585 和 585~595 eV 处存在 2 个明显的峰, 分别 $\text{Cr}2p_{3/2}$ 和 $\text{Cr}2p_{1/2}$ 。对 $\text{Cr}2p_{3/2}$ 峰进行分峰可得到结合能在 576.4 和

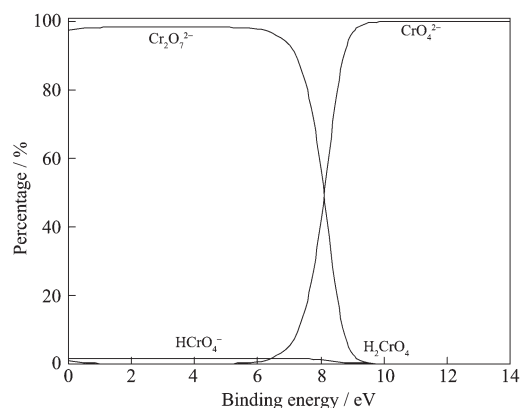


图 9 铬在不同 pH 值下的存在形式

Fig.9 Presence form of chromium at different pH

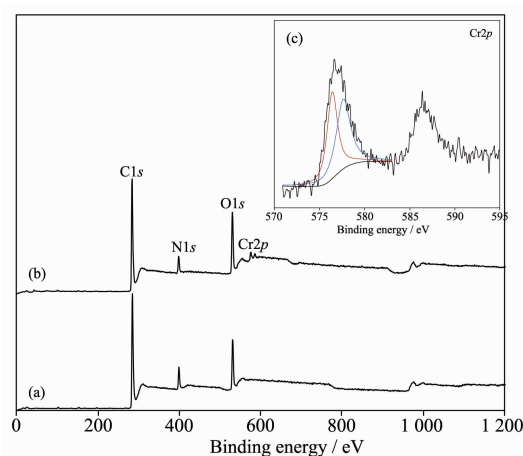


图 10 PEI-GO 吸附 Cr(VI) 前(a)后(b)XPS 全谱以及吸附后 Cr2p 谱图(c)

Fig.10 XPS spectra of PEI-GO (a), PEI-GO adsorbed Cr(VI) (b) and Cr2p after Cr(VI) adsorption (c)

577.8 eV 处的 2 个峰, 分别为 Cr(III) 和 Cr(VI) 的峰, 其峰面积比为 1:1.1。由此可见, PEI-GO 吸附 Cr(VI) 过程中发生还原反应, 生成 Cr(III)。因此, PEI-GO 对水中 Cr(VI) 的去除是吸附-化学还原耦合作用的结果。

2.5 阴离子对 Cr(VI) 吸附效果的影响

水中的 Cr(VI) 与水中的其它阴离子存在竞争吸附, 因此本实验研究了常见的无机阴离子 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 对 Cr(VI) 吸附可能的影响, 如图 11 所示。由图可知, 溶液中离子 (Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-}) 的存在降低了 PEI-GO 对 Cr(VI) 的吸附。同时随着溶液中离子浓度的不断升高, PEI-GO 对 Cr(VI) 的吸附量逐渐减少, 但是 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 对 Cr(VI) 吸附量的影响明显小于 PO_4^{3-} 对 Cr(VI) 吸附量的影响, 这说明带负电荷越多对吸附的影响越大, 这可能是因为溶液中阴离子的存在, 会与铬酸根阴离子发生吸附竞争, 带负电荷越多, 就占据了吸附剂上更多的活性吸附点位, 从而抑制了吸附的进行; 另一方面, PO_4^{3-} 是一种强碱性离子, 加入到溶液后, 会增大溶液的 pH 值 (实验中, 当加入的 PO_4^{3-} 浓度为 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 溶液 pH 值由吸附前的 4.03 增加到 6.84), 也会导致 PEI-GO 对 Cr(VI) 的吸附量大幅度降低。无机阴离子对吸附影响的顺序为: $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 。

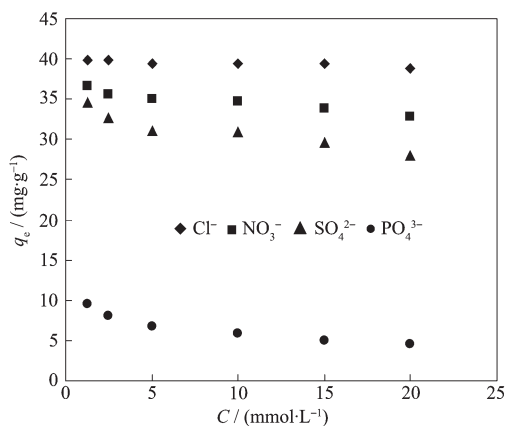


图 11 离子强度对 PEI-GO 去除 Cr(VI) 的影响

Fig.11 Effect of ionic strength on Cr(VI) adsorption onto PEI-GO

2.6 脱附再生实验

由溶液 pH 值对吸附效果的影响可以看出, 吸附后的吸附剂可在碱性溶液中进行脱附, 本实验采用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 为脱附剂。为了确定脱附时间, 本实验先进行了脱附动力学, 结果如图 12 所示。由图可知, 在脱附的前 3 h 内, 脱附速度很快, 其脱附率可达到 80.8%, 之后趋于平缓, 在脱附 4 h

后, 脱附基本达到平衡, 其最大脱附率为 93.48%。吸附饱和后的 PEI-GO 在碱性溶液中可实现快速脱附, 其主要是通过溶液中的大量 OH^- 与带负电的 HCrO_4^- 、 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 等铬酸根阴离子竞争吸附剂表面活性点位实现的。

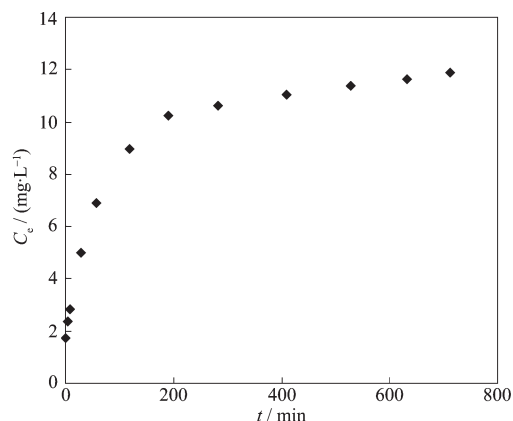


图 12 PEI-GO 吸附 Cr(VI) 后在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中的脱附动力学

Fig.12 Desorption kinetic of Cr(VI) saturated PEI-GO in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH solution

PEI-GO 的脱附再生效果如图 13 所示。由图可知, 在第一次循环再生和第二次循环再生过程中, PEI-GO 对 Cr(VI) 的吸附量分别下降了 4.92 和 $6.78 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 而在后面的 2 次循环再生过程中, PEI-GO 对 Cr(VI) 的吸附量没有明显的变化, 吸附量保持在 $42 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右, PEI-GO 依然对 Cr(VI) 具有较好的吸附性。由此可见, PEI-GO 具有良好的吸附再生能力, 经过 4 次脱附再生后仍具有较好的吸附效果, 可循环利用。

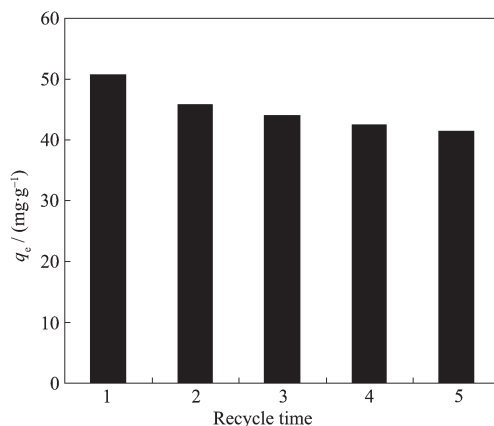


图 13 PEI-GO 吸附 Cr(VI) 的循环再生

Fig.13 Adsorption amount of Cr(VI) on PEI-GO and regenerated

3 结 论

将石墨粉氧化、复合成的 PEI-GO 经过 FTIR、XRD、TEM、拉曼光谱和 XPS 等表征手段均证明 PEI-GO 表面有效地包覆了一层聚乙烯亚胺。合成的 PEI-GO 吸附剂具有较高氨基含量,对水中 Cr(VI) 有较好的吸附效果,在 15、25、35 °C 条件下 PEI-GO 对 Cr(VI) 的最大吸附量分别达到 42.16、53.39 和 56.99 mg·g⁻¹。吸附等温线可用 Freundlich 方程模拟,吸附过程呈现非均质吸附现象,且为吸热反应。不同浓度 Cr(VI) 在 PEI-GO 上的吸附动力学符合拟二级动力学方程。pH 值对 PEI-GO 吸附 Cr(VI) 的吸附量随着 pH 值升高而降低。水中无机阴离子的存在会降低 PEI-GO 吸附 Cr(VI) 的吸附量,其中 PO₄³⁻ 的存在严重地抑制了吸附剂对水中 Cr(VI) 的吸附。在碱性溶液中,可对吸附饱和后的 PEI-GO 进行有效脱附,脱附后保持良好的吸附性,具有良好的吸附再生性。本研究结果表明,PEI-GO 在水中 Cr(VI) 的吸附去除方面具有潜在应用价值。

参考文献:

- [1] Sarkar B, Xi Y, Megharaj M, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2010**, **183**(1/2/3):87-97
- [2] Tang L, Yang G, Zeng G. *Chem. Eng. J.*, **2014**, **239**:114-122
- [3] Liang F, Song Y, Huang C, et al. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2013**, **1**(4):1301-1308
- [4] Namasivayam C, Sureshkumar M. *Bioresour. Technol.*, **2008**, **99**(7):2218-2225
- [5] Meunier N, Drogui P, Montane C. *J. Hazard. Mater.*, **2006**, **137**(1):581-590
- [6] Liu Y, Liu Y, Hu X, et al. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **2013**, **23**:3095-3103
- [7] Ruotolo L, Santos-Júnior D, Gubulin J. *Water Res.*, **2006**, **40**(8):1555-1560
- [8] WANG Jun(王珺), CAI Wei-Quan(蔡卫权), WU Xuan-Jun(吴选军). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**, **30**(11):2564-2570
- [9] Hu J, Chen G, Lo I. *Water Res.*, **2005**, **39**(18):4528-4536
- [10] Jung C, Heo J, Han J, et al. *Sep. Purif. Technol.*, **2013**, **106**:63-71
- [11] Wartelle L, Marshall W. *Water Res.*, **2005**, **39**(13):2869-2876
- [12] Setshed K Z, Bhaumik M, Onyango M S, et al. *Chem. Eng. J.*, **2015**, **262**:921-931
- [13] Wang H, Liu Y G, Zeng G M, et al. *Carbohydr Polym.*, **2014**, **113**:166-173
- [14] Li L L, Fan L L, Sun M, et al. *Colloid Surf. B*, **2013**, **107**:76-83
- [15] Bayramoğlu G, Arica M Y. *Chem. Eng. J.*, **2008**, **139**(1):20-28
- [16] Deng S, Ting Y. *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, **39**(21):8490-8496
- [17] Larraza I, López-González M, Corrales T, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2012**, **385**(1):24-33
- [18] Chen B, Zhao X S, Liu Y, et al. *RSC Adv.*, **2015**, **5**:1398-1405
- [19] Bissessur R, Scully S. *Solid State Ionics*, **2007**, **178**(11/12):877-882
- [20] Szabo T, Berkesi O, Dekany I. *Carbon*, **2005**, **43**(15):3186-3189
- [21] He H, Klinowski J, Lerf A. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, **287**(1/2):53-56
- [22] Kim H, Namgung R, Namgung K, et al. *Bioconjugate Chem.*, **2011**, **22**(12):2558-2567
- [22] Sui Z, Cui Y, Zhu J, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, **5**:9172-9179
- [23] Wang J, Han Z. *Polym. Adv. Technol.*, **2006**, **17**(4):335-340
- [24] Berger C, Song Z, Li T. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**(52):19912-19916
- [25] LIU Yan-Zhen(刘燕珍), LI Yong-Feng(李永锋), YANG Yong-Gang(杨永岗), et al. *New Carbon Mater.*(新型炭材料), **2011**, **26**(1):41-45
- [26] Chae H, Siberio-Prez D Y, Kim J. *Nature*, **2004**, **427**(5):523-527
- [27] Hirata M, Gotou T, Horiuchi S. *Carbon*, **2004**, **42**(14):2929-2937
- [28] Duranoglu D, Trochimczuk A W, Beker U. *Chem. Eng. J.*, **2012**, **187**:193-202
- [29] Bishnoi N, Bajaj M, Sharma N, et al. *Bioresour. Technol.*, **2004**, **91**(3):305-307
- [30] Chanil J, Jiyong H, Namguk H, et al. *Sep. Purif. Technol.*, **2013**, **106**:63-71
- [31] Aydin Y, Aksoy N. *Chem. Eng. J.*, **2009**, **151**(1/2/3):188-194
- [32] Cabatingan L, Agapay R, Rakels J. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, **40**:2302-2309
- [33] ZANG Yun-Bo(臧运波), HOU Wan-Guo(侯万国), WANG Wen-Xing(王文兴). *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2007**, **65**(9):773-778