

聚乙烯亚胺/磁性生物炭复合材料的制备及其去除 Cr(VI) 性能研究

张 焯, 张博文, 贺小刚, 武文飞, 冯 博, 赵丽凤

(喀什大学 化学与环境科学学院, 新疆 喀什 844000)

摘要:为了开发一种高效、环保、低能耗的重金属 Cr(VI) 吸附剂, 研究了以碱改性生物质炭为基质, 在 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 混合溶液中共沉淀反应赋磁制备磁性生物炭(MBC), 再以聚乙烯亚胺(PEI)为胺化试剂、戊二醛为交联剂, 制备聚乙烯亚胺功能化磁性生物炭复合材料(PEI/MBC)并用于吸附溶液中的 Cr(VI)。采用 SEM、XRD、FT-IR 对 PEI/MBC 进行了表征, 考察了溶液 pH、吸附剂投加量、竞争性离子浓度对 PEI/MBC 吸附 Cr(VI) 性能的影响。结果表明: 在溶液中 Cr(VI) 初始质量浓度 50 mg/L、吸附剂投加量 0.2 g/L、温度 30 °C、pH=2 条件下, Cr(VI) 吸附量最高, 为 105.94 mg/g; 竞争性阴离子浓度和温度均会影响吸附效果; PEI/MBC 对 Cr(VI) 的吸附过程更符合准二级动力学模型和 Freundlich 等温吸附模型, 吸附为自发的吸热过程, $\Delta G < 0$, $\Delta S = 144.82 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, $\Delta H = 39.84 \text{ kJ}/\text{mol}$ 。

关键词: Cr(VI); 生物炭; 吸附; 吸附剂; 聚乙烯亚胺; 磁性; 复合材料

中图分类号: TQ424.3; TF803.25 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2617(2024)06-0689-08

DOI: 10.13355/j.cnki.sfyj.2024.06.014

铬(Cr)离子在工业和制造业中应用广泛, 但同时也存在环境污染风险。Cr 在自然界中主要以 Cr(VI) 和 Cr(III) 形式存在, 其中 Cr(VI) 因具有较高的氧化性和流动性, 毒性通常比 Cr(III) 更大。Cr(VI) 进入环境后不仅会对人类健康构成严重威胁, 还可能对生态系统造成破坏^[1-2]。吸附法因具有操作简便、成本低廉等优点, 已成为一种有效的重金属污染修复方法^[3-4]。由于该法的吸附过程可逆, 通过解吸可使吸附剂再生, 进一步减少二次污染^[5]。在吸附法中, 吸附剂的选择至关重要, 因此开发绿色、环保的吸附剂对于该技术的可持续发展具有重要意义。

生物质炭作为一种环境友好型的吸附材料, 能够有效去除水体和土壤中的重金属离子, 减少环境污染, 因此在重金属吸附领域越来越受到关注^[6-7]。生物质炭具有吸附性良好、价格低廉、热稳定性优良、获取途径多样等优点, 且可再生, 能循环使用, 符合绿色、环保、可持续的发展理念; 但

其对重金属离子的吸附能力有限, 且在实际应用中难以回收。为了解决上述问题, 研究人员提出将生物质炭赋磁后制得的磁性生物炭(MBC) 吸附剂的方法。该法是通过施加磁场, 即可方便、快捷地实现吸附剂的分离, 而无须依赖传统的离心或过滤操作^[8]。为了进一步提高磁性吸附材料对重金属的吸附性能, 研究人员还探索了通过引入带有大量氨基分子, 如聚乙烯亚胺(PEI), 对磁性生物炭表面进行氨基改性, 以增大其对重金属的吸附容量^[9]。PEI 作为一种线型大分子, 其分子链上的大量氨基能与重金属形成稳定的配合物, 从而显著提高吸附效率^[10-11]; 但由于 PEI 具水溶性, 将其直接用于吸附水中重金属离子会增加成本且不具有实用性。因此, 为了提高吸附实用性和经济性, 试验研究了以碱改性棉秆生物质炭为基质, 通过共沉淀法赋磁后再进行 PEI 改性, 制备 PEI 接枝磁性生物炭吸附剂(PEI/MBC), 并对 PEI/MBC 结构进行了表征, 考察了溶液 pH、吸附剂投加量、

收稿日期: 2024-05-05

基金项目: 喀什大学校级科研项目(20232851)。

第一作者简介: 张焯(1993—), 男, 硕士, 助教, 主要研究方向为环境功能材料。

通信作者简介: 赵丽凤(1977—), 女, 硕士, 副教授, 主要研究方向为有机合成及化学教育。E-mail: zlfks@ksu.edu.cn。

竞争性阴离子浓度等因素对其吸附性能的影响,分析了吸附动力学、吸附等温线,探究了 PEI/MBC 的吸附机制,验证了 PEI/MBC 的循环利用次数,以期后续实际应用提供技术参考。

1 试验部分

1.1 原料、试剂及仪器设备

重铬酸钾(分析纯,99.8%)、聚乙烯亚胺(分子量约 25 000 g/mol),购自阿拉丁生化科技有限公司;浓硫酸(分析纯,98%)、盐酸(优级纯,36%~38%),购自西陇化工有限公司;磷酸(分析纯,≥85%)、氢氧化钠(分析纯,≥96%),购自成都科隆化学品有限公司;六水合氯化铁(分析纯,≥99%),七水合硫酸亚铁(分析纯,≥99%),戊二醛(分析纯,25%),购自上海中泰化学试剂有限公司;棉花秸秆,取自于新疆省喀什市。

扫描电子显微镜(Sigma 300,德国蔡司公司);X射线衍射仪(Kratos Axis Ultra 德国布鲁克公司);傅里叶变换红外光谱仪(TENSOR,日本岛津仪器有限公司);磁滞回线(Lake Shore7404);X射线光电子能谱(ESCALAB 250Xi,美国 Thermo Scientific);双光束紫外可见分光光度计(UV-2550,上海元析仪器有限公司);真空干燥箱(DZF-6020,广东香山衡器集团股份有限公司)。

1.2 PEI/MBC 的制备

将剥皮后的棉秆粉碎过 60 目筛,干燥,之后放入管式炉,于 600 °C 下热裂解制备生物质炭;将生物质炭加入到 3 mol/L KOH 溶液中浸泡 12 h 进行碱改性,之后用蒸馏水洗涤、烘干,得碱改性生物质炭;称取 1 g 碱改性生物质炭,浸泡在 100 mL 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (物质的量比为 2:3) 混合溶液中,之后滴加 NaOH 溶液,调节溶液 pH=11,在 50 °C 下水浴搅拌反应 2 h,洗涤后烘干,得磁性生物质炭(MBC)。

取 1 g MBC 加入 50 mL 5% PEI 甲醇溶液中,在室温下搅拌反应 2 h 后迅速转移至 50 mL 2% 戊二醛溶液中,继续搅拌 5 h 进行交联反应^[4],过滤后用蒸馏水洗涤产物,于 60 °C 下真空干燥 12 h,得聚乙烯亚胺/磁性生物质炭复合材料(PEI/MBC)。

1.3 吸附试验

用重铬酸钾配制初始质量浓度为 50 mg/L 的含 Cr(VI) 模拟溶液,取 50 mL 置于锥形瓶中,调节溶液 pH 为 2;加入一定量 PEI/MBC 吸附剂,将锥形瓶置

于振荡器中,在 30 °C 条件下进行多组振荡吸附试验,吸附 540 min 后采用二苯碳酰二肼分光光度法^[12]测定 Cr(VI) 浓度,计算 Cr(VI) 吸附量。

2 试验结果与讨论

2.1 PEI/MBC 的表征

2.1.1 XRD 表征

PEI/MBC 的 XRD 图谱如图 1 所示。可以看出:图谱中出现了 Fe_3O_4 的 7 个特征峰,分别对应 Fe_3O_4 的 7 个不同晶面^[13],无其他杂质峰,表明生物炭赋磁成功,采用 PEI 改性 MBC 的过程中没有改变 Fe_3O_4 的原有晶相。

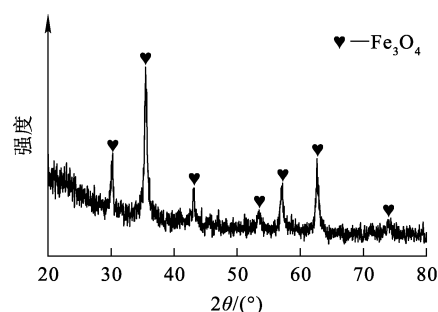
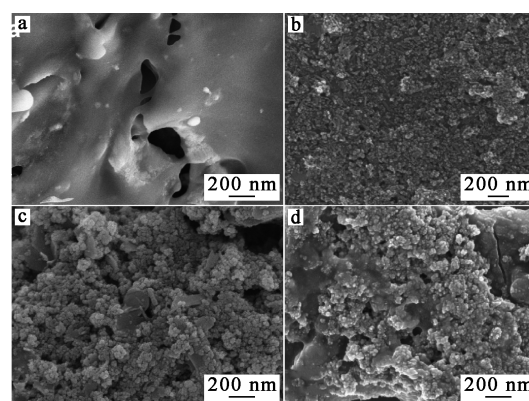


图 1 PEI/MBC 的 XRD 图谱

2.1.2 SEM 表征

生物炭、 Fe_3O_4 、MBC 和 PEI/MBC 的 SEM 照片如图 2 所示。



a—生物炭;b— Fe_3O_4 ;c—MBC;d—PEI/MBC。

图 2 不同吸附材料的 SEM 照片

由图 2(a) 看出,生物炭表面粗糙,呈多孔结构,可以为赋磁提供很多点位;由图 2(b) 看出; Fe_3O_4 球形颗粒团聚现象明显;由图 2(c) 看出:在 MBC 中

有很多微小的 Fe_3O_4 球形颗粒均匀分散在生物炭表面,团聚现象有所改善,表明生物质炭赋磁成功;由图 2(d)看出:PEI 对 MBC 改性后,PEI/MBC 复合材料表面变得光滑,但孔隙结构仍较明显,较为蓬松,能为 Cr(VI)的吸附提供丰富的吸附点位。

2.1.3 FT-IR 表征

PEI/MBC 吸附前、后的红外谱如图 3 所示。可以看出:3 423 cm^{-1} 处的峰是表面—OH 峰,3 234 cm^{-1} 处的峰为 N—H 峰,说明— NH_2 成功接枝到 MBC 表面;618 cm^{-1} 处的吸收峰是 Fe—O 键振动吸收峰;此外,1 621 cm^{-1} 处出现了 C=N 键伸缩振动峰^[14],说明 MBC 和 PEI 分子之间通过戊二醛交联反应形成了 C=N 键,证明 PEI 改性成功并获得 PEI/MBC。PEI/MBC 吸附 Cr(VI)后,PEI/MBC 的红外光谱基本没有变化,表明吸附过程对吸附剂结构没有影响,说明 PEI/MBC 结构较稳定。

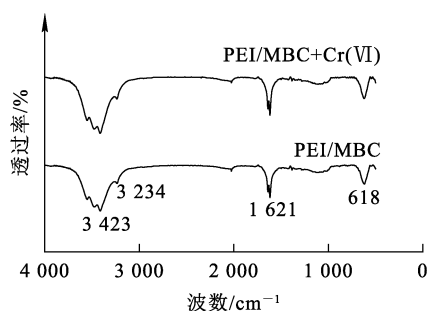


图 3 PEI/MBC 吸附 Cr(VI) 前、后的红外光谱

2.2 各因素对 PEI/MBC 吸附 Cr(VI) 的影响

2.2.1 初始 pH 的影响

模拟溶液中 Cr(VI) 初始质量浓度 50 mg/L, 吸附剂投加量 0.2 g/L, 温度 30 °C, 吸附时间 540 min, 溶液 pH 对 PEI/MBC 吸附 Cr(VI) 的影响试验结果如图 4 所示。

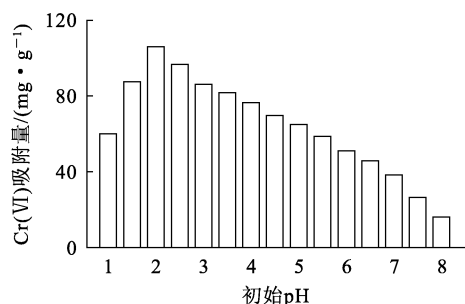


图 4 初始 pH 对 PEI/MBC 吸附 Cr(VI) 的影响

由图 4 看出:随溶液初始 pH 升高,PEI/MBC 对 Cr(VI) 吸附量先增大后减小,在 pH=2 时, Cr(VI) 吸附量最高,为 105.94 mg/g,说明 PEI/MBC 在酸性条件下对 Cr(VI) 的吸附效果优于中性和碱性条件。这是因为 pH < 6 时, PEI/MBC 表面的胺基会与溶液中游离 H^+ 发生质子化反应而带上正电荷,而 Cr(VI) 在酸性介质中主要以带负电荷的 HCrO_4^- 离子存在^[15],带正电荷的 PEI/MBC 可与带负电荷的 HCrO_4^- 通过静电力的作用实现对 Cr(VI) 的吸附;但当 pH < 2 时, Cr(VI) 在溶液中以 H_2CrO_4 中性分子形式存在,导致 PEI/MBC 对 Cr(VI) 的静电吸引力减弱,对 Cr(VI) 的吸附性能下降。因此,后续试验均在模拟溶液初始 pH=2 条件下进行。

2.2.2 PEI/MBC 投加量的影响

模拟溶液中 Cr(VI) 初始质量浓度 50 mg/L, pH=2, 温度 30 °C, 吸附时间 540 min, PEI/MBC 投加量对吸附 Cr(VI) 的影响试验结果如图 5 所示。

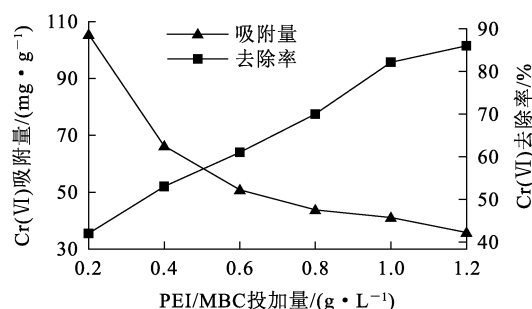


图 5 PEI/MBC 投加量吸附 Cr(VI) 的影响

由图 5 看出:随 PEI/MBC 投加量增加, Cr(VI) 去除率明显升高,而吸附量明显降低。这是因为随 PEI/MBC 投加量增加,活性吸附位点数目逐渐增多,使得 Cr(VI) 去除率升高,但 PEI/MBC 利用率降低,导致吸附量下降。综合考虑,确定 PEI/MBC 最佳投加量以 1.0 g/L 为宜。

2.2.3 竞争性离子的影响

Cr(VI) 在酸性溶液中主要以 HCrO_4^- 阴离子形式存在,当溶液中同时存在 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 PO_4^{3-} 等阴离子时,这些阴离子与 HCrO_4^- 竞争 PEI/MBC 吸附位点,导致 PEI/MBC 对 Cr(VI) 的吸附量下降,因此考察这些竞争性离子对吸附影

响很有必要。模拟溶液中 Cr(VI) 初始质量浓度 50 mg/L, pH=2, 温度 30 °C, PEI/MBC 投加量 1.0 g/L, 吸附时间 540 min, 溶液中竞争性离子 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 PO_4^{3-} 对 PEI/MBC 吸附 Cr(VI) 的影响试验结果如图 6 所示。

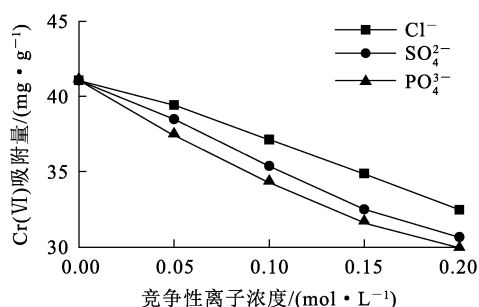


图 6 竞争性离子浓度对 PEI/MBC 吸附 Cr(VI) 的影响

由图 6 看出:随模拟溶液中竞争性离子 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 PO_4^{3-} 浓度增大, PEI/MBC 对 Cr(VI) 的吸附量均逐渐减小, 其中, PO_4^{3-} 浓度对 Cr(VI) 吸附的影响最大, 而 Cl^- 浓度影响最小。这可能是因为 PEI/MBC 表面有很多活性点位, PO_4^{3-} 带的电荷数目较多, Cl^- 带的电荷数目较少, 带电荷数越多竞争效果越强, 被吸附后占据的活性点位就越多, 而且 PO_4^{3-} 在水中会发生水解反应, 导致溶液 pH 升高, 不利于吸附反应进行^[16]。

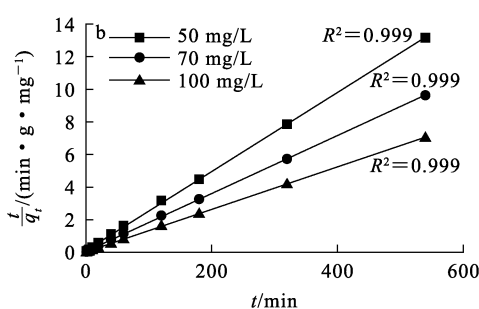
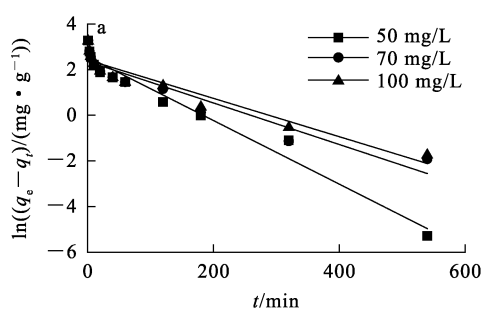


图 8 准一级(a)、准二级(b)动力学线性拟合曲线

表 1 PEI/MBC 对 Cr(VI) 的吸附动力学拟合参数

$\rho_0 /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	q_e , 试验 / ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		q_e , 理论 / ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$k_1 / 10^{-2} \text{ min}^{-1}$	R^2	q_e , 理论 / ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$k_2 / (10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	R^2
50	41.07	12.94	1.320	0.969	41.32	5.93	0.999
70	56.05	10.62	0.914	0.904	56.18	5.88	0.999
100	76.62	11.31	0.842	0.915	76.92	5.58	0.999

2.3 吸附动力学

在模拟溶液 pH=2、温度 30 °C、PEI/MBC 投加量 1.0 g/L 条件下, 改变 Cr(VI) 初始质量浓度, Cr(VI) 吸附量随时间的变化曲线如图 7 所示。可以看出, 在前 30 min PEI/MBC 对 Cr(VI) 的吸附速度较快, 2 h 后基本达到平衡。

分别采用准一级(式(1))、准二级(式(2))动力学模型^[17]对试验数据进行拟合, 拟合曲线如图 8 所示, 拟合参数见表 1。

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

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

式中: q_t — t 时刻的吸附量, mg/g; q_e —平衡时的吸附量, mg/g; k_1 —准一级动力学速率常数, min^{-1} ; k_2 —准二级动力学速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; t —吸附时间, min。

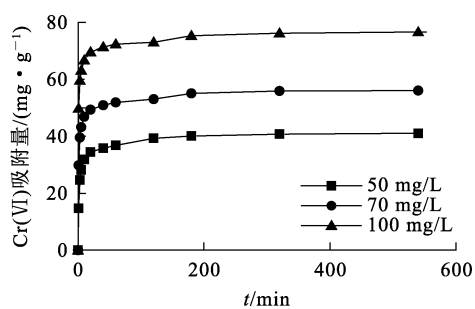


图 7 不同 Cr(VI) 初始质量浓度下吸附量随时间的变化曲线

由表 1 看出:在不同 Cr(VI) 初始质量浓度下,准二级动力学方程计算的理论平衡吸附量与试验值非常接近,且其拟合相关系数 R^2 均明显大于准一级动力学模型,说明准二级动力学模型能更好地描述 PEI/MCB 对 Cr(VI) 吸附过程,吸附过程的速度受化学吸附控制^[18-19]。

2.4 吸附等温线

在模拟溶液初始 pH = 2、温度 30 °C、PEI/MBC 投加量 1.0 g/L、吸附时间 540 min 条件下,调节 Cr(VI) 初始质量浓度为 20~70 mg/L,进行吸附等温线试验,结果如图 9 所示。可以看出,随 Cr(VI) 平衡浓度 ρ_e 增大,平衡吸附量 q_e 增大。

分别采用 Langmuir (式 (3)) 和 Freundlich (式 (4)) 等温吸附模型^[20] 对试验数据进行拟合,拟合曲线如图 9 所示,拟合参数见表 2。

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{\rho_e}{q_m} + \frac{1}{k_L q_m}; \quad (3)$$

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln \rho_e. \quad (4)$$

式中: ρ_e —平衡质量浓度,mg/L; q_m —饱和吸附量,mg/g; k_L —Langmuir 平衡常数,L/mg; k_F —Freundlich 平衡常数,mg^{1-1/n}·L^{1/n}·g⁻¹;1/n—吸附强度。

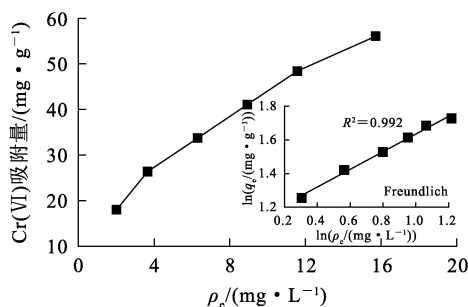


图 9 吸附等温线及 Freundlich 等温吸附模型线性拟合曲线

表 2 PEI/MBC 对 Cr(VI) 等温吸附拟合参数

Langmuir 等温吸附模型			Freundlich 等温吸附模型		
$k_L/(L \cdot mg^{-1})$	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	R^2	$k_F/(mg^{1-1/n} \cdot L^{1/n} \cdot g^{-1})$	$1/n$	R^2
0.289	60.976	0.908	3.034	0.425	0.992

由表 2 看出:Langmuir 等温吸附模型的拟合相关系数 $R^2=0.908$, Freundlich 等温吸附模型的拟合 $R^2=0.992$, 后者明显优于前者,说明 Freundlich 等温吸附模型能更好地描述 PEI/MCB 对 Cr(VI) 的吸附过程; $k_F=3.034$ 、 $1/n=0.425$, k_F 越大,表示材料吸附性能越好,1/n 在 0.1~0.5 范围内,表示吸附性能良好,说明 Cr(VI) 易被 PEI/MCB 材料吸附,该材料的吸附性能较好,吸附较易进行。

2.5 吸附热力学

模拟溶液初始 pH = 2, 投加量为 1.0 g/L, Cr(VI) 初始质量浓度 50 mg/L, PEI/MBC 吸附剂对 Cr(VI) 的吸附量随温度的变化曲线如图 10 所示。可以看出,随温度升高,PEI/MBC 对 Cr(VI) 的吸附量增大,表明升温有利于吸附进行。

根据式 (5)~(7)^[21] 计算可得 PEI/MBC 对 Cr(VI) 吸附反应的热力学平衡常数 k_D , 以及热力学常数吉布斯自由能 (ΔG)、熵变 (ΔS) 和焓变 (ΔH)。ln k_D -1/T 的关系曲线如图 11 所示,热力学参数计算结果见表 3。

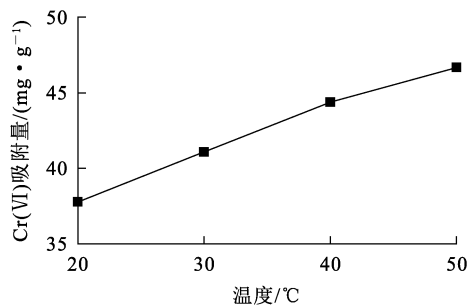


图 10 Cr(VI) 吸附量随温度的变化曲线

$$k_D = \frac{q_e}{\rho_e}; \quad (5)$$

$$\ln k_D = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}; \quad (6)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (7)$$

式中: k_D —热力学平衡常数,L/g; R —理想气体常数,8.314 J/(K·mol); T —热力学温度,K; ΔG —吉布斯自由能变,kJ/mol; ΔH —焓变,kJ/mol; ΔS —熵变,J/(mol·K)。

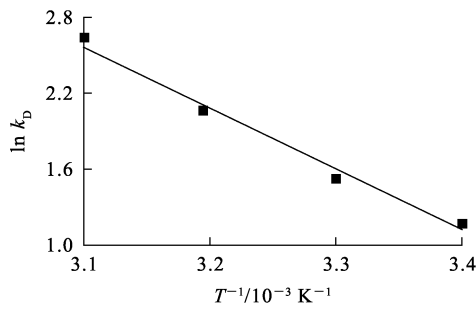


图 11 $\ln k_b-1/T$ 的关系曲线

表 3 PEI/MBC 对 Cr(VI) 吸附的热力学参数

$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$				$\Delta H/$	$\Delta S/$
293 K	303 K	313 K	323 K	$(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
-2.59	-4.04	-5.49	-6.94	39.84	144.82

由表 3 看出:在不同 Cr(VI) 初始质量浓度下, ΔG 均小于 0, 说明吸附为自发过程; $\Delta S > 0$ 、 $\Delta H > 0$, 说明 PEI/MBC 吸附为吸热反应, 温度升高有利于反应进行。

2.6 循环使用性能测试

在吸附试验中, 采用磁铁回收 PEI/MBC 可快速实现固液分离, PEI/MBC 的磁滞回线如图 12 所示。可以看出: PEI/MBC 吸附剂的比饱和磁化强度为 $25.73 (\text{A} \cdot \text{m}^2)/\text{kg}$, 说明通过外加磁场方法可实现吸附剂快速分离。

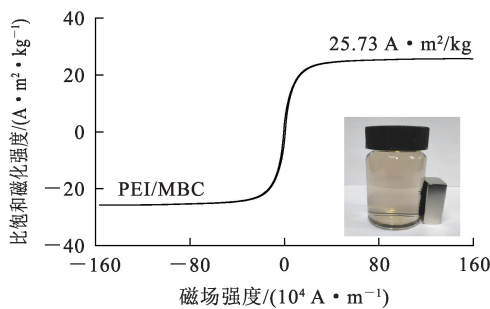


图 12 PEI/MBC 的磁滞回线

为了测试 PEI/MBC 的循环使用效果, 在模拟溶液中 Cr(VI) 初始质量浓度 50 mg/L 、初始 $\text{pH}=2$ 、温度 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 、PEI/MBC 投加量 1.0 g/L 、解吸剂 NaOH 浓度 0.1 mol/L 条件下, 进行 4 次循环吸附—解吸试验, 每次解吸 24 h , 结果如图 13 所示。可以看出: 随吸附次数增加, PEI/MBC 对 Cr(VI) 的吸附量不断下降, 这可能是因为每次

解吸都会对 PEI/MBC 复合材料造成一定损耗, 导致解吸后 PEI/MBC 表面的吸附点位被弱化, 从而降低了吸附性能; PEI/MBC 对 Cr(VI) 进行 4 次循环吸附后, 吸附量有所下降, 但最低仍保持在 30.05 mg/g , 说明 PEI/MBC 可重复使用。

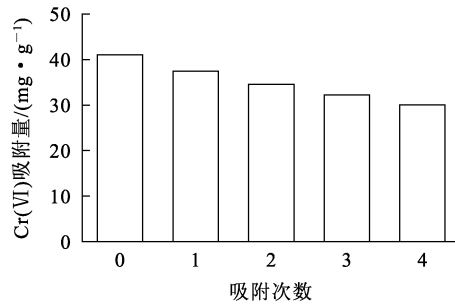


图 13 PEI/MBC 循环使用性能测试结果

2.7 吸附机制

吸附 Cr(VI) 前、后 PEI/MBC 的全范围 XPS 分析结果如图 14 所示。可以看出: 吸附前、后 PEI/MBC 均含有 C、N、O 和 Fe 元素, 表明这 4 种元素是构成 PEI/MBC 的主要元素; PEI/MBC 吸附后位于 397.7 eV 处 N 元素的吸收峰明显减小, 说明氨基参与了吸附反应^[22], 这可能是因为 PEI/MBC 表面的一 NH_2 在酸性条件下发生质子化, 形成了带正电荷的一 NH_3^+ , 带正电荷一 NH_3^+ 通过静电作用力与带负电荷的 HCrO_4^- 相互作用, 实现对 Cr(VI) 的吸附; 吸附后 PEI/MBC 在 580 eV 附近出现了 Cr $2p$ 新峰, 表明 Cr(VI) 被吸附在 PEI/MBC 表面。

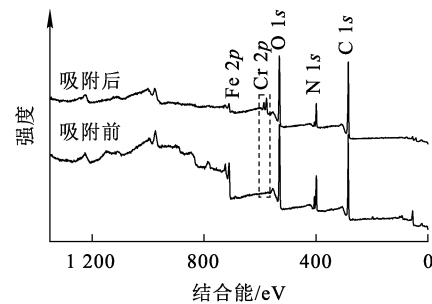


图 14 PEI/MBC 吸附 Cr(VI) 前、后的全范围 XPS 分析结果

PEI/MBC 吸附 Cr(VI) 后的单扫描 Cr $2p$ 图谱如图 15 所示。可以看出: Cr $2p_{3/2}$ 轨道上的拟

合峰分别在 576.7、579.0 eV 处出现了 Cr(III)、Cr(VI)特征峰^[23],说明被 PEI/MBC 表面吸附的部分 Cr(VI)被还原为 Cr(III)。

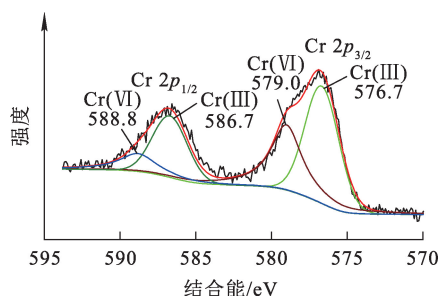
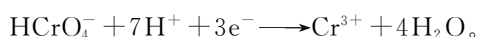


图 15 PEI/MBC 吸附 Cr(VI)后的单扫描 Cr 2p 图谱

通过 PEI/MBC 的 XPS 表征及吸附试验结果推测 PEI/MBC 对 Cr(VI)的吸附机制为: PEI/MBC 复合材料通过物理吸附溶液中游离的 Cr(VI),在酸性介质中,PEI/MBC 表面活性基团胺基发生质子化反应带正电荷,与带负电荷的 Cr(VI)产生静电吸附;部分被吸附在表面的 Cr(VI)被还原为 Cr(III),生成的 Cr(III)可继续与吸附剂表面胺基反应生成配合物被去除。还原反应方程式如下:



3 结论

以碱改性棉秆生物质炭为基质,通过共沉淀法赋磁后再进行 PEI 改性,成功制备了一种新型磁性吸附材料 PEI/MBC。该法不仅能保留 PEI 对重金属离子的强吸附性,还能通过磁性生物质炭的磁性实现对重金属离子的快速分离与回收,大大提高了吸附剂的实用性和经济性。将 PEI/MBC 用于吸附废水中 Cr(VI)时,随溶液 pH 升高,Cr(VI)吸附量呈先增大后减小趋势,pH=2 时吸附效果最好。竞争性阴离子的存在会导致 PEI/MBC 对 Cr(VI)吸附性能下降。PEI/MBC 对 Cr(VI)的吸附过程可用准二级动力学模型和 Freundlich 等温吸附模型更好地描述,吸附过程为自发的吸热过程,升温有利于吸附进行。PEI/MBC 对 Cr(VI)进行 4 次循环吸附后,其吸附性能略有下降。PEI/MBC 对 Cr(VI)的吸附机制包括物理吸附、静电吸引和还原反应。

PEI/MBC 对 Cr(VI)的吸附效果较好,在含

Cr(VI)废水处理领域具有一定应用潜力;但其制备过程中所用部分试剂价格较高,这在一定程度上限制了其在大规模应用中的经济可行性,仍有待进一步降低和优化制备成本。

参考文献:

- [1] 董建华. 铁掺杂生物质炭对六价铬的还原-吸附去除行为机制研究[D]. 西安:西安建筑科技大学,2020.
- [2] WANG S Y, TANG Y K, LI K, et al. Combined performance of biochar sorption and magnetic separation processes for treatment of chromium-contained electroplating wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 174: 67-73.
- [3] 李倩,潘会,闫雯雯. 离子液体改性花生壳对铬离子的吸附行为与机制[J]. *湿法冶金*, 2022, 41(1): 56-60.
- [4] 王镇乾,曹威,刘淑坡. Cr(VI)和 Cr(III)在改性秸秆吸附剂上的同步快速解吸方法及应用[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(6): 1218-1224.
- [5] 赵永纲. 氨基功能化纳米 Fe₃O₄ 磁性高分子复合材料的合成,表征及其对废水中 Cr(VI)的吸附研究[D]. 杭州:浙江大学,2010.
- [6] 李湘潭,张建光. 生物质热解制备多孔炭材料的研究进展[J]. *石油学报(石油加工)*, 2020, 36(5): 1101-1110.
- [7] 匡瑜. 表面活性剂改性活性炭对亚甲基蓝和镉离子的吸附研究[D]. 广州:华南理工大学,2020.
- [8] 王怡菁,郭质彬,周昕彦. 磁性生物炭的制备及吸附水中有机污染物的研究进展[J]. *现代化工*, 2023, 43(8): 88-92.
- [9] 于浩洋,陈可欣,彭书明. PEI 功能化多孔生物炭对水中 V(V)的吸附研究[J]. *化工新型材料*, 2024, 52(1): 220-226.
- [10] 刘昊,刘晓坤,党奇峰,等. 聚乙烯亚胺修饰的羧甲基甲壳质微球对 Cr(VI)的吸附研究[J]. *海洋与湖沼*, 2023, 54(6): 1597-1610.
- [11] 王家宏,尹小龙,吉艳芬. 聚乙烯亚胺改性氧化石墨对水中 Cr(VI)的吸附[J]. *无机化学学报*, 2015, 31(6): 1185-1193.
- [12] ZHAO M Y, ZHANG C G, YANG X N, et al. Preparation of highly-conductive pyrogenic carbon-supported zero-valent iron for enhanced Cr(VI) reduction[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 396: 10. 1016/j. jhazmat. 2020. 122712.
- [13] 崔灿,牛姣姣,谢雅典,等. 支化聚乙烯亚胺功能化磁性纳米吸附剂的制备及对 Cu²⁺的吸附研究[J]. *地球与环境*, 2022, 50(4): 593-600.
- [14] 陈波,刘畅,赵雪松,等. 聚乙烯亚胺功能化磁性纳米颗粒制备及其吸附分离蒽醌类阴离子染料性能研究[J]. *分析化学*, 2016, 44(2): 205-211.
- [15] PENG Z, XIONG C, WANG W, et al. Facile modification of nanoscale zero-valent iron with high stability for Cr(VI) remediation. *Sci Total Environ*, 2017, 596/597: 266-273.
- [16] 万徐庆,孙涵,王磊,等. 胺化 Fe₃O₄@SiO₂ 纳米颗粒的制

- 备及其对水溶液中 Cr(VI) 的去除[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(5):1364-1374.
- [17] 李子木, 何川, 李灿华, 等. 纳米零价铁的制备及其从废水中吸附 Cr(VI) 的机制研究[J]. 湿法冶金, 2023, 42(2): 147-154.
- [18] 赵丹. 纳米零价铁去除水中六价铬, 甲基橙染料和三氯乙烯的研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2014.
- [19] QIAN L, SHANG X, ZHANG B, et al. Enhanced removal of Cr(VI) by silicon rich biochar-supported nanoscale zero-valent iron[J]. Chemosphere, 2019, 215:739-745.
- [20] 邵黎, 杨秀端, 魏华, 等. 用聚吡咯改性电解锰渣去除废水中的六价铬[J]. 湿法冶金, 2022, 41(1):47-55.
- [21] 刘志远. KOH/KMnO₄ 改性生物炭对水溶液中 Hg²⁺ 的吸附机理研究[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2022.
- [22] 梁兴唐, 李凤枝, 钟书明, 等. 聚乙烯亚胺原位改性多孔灯芯草高效吸附废水中的 Cr(VI) [J]. 化工学报, 2021, 72(6):3380-3389.
- [23] PANG Y, ZENG G M, TANG L, et al. PEI-grafted magnetic porous powder for highly effective adsorption of heavy metal ions[J]. Desalination, 2011, 281:278-284.

Preparation of Polyethyleneimine/Magnetic Biochar Composites and Its Removal Properties for Cr(VI)

ZHANG Ye, ZHANG Bowen, HE Xiaogang, WU Wenfei, FENG Bo, ZHAO Lifeng

(College of Chemical and Environmental Sciences, Kashi University, Kashi 844000, China)

Abstract: In order to develop a high efficiency, environmental protection, low energy consumption of heavy metal Cr(VI) adsorbent magnetic biochar (MBC) was obtained by co-precipitation reaction in a mixture of FeSO₄ · 7H₂O and FeCl₃ · 6H₂O with alkali modified biochar as the substrate. polyethyleneimine(PEI) was then used as an amination agent and glutaraldehyde was as a cross-linking agent to produce PEI-functionalized magnetic biochar composites (PEI/MBC) for Cr(VI) removal, PEI/MBC was characterized by SEM, XRD and FT-IR. The effects of solution pH, adsorbent dosage and competitive ions on the adsorption properties for Cr(VI) were investigated, the results show that the highest adsorption amount of 105.94 mg/g is achieved under the conditions of initial Cr(VI) concentration of 50 mg/L, an adsorbent dosage of 0.2 g/L, temperature of 30 °C and pH=2. The adsorption was affected by the changes of competitive anions and temperature, the quasi-second-order kinetic equation can well reflect the adsorption behavior of Cr(VI) on PEI/MBC, and the isothermal adsorption data is consistent with the Freundlich isothermal adsorption model, the adsorption of Cr(VI) is a spontaneous endothermic process, with $\Delta G < 0$, $\Delta S = 144.82 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ and $\Delta H = 39.84 \text{ kJ}/\text{mol}$.

Key words: Cr(VI); biochar; adsorption; adsorbent; polyethyleneimine; magnetic; composites material