邢建宇,白玥皓,马 欢,等.CS/PPy/PEI 气凝胶中 Cr(VI)的吸附-还原-固化-再吸附循环富集研究 [J]. 中国环境科学, 2025,45(9):4904-4913.
Xing J Y, Bai Y H, Ma H, et al. Adsorption-reduction-immobilization-readsorption cyclic enrichment of Cr (VI) in CS/PPy/PEI aerogels [J]. China Environmental Science, 2025,45(9):4904-4913.

CS/PPy/PEI 气凝胶中 Cr(VI)的吸附-还原-固化-再吸附循环富集研究

邢建宇[1,2*],白玥皓[1],马 欢[4],刘娅莉[4],贾 睿[1,3] (1.长安大学水利与环境学院,陕西 西安 710064；2.长安大学,旱区地下水文与生态效应教育部重点实验室,陕西 西安 710064；3.长安大学,水利部旱区生态水文与水安全重点实验室,陕西 西安 710064；4.中国电建集团西北勘测设计研究院有限公司,陕西 西安 710065)

摘要：Cr(VI)通常以阴离子存在带负电荷,而 Cr(III)以阳离子存在带正电荷,通过还原 Cr(VI)得到带正电荷的 Cr(III)可以进一步吸附 Cr(VI),从而以铬酸铬的方式实现循环吸附富集.本研究将聚吡咯(PPy)分散在壳聚糖/聚乙烯亚胺(CS/PEI)凝胶网络中制备出 CS/PPy/PEI 复合气凝胶,通过 SEM、FT-IR、Zeta 电位和 UV-vis-NIR 光谱分析了 CS/PPy/PEI 的组成和结构.基于 Cr(VI)/Cr(III)的价态转变,在 CS/PPy/PEI 气凝胶中建立了 Cr(VI)吸附-光还原-固定化-再吸附的循环富集过程.结果表明,抗坏血酸作为光催化还原过程中的助催化剂引入,可进一步增强 CS/PPy/PEI 对铬的富集作用,循环富集 6 次后,CS/PPy/PEI 的吸附量可达 279.69mg/g.由于 CS/PPy/PEI 气凝胶不含任何其他金属,因此可以通过简单的煅烧有效回收高纯度铬.

关键词：聚吡咯；吸附富集；六价铬；光还原；价态转变
中图分类号：X703.1 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)09-4904-10

Adsorption-reduction-immobilization-readsorption cyclic enrichment of Cr (VI) in CS/PPy/PEI aerogels. XING Jian-yu[1,2*], BAI Yue-hao[1], MA Huan[4], LIU Ya-li[4], JIA Rui[1,3] (1.School of Water and Environment, Chang'an University, Xi'an 710064, China；2.Key Laboratory of Subsurface Hydrology and Ecological Effect in Arid Region of the Ministry of Education, Chang'an University, Xi'an 710064, China；3.Key Laboratory of Eco-hydrology and Water Security in Arid and Semi-arid Regions of Ministry of Water Resources, Chang'an University, Xi'an 710064, China；4.PowerChina Northwest Engineering Corporation Limited, Xi'an 710065, China). *China Environmental Science*, 2025,45(9)：4904~4913

Abstract：Cr (VI) typically exists as a negatively charged anion, whereas Cr (III) is positively charged as a cation. The positively charged Cr (III) obtained through the reduction of Cr (VI) can further adsorb Cr (VI), thereby enabling cyclic adsorption and enrichment of chromium species. In this study, polypyrrole (PPy) was dispersed in chitosan/polyethyleneimine (CS/PEI) hydrogel network to prepare a composite aerogel named CS/PPy/PEI. The composition and structure of CS/PPy/PEI were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), Zeta potential and UV-vis-NIR spectroscopy. Based on the valence transformation of Cr (VI) /Cr (III), the cyclic enrichment process of Cr (VI) adsorption-photoreduction-immobilization-re-adsorption is established in CS/PPy/PEI aerogel. The results showed that the introduction of ascorbic acid as a co-catalyst during the photocatalytic reduction process could further enhance the enrichment of chromium by CS/PPy/PEI, and the adsorption capacity of CS/PPy/PEI could reach 279.69mg/g after 6cycles of enrichment. Since CS/PPy/PEI aerogels do not contain any other metals, high-purity chromium can be effectively recovered through simple calcination.

Key words：polypyrrole；adsorption enrichment；Cr (VI)；photo-reduction；valence transition

铬在自然界中以两种价态存在,即六价铬 Cr(VI)和三价铬 Cr(III).Cr(VI)具有较高的氧化能力和穿透生物膜的能力,因此认为 Cr(VI)的生物毒性比 Cr(III)高 1000 倍以上[1].环境中的铬(尤其是 Cr(VI))主要来自电镀、皮革、化工、颜料、冶金、耐火材料等行业,不同行业的工人都可能会接触到 Cr(VI)[2].

Cr(VI)污染的处理通常可分为两类.在高浓度下,溶解的 Cr(VI)可转化为不溶性 Cr(III)进行去除,可采用化学还原沉淀、铁氧体法、电解法等方法.在低浓度下,Cr(VI)在不改变其化学价态的状态下进行浓缩和分离处理,离子交换、膜过滤、吸附、反渗透、电渗析是最常用的方法.为了有效处理低浓度的

收稿日期：2025-02-23
基金项目：陕西省教育厅科学研究计划项目(22JE003);陕西省自然科学基础研究计划项目(2020JM-226)
* 责任作者, 副教授, xingjy@chd.edu.cn

Cr(VI),吸附富集和原位还原的耦合被认为是最佳方法.

对于吸附富集,大多数研究使用含有氨基的化学试剂来构建 Cr(VI)的吸附位点[3-5].为了降低吸附材料的制备成本,避免对环境的二次污染,越来越多的含氨基生物质材料,如明胶和壳聚糖也被用于构建 Cr(VI)选择性吸附位点[6-7].生物质材料在废水中低浓度 Cr(VI)的富集和选择性吸附方面显示出广阔的应用前景.

Cr(VI)的还原主要包括化学还原、生物还原、光催化还原等[8-9].在这些还原方法中,光催化还原以其高效率、可持续性、低成本和环境友好等优点而备受关注[10-11].目前,Cr(VI)的光还原主要使用 TiO_2、ZnO、SnS_2、CuS、SnO_2、$Zn_3ln_2S_6$ 等金属氧化物或硫化物作为光催化材料.为了降低光生电子和空穴的复合速率,将光催化材料与碳量子点(CD)、石墨化氮化碳(g−C_3N_4)、还原氧化石墨烯(rGO)等其他导电组分相结合,进一步提高 Cr(VI)的光还原效率,开发出了一系列用于 Cr(VI)的光还原催化剂[12-15].研究表明,小分子羧酸尤其是含有羟基的羧酸,可以在 Cr(VI)的还原中发挥积极的辅助作用[8,15-16].

Cr(VI)带负电,Cr(III)带正电.研究表明带正电荷的 Cr(III)和带负电荷的 Cr(VI)可以通过静电相互作用相互吸附[17].可以预期,吸附到生物质吸附材料中的 Cr(VI)通过光还原变为 Cr(III),而形成的 Cr(III)将具有再次吸附 Cr(VI)的潜力.通过这种方式,可以通过铬的价态转化在生物质材料中实现 Cr 簇的形成,从而实现铬的回收和富集.

根据之前的研究[18-20],本文将微纳米 PPy 分散在生物质气凝胶中以构建光敏凝胶网络,根据 Cr(VI)和 Cr(III)的价态转变,在 CS/PPy/PEI 气凝胶中建立了吸附−光还原−固定化−再吸附循环富集机制.在该体系中,以 PPy 为光还原组分,以 PEI 为吸附增强组分,以抗坏血酸为助催化剂和还原基团保护试剂,大大提高了气凝胶中 Cr(VI)的回收富集性能.最后,在气凝胶中形成铬簇,不仅减少了 Cr(VI)污染,还实现了高纯度铬的回收.

1　材料与方法

1.1　材料

所有试剂包括壳聚糖(CS)、吡咯(Py)、聚乙烯醇(PEI)、过硫酸铵(APS)、戊二醛和抗坏血酸均为分析纯.用重铬酸钾和超纯水制备 Cr(VI)溶液.盐酸和氢氧化钠用于调节溶液的 pH 值.所有溶液均由超纯水(18.3MΩ·cm)制备.

1.2　CS/PPy/PEI 气凝胶的制备

将 0.5g CS 溶于 25mL 的 2%(*V*/*V*)乙酸中,并用磁力搅拌器搅拌 1h,制备均匀透明的 CS 分散溶液.然后加入 1mL 50%(m/m)PEI 和 690μL Py 单体.在均匀搅拌下,加入 240μL 的 APS(0.5mol/L),通过氧化聚合将 Py 氧化成 PPy.CS/PEI/PPy 溶液变黑后,在−20°C 冰箱中预冻 12h 后冻干 24h.将冻干的 CS/PEI/PPy 气凝胶在 2wt%戊二醛溶液中交联 3h,后再冻干 24h.获得交联的 CS/PEI/PPy 气凝胶.依照相同的方法,不添加 Py 及 PEI 组分,制备 CS 和 CS/PPy 气凝胶作为对照样品.

1.3　表征

使用 SEM(ZEISS GeminiSEM 360)观察 CS/PPy/PEI 的微观形貌.使用 IRTracer 100 在 4000~500cm^{-1} 频率范围内记录材料的 FTIR 光谱.使用 Zetasizer Nano S90 测定材料的 Zeta 电位.使用 UV−Vis−NIR(UV−2600i,日本岛津)分析材料 200~800nm 范围内的紫外−可见−近红外光谱.使用 XPS (Thermo Scientific ESCALAB Xi+spectrometer)表征材料对 Cr(VI)的吸附情况.使用 XRD(Rigaku Smartlab 9kW diffractometer)表征煅烧后 Cr 的回收情况.使用 752N 紫外/可见分光光度计测量溶液中 Cr(VI)的浓度.使用 ICP−AES(Agilent 5110)定量检测煅烧后 CS/PPy/PEI 中的铬含量.

1.4　不同影响因素下 CS/PPy/PEI 对 Cr(VI)的吸附

将 CS/PPy/PEI 置于 Cr(VI)溶液中吸附 75min,改变吸附剂用量、pH 值、Cr(VI)初始浓度和温度,以检查每个因素对吸附过程的影响.在 Cr(VI)溶液中添加 10 倍质量浓度的 Cl^-、NO_3^-、SO_4^{2-},考察不同阴离子对 Cr(VI)吸附的影响.Cr(VI)吸附容量(Q_t)由公式(1)计算.

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \tag{1}$$

式中:C_t 和 C_0 是吸附时间 t 和初始时间的 Cr(VI)浓度,mg/L;V 是溶液的体积,L;m 是吸附剂的质量,g;Q_t 是吸附剂在时间 t 的吸附容量,mg/g.

1.5　Cr (VI)的循环吸附

将 CS/PPy/PEI 气凝胶放置在 50mL 浓度为 50mg/L 的 Cr(VI)溶液中进行吸附 60min 达到吸附平衡.然后,将吸附有 Cr(VI)的 CS/PPy/PEI 气凝胶分别用暗处理 60min 作为参照,同时使用 PLS-SXE 300+氙灯光源,光处理 60min 以及抗坏血酸辅助光处理 60min 查看光催化对 Cr(VI)的还原作用.抗坏血酸辅助光处理是将 500μL 抗坏血酸(2mg/mL)滴加在 CS/PPy/PEI 气凝胶上,然后结合光处理完成.光照完成后,再次将 CS/PPy/PEI 气凝胶放置在 50mL 浓度为 50mg/L 的 Cr(VI)溶液中进行吸附,通过公式(1)计算其吸附容量,如此循环 6 次.

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

采用 SEM 分析 CS/PPy/PEI 气凝胶的微观形貌.通过图 1(a)(b)(c)的比较可以看出,CS/PPy/PEI 气凝胶相较于 CS 和 CS/PPy 网络结构更规则且孔隙率更高,具有优异的抗变形和溶胀性.在放大的条件下,从图 1(d)(e)(f)的放大图可以看出,PPy 的掺入增强了 CS 气凝胶的疏水性,导致 CS/PPy 气凝胶表面干燥疏水(图 1(f)),但加入 PEI 后,可以看出 CS/PPy/PEI 气凝胶的表面相对均一,可为 Cr(VI)的吸附提供结构基础.

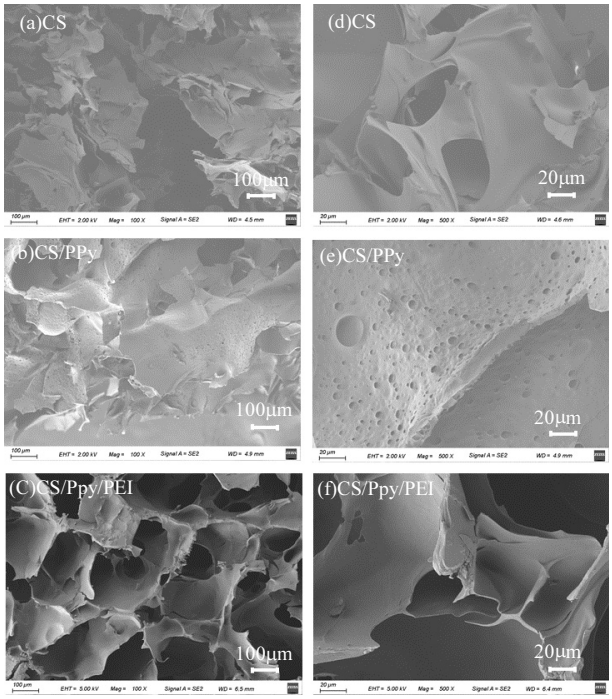


图 1 CS、CS/PPy、CS/PPy/PEI 的 SEM 图

Fig.1 SEM images of CS, CS/PPy, CS/PPy/PEI

CS、CS/PPy、CS/PPy/PEI 气凝胶的官能团分析如图 2(a)所示.3000~3500cm^{-1} 处的峰为 PPy 的 N-H 和 C-H 拉伸振动[21],这表明 PPy 已成功引入 CS/PPy 和 CS/PPy/PEI.1647,1550 和 1402cm^{-1} 处的特征吸附峰分别为酰胺 I 的 C-O 拉伸振动、酰胺 II 的 N-H 拉伸振动和 C-N 拉伸振动.CS/PPy/PEI 在 1550 和 1402cm^{-1} 处的峰大大增加,这意味着 PEI 引入了更多的 N-H.2836cm^{-1} 处的峰对应于 PEI 的 $-NH_2$ 中拉伸振动的吸收[22-23].

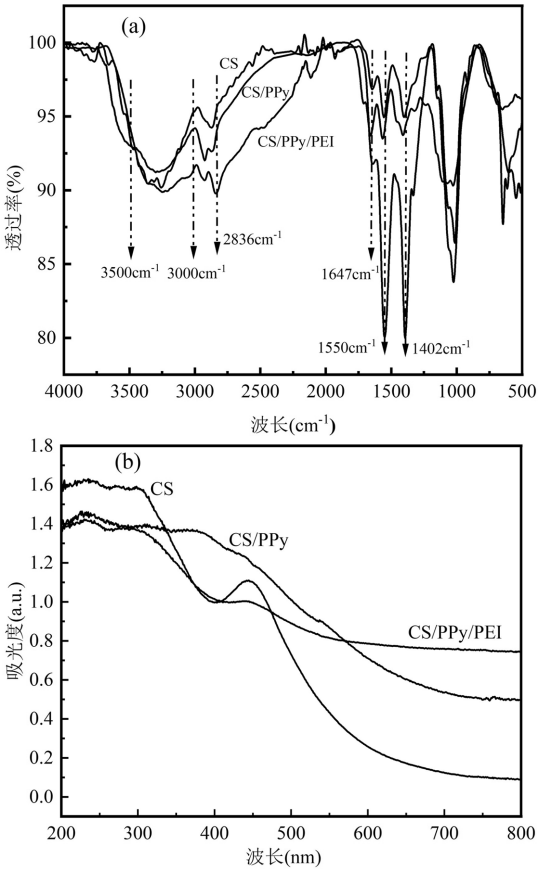


图 2 CS、CS/PPy 和 CS/PPy/PEI 气凝胶的红外光谱图及 UV-vis 光谱图

Fig.2 FTIR spectra and UV-vis spectra of CS, CS/PPy and CS/PPy/PEI aerogel

如图 2(b)所示,CS 在紫外区域(200~450nm)具有很强的光吸收能力,当波长大于 450nm 时,光吸收迅速降低.随着 PPy 的加入,CS/PPy 不仅保持了在紫外区域的吸收,而且在波长大于 450nm 时也保持了良好的光吸收.添加 PEI 后,当波长超过 600nm 时,观察到 CS/PPy/PEI 的光吸收略有下降.整体而言,CS/PPy/PEI 气凝胶在 200~800nm 范围内表现出优异的光吸收能力,表明 PPy 的光敏性可以有效拓宽该复

合气凝胶的整体光吸收能力,并有利于促进 CS/PPy/PEI 对 Cr(VI)的光催化还原.

2.2　不同条件下 CS/PPy/PEI 对 Cr(VI)的吸附

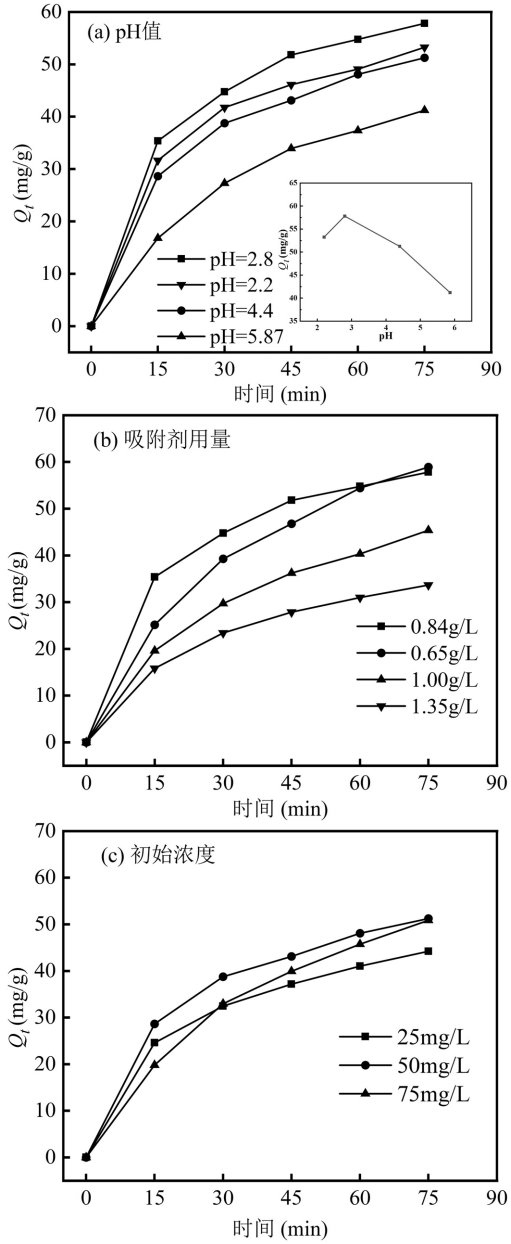


图 3　pH 值,吸附剂用量和初始浓度对 Cr(VI)吸附的影响

Fig.3　Effects of pH, dosage and initial concentration on adsorption Cr (VI)

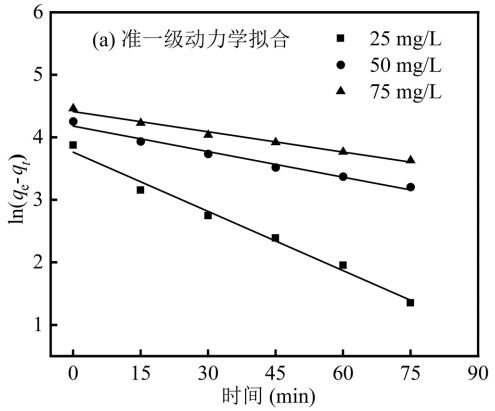
CS/PPy/PEI 在不同 pH 值下对 Cr(VI)的吸附如图 3(a)所示.在酸性条件下,CS/PPy/PEI 的吸附容量随着 Cr(VI)溶液初始 pH 值的降低而增加,这主要归因于pH值与溶液中Cr(VI)化学态分布的关系.pH值的降低导致 $HCrO_4^-$的比例增加,而 CrO_4^{2-}的比例降低.$HCrO_4^-$比 CrO_4^{2-}具有更低的吸附自由能和更强的吸附亲和力,因此更容易被 CS/PPy/PEI 吸附[24].当 pH 值进一步降低到 2.2 时,CS/PPy/PEI 的吸附能力降低,这是由于用于 pH 值调节的 HCl 浓度增加,Cl^-和 Cr(VI)都带负电荷,Cl^-可以与 Cr(VI)竞争吸附位点.因此,选择 pH2.8 作为吸附 Cr(VI)的最佳 pH 值.

如图 3(b)所示,当 CS/PPy/PEI 气凝胶的添加量从 0.65g/L 增加到 0.84g/L 时,前 15min 的 Cr(VI)去除效率和去除率显著提高.此外,吸附容量在 75min 时保持在较高水平.当 CS/PPy/PEI 的用量进一步增加到 1.00 和 1.35g/L 时,Cr(VI)的吸附容量随着用量的增加而降低.因此,当 Cr(VI)溶液浓度为 50mg/L 时,CS/PPy/PEI 气凝胶的最佳初始剂量为 0.84g/L.

Cr(VI)的吸附过程也受初始浓度的影响.如图 3(c)所示,当初始浓度为 50mg/L 时,CS/PPy/PEI 气凝胶表现出更高的吸附容量和速率.当初始浓度从 25mg/L 提高到 50mg/L 时,CS/PPy/PEI 气凝胶表面相对丰富的吸附位点有助于其吸附容量增加.当初始浓度达到 75mg/L 时,CS/PPy/PEI 气凝胶的吸附活性位点相对于 Cr(VI)的含量变得相对不足,从而减慢了 Cr(VI)的吸附过程.CS/PPy/PEI 气凝胶具有处理 25~75mg/L 范围内的低浓度 Cr(VI)水的能力.相比之下,Cr(VI)的最佳初始浓度为 50mg/L.

2.3　吸附过程的动力学及热力学分析

对 CS/PPy/PEI 气凝胶吸附 Cr(VI)进行吸附动力学拟合,拟合结果如图 4 所示.可见准二级动力学模型下拟合系数 R^2 比准一级动力学模型更接近 1,说明准二级动力学拟合模型能够很好地解释观测数据的变异性,且准二级动力学拟合得到的理论吸附平衡时吸附容量与实验所得的吸附容量更加相符.所以 CS/PPy/PEI 对 Cr(VI)的吸附过程为准二级动力学过程,吸附过程的主要控制步骤为化学吸附.



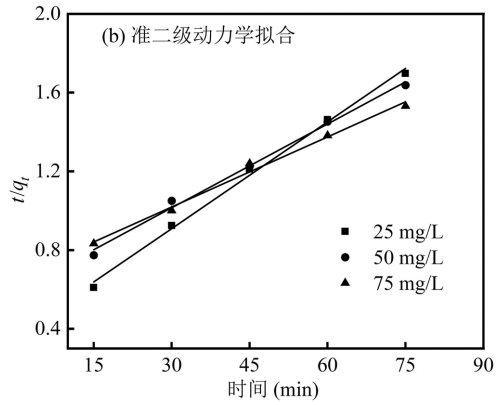


图 4 吸附过程的准一级动力学和准二级动力学拟合

Fig.4 Fitting of quasi-first-order kinetics and quasi-second-order kinetics of the adsorption process

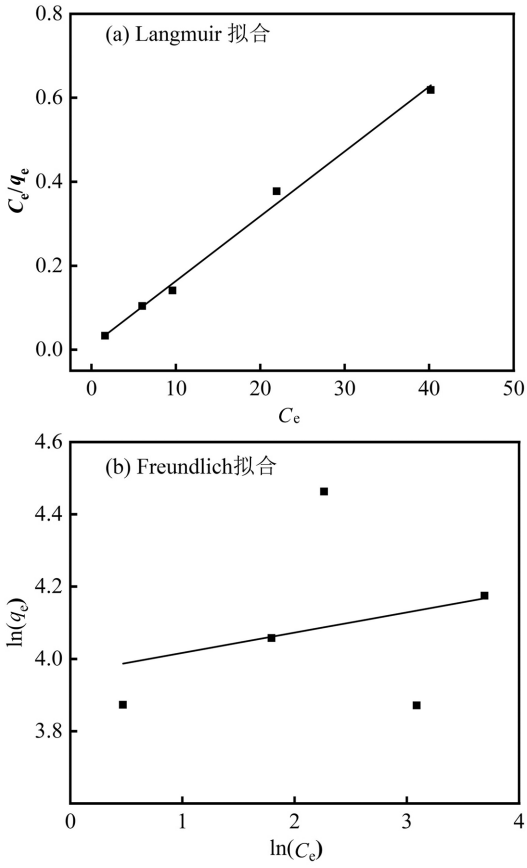


图 5 吸附过程的 Langmuir 和 Freundlich 拟合

Fig.5 Fitting of Langmuir and Freundlich isotherm model of the adsorption process

采用 Freundlich 和 Langmuir 模型对 CS/PPy/PEI 的 Cr(VI)吸附进行拟合,拟合结果如图 5 所示.可以看出 Langmuir 吸附等温线模型的拟合系数 R^2 显著优于 Freundlich 吸附等温线模型的拟合系数 R^2,因此 CS/PPy/PEI 气凝胶对 Cr(VI)的吸附等温模型符合 Langmuir 吸附模型,表明 CS/PPy/PEI 的吸附类型为单分子层吸附.

Cr(VI)在不同温度下的吸附如图 6 所示,结合表 1 的拟合数据可知,温度与 Cr(VI)吸附能力呈正相关关系. CS/PPy/PEI 气凝胶对 Cr(VI)的吸附过程是一个自发、吸热、趋于无序的过程.

表 1 CS/PPy/PEI 气凝胶的吸附热力学参数拟合

Table 1 Adsorption thermodynamic parameter fitting of CS/PPy/PEI aerogel

ΔH(kJ/mol)	ΔS[J/(mol·K)]	ΔG[kJ/(mol·K)]	R^2
		−1.704 (293.15k)	
26.19	95.15	−2.656 (303.15k)	0.99667
		−3.607 (313.15k)	

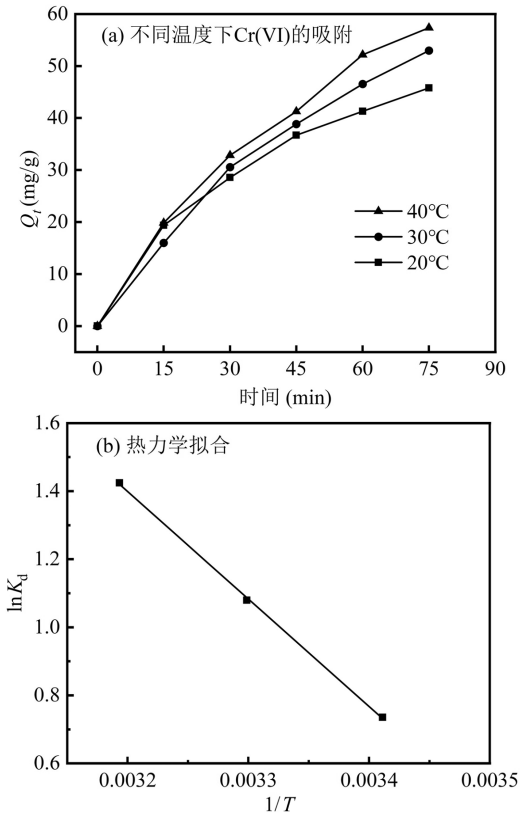


图 6 不同温度下 Cr(VI)的吸附及热力学拟合

Fig.6 Adsorption of Cr(VI) at different temperatures and its thermodynamics fitting results

2.4 干扰离子对 Cr(VI)吸附的影响

在 50mg/L 的 Cr(VI)溶液中,引入浓度为 500mg/L 的干扰离子(Cl^-,NO_3^-,SO_4^{2-}),查看不同干扰阴离子对 Cr(VI)吸附的影响.如图 7 所示,在 3 种干扰阴离子中,Cl^-,NO_3^-,SO_4^{2-}可将 Cr(VI)的吸附率由

86.0% 降低为 74.6%,69.7%,66.1%. 其中 SO_4^{2-} 对 Cr(VI)吸附的干扰最大,这可能是因为其分子结构与 $HCrO_4^-$相似所致.整体而言,由于干扰离子的质量浓度为 Cr(VI)的 10 倍,可以看出 CS/PPy/PEI 气凝胶对于 Cr(VI)的吸附具有一定的抗干扰能力.

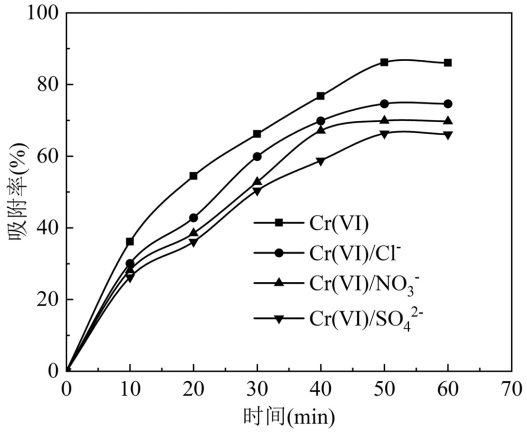


图 7　不同阴离子对 Cr(VI)的吸附的干扰

Fig.7　Interference of different anions on Cr(VI) adsorption

2.5　抗坏血酸对 Cr(VI)二次吸附的影响

如图 8(a)所示,黑暗条件下抗坏血酸对 Cr(VI)的吸附几乎没有影响,使用或不用抗坏血酸,二次吸附时的吸附容量几乎相等.但是在光照条件下,如图 8(b)所示,不使用抗坏血酸时二次吸附能力降低了约 39%;使用抗坏血酸时二次吸附能力和首次吸附差别不大.这是由于在光催化还原 Cr(VI)时,抗坏血酸可与 h^+结合,减少 e^-/h^+的复合,使更多 e^-用于还原 Cr(VI)[8].同时,抗坏血酸与 h^+的结合也保护了 CS/PPy/PEI 气凝胶中的−OH、−NH−和其他官能团在光催化过程中不被氧化,这些官能团的氧化不利于 Cr(VI)的二次吸附[25].整体而言,抗坏血酸的使用能够有效将吸附在 CS/PPy/PEI 的 Cr(VI)还原为 Cr(III)并固定在气凝胶中,同时维持 CS/PPy/PEI 中的其他结构官能团不被氧化.还原得到的 Cr(III)可作为新的活性位点以静电相互作用二次吸附 Cr(VI).

2.6　Zeta 电位分析

CS/PPy/PEI 在 Cr(VI)吸附和还原过程中的带电状态如图 9 所示.CS/PPy/PEI 气凝胶的初始 Zeta 电位为+0.85mv,但在吸附 Cr(VI)后变为−3.61mv,这种变化可归因于 CS/PPy/PEI 气凝胶吸附带负电荷的 $HCrO_4^-$和 CrO_4^{2-}基团,导致表观电荷发生变化.光处理后,CS/PPy/PEI 的 Zeta 电位升至−2.18mv,表明带负电荷的 Cr(VI)转化为带正电荷的 Cr(III).此外,在用抗坏血酸进行光处理后,Gel/CS/PPy 气凝胶的 Zeta 电位再次变为正值.结果表明,更多的 Cr(VI)转化为带正电荷的 Cr(III),可促进带负电荷 Cr(VI)的重新吸附.

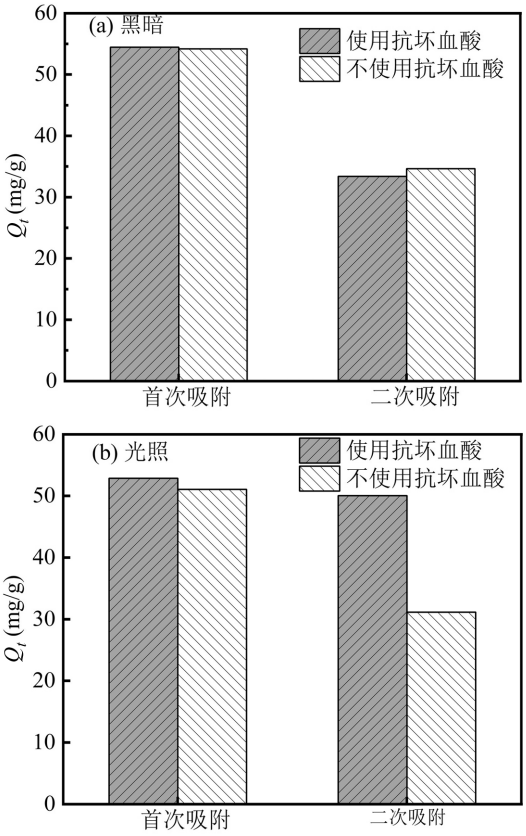


图 8　黑暗、光照条件下抗坏血酸对二次吸附的影响

Fig.8　Secondary adsorption with/without ascorbic acid under dark conditions and light conditions

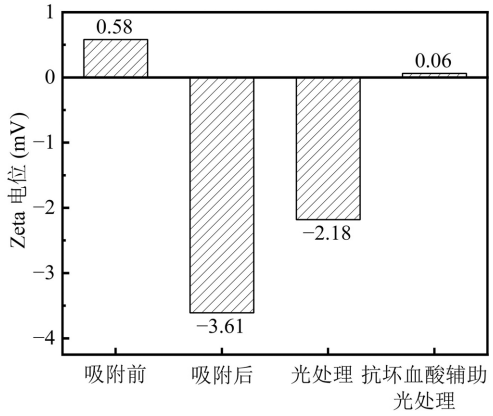


图 9　吸附及还原过程中 CS/PPy/PEI 的 Zeta 电位变化

Fig.9　Zeta potential changes of CS/PPy/PEI during adsorption and reduction process

2.7 吸附及光催化还原过程中 Cr 的价态变化分析

铬在吸附和光催化还原过程中经历不同的价态变化,采用 XPS 分析对 CS/PPy/PEI 气凝胶在实验的不同阶段进行了研究和比较.

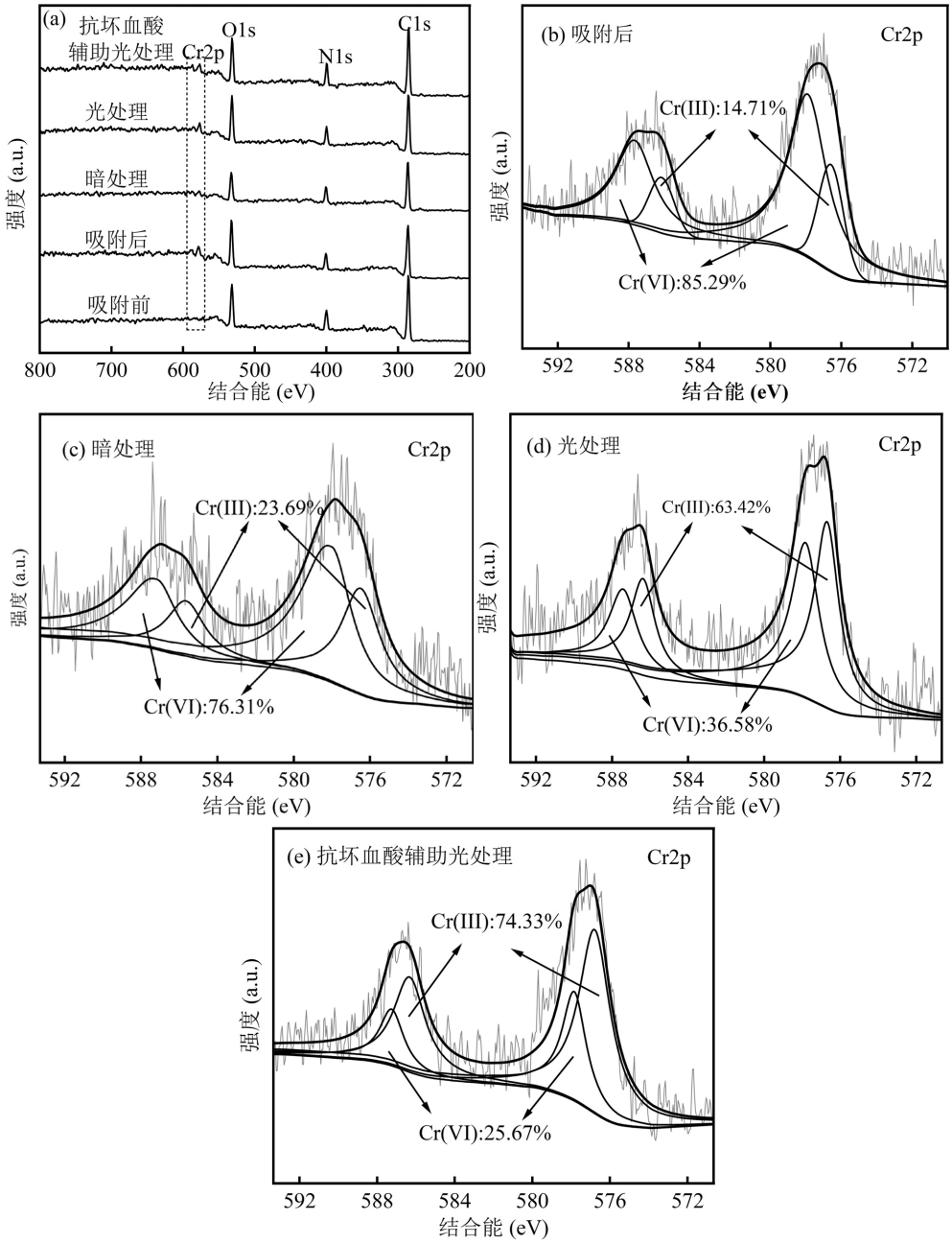


图 10 CS/PPy/PEI 气凝胶吸附过程中的 XPS 光谱及吸附后不同处理条件下的高分辨率 Cr2p 光谱

Fig.10 XPS spectra of CS/PPy/PEI aerogel in adsorption process and high−resolution Cr2p spectrum under different treatment conditions after adsorption

从图 10(a)中可以看出,吸附前气凝胶中没有明显的 Cr2p 特征峰,而吸附后的所有样品都有明显的 Cr2p 特征峰,这表明铬在 CS/PPy/PEI 气凝胶中被有效固定.如图 10(b−e)所示,587.86 和 578.70eV 的结合能峰值属于 Cr(VI)的 Cr2p 1/2 和 Cr2p 3/2,而 586.27 和 577.10eV 的结合能峰值属于 Cr(III)的 Cr2p 1/2 和 Cr2p 3/2[26-27].通过曲线积分拟合定量分析,可以看出 CS/PPy/PEI 气凝胶含有 23.69%的 Cr(III)和 76.31%的 Cr(VI)(图 10(c)).光照射后,CS/PPy/PEI 气凝胶中存在 63.42%的 Cr(III),而 Cr(VI)含量为 36.58%(图 10(d)).Cr(VI)的还原率提升了 2.68 倍.添加抗坏血酸光照 60min 后,凝胶中 Cr(VI)和 Cr(III)

的相对含量分别为 25.67%和 74.33%. Cr(VI)的还原率提升了 3.19 倍.这表明在光催化过程中添加抗坏血酸可以进一步提高还原 Cr(VI)的效率.催化体系中抗坏血酸作为不可或缺的助催化剂(螯合剂)而不是常见的反应物(牺牲电子供体),是必不可少的,它和 Cr(VI)之间的螯合及还原过程同时发生,其中羟基官能团起到重要作用[15-16].

2.8　光催化还原过程中 CS/PPy/PEI 气凝胶基质的 XPS 分析

进一步探讨抗坏血酸对 CS/PPy/PEI 气凝胶在光催化还原中的作用,对含和不含抗坏血酸的 CS/ PPy/PEI 气凝胶基质进行 XPS 分析.如图 11(a)所示, 399.42,400.39 和 401.90eV 的 3 个单峰分别属于=N−、−NH−和−NH^+/=N^+−.当加入抗坏血酸时,CS/ PPy/PEI 气凝胶中−NH−峰的相对比例为 49.52%,远高于未处理样品中的 17.34%.这表明抗坏血酸可以防止−NH−被氧化成=N−.图 11(b)显示了 C1 的高分辨率光谱.在 284.80,286.45 和 287.95eV 观察到的 3 个单峰分别对应 C−C/C−H、−C=O 和 O−C=O.加入抗坏血酸时,−C=O 峰的比例为 32.64%,显著低于未添加抗坏血酸的对照组的 40.58%.这表明抗坏血酸可以作为−OH 的保护剂,防止其被氧化成−C=O.

2.9　Cr(VI)在 CS/PPy/PEI 中的循环吸附富集

吸附在 CS/PPy/PEI 上的 Cr(VI)被还原为带正电荷的 Cr(III),可用于带负电荷的 Cr(VI)的再吸附.基于此,可以通过其价态的转变来实现铬的循环吸附和富集.如图 12(a)所示,CS/PPy/PEI 气凝胶在黑暗条件下首次吸附后对 Cr(VI)的吸附容量迅速下降.第六次吸附后,CS/PPy/PEI 对 Cr(VI)的吸附容量仅为 1.93mg/g.可以认为在此过程中 Cr(VI)持续占据 CS/PPy/PEI 的吸附位点,直到耗尽所有吸附位点.在光照下,即使在第 6 次吸附循环后,CS/PPy/PEI 气凝胶仍然表现出 30.69mg/g 的高吸附容量,这证明光催化还原可以有效地将 Cr(VI)还原为 Cr(III)并再生吸附位点.同时会将凝胶基质中的−OH 氧化为−C=O.−C=O 的产生会阻碍了 Cr(VI)的再吸附.抗坏血酸可以保护−OH 基团免受氧化.如图 12(a)所示,在抗坏血酸辅助下光催化处理后,Cr(VI)在 CS/PPy/PEI 气凝胶中的吸附容量显著增加.在随后的 3 次循环中,吸附量高于第一次循环(47.37mg/g),分别达到 49.11, 70.79 和 53.13mg/g.这表明通过还原形成的 Cr(III)可提供新的吸附位点,在 CS/PPy/PEI 内部形成铬酸铬复合物,极大的提升了吸附容量.如图 12(b)所示,抗坏血酸辅助光还原作用下,凝胶对 Cr(VI)的循环吸附能力为 279.69mg/g,比黑暗处理下高 282.4%,比仅用光处理高 153.4%.总吸附容量也高于以往文献报道的生物质凝胶[28-30].

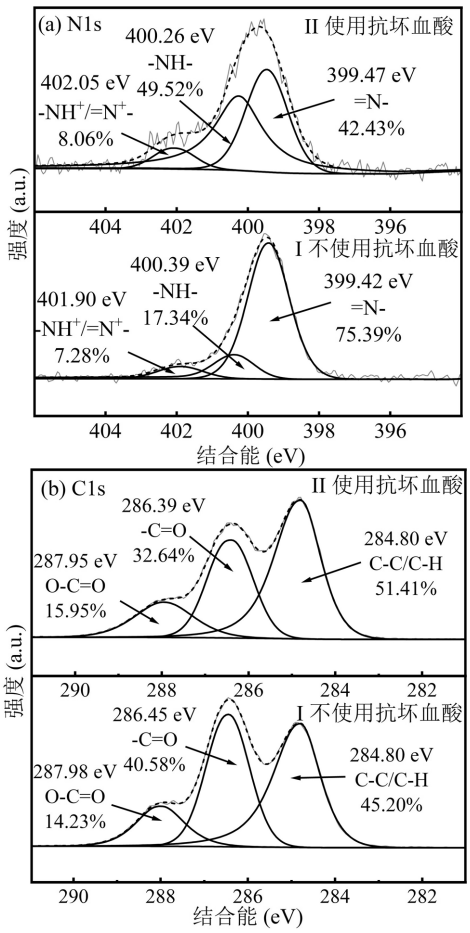
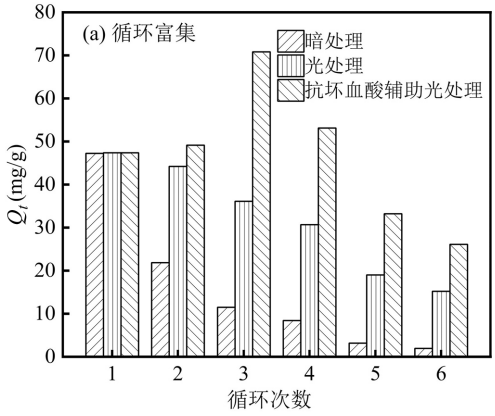


图 11　N1s 和 C1s 的高分辨率光谱

Fig.11　High−resolution spectra of N1s and C1s



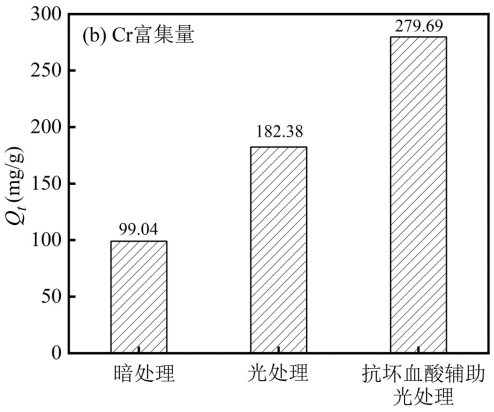


图 12 CS/PPy/PEI 对 Cr(VI)的循环吸附及不同条件下 Cr 富集量

Fig.12 Cyclic adsorption of Cr (VI) by CS/PPy/PEI and total Cr enrichment capacity under different conditions

2.10 XRD 及 ICP-AES 分析

CS/PPy/PEI 气凝胶经过 6 次吸附循环后,在马弗炉中于 800°C 下煅烧 1h,仅剩下其初始质量的 21.3%.CS/PPy/PEI 是一种不含金属的气凝胶,它在煅烧过程中将其有机成分完全分解成 CO_2 和 H_2O.使用 XRD 研究了煅烧残渣样品的晶体结构,如图 13 所示,煅烧残渣样品的特征衍射峰与 Cr_2O_3 的标准光谱数据(JCPDS PDF 编号 85-0730)完美匹配.这表明 Cr_2O_3 在煅烧和分解后的残留物中存在.对煅烧后得到的残渣进行原子发射光谱法(ICP-AES)检测,样品中 Cr_2O_3 的质量分数为 65.22%.结果表明,通过 Cr(VI)循环富集和生物质基质的高温降解,成功从 CS/PPy/PEI 气凝胶中回收了高纯度的 Cr_2O_3.

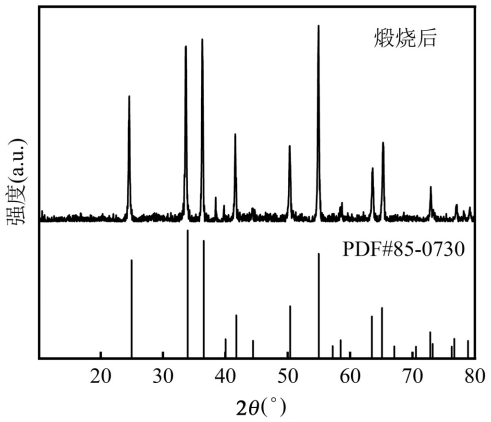


图 13 CS/PPy/PEI 煅烧残留物的 XRD 图谱

Fig.13 XRD patterns of calcined CS/PPy/PEI residue

3 结论

3.1 在 CS/PEI 溶液中诱导 PPy 微纳米结构的原位氧化,形成 CS/PPy/PEI 气凝胶,可用于高效吸附水溶液中的 Cr(VI),并能够在光照条件下,将 Cr(VI)还原为 Cr(III).

3.2 催化还原过程中,抗坏血酸可以用作助催化剂,有效促进光还原过程,同时还可以作为牺牲电子供体,保护-OH 和-NH-等还原官能团免受氧化.

3.3 基于 Cr(VI)/Cr(III)的价态转化,构建了 Cr(VI)的吸附-光还原-固定化-再吸附的循环富集体系,结合抗坏血酸的辅助作用,CS/PPy/PEI 气凝胶循环吸附 6 次后,吸附容量可达 279.69mg/g,比黑暗处理下高 282.4%,比仅用光处理高 153.4%.

3.4 CS/PPy/PEI 不含其他金属,因此在后续过程中可以通过简单的煅烧获得高纯度的铬产品,Cr_2O_3 含量为 65.22%,在废水处理和铬回收中具有很大的应用价值.

参考文献:

[1] Markiewicz B, Komorowicz I, Sajnóg A, et al. Chromium and its speciation in water samples by HPLC/ICP-MS-technique establishing metrological traceability: A review since 2000 [J]. Talanta, 2015, 132(15): 814-828.

[2] Gao B, Wei F, Yang H W, et al. Effective removal of Cr (VI) from aqueous solution by reinforced sodium alginate/polyethyleneimine/graphene oxide composite aerogels [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023,30(51):111008-111020.

[3] 胡雨露,王 驰,王 涛,等.水稳定 PEI@UIO-67-bpy 复合材料的制备及对 Cr(VI)的吸附 [J]. 中国环境科学, 2024,44(12):6741-6752.
Hu Y L, Wang C, Wang T, et al. Preparation of water-stabilized PEI@UIO-67-bpy composites and adsorption of Cr(VI) [J]. China Environmental Science, 2024,44(12):6741-6752.

[4] Kong D L, Zhang F, Wang K Y, et al. Fast removal of Cr(VI) from aqueous solution using Cr(VI)-imprinted polymer particles [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014,53(11):4434-4441.

[5] 郑怀礼,钟 政,邹 宏,等.磁性阳离子型壳聚糖絮凝剂去除 Cr (Ⅵ) [J]. 中国环境科学, 2022,42(2):745-752.
Zheng H L, Zhong Z, Zou G, et al. Synthesis of magnetic cationic chitosan flocculant by low-pressure UV light for the removal of Cr(Ⅵ) [J]. China Environmental Science, 2022,42(2):745-752.

[6] Etemadi M, Samadi S, Yazd S S, et al. Selective adsorption of Cr(VI) ions from aqueous solutions using Cr-imprinted Pebax/chitosan/GO/APTES nanofibrous adsorbent [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017,95:725-733.

[7] Gopalakannan V, Periyasamy S, Viswanathan N. Fabrication of magnetic particles reinforced nano-hydroxyapatite/gelatin composite for selective Cr(VI) removal from water [J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2018,4:783-794.

[8] Wang X Q, Xie Y, Chen X W, et al. A novel g-CN modified

biosynthetic Fe(III)-hydroxysulfate for efficient photoreduction of Cr(VI) in wastewater treatment under visible light irradiation [J]. Chemical Engineering Journal, 2020,398:125632.

[9] Singh R, Kumar A, Kirrolia A, et al. Removal of sulphate, COD and Cr(VI) in simulated and real wastewater by sulphate reducing bacteria enrichment in small bioreactor and FTIR study [J]. Bioresource Technology, 2011,102(2):677-682.

[10] 刘方远,刘亚男,陆帅帅,等.吡啶环改性石墨相氮化碳光催化还原Cr(VI)的研究 [J]. 中国环境科学, 2022,42(7):3130-3139.
Liu F Y, Liu Y N, Lu S S, et al. Photocatalytic reduction of Cr(VI) by pyridine doped graphitic carbon nitride [J]. China Environmental Science, 2022,42(7):3130-3139.

[11] Ibrahim I, Kaltzoglou A, Athanasekou C, et al. Magnetically separable TiO/CoFeO/Ag nanocomposites for the photocatalytic reduction of hexavalent chromium pollutant under UV and artificial solar light [J]. Chemical Engineering Journal, 2020,381:122730.

[12] Borthakur P, Das M R, Szunerits S, et al. CuS decorated functionalized Reduced graphene oxide: a dual responsive nanozyme for selective detection and photoreduction of Cr(VI) in an aqueous medium [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019,7(19):16131-16143.

[13] Jiang J J, Mu Z, Zhao P, et al. Photogenerated charge behavior of BiOI/g-CN photocatalyst in photoreduction of Cr (VI): A novel understanding for high-performance [J]. Materials Chemistry and Physics, 2020,252:123194.

[14] Han L, Zhong Y L, Lei K, et al. Carbon dot-SnS heterojunction photocatalyst for photoreduction of Cr(VI) under visible light: A combined experimental and first-principles DFT study [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2019,123(4):2398-2409.

[15] Wang D D, Xu Y G, Jing L Q, et al. In situ construction efficient visible-light-driven three-dimensional polypyrrole/Zn3In2S6 nanoflower to systematically explore the photoreduction of Cr(VI): Performance, factors and mechanism [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020,384:121480.

[16] Yuan F, Sun Z M, Li C Q, et al. Multi-component design and in-situ synthesis of visible-light-driven SnO/g-CN/diatomite composite for high-efficient photoreduction of Cr(VI) with the aid of citric acid [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020,396:122694.

[17] Liu W, Chen H, Borthwick A G L, et al. Mutual promotion mechanism for adsorption of coexisting Cr(III) and Cr(VI) onto titanate nanotubes [J]. Chemical Engineering Journal, 2013,232:228-236.

[18] Xing J Y, Shen Y, Yang B, et al. A green method based on electro-assisted and photo-assisted regeneration for removal of chromium(VI) from aqueous solution [J]. Water Science Technology, 2018,2017(3): 896-902.

[19] Xing J Y, Shen Y, Dang W W, et al. Fabrication of a photoelectric-sensitive imprinting polymer by PPy-cross-linked Gel/CS complex and its comprehensive treatment of Cr(VI) [J]. Polymer Bulletin, 2020, 77(2):869-882.

[20] Xing J Y, Li J C, Yang F Y, et al. Cyclic enrichment of chromium based on valence state transformation in metal-free photocatalytic reductive imprinted composite hydrogel [J]. Science of the Total Environment, 2022,839:156367.

[21] Li M, Yang L L. Intrinsic flexible polypyrrole film with excellent electrochemical performance [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2015,26:4875-4879.

[22] Xiao C B, Liu H J, Lu Y S, et al. Blend films from sodium alginate and gelatin solutions [J]. Journal of Macromolecular Science Part A, 2001,38(3):317-328.

[23] Movasaghi Z, Rehman S, Rehman I U. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of biological tissues [J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2008,43(2):134-179.

[24] Zhang L, Fu F, Tang B. Adsorption and redox conversion behaviors of Cr(VI) on goethite/carbon microspheres and akaganeite/carbon microspheres composites [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 356:151-160.

[25] Chen Z X, Pan K L. Enhanced removal of Cr(VI) via in-situ synergistic reduction and fixation by polypyrrole/sugarcane bagasse composites [J]. Chemosphere, 2021,272:129606.

[26] Ifthikar J, Chen Z Q, Chen Z L, et al. A self-gating proton-coupled electron transfer reduction of hexavalent chromium by core-shell SBA-Dithiocarbamate chitosan composite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020,384:121257.

[27] Wang Y, Yu L, Wang R T, et al. A novel cellulose hydrogel coating with nanoscale Fe0 for Cr(VI) adsorption and reduction [J]. Science of the Total Environment, 2020,726:138625.

[28] Minisy I M, Acharya U, Veigel S, et al. Sponge-like polypyrrole–nanofibrillated cellulose aerogels: Synthesis and application [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2021,9(37):12615-12623.

[29] Hosseinkhani A, Rad B F, Baghdadi M. Efficient removal of hexavalent chromium from electroplating wastewater using polypyrrole coated on cellulose sulfate fibers [J]. Journal of Environmental Management, 2020,274:111153.

[30] Milakin K A, Mukherjee A, Šeděnková I, et al. Polypyrrole-modified polyaniline cryogels with enhanced Cr(VI) removal performance [J]. ACS Applied Polymer Materials, 2025,7(5):3075–3084.

作者简介：邢建宇(1979-),男,陕西西安人,副教授,博士,主要从事功能材料的开发与应用相关研究.发表论文 40 余篇.xingjy@chd.edu.cn.