

聚乙烯亚胺改性蔗渣纤维素/蒙脱土复合球的制备及对 Cd(II) 的吸附

付欣¹, 蔡平雄², 潘远凤^{1*}

(1. 广西大学 化学化工学院 广西资源化工应用新技术高校重点实验室, 广西 南宁 530004; 2. 北部湾大学 石油与化工学院, 广西 钦州 535011)

摘要: 以聚乙烯亚胺 (PEI) 改性甘蔗渣纤维素 (SBC) (记为 PEI-SBC) 和改性蒙脱土 (SMt) 为原料, CaCO₃ 为致孔剂, 通过简单凝固浴法制备了 PEI-SBC/Mt 复合球。采用 FTIR、SEM、XRD、TGA、N₂ 吸附对其进行了表征, 考察了溶液初始 pH、Cd(II) 初始质量浓度、吸附温度、吸附时间对 PEI-SBC/Mt 吸附 Cd(II) 的影响, 并分析了该吸附剂对 Cd(II) 的吸附机理。结果表明, 在 25 °C、溶液初始 pH=6、Cd(II) 初始质量浓度为 450 mg/L、吸附时间 120 min 时, PEI-SBC/Mt 对 Cd(II) 的最大平衡吸附量为 235 mg/g。准二级动力学模型和 Langmuir 模型能够准确描述吸附过程, PEI 的加入为吸附剂吸附 Cd(II) 提供了更多的活性位点。此外, 吸附剂具有可重复使用性, 经过 5 次循环吸脱附后, 其吸附率只由起始的 94.0% 降至 79.8%。

关键词: 甘蔗渣纤维素; 复合球; 吸附; Cd(II); 吸附机理; 水处理技术

中图分类号: X703; TQ424 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 11-2535-09

Preparation of polyethyleneimine modified bagasse cellulose/montmorillonite composite spheres and their performance on adsorption of Cd(II)

FU Xin¹, CAI Pingxiong², PAN Yuanfeng^{1*}

(1. Guangxi Colleges and Universities Key Laboratory of New Chemical Application Technology in Resource, School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China; 2. College of Petroleum and Chemical Engineering, Beibu Gulf University, Qinzhou 535011, Guangxi, China)

Abstract: PEI-SBC/Mt composite spheres were synthesized from polyethyleneimine (PEI) modified bagasse cellulose (SBC) (PEI-SBC) and modified montmorillonite (SMt) using calcium carbonate as pore-forming agent via simple coagulation bath method, and characterized by FTIR, SEM, XRD, TGA, N₂ adsorption. The effects of initial solution pH, initial Cd(II) mass concentration, adsorption temperature and adsorption time on the performance of PEI-SBC/Mt on adsorption of Cd(II) were then investigated, followed by analysis on the adsorption mechanism. The results showed that the maximum equilibrium capacity of PEI-SBC/Mt for adsorption of Cd(II) reached 235 mg/g under the conditions of 25 °C, pH=6 and initial Cd(II) mass concentration of 450 mg/L. The adsorption process, which was single-molecule chemisorption with PEI providing more active sites, could be accurately described by the quasi-second-order kinetic model and Langmuir model. Moreover, the adsorbent was reusable and its adsorption capacity only decreased from the original 94.0% to 79.8% after five cycles of adsorption and desorption.

Key words: bagasse cellulose; composite spheres; adsorption; Cd(II); adsorption mechanism; water technology

水体中镉离子 [Cd(II)] 主要来源于电镀、电池生产、合金制造等工业生产活动^[1], 难以被生物

降解, 通过食物链富集进入人体, 造成人体慢性中毒, 给人类健康和生态环境带来极大威胁。目前,

收稿日期: 2022-12-24; 定用日期: 2023-02-13; DOI: 10.13550/j.jxhg.20221172

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22068006)

作者简介: 付欣 (1994—), 男, 硕士生, E-mail: 745451356@qq.com. 联系人: 潘远凤 (1977—), 女, 教授, E-mail: panyf@gxu.edu.cn.

处理含重金属废水的方法有化学沉淀^[2]、离子交换^[3]、电渗析^[4]、膜分离^[5]、吸附^[6]等。其中, 吸附操作简单、成本低、去除率高^[7], 在重金属吸附领域受到青睐。

传统的吸附剂一般以粉末状为主, 难以分离和回收, 吸附性能差。而球形吸附剂具有比表面积大、水力学性能好、便于回收等优点受到研究人员的关注, 如壳聚糖微球^[8]、沸石微球^[9]、生物炭微球^[10]等。蔗渣纤维素 (SBC) 具有生物相容性好、环保可再生、来源丰富等优点, 是一种处理染料和重金属废水的理想吸附材料^[11]。但纤维素内部结晶区的存在导致反应活性低、分散性差, 需进行化学反应引入功能性基团提升纤维素的吸附性能^[12]。聚乙烯亚胺 (PEI) 是一种多氨基的聚阳离子电解质, 对重金属有很强的吸附能力。但 PEI 易溶于水, 分子形态自由, 很难直接作为吸附剂使用, 需与其他材料结合形成不溶性复合物^[13]。蒙脱土 (Mt) 是层状硅酸盐矿物, 具有稳定性好、比表面积大、阳离子交换能力强^[14]等优点。将 Mt 掺杂到 SBC 中, 可进一步提升材料的热稳定性和吸附能力。

本文拟使用 PEI 改性 SBC, 掺入丁二酸改性蒙脱土 (SMt) 来制备一种复合球 (PEI-SBC/Mt), 对其形貌结构、化学组成、热稳定性等进行表征。将 PEI-SBC/Mt 用于吸附 Cd(II) 溶液, 考察不同吸附条件对其吸附 Cd(II) 性能的影响, 利用吸附模型研究其吸附过程, 并进行再生吸附实验。旨在实现蔗渣的资源化利用和为处理含 Cd(II) 废水提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甘蔗渣漂白浆, 中国广西糖业有限公司; 钙基 Mt (200 目, 药用级)、PEI (平均相对分子质量 600, 质量分数 99%)、丁二酸 (质量分数 99.5%)、戊二醛 (质量分数 50%)、乙二胺四乙酸 (质量分数 99.5%)、CaCO₃ (质量分数 99%)、KOH (质量分数 85%)、Cd(NO₃)₂·4H₂O (质量分数 99%)、亚氯酸钠 (质量分数 80%), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 盐酸 (质量分数 31%)、NaOH (质量分数 99%), 广东光华科技股份有限公司。

Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国赛默飞世尔科技公司; S-3400N 型扫描电子显微镜 (SEM), 日本日立公司; Rigaku D/MAX 2500 V 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本理学株式会社; TG 209 F3 型热重分析仪 (TGA), 德国 Netzsch 公司; Gemini VII 2390 型全自动快速比表面与孔隙分析仪, 美国麦克仪器公司; P9 型紫外-可见分光光度计, 上海美谱达仪器有限公司; FA25-5D 型高剪切

分散乳化机, 上海弗鲁克流体机械制造有限公司; DHG-9070A 型电热恒温鼓风干燥箱, 上海精宏实验设备有限公司; SHZ-88 型恒温水浴振荡器, 江苏金怡仪器科技有限公司; TF-FD-18S 型真空冷冻干燥机, 上海田枫实业有限公司。

1.2 制备方法

1.2.1 甘蔗渣漂白浆预处理

将甘蔗渣漂白浆 10 g 浸入 210 g 亚氯酸钠溶液 (质量分数 4.8%) 中, 用 0.1 mol/L 盐酸调节溶液 pH=4, 在 80 °C 下搅拌 1 h, 再加入 5 g 亚氯酸钠, 并调节 pH=4, 继续 80 °C 反应 1 h 后过滤, 滤渣用去离子水洗涤至中性, 置于 55 °C 电热恒温鼓风干燥箱中干燥备用。将干燥好的样品加入到 200 g KOH 溶液 (质量分数 10%) 中, 在室温下搅拌反应 10 h, 收集产物并用去离子水洗涤至中性, 置于 55 °C 电热恒温鼓风干燥箱干燥 24 h, 得到纯化的蔗渣纤维素 (SBC) ^[15]。

1.2.2 蒙脱土的改性

室温下, 将 10.0 g 钙基 Mt 浸泡在 15.0 g 去离子水中静置 9 h, 加入 25 mL 盐酸 (2 mol/L) 再静置 14 h, 然后将混合物置于 90 °C 恒温水浴锅中搅拌 4.5 h, 用去离子水洗至中性, 60 °C 电热恒温鼓风干燥箱中干燥 12 h 后粉碎至 200 目以上, 得到活性白土 (AMt)。将 9.0 g AMt 分散在 75 °C 去离子水中, $m(\text{AMt}) : m(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 12.5$, 搅拌 30 min, 将占 AMt 质量 37% 的 Ca(OH)₂ (3.3 g) 与去离子水混合后加入其中, 其中, $m[\text{Ca}(\text{OH})_2] : m(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 3$, 75 °C 搅拌下反应 5 h, 置于 60 °C 电热恒温鼓风干燥箱中干燥 12 h 得到碱土。将 12.0 g 碱土加入 100 mL 环己烷中, 滴加 28.8 g 丁二酸乙醇溶液 [$V(\text{丁二酸}) : V(\text{无水乙醇}) = 5 : 7$], 其中 $m(\text{丁二酸}) : m(\text{碱土}) = 1 : 1$, 于 80 °C 恒温水浴锅中反应 3 h, 用无水乙醇和去离子水先后清洗 3 次, 并于 60 °C 电热恒温鼓风干燥箱中干燥 12 h, 得到 SMt。

1.2.3 SBC/Mt 复合球的制备

采用碱/尿素水溶剂低温溶解法制备 SBC/Mt 复合球^[16]。首先, 将 7.0 g NaOH、12.0 g 尿素溶于去离子水中, 配成 NaOH、尿素质量分数分别为 7%、12% 的 100 g 碱/尿素水溶液; 然后, 将 4.0 g SBC (质量分数 4%) 加入 96.0 g 上述溶液中, 采用高剪切分散乳化机将混合液搅拌 5 min 后置于 -12 °C 冰箱中冷冻 12 h。然后, 将 4.0 g SMt ($m(\text{SBC}) : m(\text{SMt}) = 1 : 1$) 加入含有 SBC 的 NaOH/尿素/水的混合物中, 同时将质量为 SBC 和 SMt 总质量 50% 的 4.0 g CaCO₃ 加入其中, 用高剪切分散乳化机搅拌均匀后使用注射器将配好的混合物滴入 200 mL 1 mol/L 盐酸中成球, 用去离子水将小球洗至中性, 使用真空冷冻干

干燥机-40 °C 下抽真空冷冻干燥 48 h, 制得 SBC/Mt 复合球。

1.2.4 PEI-SBC/Mt 复合球的制备

将干燥好的 4 g SBC/Mt 复合球投入到 100 mL 质量分数为 4% 的 PEI 水溶液中, 升温 50 °C 反应 6 h; 然后用 0.1 mol/L 盐酸调节 pH 至 8.5 左右, 缓慢滴

加 6 mL 质量分数为 50% 的戊二醛水溶液, 继续反应 8 h; 最后, 用去离子水洗去产物表面多余未反应的 PEI, 使用真空冷冻干燥机在-40 °C 下抽真空冷冻干燥 24 h, 将得到的复合球命名为 PEI-SBC/Mt, 其实物图见图 1。PEI-SBC/Mt 中 SBC 与 PEI 的反应示意图如下所示。

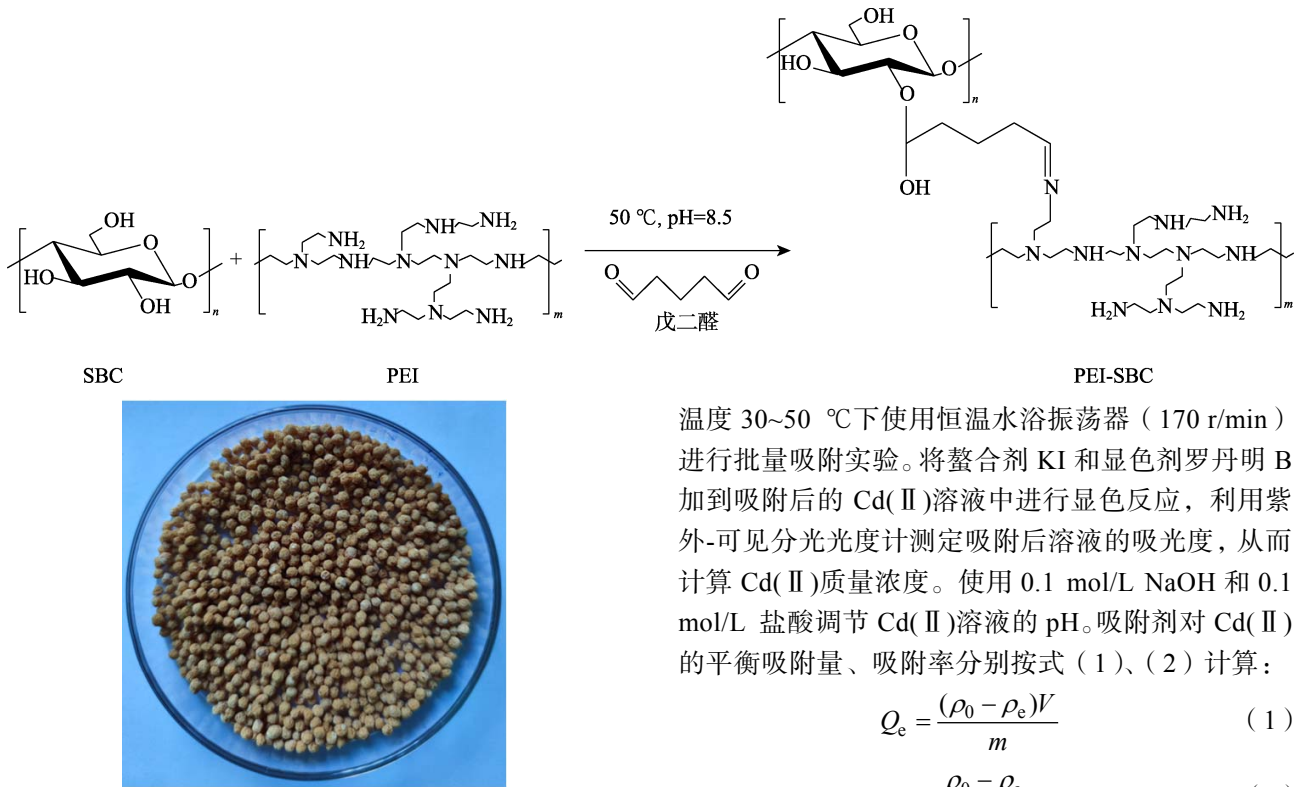


图 1 PEI-SBC/Mt 复合球的实物图

Fig. 1 Physical picture of PEI-SBC/Mt composite spheres

1.3 表征方法

FTIR 测试: 室温, 采用 KBr 压片法测试, 设置分辨率为 2 cm^{-1} , 波数范围 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。SEM 测试: 工作电压 15 kV, 将样品粘附于导电胶上并进行喷金处理。XRD 测试: Cu 靶 K_{α} 辐射源, 扫描范围 $2\theta=3^{\circ}\sim 60^{\circ}$, 扫描步长 0.02° , 扫描速率 $10 (^{\circ})/\text{min}$, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA。TGA 测试: N_2 氛围, 温度范围 $30\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。BET 测试: $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 抽真空干燥 6 h 进行脱气, 然后在 77 K 下进行 N_2 吸附。UV-Vis 测试: 使用紫外-可见分光光度计, 取一定量吸附后 Cd(II) 溶液进行适当稀释后置于比色管中, 确保样品浓度在标准曲线范围内, 加入适量螯合剂 KI 和显色剂罗丹明 B 进行显色反应, 一段时间后在最大吸收波长 (λ_{max}) 为 607 nm 处测定混合液吸光度, 计算 Cd(II) 浓度^[17]。

1.4 吸附实验

将 0.1 g PEI-SBC/Mt 分散到 pH=2~8、初始质量浓度 $50\sim 1000\text{ mg/L}$ 的 100 mL Cd(II) 水溶液中, 在

温度 $30\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下使用恒温水浴振荡器 ($170\text{ r}/\text{min}$) 进行批量吸附实验。将螯合剂 KI 和显色剂罗丹明 B 加到吸附后的 Cd(II) 溶液中进行显色反应, 利用紫外-可见分光光度计测定吸附后溶液的吸光度, 从而计算 Cd(II) 质量浓度。使用 0.1 mol/L NaOH 和 0.1 mol/L 盐酸调节 Cd(II) 溶液的 pH。吸附剂对 Cd(II) 的平衡吸附量、吸附率分别按式 (1)、(2) 计算:

$$Q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m} \quad (1)$$

$$R/\% = \frac{\rho_0 - \rho_e}{\rho_0} \times 100 \quad (2)$$

式中: Q_e 为吸附剂对 Cd(II) 的平衡吸附量, mg/g; R 为吸附剂对 Cd(II) 的吸附率, %; ρ_0 和 ρ_e 分别为溶液中 Cd(II) 的初始和平衡质量浓度, mg/L; V 为溶液的体积, L; m 为所用吸附剂的质量, g。

1.5 吸附动力学及颗粒内扩散实验

为了探索 PEI-SBC/Mt 对 Cd(II) 的吸附动力学, 在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、pH=6、吸附时间 100 min 的条件下, 将 0.1 g PEI-SBC/Mt 加入到 100 mL 不同 Cd(II) 质量浓度 (150 、 300 、 450 mg/L) 溶液中进行吸附实验, 分别与准一级、准二级吸附动力学方程进行拟合, 如式 (3)、(4) 所示:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \times Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (4)$$

式中: k_1 为准一级反应速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级反应速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; t 为时间, min; Q_t 为 t 时的吸附量, mg/g; Q_e 为吸附平衡时的吸附量, mg/g。

上述模型不足以分析扩散机理和判断速率限制

步骤, 因此在上述相同条件下对吸附过程进行了颗粒内扩散模型拟合, 其模型如式 (5) 所示:

$$Q_t = k_{id}t^{1/2} + C_i \quad (5)$$

式中: k_{id} 为内扩散速率常数, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})$; C_i 为经验常数, 与边界层厚度相关, 其值越大边界层效应越大。

1.6 吸附等温线实验

为了明确吸附量和平衡质量浓度之间的关系, 在 $\text{pH}=6$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 初始质量浓度 ($0\sim 250 \text{ mg/L}$)、吸附时间 100 min 的条件下, 将 0.1 g PEI-SBC/Mt 置于 100 mL 含 $\text{Cd}(\text{II})$ 锥形瓶中, 于恒温水浴振荡器中振荡, 考察了 PEI-SBC/Mt 在不同环境温度 (30 、 40 、 $50 \text{ }^\circ\text{C}$) 下的吸附过程, 分别采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对各温度下的吸附过程进行拟合, 如式 (6) 和 (7) 所示:

$$Q_e = \frac{K_L Q_m \rho_e}{1 + K_L \rho_e} \quad (6)$$

$$Q_e = K_F \rho_e^{1/n} \quad (7)$$

式中: K_L 为 Langmuir 吸附平衡常数, L/mg ; K_F 为 Freundlich 常数, $(\text{mg}/\text{g})(\text{L}/\text{mg})^{1/n}$; n 为 Freundlich 非均质因子; Q_e 为平衡吸附量, mg/g ; Q_m 为吸附剂的理论最大吸附量, mg/g ; ρ_e 为吸附平衡时吸附质的质量浓度, mg/L 。

1.7 再生吸附实验

为了研究吸附剂 PEI-SBC/Mt 的循环再生吸附情况, 将吸附后的 PEI-SBC/Mt 转移到 100 mL 乙二醇四乙酸 (1 mol/L) 中, 振荡脱附 3 h 。然后用去离子水清洗吸附剂 3 次, 使用真空冷冻干燥机 $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ 抽真空冷冻干燥 24 h 后进行下一次的循环吸附实验, 每次洗涤后测量 $\text{Cd}(\text{II})$ 剩余质量浓度, 考察吸附剂的吸附性能。

2 结果与讨论

2.1 PEI-SBC/Mt 的表征

2.1.1 SEM 分析

对 PEI-SBC/Mt 进行了 SEM 测试, 结果见图 2。

从图 2a 可以看出, PEI-SBC/Mt 中 SBC 和 SMt 融合紧密, 溶解后的 SBC 插入到 SMt 铝硅酸盐层中, 形成了 SMt 均匀地分散在 SBC 基体中的复合材料, 还可以发现, SBC 的加入使小球表面变得光滑。从图 2b 可见, 材料表面分散着 SMt 团粒, 说明 SMt 均匀分布在 SBC 基材中。从图 2c 可以看出, PEI-SBC/Mt 内部存在大量的孔隙, 同时保持了良好的球形度, 有利于进一步吸附; 另外, 小球内部有众多孔洞分布, 有利于增加吸附剂与 $\text{Cd}(\text{II})$ 的接触面。由图 2d 可见, 单个的 SBC 消失, 说明改性后 SBC 完全溶解, 具有相互连通的三维网络结构, 并

且孔隙分布均匀致密, SBC 相互交织在一起, 部分 SMt 均匀分散在其中, 有利于金属 $\text{Cd}(\text{II})$ 在吸附剂内部的快速流通。

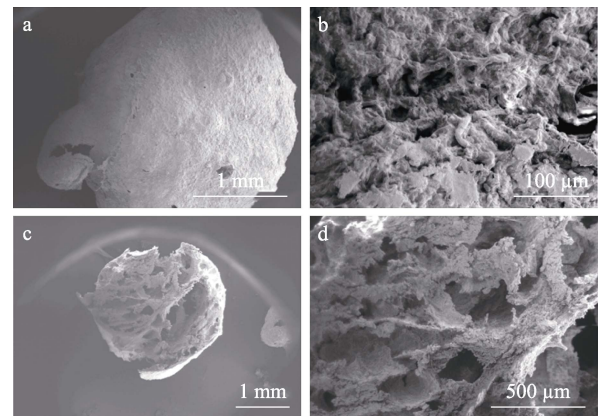


图 2 PEI-SBC/Mt 的球面 (a)、外表面 (b)、截面 (c、d) 的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of sphere surface (a), outer surface (b) and cross section (c, d) of PEI-SBC/Mt

2.1.2 FTIR 分析

SBC、SBC/Mt、PEI-SBC/Mt 的 FTIR 谱图如图 3 所示。从图 3 可以看到, SBC 在 2900 cm^{-1} 处的吸收峰为 C—H 键的伸缩振动。SBC/Mt 在 3627 cm^{-1} 处的较强特征吸收峰对应 $\text{Al}(\text{Mg})\text{—OH}$ 的拉伸, 另外存在于 Mt 的 1028 cm^{-1} 的 Si—O—Si 拉伸振动峰, 在 SBC/Mt 中向高波数移动变为 1040 cm^{-1} , 说明活性白土被成功引入^[18]。PEI-SBC/Mt 在 3400 cm^{-1} 处的宽吸收峰以及 2900 cm^{-1} 处的吸收峰透过率比 SBC 增强, 可能与胺基中的 N—H 键的拉伸振动有关。PEI-SBC/Mt 在 $890\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的特征峰减弱是由于交联反应消耗了羟基, 1461 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 C—N 键的伸缩振动^[19], 表明通过戊二醛的席夫碱和缩醛反应成功将 PEI 接枝到纤维素多孔球上。

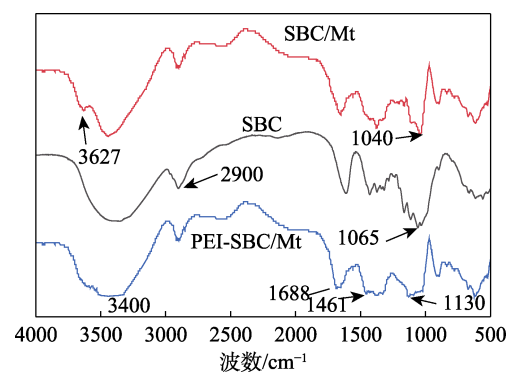


图 3 SBC、SBC/Mt、PEI-SBC/Mt 的 FTIR 谱图
Fig. 3 FTIR spectra of SBC, SBC/Mt and PEI-SBC/Mt

2.1.3 XRD 分析

图 4 为 Mt、SMt、SBC/Mt、PEI-SBC/Mt 和 SBC 的 XRD 谱图。

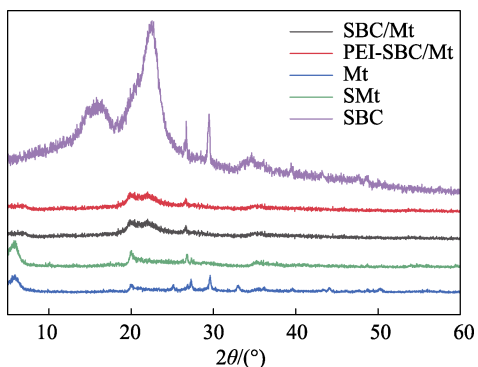


图 4 Mt、SMt、SBC/Mt、PEI-SBC/Mt 和 SBC 的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of Mt, SMt, SBC/Mt, PEI-SBC/Mt and SBC

从图 4 可以看到, Mt 在 $2\theta=5.80^\circ$ 、 19.90° 、 25.06° 、 27.28° 、 29.62° 处出现衍射峰, SMt 在 $2\theta=25.06^\circ$ 、 29.62° 处衍射峰消失, $2\theta=27.28^\circ$ 处峰向低度数偏移且衍射峰强度减弱, 说明改性后的硅酸盐的晶体结构发生改变, 丁二酸改性后 Mt 层间距发生变化。SBC/Mt 和 PEI-SBC/Mt 在 $2\theta=19.94^\circ$ 、 22.44° 以及 26.72° 3 处有较明显的衍射峰, 与 Mt 和 SMt 的出峰位置相比明显不同, $2\theta=5.80^\circ$ 处衍射峰消失, 并且出现了连续且宽的衍射峰, 具有 SBC ($2\theta=22.44^\circ$) 和 Mt ($\theta=19.90^\circ$) 的特征衍射峰, 暗示了二者结晶部分的联合, 并且出现了部分彼此剥离的情况。

2.1.4 TGA 分析

图 5 为 SBC、Mt、SBC/Mt、PEI-SBC/Mt 的 TGA 和 DTG 曲线。从图 5a 可以看到, SBC、Mt、SBC/Mt、PEI-SBC/Mt 总热失重率分别为 94.1%、17.1%、69.3% 和 77.2%。SBC、SBC/Mt、PEI-SBC/Mt 的热失重曲线大致分为 3 个阶段。

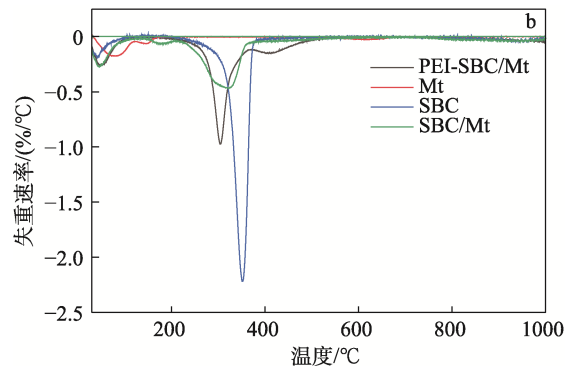
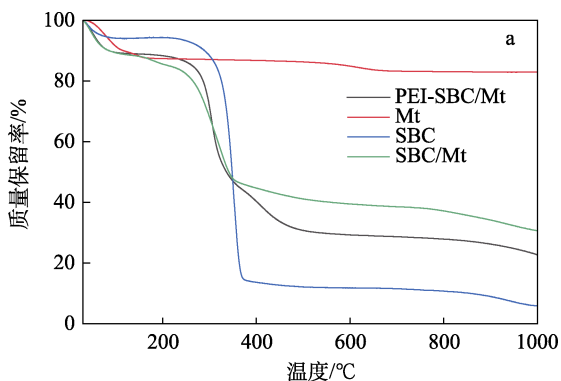


图 5 Mt、SBC、SBC/Mt 和 PEI-SBC/Mt 的 TGA (a) 及 DTG (b) 曲线

Fig. 5 TGA (a) and DTG (b) curves of Mt, SBC, SBC/Mt and PEI-SBC/Mt

第一阶段在 150°C 以下, 质量损失主要是样品中的水分蒸发引起; 第二阶段在 $150\sim 400^\circ\text{C}$ 之间, 质量损失推测是由 SBC 中羟基分解、纤维素大分子链断裂所致^[20]; 第三阶段在 400°C 以上, 质量损失是由于材料逐渐炭化所致。SBC 在 371°C 质量保留率为 15.0%, SBC/Mt 在 748°C 质量保留率为 38.2%, PEI-SBC/Mt 在 515°C 质量保留率为 30.4%。由图 5b 可以看出, 与 SBC 相比, Mt 的添加提高了材料的热稳定性。

2.1.5 N_2 吸附分析

图 6 为 SBC/Mt 和 PEI-SBC/Mt 的 N_2 吸附等温曲线和孔径分布图。

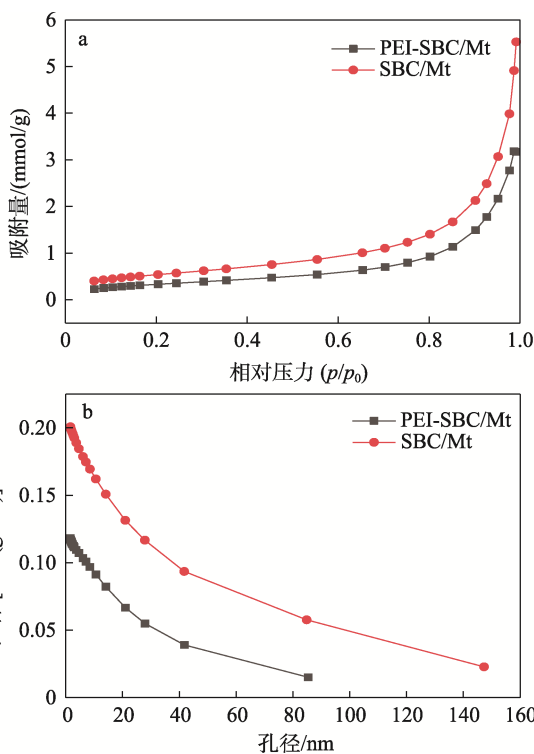


图 6 PEI-SBC/Mt 和 SBC/Mt 的 N_2 吸附曲线 (a) 及孔径分布 (b)

Fig. 6 N_2 adsorption curves (a) and pore size distribution (b) of PEI-SBC/Mt and SBC/Mt

由图 6a 可以看出, PEI-SBC/Mt 和 SBC/Mt 的 N_2 吸附曲线符合 IV 型等温线, 是典型的介孔类吸附材料。根据 IV 型等温线特征分析, 在临界温度时, N_2 在吸附剂表面发生单层吸附, 当单层吸附达到饱和时, 开始在多层吸附。如图 6b 所示, PEI-SBC/Mt 和 SBC/Mt 的孔径主要分布在 2~20 nm 之间。根据介孔材料的定义, 两种材料孔径均分布在 2~50 nm 之间, 属于介孔材料^[21]。而且 PEI-SBC/Mt 比 SBC/Mt 的孔径和孔体积都有所减小。

2.2 PEI-SBC/Mt 对 Cd(II) 吸附分析

2.2.1 溶液初始 pH 的影响

溶液的初始 pH 影响金属离子在溶液中的存在形式和吸附剂的表面电荷分布, 对吸附过程有重要的影响^[22]。在 25 °C、Cd(II) 初始质量浓度为 150 mg/L、吸附时间 120 min 的条件下, 使用 0.1 g PEI-SBC/Mt 置于含 100 mL Cd(II) 溶液锥形瓶中, 于恒温水浴振荡器中振荡, 考察溶液初始 pH 对 Cd(II) 平衡吸附量的影响, 结果如图 7a 所示。由图 7a 可知, 在较低 pH 下, PEI-SBC/Mt 吸附剂对 Cd(II) 的吸附能力较低, 这是因为, 低 pH 下 H^+ 浓度较高, 而此时镉主要以 Cd^{2+} 的形式存在, 两者之间存在竞争吸附; 同时吸附剂上的 $-NH_3$ 也容易质子化为 NH_4^+ , 产生静电斥力, 从而影响吸附效果。随着 pH 的增加, PEI-SBC/Mt 表面正电荷减少, 吸附量进一步增加, pH=6 时吸附达到最大平衡吸附量, 为 125 mg/g, pH 继续增加平衡吸附量反而下降, 主要是因为生成了 $Cd(OH)_2$ 影响了 PEI-SBC/Mt 对 Cd(II) 的吸附。因此, Cd(II) 溶液的最佳初始 pH 为 6。

2.2.2 Cd(II) 初始质量浓度的影响

在 25 °C、pH=6、吸附时间 120 min 条件下, 将 0.1 g PEI-SBC/Mt 浸入 Cd(II) 溶液 (100 mL), 于恒温水浴振荡器中振荡, 考察 Cd(II) 初始质量浓度 (50~1000 mg/L) 下 PEI-SBC/Mt 的吸附效果, 结果如图 7b 所示。由图 7b 可知, 平衡吸附量随 Cd(II) 初始质量浓度的增加而增大。当 Cd(II) 初始质量浓度达到 450 mg/L 时, 平衡吸附量趋于稳定, 这可能是球形吸附剂所能达到的最大平衡吸附量, 为 235 mg/g。

2.2.3 吸附时间的影响

在 25 °C、pH=6 条件下, 将 0.1 g PEI-SBC/Mt 放入 100 mL 含 Cd(II) 溶液的锥形瓶中, 于恒温水浴振荡器中振荡, 考察 PEI-SBC/Mt 在不同 Cd(II) 初始质量浓度 (150、300、450 mg/L) 下平衡吸附量随时间的变化, 结果如图 7c 所示。由图 7c 可知, PEI-SBC/Mt 在 0~5 min 内, 吸附速率较快。这是由于, 在吸附初始阶段吸附剂表面有大量能够和吸附质结合的活性基团。此外, 吸附初始阶段 Cd(II) 质量浓度较高, Cd(II) 在吸附剂表面的驱动力大。当

吸附时间为 5~25 min 时, 平衡吸附量增长放缓。这是因为, 吸附剂表面活性位点基本被占据。所以 100 min 后吸附基本达到平衡。因此, 平衡吸附时间为 100 min。

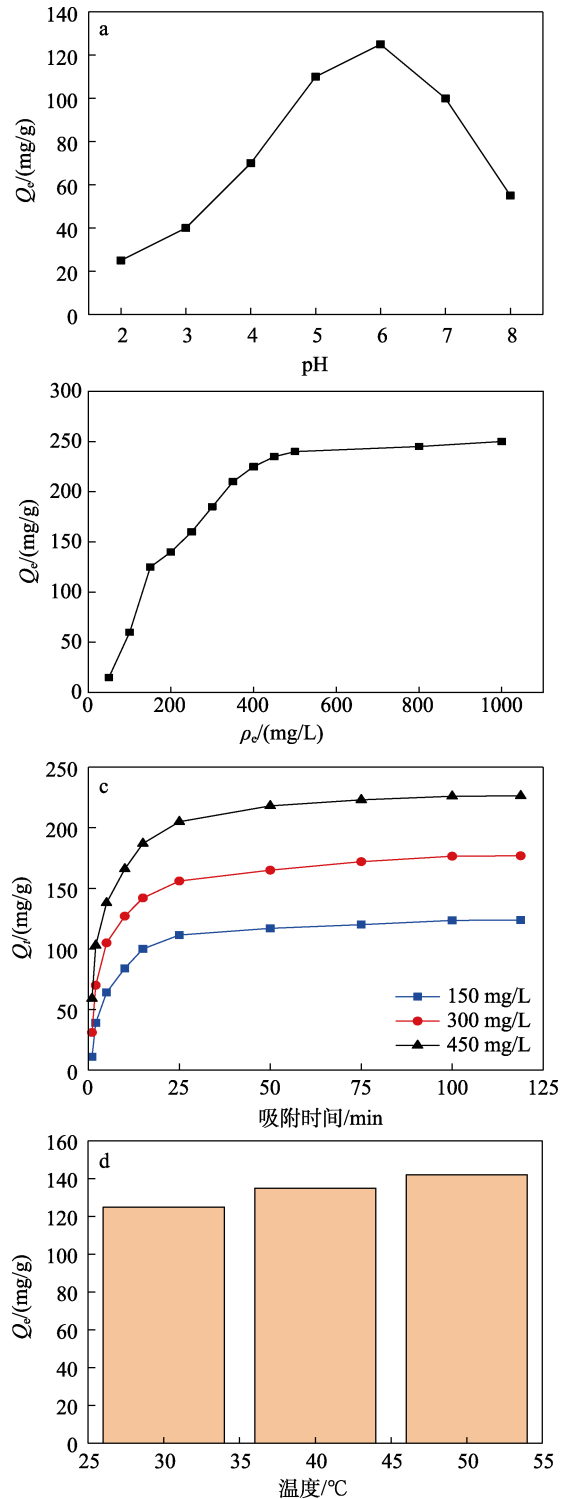


图 7 溶液初始 pH (a)、Cd(II) 初始质量浓度 (b)、吸附时间 (c) 及反应温度 (d) 对 PEI-SBC/Mt 吸附 Cd(II) 的影响

Fig. 7 Effects of solution initial pH (a), initial mass concentration of Cd(II) (b), adsorption time (c) and reaction temperature (d) on the adsorption of Cd(II) by PEI-SBC/Mt

2.2.4 反应温度的影响

在 pH=6、Cd(II) 初始质量浓度为 150 mg/L、吸附时间为 100 min 的条件下, 将 0.1 g PEI-SBC/Mt 置于 100 mL Cd(II) 溶液中, 于恒温水浴振荡器中振荡, 考察不同温度 (30~50 °C) 下 PEI-SBC/Mt 对 Cd(II) 平衡吸附量的影响, 结果见图 7d。从图 7d 可以看出, 随着温度的升高, Cd(II) 平衡吸附量逐渐上升。这是因为, 温度升高, 溶液中的 Cd(II) 的不规则运动增多, 增加了 Cd(II) 与 PEI-SBC/Mt 的有效碰撞^[23]。因此, 平衡吸附量随着温度的提高而增加。

2.3 吸附动力学分析

PEI-SBC/Mt 复合球吸附剂的动力学模型和参数分别如图 8a、b 和表 1 所示。由表 1 可知, PEI-

SBC/Mt 对 Cd(II) 的吸附过程更适合用准二级动力学模型来描述 ($R_2^2 > R_1^2$, $R_2^2 > 0.99$), 表明吸附过程主要是化学吸附。图 8c 为颗粒内扩散模型曲线, 其参数见表 2。由图 8c 可见, 不同 Cd(II) 初始质量浓度下拟合的颗粒内扩散模型图均由 3 个线性区域构成, 说明吸附可分 3 个阶段, 直线斜率 (k_{id}) 越大, 吸附速率越大。斜线均未穿过原点, 说明 Cd(II) 的吸附速率并非仅由颗粒内扩散过程决定, 还受到其他机制影响。由表 2 可见, k_{id} 最高的第一阶段与表面吸附有关。一旦吸附剂表面的大部分吸附位点被占据第二阶段就开始了, 在这一阶段 Cd(II) 进入孔隙并在内部被吸附。第三阶段为平衡阶段, 由于吸附位点数减少和 Cd(II) 质量浓度降低, k_{id} 大幅降低。

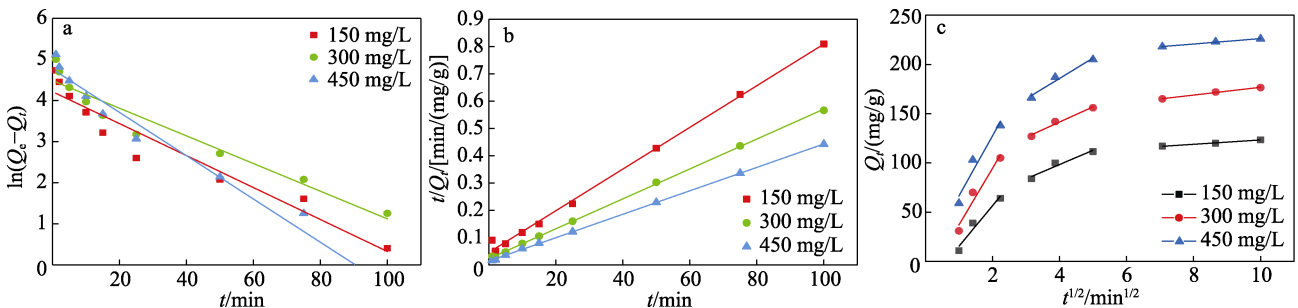


图 8 准一级动力学模型曲线 (a); 准二级动力学模型曲线 (b); 颗粒内扩散模型曲线 (c)

Fig. 8 Quasi primary kinetic model curve (a); Quasi secondary kinetic model curve (b); Intraparticle diffusion model curve (c)

表 1 不同质量浓度下 PEI-SBC/Mt 吸附 Cd(II) 的动力学模型参数

Table 1 Kinetic model parameters of Cd(II) adsorption by PEI-SBC/Mt at different concentrations

ρ_0 /(mg/L)	$Q_{e,exp}$ /(mg/g)	准一级动力学			准二级动力学		
		k_1 /min ⁻¹	$Q_{e,1}$ /(mg/g)	R_1^2	k_2 /[g/(mg·min)]	$Q_{e,2}$ /(mg/g)	R_2^2
150	125	0.03890	67.7361	0.92059	1.257×10^{-3}	131.0616	0.99646
300	180	0.03367	88.7781	0.92681	1.298×10^{-3}	182.4818	0.99958
450	235	0.05268	117.2162	0.97350	1.288×10^{-3}	233.1002	0.99983

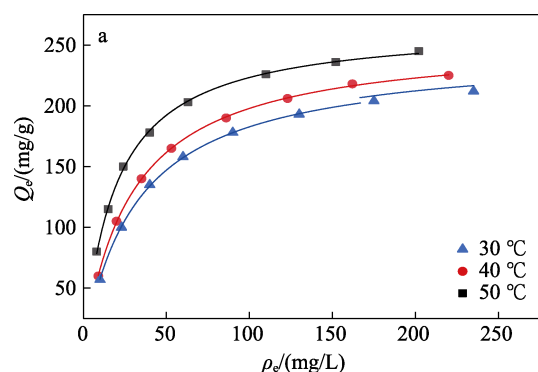
表 2 不同质量浓度下 PEI-SBC/Mt 吸附 Cd(II) 的颗粒内扩散模型参数

Table 2 Parameters of intraparticle diffusion model for Cd(II) adsorption by PEI-SBC/Mt at different mass concentrations

ρ_0 /(mg/L)	k_{id} /[mg/(g·min ^{1/2})]	C_1	R_1^2	k_{id2} /[mg/(g·min ^{1/2})]	C_2	R_2^2	k_{id3} /[mg/(g·min ^{1/2})]	C_3	R_3^2
150	41.1189	-25.7384	0.9040	21.9731	14.7596	0.9997	3.4346	90.6296	0.8583
300	57.4275	-20.3517	0.9053	18.4724	66.5932	0.9622	4.1474	135.5108	0.9959
450	60.9018	5.5962	0.8739	24.3866	86.9922	0.9625	4.1954	185.7673	0.9221

2.4 吸附等温线考察

图 9 为 Langmuir 及 Freundlich 等温吸附曲线, 其具体参数见表 3。通过比较发现, Langmuir 模型的相关系数 (R^2) 高于 Freundlich 模型, 而且 Langmuir 模型拟合得到的理论最大吸附量与实际最大吸附量十分接近, 表明 PEI-SBC/Mt 对 Cd(II) 的吸附过程更适合用 Langmuir 等温吸附模型解释, 吸附过程是均匀的单分子层吸附。另外, 从 Freundlich 模型中得到的 n 均 > 1, 说明 PEI-SBC/Mt 对 Cd(II) 有较强的吸附能力。



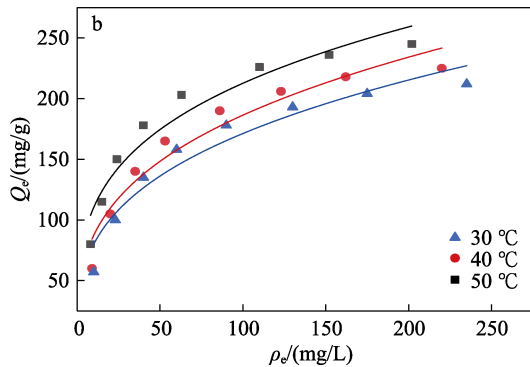


图 9 Langmuir 等温吸附曲线 (a) 及 Freundlich 等温吸附曲线 (b)

Fig. 9 Langmuir isothermal adsorption curves (a) and Freundlich isothermal adsorption curves (b)

表 3 PEI-SBC/Mt 在不同温度下吸附 Cd(II) 的吸附等温模型参数

Table 3 Isothermal model parameters for the adsorption of Cd(II) by PEI-SBC/Mt at different temperature

$\theta/^\circ\text{C}$	Langmuir			Freundlich		
	$K_1/(\text{L}/\text{mg})$	$Q_m/(\text{mg}/\text{g})$	R^2	n	$K_F/[(\text{mg}/\text{g})(\text{L}/\text{mg})^{1/n}]$	R^2
30	0.03131	241.0850	0.99984	3.0249	37.3623	0.93001
40	0.03461	255.0737	0.99978	3.0345	40.8605	0.93429
50	0.05196	266.2774	0.99911	3.5062	57.1841	0.93181

2.5 再生吸附性能

吸附剂的再生性能是影响实际废水处理成本控制的重要因素。图 10 为 PEI-SBC/Mt 经过 5 次吸附和解吸循环过程后的吸附率变化。由图 10 可见, PEI-SBC/Mt 对 Cd(II) 的吸附率由起始的 94.0% 降至 79.8%。这可能是因为是在脱附剂中, Cd(II) 不能被完全解吸, 占据了一定的吸附位点; 另外, 再生次数的增加可能导致部分孔隙堵塞。PEI-SBC/Mt 经过吸附和解吸 5 次循环后, 吸附率下降趋势不显著, 对 Cd(II) 仍然有较高的吸附能力, 说明吸附剂 PEI-SBC/Mt 具有良好的吸附再生性能。

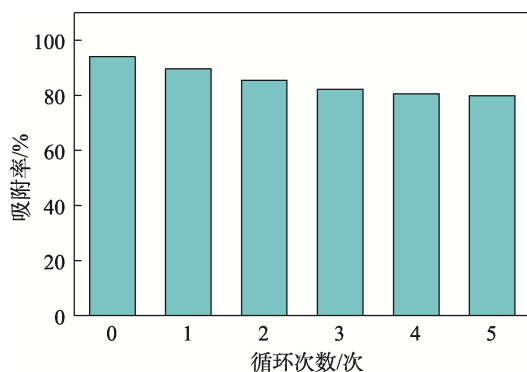


图 10 PEI-SBC/Mt 吸附剂的再生性能

Fig. 10 Regeneration performance of PEI-SBC/Mt adsorbent

2.6 吸附机理分析

基于上述的表征与分析结果, 本文提出可能的吸附机理。重金属在吸附剂表面的吸附取决于表面积、孔隙率、静电相互作用等因素。Cd(II) 在 PEI-SBC/Mt 上的吸附符合准二级动力学模型, 吸附剂表面基团与带正电荷的 Cd(II) 通过共价电子方式形成配体而发生螯合, 表面的吸附位点数量是影响吸附的重要因素。CaCO₃ 作为致孔剂增加了 PEI-SBC/Mt 的吸附位点和比表面积, SMt 和 PEI 的加入为 PEI-SBC/Mt 引入了羧基和氨基, 进一步增加了活性位点。在较低 pH 下, PEI-SBC/Mt 表面氨基质子化产生正电荷与 Cd(II) 发生静电排斥导致吸附量较低, 在较高 pH 下, 镉元素以 Cd(OH)₂、Cd(OH)⁺ 和 Cd(OH)₃ 的形式存在, 因此, PEI-SBC/Mt 在 pH=6 左右时的吸附效果最佳。

图 11 为 PEI-SBC/Mt 结构示意图及 PEI-SBC/Mt 吸附 Cd(II) 的机理图。由图 11a 可以发现, PEI-SBC/Mt 复合球内外分布着 Mt 和 SBC, 其中 SBC 被 PEI 改性。由图 11b 可知, Cd(II) 可以通过静电作用吸附 PEI-SBC/Mt 中去质子化的羧基或带负电荷的基团 (Mⁿ⁻) (Si—O⁻ 和 Al—O⁻)。除了吸附剂与 Cd(II) 之间存在的范德华力之外, PEI-SBC/Mt 对 Cd(II) 的吸附与 PEI-SBC/Mt 上的 —NH 或 —NH₂ 与 Cd(II) 之间的配位络合有一定的关系, —NH 和 —NH₂ 与缺电子的 Cd(II) 可以通过共用电子对的形式相互作用。同时, PEI-SBC/Mt 上的 —OH 和 Cd(II) 发生阳离子交换, 此外 Mt 表面具有永久负电荷, 其层间可交换的水合阳离子 (Na⁺、Ca²⁺) 可与 Cd(II) 替换来保持电荷稳定^[24]。

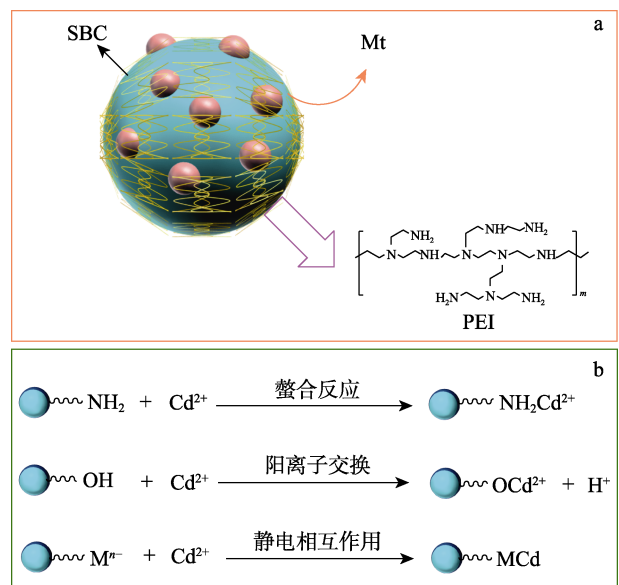


图 11 PEI-SBC/Mt 结构示意图 (a) 及 PEI-SBC/Mt 吸附 Cd(II) 的机理图 (b)

Fig. 11 Schematic diagram of PEI-SBC/Mt structure (a) and mechanism of Cd(II) adsorption by PEI-SBC/Mt (b)

3 结论

以 SBC 和 Mt 为原料, CaCO_3 为致孔剂, 采用简单凝固浴法制备了 PEI-SBC/Mt 复合球。结果表明, CaCO_3 的加入促进了多孔结构的形成, 提高了复合球的比表面积; Mt 的引入提高了 PEI-SBC/Mt 的热稳定性。

吸附动力学和等温线模型的分析结果表明, PEI-SBC/Mt 对 Cd(II) 的吸附过程符合准二级动力学模型和 Langmuir 吸附等温线模型, 在 25 °C、溶液初始 pH=6、Cd(II) 初始质量浓度为 450 mg/L 时最大平衡吸附量为 235 mg/g, 吸附过程是单分子层化学吸附, 主要通过螯合、离子交换、静电吸附等相互作用。PEI-SBC/Mt 的再生性能良好, 5 次循环实验后吸附效率仍能达到 79.8%。总体而言, 制备的 PEI-SBC/Mt 复合球具有较高的吸附量和较好的再生性能, 在工业废水重金属离子吸附处理中具有巨大的应用潜力。

参考文献:

- REN S Y (任姝月), LI S S (李双双), LIU W (刘威). Thinking on the treatment of heavy metal wastewater[J]. *Ecological Environment and Protection (生态环境与保护)*, 2021, 4(4): 105-106.
- MA J W (马健伟), REN S P (任淑鹏), CHU Y (初阳), *et al.* Research progress in the treatment of heavy metal wastewater by chemical precipitation[J]. *Chemical Engineer (化学工程师)*, 2018, 32(8): 57-59.
- YANG H (杨海), HUANG X (黄新), LIN Z Z (林子增), *et al.* Progress in ion exchange treatment of heavy metal wastewater[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2019, 48(7): 1675-1680.
- DAI L P (戴丽萍), ZHU H Q (朱汉权), KE X (柯雄), *et al.* Removal of Cr(VI) from aqueous solution by two-machine membrane electrodialysis[J]. *Environmental Engineering (环境工程)*, 2021, 39(11): 89-95.
- KANG X J (康雪晶), WEI Y J (魏永杰). Research progress in the treatment of heavy metal wastewater by membrane separation[J]. *Guangdong Chemical Industry (广东化工)*, 2016, 43(12): 143-144.
- XIONG X Y (熊星滢), PU S Y (蒲生彦), MA H (马慧), *et al.* Review on removal of heavy metal ions from water by hydrogel adsorption[J]. *Industrial Water Treatment (工业水处理)*, 2016, 36(5): 1-4.
- WANG F T, PAN Y F, CAI P X, *et al.* Single and binary adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions using sugarcane cellulose-based adsorbent[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 241: 482-490.
- WANG L L (王丽丽), GAO R W (高冉薇), JIAN Y (简燕), *et al.* Synthesis of chitosan-based adsorbents and their adsorption performance on Cu(II)[J]. *Guangzhou Chemical (广州化工)*, 2018, 46(23): 54-56, 74.
- WANG S S (王闪闪). Preparation of zeolite/bentonite particle adsorbents and their adsorption studies on heavy metals[D]. *Quangzhou: Huaqiao University (华侨大学)*, 2020.
- LIANG R Y (梁锐殷), HUANG J F (黄洁芬), WU A X (吴爱娟), *et al.* Preparation of biochar microspheres and their application to adsorption of lead ions[J]. *Guangzhou Chemical (广州化工)*, 2019, (5): 94-98.
- PAN Y F, WANG F T, WEI T Y, *et al.* Hydrophobic modification of bagasse cellulose fibers with cationic latex: Adsorption kinetics and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 302: 33-43.
- CHEN Z Y, PAN Y F, CAI P X. Sugarcane cellulose-based composite hydrogel enhanced by g-C₃N₄ nanosheet for selective removal of organic dyes from water[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 205: 37-48.
- QU J H, ZHANG X B, BI F X, *et al.* Polyethylenimine-grafted nitrogen-doping magnetic biochar for efficient Cr(VI) decontamination: Insights into synthesis and adsorption mechanisms[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 313: 120103.
- PAN Y F, XIE H L, LIU H Y, *et al.* Novel cellulose/montmorillonite mesoporous composite beads for dye removal in single and binary systems[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 286: 121366.
- XIE Y J, PAN Y F, CAI P X. Cellulose-based antimicrobial films incorporated with ZnO nanopillars on surface as biodegradable and antimicrobial packaging[J]. *Food Chemistry*, 2022, 368: 130784.
- LU X G (鲁秀国), GUO Y T (过依婷). Determination of trace cadmium in soil by ion-conjugation spectrophotometry with potassium iodide-Cd(II)-Rhodamine B[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2018, 47(11): 2550-2553.
- ZHAO X Y (赵旭阳), ZHAO Y (赵宇), HE X F (何雪飞), *et al.* Performance of different siloxane-modified waterborne polyurethane adhesive films[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(11): 2269-2275.
- CHEN H Y (陈豪宇), ZHANG S L (张胜利), KAI C C (凯橙橙), *et al.* Adsorption of Cr(VI) on polyethylenimine modified cellulose fibers[J]. *Journal of Environmental Science (环境科学学报)*, 2018, 38(8): 3090-3098.
- LI C X (李彩新), LIANG X R (梁小容), GU J (古菊), *et al.* Preparation and characterization of bagasse nanocellulose[J]. *Preparation and Characterization of Bagasse Nanocellulose (高等学校化学学报)*, 2017, 38(7): 1286-1294.
- LIU X T (柳雪涛), ZHANG Z C (张振川), HU J S (胡建设). Preparation of MCM-41-PAA hybrid mesoporous material and its study on Hg(II) ion adsorption[J]. *Polymer Bulletin (高分子通报)*, 2020, (3): 27-32.
- LIN L N (林丽娜), HUANG Q (黄青), LIAN F (廉菲), *et al.* Mechanisms of humic acid and pH effects on the adsorption of As(III) by biochar-Fe-MnO composites[J]. *Journal of Agriculture Environment Science (农业环境科学学报)*, 2017, 36(2): 387-393.
- WANG X Y (王鑫宇), ZHANG X (张曦), MENG H B (孟海波), *et al.* Study on the effect of temperature on the adsorption characteristics of heavy metals by biochar[J]. *China Agricultural Science and Technology Herald (中国农业科技导报)*, 2021, 23(2): 150-158.
- ZHAO Y J (赵永杰). Kinetic factors of removing hexavalent chromium from industrial wastewater based on montmorillonite[J]. *China New Technology and New Products (中国新技术新产品)*, 2021, (12): 116-118.