

三乙烯四胺基蔗渣纤维素对 Cr(VI) 的吸附性能研究

黄中航¹ 夏璐^{1,2*} 邓啟敏¹

(1.广西民族大学化学化工学院, 南宁 530008;

2.广西林产化学与工程自治区重点实验室, 南宁 530008)

摘要 通过对蔗渣纤维素进行胺化改性, 合成新型三乙烯四胺基蔗渣纤维素吸附剂, 并对 Cr(VI) 废水进行处理。根据对三乙烯四胺基蔗渣纤维素的结构和形貌表征, 发现引入三乙烯四胺可以提高蔗渣纤维素的比表面积, 并形成适于吸附的多孔结构。利用热力学、动力学及脱附再生实验研究其对于 Cr(VI) 的吸附性能。结果表明, 三乙烯四胺基蔗渣纤维素对 Cr(VI) 的吸附效果良好, 其吸附过程符合 Langmuir 等温方程和准二级动力学方程。而且, 该吸附剂热稳定性高, 可重复使用。

关键词 改性纤维素, 吸附, Cr(VI)

Study on Cr(VI) adsorption by sugarcane bagasse cellulose modified with triethylene tetramine

Huang Zhonghang¹ Xia Lu^{1,2} Deng Qimin¹

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530008; 2.Key Laboratory of Development and Application of Forest Chemicals of Guangxi, Nanning 530008)

Abstract A new type of triethylene tetramine based bagasse cellulose adsorbent used for Cr(VI) wastewater treatment was synthesized by the amination of bagasse cellulose. According to the structural and morphological characterization of triethylene tetramine based bagasse cellulose, it was found that the introduction of triethylene tetramine can improve the specific surface area of bagasse cellulose and formed the porous structure that was suitable for adsorption. The adsorption properties of Cr(VI) were studied by thermodynamics, kinetics and desorption regeneration experiments. The results showed that the triethylene tetramine based bagasse cellulose exhibited high adsorption capacities for Cr(VI), and the adsorption process was in accordance with Langmuir isotherm equation and the pseudo second order kinetic equation. Moreover, the adsorbent had high thermal stability and good reusability.

Key words modified cellulose, adsorption, Cr(VI)

随着工业的发展, 工厂排出的废水含有大量的六价铬离子, 对环境产生巨大的影响。而铬离子经过食物链在人体富集, 对人体健康造成相当大的损害, 因此对铬离子的处理已成为环境保护的一大课题。目前, 由于吸附法具有成本低廉且操作简单等优点, 在实际应用中较多的被用来处理废水中的六价铬离子^[1]。

纤维素是常见的天然材料^[2], 来源广、成本低, 其特殊的结构可以对重金属进行物理和化学吸附, 是一种极具潜力的吸附材料^[3-4]。但是, 天然纤维素对重金属的吸附能力不佳, 需要通过化学改性等方法来提高其吸附能力。目前, 化学改性制备新型高

效的改性纤维素吸附剂已经成为废水处理研究领域一个备受关注的研究方向^[5-7]。

近来, 已有不少研究者对改性蔗渣纤维素的重金属吸附性能进行了研究。比如, Yu 等^[8]对蔗渣纤维素进行了酯化改性, 分析了其对铅、镉、铜和锌的吸附性能; 朱南洋等^[9]研究了接枝蔗渣纤维素对 Cu(II) 进行吸附时的热力学和动力学模型。但是, 通过酯化等方法来改性蔗渣纤维素效率低, 且不易控制, 而接枝共聚合成产物产量不高, 反应条件要求严格。这些都限制了改性蔗渣纤维素吸附剂的进一步应用。

为了提高改性蔗渣纤维素的合成效果, 本研究

基金项目:国家自然科学基金项目(41061044;41461092);广西民族大学 2016 年研究生教育创新计划项目(gxun-chxzs2016117)

作者简介:黄中航(1991-), 男, 硕士研究生。研究方向为化工环保。

联系人:夏璐(1963-), 女, 教授, 博士。研究方向为化工环保。

将引入三乙烯四胺进行胺化改性,制备三乙烯四胺基蔗渣纤维素吸附剂。在治理六价铬离子废水领域应用三乙烯四胺基纤维素至今还未见报道,并且用此化学改性方法来获得新型Cr(VI)吸附剂相对于其他改性方法来说,实验条件容易控制、操作简单、合成产率高,所形成的吸附剂具有特殊的多孔结构并可对Cr(VI)形成螯合作用,能够实现高效的吸附。

1 实验部分

1.1 主要试剂

甘蔗渣,贵糖股份有限公司;由重铬酸钾配制六价铬溶液;其他所用试剂均为分析纯;所用水为蒸馏水。

1.2 吸附剂的制备

首先,用电子天平称取已活化的蔗渣纤维素3g,将100mL 2.5%的氢氧化钠溶液装入三颈烧瓶中,再称取21g 环氧氯丙烷加入盛有20mL 无水乙醇的烧杯中搅拌均匀,用滴液漏斗慢慢将搅拌后的溶液滴加入烧瓶中,在25℃下恒温搅拌24h,得到环氧纤维素,干燥至恒重待用。

然后,分别取1g Na_2CO_3 、100g 蒸馏水、3g 环氧纤维素放入三口烧瓶,再称取3g 三乙烯四胺溶液于装有40mL DMF的小烧杯中搅拌混匀,用滴液漏斗慢慢将搅拌后的溶液滴加入烧瓶中,在55℃的条件下搅拌5h,产物用去离子水和乙醇反复洗涤至中性,在40℃条件下放于真空干燥箱中干燥至恒重,所得产品为三乙烯四胺基纤维素,以下统称改性纤维素。

1.3 改性纤维素的表征

将蔗渣纤维素与最优条件下制得的三乙烯四胺基纤维素进行红外光谱分析,取光谱纯级别的溴化钾置于玛瑙研钵中,取适量待测样一起研磨均匀后,压制成片,借助MAGNA-1R550型傅里叶红外光谱分析仪对待测样进行红外分析测试,扫描范围为400~4000nm。

采用SUPRA 55 Sapphire型场发射扫描电镜对三乙烯四胺基纤维素和甘蔗渣进行形貌观察。

利用Netzsch同步热分析仪(DSC/DTA-TG, STA 449 F3 Jupiter®)对三乙烯四胺基蔗渣纤维和甘蔗渣纤维分别进行热重测试,升温速率10℃/min,通氮气保护。

1.4 吸附试验

等温吸附实验:分别取浓度为10mg/L、20mg/L、30mg/L、40mg/L、50mg/L的Cr(VI)溶液各

50mL,调节溶液至pH=2,等量加入1.5g改性纤维素,分别在15℃、25℃、35℃转速200r/min条件下振荡3h后,将滤液离心分离后稀释,待测液中Cr(VI)离子含量借助紫外-可见分光光度仪测定。

动力学吸附实验:取50mL浓度为20mg/L的Cr(VI)溶液,调节其pH=2,等量加入1.5g改性纤维素,分别在吸附温度为15℃、25℃、35℃下恒温振荡10min、20min、40min、80min、120min,控制摇床转速为200r/min,滤液离心分离后稀释,待测液中Cr(VI)含量借助紫外-可见分光光度仪测定。

pH吸附实验:取50mL浓度为20mg/L的Cr(VI)溶液,调节溶液的pH分布在2~6,加入0.75g改性纤维素,在恒温15℃转速200r/min条件下振荡3h后,将滤液离心分离后稀释,借助紫外-可见分光光度仪测定待测液中Cr(VI)浓度。

投加量吸附实验:取50mL浓度为20mg/L的Cr(VI)溶液,调节溶液的pH=2,分别加入0.5g、0.75g、1.00g、1.25g、1.50g改性纤维素吸附剂,在恒温15℃转速200r/min条件下振荡3h后,将滤液离心分离后稀释,待测液中Cr(VI)含量借助紫外-可见分光光度仪测定。

1.5 可再生性能评价

取20mg/L的重铬酸钾溶液50mL加入锥形瓶中,再取一定量吸附剂于锥形瓶中吸附溶液中的Cr(VI),于25℃下振荡吸附至饱和,测出对Cr(VI)的去除率。为了防止吸附后的吸附剂对环境造成再次危害,选用0.1mol/L的HCl为洗脱试剂,进行5次吸附-脱附过程,计算每次循环后Cr(VI)离子的去除率,吸附剂的吸附量 q (mg/g)的计算如式(1):

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (1)$$

去除率 R 按式(2)计算:

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, C_0 为溶液的初始浓度,mg/L; C_e 为吸附后溶液中金属离子的浓度,mg/L; V 为溶液体积,L; M 为吸附剂质量,g^[10]。

2 结果与讨论

2.1 三乙烯四胺基蔗渣纤维素的结构组成和形貌特点

2.1.1 红外光谱分析

图1为蔗渣纤维素、环氧纤维素和三乙烯四胺基蔗渣纤维素的红外光谱图。由图1可知,与蔗渣纤维素相比较,环氧纤维素的红外谱图在1250cm⁻¹

处有 1 个强烈的特征吸收峰,这是由于环氧氯丙烷当中的 $-\text{CH}(\text{O})\text{CH}-$ 振动产生的。同时,在三乙烯四胺基蔗渣纤维素的红外谱图中波长位于 1670cm^{-1} 处有一个明显的特征吸收峰,这是由于三乙烯四胺中 $\text{C}=\text{N}$ 双键的振动产生的,而在 1550cm^{-1} 波长处的特征吸收峰则是由三乙烯四胺中 $-\text{NH}$ 振动吸收产生的。此外,由于胺基的引入,与环氧纤维素相比,在三乙烯四胺基蔗渣纤维素的红外谱图的 3342cm^{-1} 波长处的吸收峰明显变宽。另外,由于 $-\text{NH}$ 的引入,导致 3446cm^{-1} 处的吸收峰往 3348cm^{-1} 移动。而且,在 1250cm^{-1} 波长处的环氧特征峰消失,说明在改性过程中胺基螯合成功,生成三乙烯四胺基纤维素。通过元素分析仪可以测得改性纤维素中碳的质量分数为 39.52% ,氢的质量分数为 6.42% ,氮的质量分数为 0.42% 。

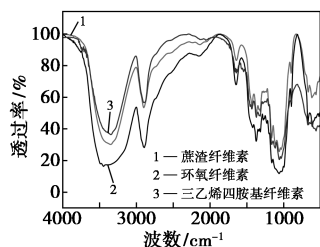


图 1 蔗渣纤维素处理前后的红外光谱图

2.1.2 扫描电镜分析

图 2 为未经处理的蔗渣纤维素和经过胺化改性后的蔗渣纤维素的形态。如图 2 所示,未处理过的蔗渣纤维素表面纹理平整,结构十分紧密,而胺化改性后的三乙烯四胺基蔗渣纤维素表面纹理粗糙,结构不规则。而且,改性后的纤维素外部出现很多凸起结构,存在大量大小不一的微型孔洞,物理形态松散不容易结块,可以推测,蔗渣纤维素经过化学改性之后结构已经被破坏,所形成的表面具有更大的相对比表面积。进一步通过氮吸附 BET 比表面仪测定发现,三乙烯四胺基纤维素比表面积为 $1.834\text{m}^2/\text{g}$,明显高于原蔗渣纤维素的比表面积 $0.491\text{m}^2/\text{g}$ 。比表面积的增大使改性纤维素的活性位点增多,可以有效提高蔗渣吸附的可及度。

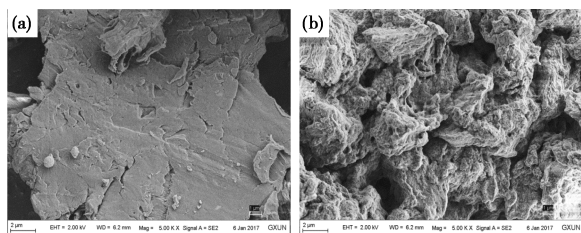


图 2 纤维素处理前后的 SEM 图

[(a)纤维素;(b)三乙烯四胺基纤维素]

综合以上分析可知,蔗渣纤维素经过化学改性处理之后分子结构发生变化,改性后纤维素相对改性前纤维素的比表面积更大,活性位点增多,对于吸附 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的性能起到了增强作用。

2.2 三乙烯四胺基蔗渣纤维素的热稳定性和再生性

2.2.1 热重分析

改性前后纤维素的热失重曲线如图 3 所示,两者的实验测试温度都是从 35°C 缓慢升至 900°C 。通过比较两者的热重变化曲线可以看出,改性前蔗渣纤维初始温度从 35°C 升到 210°C 时,质量仅减少 2.1% ,而改性后蔗渣纤维温度从 35°C 升到 260°C 时,质量仅减少 6.3% ,均无明显失重,这是因为采用的两种样品均为干燥样,水分的蒸发不多。在样品的高温分解阶段,蔗渣纤维素持续升温从 210°C 至 900°C 时,质量减少了 73.4% ,而三乙烯四胺基蔗渣纤维素温度从 260°C 到 900°C 时,质量减少了 76.9% 。改性前纤维着火点 T_1 为 300°C ,改性后纤维着火点 T_2 为 330°C ,改性后的纤维比改性前的初始分解温度更高。由此可见,三乙烯四胺基纤维素比蔗渣纤维素的热稳定性能更好。

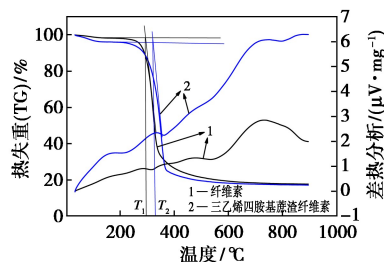


图 3 三乙烯四胺基蔗渣纤维素和纤维素的热失重曲线图

2.2.2 脱附再生性分析

在解析-再生实验中,以 0.1mol/L 的 HCl 作为解析试剂研究改性纤维素的再生性能。随着吸附-洗脱次数的增加,改性纤维素对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的去除率如图 4 所示,循环解析 5 次后的改性纤维素对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的去除率呈现下降的趋势,但下降率并不明显,仅为 6.8% 。这说明改性后的纤维素吸附剂具有较好的重复再生性,在治理污水方面具有非常大的应用前景。

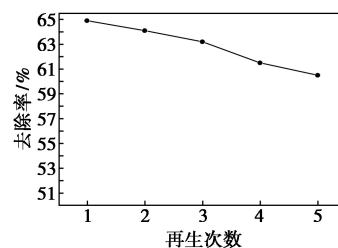


图 4 脱附再生性能图

2.3 三乙烯四胺基蔗渣纤维素的吸附性能

2.3.1 等温吸附模型测试

采用 Langmuir 吸附等温方程分析三乙烯四胺基蔗渣纤维素的吸附过程机理,Langmuir 模型表达如式(3):

$$\frac{1}{q_{\text{eq}}} = \frac{1}{q_{\text{max}}} + \frac{1}{bq_{\text{max}}} \left(\frac{1}{C_{\text{eq}}} \right) \quad (3)$$

式中, q_{eq} 为吸附金属离子的平衡吸附量, mg/g ; q_{max} 为吸附剂饱和吸附量, mg/g ; C_{eq} 为吸附后的溶液浓度, mg/L ; b 为 Langmuir 吸附系数, L/mg 。

分离因子或平衡系数 R_L 的计算如式(4):

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (4)$$

式中, C_0 为金属离子的起始浓度, mg/L [11]。

如图 5 所示,三乙烯四胺基纤维素的平衡吸附量随着初始 Cr(VI) 离子浓度的上升而增大。而且,各温度下的三乙烯四胺基纤维素吸附 Cr(VI) 的过程能用 Langmuir 等温方程拟合。其中相关的吸附常数和相关的系数如表 1、表 2 所示,由此分析可知,该改性纤维素吸附剂对 Cr(VI) 遵循单分子层吸附模式,以化学吸附为主。另外,从改性纤维素吸附 Cr(VI) 的拟合 Langmuir 方程参数可以看出其最大吸附量为 3.52 mg/g ,由 R_L 值均在 $0 \sim 1$ 范围内,表明对 Cr(VI) 的吸附作用是显著有利的。

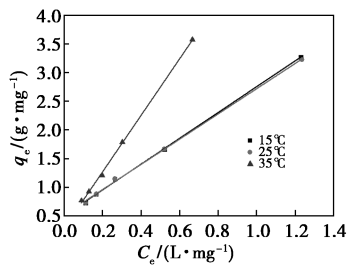


图 5 吸附剂对 Cr(VI) 的 Langmuir 模型拟合

表 1 等温吸附类型与 R_L 的关系

R_L 值	$R_L > 1$	$R_L = 1$	$0 < R_L < 1$	$R_L = 0$
等温吸附类型	不利吸附	线性吸附	有利吸附	不可逆吸附

表 2 Cr(VI) 的 Langmuir 等温吸附模型参数

温度/ °C	$q_{\text{max}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$b/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	R_L	拟合方程
15	1.98	0.225	0.99902	0.182	$y = 2.24679x + 0.50562$
25	1.92	0.238	0.99873	0.174	$y = 2.19593x + 0.52156$
35	3.52	0.058	0.99874	0.463	$y = 4.92049x + 0.28419$

2.3.2 动力学吸附模型测试

为了分析吸附剂的吸附机理,进一步对其动力

学吸附过程进行了测试,其中准二级动力学模型的积分表达如式(5):

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_{\text{eq}}} + \left(\frac{1}{k_2 q_{\text{eq}}^2} \right) \frac{1}{t} \quad (5)$$

式中,吸附剂对重金属离子的吸附初始速率 $h = k_2 q_{\text{eq}}^2$ [12], $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; k_2 为准二级动力学常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; t 为反应时间, min 。

动力学吸附模型测试结果如图 6 所示。由图 6 可知,随着吸附时间的延长,三乙烯四胺基纤维素对 Cr(VI) 的吸附容量急剧增长,这是由于改性纤维素大的比表面积上作用于 Cr(VI) 的可接触活性吸附位点多,形成了一个快速吸附的过程。各温度下吸附剂对 Cr(VI) 的吸附实验数据可以借助准二级动力学方程很好的拟合,吸附剂对 Cr(VI) 的相关动力学参数见表 3。可以看出,改性纤维素对 Cr(VI) 吸附实验的相关系数 R^2 均大于 0.999,准二级动力学模型与实际吸附过程相当吻合,说明改性纤维素在对 Cr(VI) 的吸附实验中吸附质与吸附剂间所进行的表面反应都是化学吸附反应。

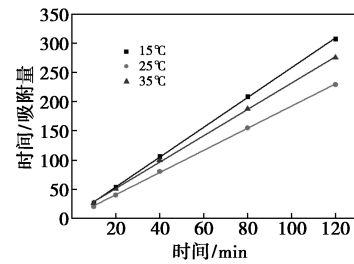


图 6 改性剂对 Cr(VI) 准二级动力学方程拟合曲线

表 3 改性剂对 Cr(VI) 动力学方程参数

温度/ °C	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	R^2	$h / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	拟合方程
15	0.39	2.174	0.99974	0.331	$y = 2.54868x + 3.01526$
25	0.53	1.235	0.99968	0.347	$y = 1.89356x + 2.91401$
35	0.44	0.797	0.99939	0.157	$y = 2.25214x + 6.3606$

2.3.3 pH 对吸附剂吸附 Cr(VI) 的影响

pH 对三乙烯四胺基纤维素固体表面功能基团的质子化及去质子产生作用,使其表面结构发生变化,进而影响铬的存在形式。如图 7 所示,随着溶液 pH 不断增大,改性纤维素对 Cr(VI) 的吸附量和去除率都有所降低。当 $\text{pH} = 2$ 时,对 Cr(VI) 的去除率达到 61.6%,而吸附量为 0.82 mg/g ,此时两者均为最大值。而当 pH 升高到 4 时,对 Cr(VI) 的去除效果趋于平稳。这是由于在较低 pH 下,Cr(VI) 在

水中一般以 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 HCrO_4^- 阴离子形式存在,而随着 pH 的不断增加,溶液中 OH^- 含量也不断增多,与 Cr(VI) 同时竞争吸附剂表面上被质子化的活性位点,因此对 Cr(VI) 的吸附量和去除率都随之减少^[13]。

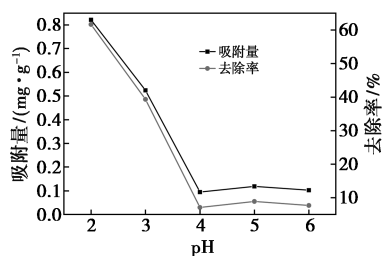


图 7 pH 对吸附剂吸附 Cr(VI) 的影响

2.3.4 投加量对吸附剂吸附 Cr(VI) 的影响

投放量也对三乙烯四胺基蔗渣纤维素的吸附性能产生重要影响。图 8 所示为当投加量依次为 0.5g、0.75g、1.0g、1.25g、1.5g 时三乙烯四胺基蔗渣纤维素对 Cr(VI) 的吸附性能。由图 8 可知,随着改性纤维素投加量的逐渐增加,吸附剂对 Cr(VI) 的吸附量逐渐降低,去除率反而逐渐增大,这是因为吸附剂投加量的增多,对 Cr(VI) 的活性位点也随之增多,结合 Cr(VI) 的能力增强,但是,投加量太多会造成吸附剂有重叠或聚合的现象,反而使得吸附剂表面能够利用的表面积和有效的吸附活性位点相应减少,吸附剂对 Cr(VI) 的吸附量有下降的趋势^[14]。

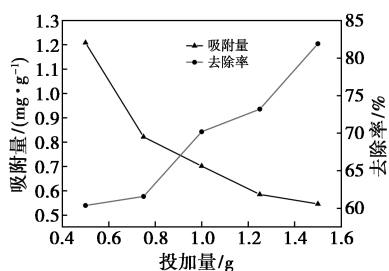


图 8 投加量对吸附剂吸附 Cr(VI) 的影响

3 结论

以制糖工业中的副产品蔗渣作为合成原料,制备出三乙烯四胺基蔗渣纤维素,进而全面地分析了其对于 Cr(VI) 的吸附性能,研究结果表明:

(1)三乙烯四胺可以成功与蔗渣纤维素合成新型改性吸附剂,经过化学改性处理之后的纤维素分子结构发生变化,改性后的纤维素相对于改性前纤维素的比表面积更大,活性位点增多,通过热重分析可得改性后的纤维素热稳定性更好,且通过对吸附剂进行脱附再生性分析可知改性纤维素可重复

利用。

(2)三乙烯四胺基蔗渣纤维素对 Cr(VI) 具有良好的吸附效果,吸附过程遵循 Langmuir 等温模型和准二级动力学模型。同时,溶液的 pH 和吸附剂投加量都影响改性纤维素对 Cr(VI) 的吸附性能。当 $\text{pH}=2$ 时,对 Cr(VI) 的去除率达到 61.6%,而吸附量为 0.82mg/g,随着投加量增多,吸附剂对 Cr(VI) 的去除率增大,但过量之后,对 Cr(VI) 的吸附量有下降的趋势。

参考文献

- [1] Bhupinder D. Potential of biological materials for removing heavy metals from waste water[J]. Environ Sci Pollut Res, 2014, 21: 1614-1627.
- [2] 刘明华,林春香.天然高分子改性吸附剂[M].北京:化学工业出版社,2011:50.
- [3] 黄中航,夏璐,邓敏.改性纤维素在吸附重金属领域的研究进展[J].化工技术与开发,2016,45(8):14-18.
- [4] Lata R, Sourja G, Swachchha M. Surface modification of naturally available biomass for enhancement of heavy metal removal efficiency, upscaling prospects, and management aspects of spent biosorbents: a review[J]. Appl Biochem Biotechnol, 2016, 180: 41-78.
- [5] Kiran S, Jyoti K A, Mangal S J T. Functionalization of nanocrystalline cellulose for decontamination of Cr(III) and Cr(VI) from aqueous system; computational modeling approach[J]. Clean Techn Environ Policy, 2014, 16: 1179-1191.
- [6] 王小芬.改性纤维素吸附剂的合成及其对铜离子的吸附[J].环境工程学报, 2015, 9(4): 1554-1558.
- [7] 程启明,黄青,刘英杰,等.花生壳和花生壳生物炭以镉离子吸附性能研究[J].农业环境科学学报, 2014, 33(10): 2022-2029.
- [8] Yu J X, Wang L Y, Chi R A, et al. Adsorption of Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} from aqueous solution by modified sugarcane bagasse[J]. Res Chem Intermed, 2015, 41: 1525-1541.
- [9] 朱南洋,邓敏,廖海达,等.三乙烯四胺基蔗渣纤维素的制备及其对 Cu(II) 的吸附研究[J].科学技术与工程, 2016, 16(20): 305-311.
- [10] 夏璐,胡伊旭,张博涵,等.木屑黄原酸盐对双离子体系中铜镍的吸附[J].环境工程学报, 2014, 8(5): 1718-1722.
- [11] 陈素红.玉米秸秆的改性及其对六价铬离子吸附性能的研究[D].济南:山东大学,2012.
- [12] 王华.纤维素的改性及在废水处理中的应用研究进展[J].水处理技术, 2012, 38(5): 1-6.
- [13] 王岩,代群威,陈国华,等.藻类吸附剂对六价铬的吸附特性[J].环境工程学报, 2014, 8(5): 1769-1774.
- [14] Nikiforova T E, Kozlov V A. A mechanism of sorption of heavy metal ions from aqueous solutions by chemically modified cellulose[J]. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2012, 48(6): 620-626.

收稿日期:2017-04-09

修稿日期:2017-05-17