

PEI@SA微球制备及其对甲基蓝的吸附研究

李志¹, 肖远淑^{1,2}, 李帅¹, 单国华^{1,2}

(1.新疆大学 纺织与服装学院, 新疆 乌鲁木齐 830017;

2.新疆特色纺织品与清洁染整技术重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830017)

摘要:以海藻酸钠(SA)为基材,通过交联法制备聚乙烯亚胺(PEI)改性吸附剂PEI@SA,研究其对甲基蓝(MB)的吸附性能。采用SEM和FTIR对吸附剂表面形貌和化学结构进行表征。考察pH值、初始染料浓度、吸附时间对吸附性能的影响,然后对吸附过程进行等温线模型和动力学模型拟合。结果表明:PEI@SA对MB的吸附符合Langmuir吸附模型和准二级动力学模型,吸附过程为单分子层吸附,以化学吸附为主。25℃时对MB最大吸附量为88.34 mg/g,是未改性SA的10倍。

关键词:海藻酸钠;聚乙烯亚胺;吸附;甲基蓝;等温线;动力学

中图分类号:X 791

文献标志码:A

文章编号:1000-4033(2024)06-0033-05

PEI@SA Microsphere Preparation and Its Adsorption to Methyl Blue

Li Zhi¹, Xiao Yuanshu^{1,2}, Li Shuai¹, Shan Guohua^{1,2}

(1.College of Textile and Clothing, Xinjiang University, Urumqi, Xinjiang 830017, China;

2.Xinjiang Key Laboratory of Characteristic Textiles and Clean Dyeing and Finishing Technology, Urumqi, Xinjiang 830017, China)

Abstract: PEI@SA adsorbent based on sodium alginate(SA) integrated with polyethyleneimine(PEI) was prepared using crosslinking method, which was employed for the elimination of methyl blue(MB). The chemical structure and the surface morphology of PEI@SA were characterized by FTIR and SEM. Subsequently, the influence of pH value, initial dye concentration and adsorption time on the MB adsorption was explored. Then, the adsorption process was fitted with isotherm model and kinetic model. The results show that the adsorption of MB is aligned to the Langmuir adsorption model and the quasi-second-order kinetic model. PEI@SA presents maximum adsorption capacity of 88.34 mg/g for MB at 25℃, which is 10 times higher than that of pristine SA adsorbent.

Key words: Sodium Alginate; Polyethyleneimine; Adsorbent; Methyl Blue; Isotherm Model; Kinetic Model

纺织品染色过程中大量合成染料的使用,使其产生的废水具有有机物含量高、难降解、色度高等特点,随着人们对环境和自身健康关注的日益增强,染色废水的高效

低成本处理已成为当前研究的热点^[1-2]。常用的染色废水处理方法主要有吸附法、絮凝法、氧化法、生物法、膜处理法等,这些方法中,吸附法因设备简单、操作简便、适应

性强等优点,受到研究者广泛关注^[3]。工业吸附剂活性炭具有优异的吸附能力,但价格较高,增加使用成本。海藻酸钠(SA)是褐藻提取碘和甘露醇后的副产物,是一类天然多

基金项目: 国家科技部重大专项子课题(2016YFC0400504);自治区科技计划项目-重点研发专项(2022B01045-4);新疆大学博士科研启动基金项目(500123006)。

作者简介: 李志(1995—),男,硕士研究生。主要从事微球制备及吸附应用研究。

通讯作者: 单国华(1980—),男,副教授,博士。E-mail:sgh_116@126.com。

糖化合物,具有来源丰富、价格低廉等优点,在染色废水中应用的研究逐渐增多^[4-7]。但直接应用SA作为吸附剂,存在吸附容量小、吸附速率低、比表面积小,且具有水溶性、稳定性较差等不足。研究表明,可以通过接枝、交联、复合等方法对SA进行处理,可改善其稳定性,通过引入一些活性基团,比如氨基、羟基等,可增强SA的选择吸附能力^[8-12]。本文尝试将聚乙烯亚胺(PEI)交联到海藻酸钠微球上,制备多氨基PEI@SA吸附剂,探讨其对阴离子型染料甲基蓝(MB)的吸附性能。

1 试验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:海藻酸钠(90%)、乙二醇缩水甘油醚(EGDE,环氧值 ≥ 0.7)、聚乙烯亚胺(分子量:70 000,50%水溶液),甲基蓝(生物染色剂),HCl、CaCl₂、EtOH均为分析纯。

仪器:CP153型精密电子天平[奥豪斯仪器(常州)有限公司],JJ-1型机械电动搅拌器(上海力辰仪器科技有限公司),JP-2012GH型超声波萃取仪(深圳市洁盟清洗设备有限公司),L9型分光光度计、PHS-3C型pH计(上海仪电科学仪器股份有限公司),FD-1A-50型冷冻干燥机(北京博医康实验仪器有限公司),EQUINOX 55型傅立叶变换红外光谱仪(德国Bruker公司),SHA-C型水浴恒温振荡器(杭州旌斐仪器科技有限公司),AU8010型冷场发射扫描电子显微镜(日本Hitachi公司),TG16型高速离心机(上海沪湘离心机仪器有限公司),FYL-YS-128L型低温保存箱(北京福意电器有限公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 吸附剂SA制备

称取2.0 g海藻酸钠溶解在

100 mL水中;称取5.0 g无水CaCl₂溶解在100 mL水中;搅拌条件下,用50 mL注射器将海藻酸钠溶液逐滴滴加到CaCl₂溶液中,室温搅拌6 h,得到海藻酸钠凝胶球,水洗3次,低温冷冻12 h,冷冻干燥12 h,得到SA^[9]。

1.2.2 吸附剂PEI@SA的制备

称取2.0 g PEI溶解在100 mL水中,将1.2.1中制备的未冷冻干燥凝胶球加入到PEI溶液中,室温搅拌24 h,加入到100 mL 2% EDGE溶液中,50℃继续搅拌1 h,水洗,EtOH洗,低温冷冻12 h,冷冻干燥12 h,得到PEI@SA。

1.2.3 吸附剂的表征

SA和PEI@SA表面形貌采用AU8010型冷场发射扫描电子显微镜观测;化学结构采用EQUINOX 55型傅立叶变换红外光谱仪进行测试,KBr压片,测试范围500~4 000 cm⁻¹。

1.2.4 工艺条件对吸附效果的影响

a. pH值

用1 mol/L HCl调节MB溶液pH值=2~6,25℃,吸附剂投加量0.5 g/L,MB初始浓度400 mg/L,100 r/min条件下,振荡120 min。

b. MB初始浓度

MB初始浓度为20~400 mg/L,调节MB溶液pH值=2,25℃,吸附剂投加量0.5 g/L,100 r/min条件下,振荡120 min。

c. 时间

MB初始浓度为400 mg/L,吸附剂投加量0.5 g/L,pH值=2,25℃条件下,100 r/min条件下,振荡一定时间。

以上吸附试验结束后,取一定量吸附后的MB溶液,8 000 r/min转速下,离心5 min,取上清液,在波长628 nm下测定吸光度,根据染料浓度-吸光度标准曲线计算吸

附后染料浓度。吸附容量根据公式(1)进行计算。

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

式中: q_e 为吸附剂的平衡吸附量,mg/g; C_0 为甲基蓝初始浓度,mg/L; C_e 为吸附平衡后甲基蓝浓度,mg/L; V 为甲基蓝溶液体积,L; m 为吸附剂质量,g。

1.2.5 吸附动力学模型

用准一级动力学和准二级动力学模型对1.2.4中所得时间影响吸附试验数据进行拟合,研究吸附剂对溶液中MB的吸附过程。准一级动力学和准二级动力学模型公式如式(2)和式(3)所示^[12]。

$$\frac{1}{q_t} = \frac{k_1}{q_e} + \frac{1}{q_e} \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

式中: t 为吸附时间,min; q_e 为平衡吸附量,mg/g; q_t 为 t 时刻的吸附量,mg/g; k_1 为准一级动力学速率常数; k_2 为准二级动力学速率常数。

1.2.6 吸附等温模型

用Langmuir(朗格缪尔)和Freundlich(弗罗因德利希)等温模型对1.2.4中所得吸附等温数据进行拟合,研究吸附机制。Langmuir型和Freundlich型等温模型公式如式(4)和式(5)所示^[6]。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (4)$$

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

Langmuir方程中的分离系数如式(6)所示。

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \quad (6)$$

式中: C_0 为MB初始浓度,mg/L; C_e 为吸附平衡后MB浓度,mg/L; q_e 为平衡吸附量,mg/g; k_L 为Langmuir吸附常数; k_F 为与吸附容量有关常

数; n 为吸附强度特征常数; R_L 表示Langmuir无量纲常数分离因子。

2 结果与讨论

2.1 表面电镜(SEM)分析

吸附剂SA与PEI@SA扫描电镜照片见图1。

由图1可以看出,SA表面具有多孔结构,放大显示其具有沟壑状结构,PEI@SA表面也具有类似SA的多孔结构,放大显示其表面较SA更为光滑,说明在SA表面接枝了PEI结构。

2.2 红外光谱(FTIR)分析

SA与PEI@SA的红外光谱图见图2。

由图2可知,对于SA,3 429 cm^{-1} 为O—H伸缩振动峰,1 631 cm^{-1} 和1 431 cm^{-1} 为—COO—的不对称伸缩振动和对称伸缩振动峰,1 122 cm^{-1} 和1 026 cm^{-1} 为—C—O—C—的伸缩振动峰。对于PEI@SA,引入PEI后,3 300~3 500 cm^{-1} 波峰从3 429 cm^{-1} 迁移到3 444 cm^{-1} ,且峰变得更宽,是由于O—H的伸缩振动与PEI分子中氨基的N—H伸缩振动叠加;—COO—伸缩振动从1 631 cm^{-1} 迁移到1 624 cm^{-1} ,是由于与PEI中的N—H形成氢键,同时,在2 931 cm^{-1} 处是PEI分子中—CH₂—的C—H伸缩振动,这些说明PEI接枝到SA表面^[9]。

2.3 不同pH值对吸附剂吸附MB的影响

不同pH值对SA与PEI@SA吸附MB的影响见图3。

由图3可知,随着pH值增大,SA与PEI@SA对MB的吸附量逐渐降低。SA受pH值影响较小,PEI@SA受pH值影响较大。这是由于PEI接枝后,PEI@SA结构中氨基活性基团增加,pH值较小时,氨基转变为氨基正离子,与MB分子间存在静电引力,对MB有较好

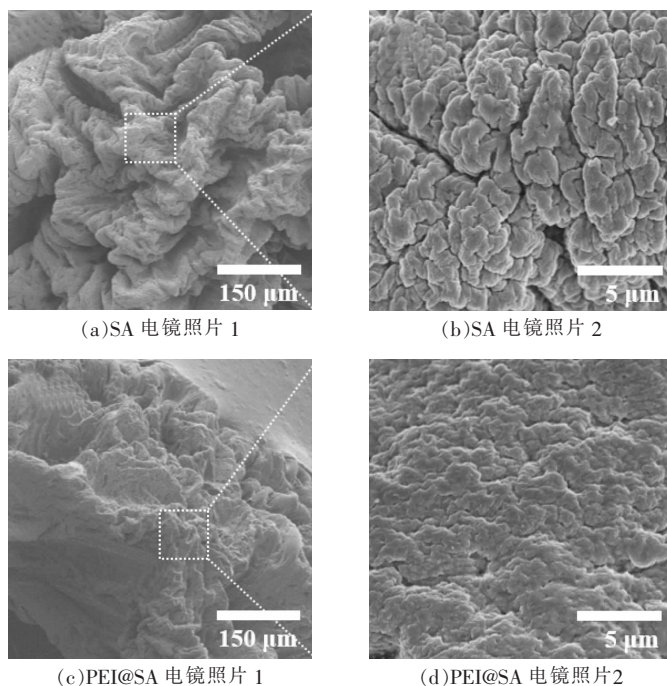
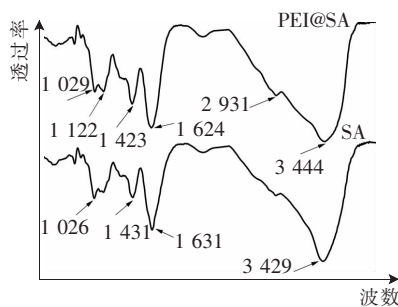


图1 表面电镜照片



注:图中数值单位均为 cm^{-1} 。

图2 SA与PEI@SA红外光谱图

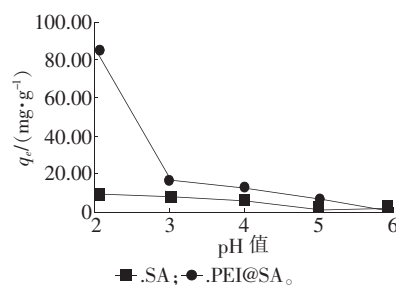


图3 pH值对SA与PEI@SA吸附MB的影响

的吸附,但当pH值增大后,氨基正离子逐渐转变为氨基,与MB分子间的静电引力减小,对MB的吸附量显著降低。

2.4 不同初始浓度对吸附剂吸附MB的影响

不同初始浓度对SA与PEI@SA

吸附MB的影响见图4。

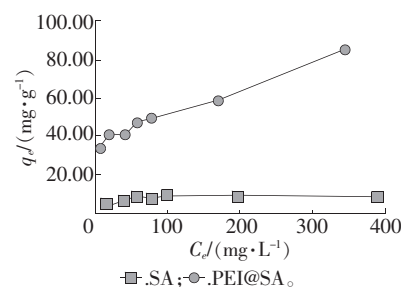


图4 MB初始浓度对SA与PEI@SA吸附MB的影响

由图4可知,随着MB初始浓度增加,SA、PEI@SA吸附量逐渐增加。对于SA,在MB初始浓度为0~50 mg/L 时,吸附量增加迅速,当MB初始浓度大于50 mg/L 后,对MB吸附量增加变缓。可以看出,PEI@SA的吸附量明显高于SA。对于SA,主要是由于表面多孔效应,实现对MB的吸附量有限,当MB初始浓度达到100 mg/L 后,平衡吸附量基本不发生变化。对于PEI@SA,由于引入PEI结构,活性基团数量增加,随着MB初始浓度的增加,结合MB分子增加,平衡吸附量也随之增加。

2.5 不同时间对吸附剂吸附 MB 的影响

不同时间对 SA 与 PEI@SA 吸附 MB 的影响见图 5。

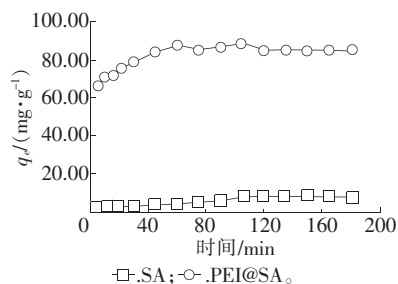


图 5 不同时间对 SA 与 PEI@SA 吸附 MB 的影响

由图 5 可知,SA、PEI@SA 对 MB 的吸附量随时间增加逐渐增大,且 PEI@SA 随时间的变化比 SA 更加明显。PEI@SA 对 MB 的吸附可分为 3 个阶段,即快速吸附增加、慢速吸附增加和吸附平衡阶段。当吸附时间为 0~50 min 时,此时为吸附快速增加阶段,这一阶段由于 PEI 改性后,PEI@SA 表面活性基团相对较多,与 MB 分子间的静电引力较强,吸附速率最快;时间在 50~60 min 为吸附慢速增加阶段,这一阶段,由于大量的活性基团被 MB 分子占据,吸附量增加变缓;吸附时间大于 60 min 为吸附平衡阶段,这一阶段由于活性基团已被 MB 分子所占据,吸附量变化不大。从图中还可以看出,SA、PEI@SA 的平衡吸附量分别为 10.00 mg/g 和 85.00 mg/g,PEI 接枝吸附剂吸附量明显优于未接枝吸附剂,说明 PEI 的引入可以显著改善海藻酸钠吸附剂对 MB 的吸附能力。

2.6 吸附剂吸附 MB 的吸附动力学模型

将不同时间下 SA 与 PEI@SA 吸附 MB 的数据,利用准一级动力学模型和准二级动力学模型进行拟合,结果见图 6 和图 7,相关参数总结见表 1。

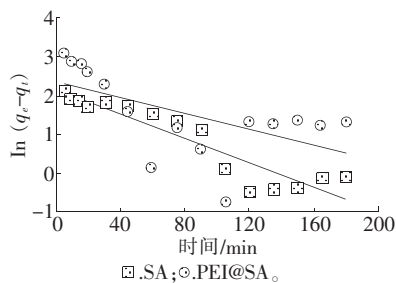


图 6 SA 与 PEI@SA 吸附 MB 的准一级动力学模型拟合图

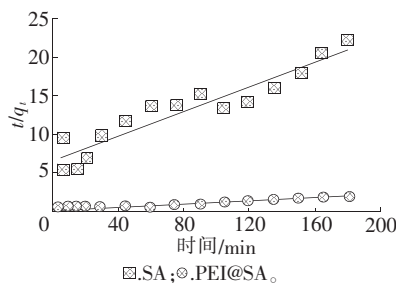


图 7 SA 与 PEI@SA 吸附 MB 的准二级动力学模型拟合图

由表 1 可知,对于 SA,准一级动力学模型和准二级动力学模型的拟合系数 R^2 分别为 0.887 7 和 0.864 8,吸附符合准一级动力学模型,此模型中,计算平衡吸附量与

实际平衡吸附量偏差较小,SA 对 MB 的吸附属于物理吸附。对于 PEI@SA,准一级动力学模型和准二级动力学模型的拟合系数 R^2 分别为 0.277 9 和 0.999 3,说明 MB 的吸附符合准二级动力学模型,计算平衡吸附量与实际平衡吸附量偏差也较小,对 MB 的吸附属于化学吸附。

2.7 吸附剂吸附 MB 的吸附等温线模型

应用 Langmuir 和 Freundlich 等温线模型对 SA 与 PEI@SA 吸附 MB 数据进行拟合,拟合曲线见图 8 和图 9,相关拟合参数见表 2。

由表 2 可知,SA 与 PEI@SA 吸附 MB 的 Langmuir 型吸附等温线模型相关系数 R^2 分别为 0.993 2 和 0.938 0,而 Freundlich 型吸附等温线模型相关系数分别为 0.051 2 和 0.815 0,Langmuir 型吸附等温线模型更能说明 SA 与 PEI@SA 的吸附等温线,吸附为单分子层吸

表 1 SA 与 PEI@SA 吸附 MB 的准一级动力学和准二级动力学模型拟合

吸附剂	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	k_1	$q_{e,cal}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	k_2	$q_{e,cal}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
SA	0.363 20	8.83	0.887 7	0.000 98	12.47	0.864 8
PEI@SA	0.023 60	10.55	0.277 9	0.000 75	86.66	0.999 3

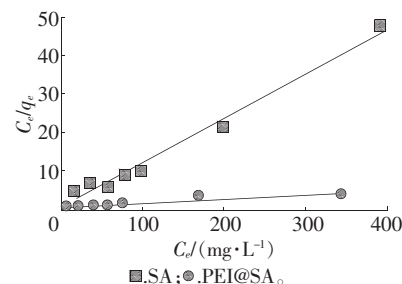


图 8 SA 与 PEI@SA 对 MB 的 Langmuir 等温线拟合图

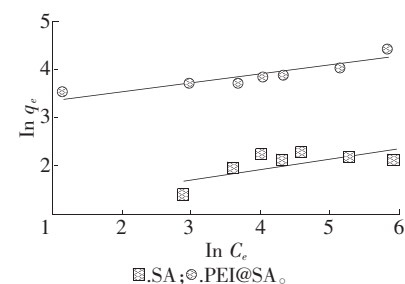


图 9 SA 与 PEI@SA 对 MB 的 Freundlich 等温线拟合图

表 2 SA 与 PEI@SA 吸附 MB 的吸附等温线模型拟合

吸附剂	Langmuir				Freundlich		
	$Q_{max}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R_L	R^2	$K_F/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$1/n$	R^2
SA	8.72	0.137 0	0.017 9~0.267 4	0.993 2	2.786 7	0.221 3	0.051 2
PEI@SA	88.34	0.025 0	0.090 9~0.666 7	0.938 0	24.166 8	0.181 8	0.815 0

附,同时对于 R_L ,两种吸附剂 R_L 均小于 1.000 0,说明两种吸附剂较容易实现对 MB 的吸附。由表 2 可知,在 25°时,SA 与 PEI@SA 对 MB 的最大吸附量分别为 8.72 mg/g 和 88.34 mg/g,PEI@SA 远高于 SA。

3 结论

3.1 与传统海藻酸钠吸附剂 SA 相比,PEI 接枝吸附剂 PEI@SA,由于引入 PEI 结构,对阴离子染料 MB 具有更加优异的吸附能力。

3.2 吸附动力学模型研究表明,SA 对 MB 的吸附符合准一级动力学模型,属于物理吸附,而 PEI@SA 对 MB 的吸附符合准二级动力学模型,属于化学吸附。

3.3 吸附等温线模型研究表明,SA 和 PEI@SA 对 MB 的吸附都符合 Langmuir 吸附等温线模型,属于单层吸附,25 °C 时,对 MB 的最大吸附量分别为 8.72、88.34 mg/g,PEI@SA 吸附性能是未接枝 SA 的 10 倍。

参考文献

- [1]刘俊逸,黄青,李杰,等.印染工业废水处理技术的研究进展[J].水处理技术,2021,47(3):1-6.
- [2]周律,周宏杰.中国印染工业废水处理与再利用的现状分析[J].针织工业,2020(7):41-46.
- [3]ZHOU Y, LU J, ZHOU Y, et al. Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: a review[J].Environmental Pollution, 2019, 252: 352-365.
- [4]WANG B, WAN Y, ZHENG Y, et al. Alginate-based composites for environmental applications: a critical review[J].Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2019, 49 (4): 318-356.
- [5]姚温浩,于飞,马杰.海藻酸盐复合凝胶吸附材料的合成及其在水处理中的应用[J].化学进展,2018,30(11): 1722-1733.

[6]陈晨,李北罡.Fe₃O₄@SA/Ce 微球的表征及对染料的吸附特性[J].环境化学,2021,40(3):799-807.

[7]和芹,陈伟,舒世立,等.海藻酸钠磁球制备及对亚甲基蓝的吸附研究[J].复旦学报:自然科学版,2021,60(4): 532-539.

[8]GODIYA C B, LIANG M, SAYED S M, et al. Novel alginate/polyethyleneimine hydrogel adsorbent for cascaded removal and utilization of Cu²⁺ and Pb²⁺ ions[J].Journal of Environmental Management, 2019, 232: 829-841.

[9]GODIYA C B, XIAO Y, LU X. Amine functionalized sodium alginate hydrogel for efficient and rapid removal of

methyl blue in water[J].International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 144: 671-681.

[10]郭成,郝军杰,李明阳,等.海藻酸钠/聚乙烯亚胺凝胶球的合成及对 Cr(VI)的吸附性能和机制[J].复合材料学报,2021,38(7):2140-2151.

[11]和芹,张红霞,刘昌伟.SDBS 改性海藻酸钠磁球吸附水体中 Cu(II)的性能[J].吉林大学学报:理学版,2020,58(5):1265-1272.

[12]杨晓武,李志刚,李培枝,等.海藻酸钠凝胶海绵体的制备及其对 Pb²⁺和 Cu²⁺的吸附[J].精细化工,2021,38(1): 162-168.

收稿日期 2023年8月10日

链接

印染污水中的主要污染物

印染污水中的主要污染物包括:有机污染物、悬浮物、氮磷等物质以及其他污染物。

1 有机污染物

印染行业中使用的染料、助剂等化工原料种类繁多,这些原料在加工过程中会排放到废水中,形成有机污染物。此外,废水中还含有浆料、染料、助剂、纤维中蜡质、果胶等杂质。

2 悬浮物

印染废水中含有大量的悬浮物,如纤维屑、树脂、甲醛、油剂和浆料等。

3 氮、磷等物质

印染废水中含有氮、磷等物质,这些物质可能导致水体富营养化。

4 其他污染物

印染废水中还可能含有硫化物等有毒物质。

印染污水中的这些污染物会对环境造成严重影响,因此需要采取有效的处理方法来减少其排放。印染废水具有水量大、有机污染物含量高、碱性大、水质变化大等特点,属于难处理的工业废水之一。用于印染废水处理的主要方法有物化法、生化法、化学法以及几种工艺结合的处理方法,而废水处理中的预处理主要是为了改善废水水质、去除悬浮物及可直接沉降的杂质、调节废水水质及水量、降低废水温度等,提高废水处理的整体效果,确保整个处理系统的稳定性,因此预处理在印染废水处理中具有极其重要的地位。