http://pmse.scu.edu.cn

氨基功能化壳聚糖微球对Cr(VI)的吸附性能及其机理

蒋 达[1]，许倩倩[1]，吴雪兰[1]，龙红明[1,2]，张秋雨[1]
（1. 安徽工业大学 生物膜法水质净化及利用技术教育部工程研究中心，安徽 马鞍山 243032；
2. 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室，安徽 马鞍山 243002）

摘要：以壳聚糖(CS)为基材，在制备过程中用三聚磷酸钠(TPP)为固化剂，用戊二醛(GLA)交联以提高其耐酸性能，并使用二乙烯三胺(DETA)改性，制备出富含羟基和氨基的CS/DETA凝胶球用以吸附水体中的Cr(VI)。红外光谱表征结果证实了DETA的成功接枝；X射线光电子能谱表征结果显示Cr(VI)被吸附到CS/DETA表面；Zeta电位表征揭示了CS/DETA的表面电负性，其在酸性条件下更易吸附Cr(VI)。通过动力学和热力学模型探究其吸附过程，结果表明，CS/DETA对Cr(VI)的吸附过程更符合拟一级动力学模型和Langmuir等温吸附模型，在318.15 K，pH=2时，对Cr(VI)的最大吸附量为370.92 mg/g，且该反应为自发的吸热反应。

关键词：生物质；吸附剂；凝胶；改性；壳聚糖
中图分类号：X703 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）01-0045-12

由于采矿、冶金、化工、电池等行业的高速发展，地表水和地下水中都被排放了大量的重金属离子(铅、锌、铬、镉、汞、铜、镍等)。铬作为一种典型的重金属元素，在水体中主要以六价或三价的形式存在，其中六价铬的毒性远大于三价铬，容易通过食物链在人体内堆积并对器官造成损害，且很难被降解。另外，Cr(VI)以阴离子的形式存在于水溶液中，由于土壤对其吸附能力较差，易发生迁移，对生态环境的威胁与日俱增[1]。

目前，去除水中Cr(VI)的方法主要有吸附法、离子交换法、化学沉淀法、电解法等等[2]。吸附材料主要分为生物质材料(壳聚糖、海藻酸钠和纤维素等)、无机矿物材料(蛭石、膨润土和高岭土等)以及人工合成高分子材料(离子交换树脂等)。生物质材料及其衍生物因其具有价格低廉、来源广泛、重复利用率高且无毒无污染的特点，越来越受到人们的关注。

壳聚糖(CS)是甲壳素碱性脱乙酰化的产物，由于其结构中富含的氨基和羟基，可以作为吸附剂来除去重金属离子[3]。在高pH环境下，壳聚糖材料对Cu(II)，Pb(II)，Cd(II)，Zn(II)等离子均表现出较高的吸附性能。Karimi等将磁性Al_2O_3/壳聚糖复合材料(M-Cs)通过EDTA官能化，研究了其对Cu(II)，Zn(II)和Cd(II)的吸附能力[4]。结果表明，EDTA功能化显著提升了壳聚糖复合材料对重金属离子的吸附效果，对重金属离子的去除效率依次为Cu(II) >Cd(II)> Zn(II)。不同于金属阳离子，Cr(VI)在水体中以CrO_4^{2-}, $HCrO_4^-$,$HCr_2O_7^-$和$Cr_2O_7^{2-}$等阴离子的形式存在，在酸性条件下更容易被吸附到材料表面，而壳聚糖单独作为吸附材料时易在酸性条件下溶解。研究人员发现，对壳聚糖进行交联改性可以有效改善其在酸性条件下较弱的化学稳定性，常用的交联剂有戊二醛、环氧氯丙烷、乙二胺等[5]。但交联剂在提高壳聚糖耐酸性的同时，也会牺牲其分子链中的活性基团，降低与重金属离子的结合能力。为此，在壳聚糖表面引入官能团以增加与重金属离子结

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0267
收稿日期：2023-03-13
基金项目：国家自然科学基金资助项目（51504004）；安徽省教育厅重点项目（KJ2015A118）；大学生创新创业训练计划（S202110360165，S202010360151，2021004Y，2022005Y）；生物膜法水质净化及利用技术教育部工程研究中心开放基金资助项目（BWPU2022KF05）
通讯联系人：吴雪兰，主要从事废水处理研究，E-mail: wuxuelan668@163.com

合的点位，可以有效提高吸附性能。Guo等使用N-2,4-二硝基苯基-吡啶氯化物(DNP)作为改性剂制备了吡啶鎓官能化壳聚糖(PCS)，以研究其对甲基橙和Cr(VI)的吸附性能[6]。结果表明，吡啶鎓的引入增加了壳聚糖与阴离子污染物之间的离子交换和静电吸引作用，其对Cr(VI)的饱和吸附量为200 mg/g。此外，已有研究表明，三聚磷酸钠(TPP)中带负电的$P_3O_{10}^{5-}$与壳聚糖带正电的氨基间存在静电吸引作用，可以大幅减少固化所需的时间，同时得到刚性更强的结构[7]。二乙烯三胺(DETA)的分子结构中含有1个仲胺基和2个伯胺基，在酸性环境下极易质子化，可以将其负载到吸附质上通过静电吸引作用从水溶液中去除Cr(VI)。就目前而言，将TPP与CS复合制备成纳米材料的研究较多，但使用TPP和DETA协同改善CS吸附性能的研究较少，且大多没有进行成型处理，存在固液分离困难的问题。

基于此，本文以CS为基体、TPP为固化剂、戊二醛(GLA)为交联剂、DETA为氨源，通过溶胶-凝胶法制备了稳定性优异，富含羟基、氨基等官能团的CS/DETA凝胶球。通过FT-IR，SEM，XPS和Zeta电位等表征手段对吸附前后的CS/DETA凝胶球进行了分析，研究了不同因素对Cr(VI)吸附性能的影响。结果表明，CS/DETA凝胶球对Cr(VI)表现出较强的吸附性能，有望为壳聚糖等生物质材料在废水处理工业化应用方向提供一定的理论支撑。

1 实验部分

1.1 主要原料及试剂

CS (脱乙酰度>90%)、三聚磷酸钠($Na_5P_3O_{10}$)、二乙烯三胺($C_4H_{13}N_3$)：均为分析纯，购自上海泰坦科技公司；戊二醛($C_5H_8O_2$)、重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)、氢氧化钠(NaOH)、36%乙酸(CH_3COOH)、盐酸(HCl)、氯化钠(NaCl)：均为分析纯，购自国药集团；实验用水：均为去离子水。

1.2 CS/DETA凝胶球的制备

首先，准确称取1.1 g壳聚糖粉末，溶于20 mL体积分数2%的乙酸溶液，置于恒温磁力搅拌器中70 ℃搅拌2 h至完全溶解。再将上述制备好的壳聚糖溶液转移到注射器中，缓慢匀速地挤入40 mL的TPP(体积分数10%)溶液中固化过夜，得到白色凝胶微球。将制得的微球转移到pH>10的NaOH溶液中浸泡3 h以去除未反应的TPP，然后用去离子水反复清洗至中性。为进一步提高凝胶球的化学稳定性，将其转移至40 mL的GLA(体积分数5%)溶液中50 ℃恒温振荡6 h，然后再滴加2 mL DETA溶液在60 ℃振荡12 h以负载氨基。最后，将样品用去离子水反复清洗后40 ℃烘干制得CS/DETA凝胶球。

1.3 测试与表征

1.3.1 红外光谱分析：用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR，Nicolet6700，美国尼高力)对CS/DETA的化学结构进行分析。事先将凝胶球研磨成粉末，用KBr法压片，波长范围从500~4000 cm^{-1}，分辨率为4 cm^{-1}，扫描32次。

1.3.2 形貌表征和粒径分析：利用扫描电镜(NANO SEM430，美国FEI公司)观察CS/DETA凝胶球的表面形貌，对凝胶球进行喷金处理后，在5 kV电压下进行观察。随机选取凝胶球约50个，采用ToupView软件测量其直径，通过变异系数(C_v)衡量其单分散性。

1.3.3 元素组成分析：利用X射线光电子能谱仪(KRATOS AXIS SUPRA+，日本岛津)分析样品中各元素的组成和原子结构，并用CasaXPS软件对测试数据进行分析拟合。

1.3.4 表面电负性分析：采用纳米粒度及Zeta电位分析仪(Malvern Zetasizer Nano ZS90, 英国马尔文)分析CS/DETA的表面电负性。采用去离子水作为样品的分散剂，体积比小于1‰，无沉淀和团聚。

1.4 吸附实验

采用批量式间歇吸附实验探究不同因素对CS/DETA凝胶球去除Cr(VI)的影响。准确称取$K_2Cr_2O_7$晶体0.566 g溶解于200 mg去离子水，再移入1000 mg/L容量瓶中定容，此溶液的Cr(VI)含量为400 mg/L。在pH 2~7条件下(用HCl和NaOH调节)，将0.03 g干燥的吸附剂投入30 mL浓度区间为50~400 mg/L的Cr(VI)溶液中，在298.15~318.15 K温度下，将反应体系放入恒温振荡器中以140 r/min振荡反应。Cr(VI)溶液的初始pH通过1 mol/L的HCl和NaOH来调节。反应结束后，采用二苯碳酰二肼分光光度法[12]记录吸附平衡后的吸光度，参照标准曲线计算出相应的Cr(VI)浓度。以下所有实验均重复3次，记录其平均值。CS/DETA凝胶球对Cr(VI)的吸附容量由式(1)计算

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \tag{1}$$

式中:Q_e——平衡吸附量,mg/g;V——Cr(VI)的体积,mL;m——吸附剂的质量,mg;C_0——Cr(VI)溶液的初始浓度,mg/L;C_e——Cr(VI)溶液吸附平衡后的浓度,mg/L。

1.4.1 pH对吸附性能的影响:为了探究不同初始pH对吸附剂去除Cr(VI)性能的影响,配制了pH=2~7、初始浓度为50 mg/L的Cr(VI)溶液。将0.03 g吸附剂投入到30 mL Cr(VI)溶液中,在恒温振荡水槽中以140 r/min振荡反应12 h。

1.4.2 初始Cr(VI)浓度和温度对吸附性能的影响:为了探究不同初始Cr(VI)浓度对吸附性能的影响,配制了初始浓度为50~400 mL的Cr(VI)溶液,分别在298.15 K,308.15 K和318.15 K下进行振荡吸附实验。

1.4.3 动力学和热力学研究:将0.2 g吸附剂分别投入到200 mL初始浓度为50 mg/L和100 mg/L的Cr(VI)溶液中振荡吸附,每隔1 h取1次样,测定其所含Cr(VI)浓度,并对实验数据进行拟合。

1.4.4 离子强度对吸附性能和溶胀率的影响:为了探究离子强度对吸附剂去除Cr(VI)性能的影响,将0.03 g吸附剂投入到30 mL含有(0~0.3 mol/L)NaCl的Cr(VI)溶液中,初始Cr(VI)浓度为50 mg/L,在恒温振荡水槽中140 r/min振荡反应12 h。凝胶球的溶胀特性是其吸附过程的重要影响因素,通过测量凝胶球在时间零点和平衡溶胀时间的质量差,以评估凝胶球的溶胀特性。

1.4.5 耐盐性和循环实验:通过将凝胶球投入到特定浓度的NaCl溶液中,分别在1 d,3 d,6 d,9 d,16 d和30 d取样,用滤纸擦干凝胶球表面,观察其形貌,并干燥后记录其干重以评估凝胶球的耐受性。在pH=2,初始Cr(VI)浓度为20 mg/L的条件下对CS/DETA凝胶球进行5次循环利用实验。每次吸附后使用0.1 mol/L的NaOH溶液解吸并用去离子水冲洗,再次投入吸附实验,记录每次吸附后Cr(VI)的浓度。

2　结果与讨论

2.1　CS/DETA凝胶球的表征及吸附机制

2.1.1 **FT-IR**分析:Fig.1为CS/DETA的FT-IR光谱。从图中可以看出,在3420 cm^{-1}处有1个较宽的O—H和N—H拉伸振动的多重吸收峰,表明CS中的—OH和—NH分子间存在大量氢键。2921 cm^{-1}和2877 cm^{-1}处为—C—H的对称和非对称伸缩振动的特征峰;1647 cm^{-1},1609 cm^{-1}和1386 cm^{-1}处分别为残留乙酰氨基基团中—C=O酰胺I带的弯曲振动峰、N—H的拉伸振动峰和C—N的弯曲振动峰;1075 cm^{-1}和1031 cm^{-1}处的吸收峰分别对应CS分子上的二级羟基C_3—OH和一级羟基C_6—OH的吸收峰。对比CS和吸附前CS/DETA的图谱可以看出,1075 cm^{-1}处的C—O—C—O—C基团的伸缩振动峰转移至1069 cm^{-1}处,且振动强度明显增加,表明GLA分子中的羰基与CS分子上的二级羟基发生了缩醛反应;1618 cm^{-1}处的吸收峰转移至1609 cm^{-1}处,表明GLA分子中的羰基与CS分子中的氨基发生Schiff碱反应,证实了离子交联的成功[8];2877 cm^{-1}与1647 cm^{-1}处吸收峰的振动幅度明显增强,这是由于DETA分子上N—H基团的弯曲和伸缩振动导致的,由此推断DETA被成功接枝到CS表面。对吸附前后CS/DETA的图谱可以看出,2877 cm^{-1}与1647 cm^{-1}处的吸收峰均发生了偏移,分别转移到2886 cm^{-1}与1637 cm^{-1}处,且强度均有所减弱;1609 cm^{-1}处N—H的拉伸振动峰消失,这是因为在酸性环境下含N基团质子化后与溶液中的Cr(VI)离子化合物发生静电吸引;3420 cm^{-1}左右—OH的伸缩振动峰变得更宽,且强度有所增加,表明—OH基团与Cr(VI)间可能形成了氢键。

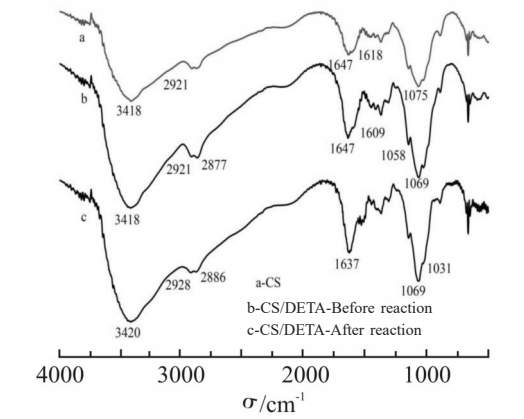


Fig. 1 Infrared spectra of CS/DETA gel spheres

2.1.2 XPS分析:用X射线光电子能谱分析了CS/DETA吸附Cr(VI)前后的表面价态和结构变化,Fig.2为CS/DETA吸附Cr(VI)前后的XPS图谱。由Fig.2(a)可以看出,吸附前CS/DETA不含有Cr元素,在吸附后出现了Cr元素的峰,且N和O元素的峰值出现变化,由此得出在吸附过程中有含N基团和含O基团的参与;由Fig.2(c)可知,吸附前

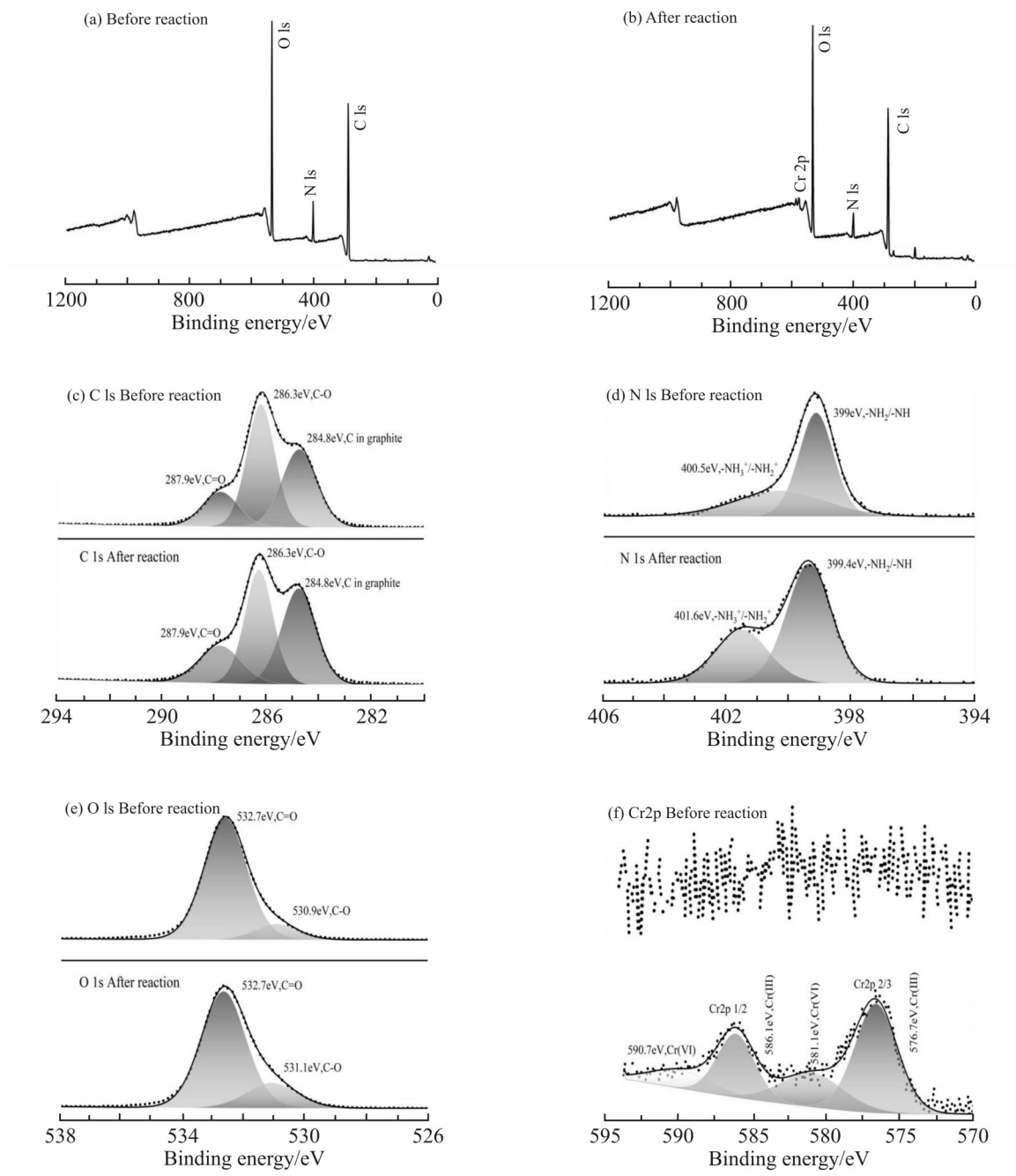


Fig. 2 (a, b)XPS full spectra before and after adsorption; (c, d, e and f) XPS spectra for C1s, N1s, O1s and Cr2p before and after adsorption

的 CS/DETA 凝胶球中，—NH_2/—NH 基团和—NH_3^+/—NH_2^+基团的原始结合能分别为399 eV和400.5 eV，吸附 Cr(VI)后转移至 399.4 eV 和 401.6 eV，表明带正电的—NH_3^+/—NH_2^+基团通过静电吸引作用将溶液中的 $HCrO_4^-$和 $Cr_2O_7^{2-}$吸附到CS/DETA表面，而—NH_2/—NH基团作为电子供体参与了Cr(VI)的还原反应。由 Fig.2(d) 可知，532.7 eV 和530.9 eV处的结合能分别对应C=O基团和C—O基团，吸附后C—O的结合能转移到更高的531.1 eV处，表明C—O基团参与了吸附反应。由于本文在溶解材料时使用乙酸作为溶剂，其表面的—COO—可能有所残留，此外交联剂GLA在反应中存在随机性，可能有部分醛基未参与交联反应，所以在532.7 eV处出现C=O的峰[9]。由Fig.2(e)可知，吸附前CS/

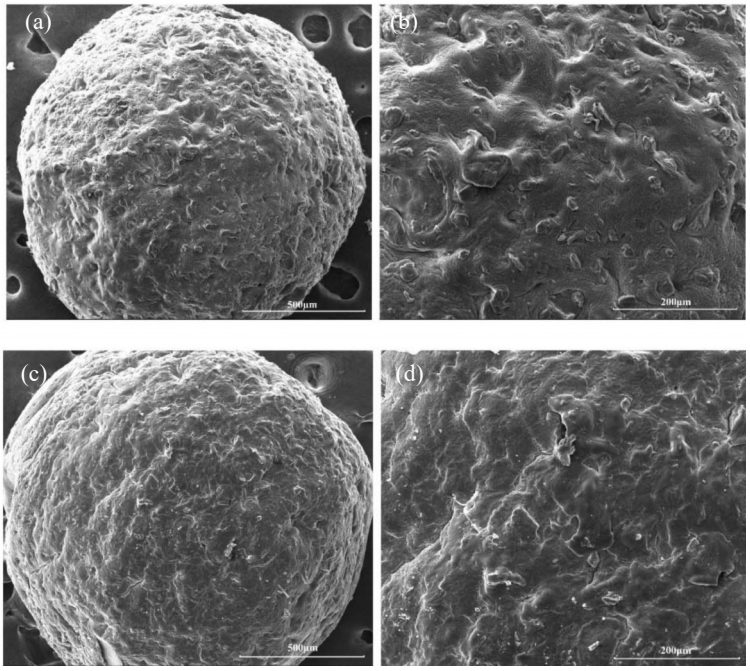


Fig. 3 SEM of CS/DETA (a, b)before and (c, d)after adsorption

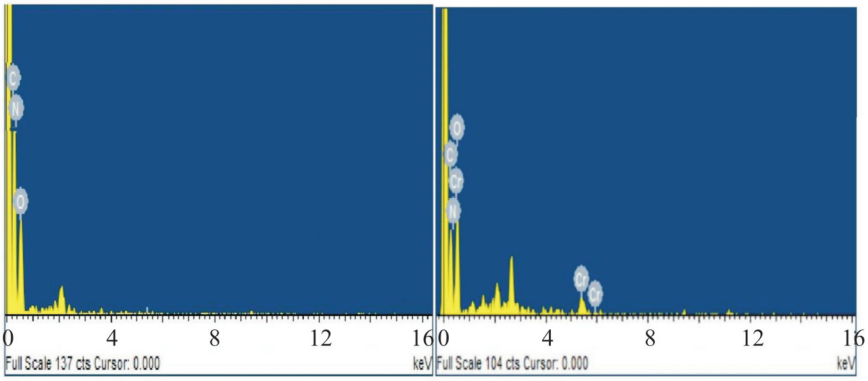


Fig. 4 EDS plots before and after CS/DETA adsorption

DETA表面没有Cr元素，而吸附后在586.8 eV和576.9 eV处出现了分别属于$Cr2p_{1/2}$和$Cr2p_{3/2}$的峰。对其进行分峰拟合，$Cr2p_{1/2}$可以拟合成Cr(VI)和Cr(III)，分别对应于590.7 eV和586.1 eV；$Cr2p_{3/2}$可以拟合成Cr(VI)和Cr(III)，分别对应于581.1 eV和576.1 eV。Cr(III)峰的出现是由于CS和DETA分子上的氨基中的N原子能够与阳离子的空轨道共享孤对电子，以及GLA中未参与交联反应的游离醛基，将Cr(VI)还原为Cr(III)[10]。

2.1.3 CS/DETA的微观形貌和粒径分析：CS/DETA吸附前后的SEM-EDS分析如Fig.3所示。由Fig.3(a, b)可以看出，CS/DETA呈现出完整的球形结构，其表面粗糙不平，具有许多凹陷和缝隙，这有利于Cr(VI)在CS/DETA表面附着。Fig.3(c, d) 为CS/DETA吸附Cr(VI)后的SEM图像，可以看出CS/DETA在经过吸附-干燥之后依然保持较好的球体结构，表明其具有很好的机械稳定性，可以多次循环使用。由Fig.4可以看出，吸附后大量的Cr(VI)存在于CS/DETA表面，EDS分析显示吸附后出现明显的Cr峰，其元素含量约为8%，证实吸附过程的成功进行。

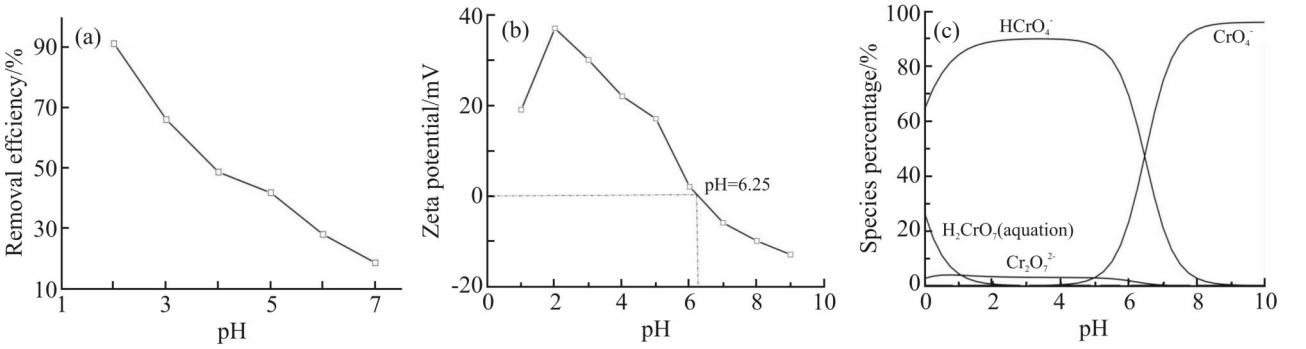


Fig. 6 (a)Effect of pH on removal efficiency; (b) Zeta potential of CS/DETA; (c) percentage of species in 50 mg/L of Cr(VI) solution

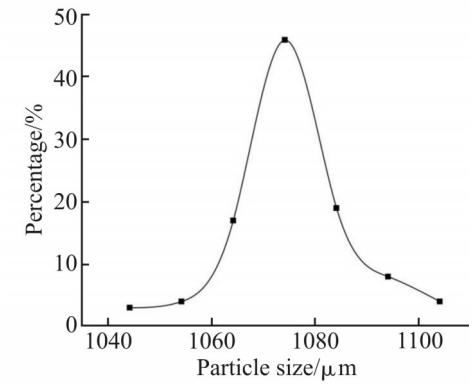


Fig. 5 Particle size distribution of CS/DETA

CS/DETA凝胶球的大小是否均一对其接枝率有着一定影响，Fig.5显示了CS/DETA凝胶球的粒径分布。在本文中使用变异系数(C_v)来衡量其大小的单分散性[11]。C_v值越小，表明凝胶球的大小越均一，单分散性越好，其计算式如式(2)所示

$$C_V = \left\{ \sum_{i=1}^{N} \frac{(\overline{D}_i - \overline{D}_n)^2}{N} \right\}^{\frac{1}{2}} / \overline{D}_n \quad (2)$$

式中：D_i——第i个样品的直径；D_n——样品平均直径。由Fig.5可以看出，CS/DETA凝胶球有着较窄的粒径分布，计算出的C_v值为2.26%，表明通过溶胶-凝胶法制备的CS/DETA凝胶球大小具有较小的离散度，即具有良好的单分散性。

2.2 CS/DETA对Cr(VI)的吸附性能

2.2.1 pH对吸附性能的影响：溶液的初始pH值是影响重金属吸附的重要因素。由Fig.6(a)可得，pH的变化对Cr(VI)的吸附影响显著。酸性环境有利于提高Cr(VI)的去除效率，在pH=2时，去除效率达到91.7%，随着pH的增加，去除效率逐渐下降，在pH=7时去除效率仅有19%。导致此现象的原因可能有2个：一方面，CS/DETA表面氨基在酸性条件下极易质子化，与Cr(VI)发生静电吸引；另一方面，溶液中Cr(VI)不同的存在形式也可能导致吸附效率的差异。Fig.6(c)显示了50 mg/L溶液中的Cr(VI)物种百分比，可以看出，在pH<1时，Cr(VI)的存在形式主要为H_2CrO_4和$HCrO_4^-$，在酸性环境中(1<pH<6.5)，$HCrO_4^-$占主导地位，其吸附自由能也低于CrO_4^{2-}和$Cr_2O_7^{2-}$[12]，这有利于将Cr(VI)吸附到质子化的CS/DETA表面；当pH>6.5时，Cr(VI)的存在形式由$HCrO_4^-$逐渐转变为CrO_4^{2-}，与OH^-离子竞争CS/DETA表面的吸附位点，导致去除率降低。Fig.6(b)为CS/DETA在不同pH下的Zeta电势图，可以看出，CS/DETA表面的电荷总体呈先上升后下降趋势，在pH=2时电势达到最大值，其零点电位为6.25。当溶液pH小于6.25时，CS/DETA表面氨基和羟基被质子化而带正电，可通过静电吸引作用吸附大量的Cr(VI)；当溶液pH大于6.25时，CS/DETA表面呈负电性，会与阴离子形式的Cr(VI)发生静电排斥，降低吸附效率；此外，CS/DETA在强酸环境中会发生明显的溶解，无法进行吸附，所以在后续实验中，均调整溶液pH值为2。

2.2.2 初始Cr(VI)浓度和温度对吸附性能的影响：初始Cr(VI)浓度对不同温度时的吸附效率影响如Fig.7所示。在298.15~318.15 K范围内，Cr(VI)浓度相同时，随着温度的升高，对Cr(VI)的去除率也相应提高。可见，升高温度会促进吸附反应的进行。随着初始Cr(VI)浓度的提高，吸附容量逐渐上升，去除效率则逐渐下降。例如，在298.15 K下，初始浓度在50~400 mg/L范围内，去除率从92%降至71.8%。这是因为在低浓度时，CS/DETA表面吸附位点的数量要远多于Cr(VI)离子，去除率相对较高；

随着浓度的提高,溶液中$Cr_2O_7^{2-}$的数量逐渐增加,而$HCrO_4^-$的数量逐渐减少,由于吸附剂用量固定,其所含的—NH_3^+有限,不足以结合更多的Cr(VI)离子,去除率表现出明显下降的趋势;同时,浓度升高可以为吸附过程提供更强的驱动力,降低Cr(VI)离子在固相和液相之间的传质阻力[13],从而提高吸附容量。当初始Cr(VI)浓度为400 mg/L时,CS/DETA对Cr(VI)的吸附容量达到了330 mg/g。

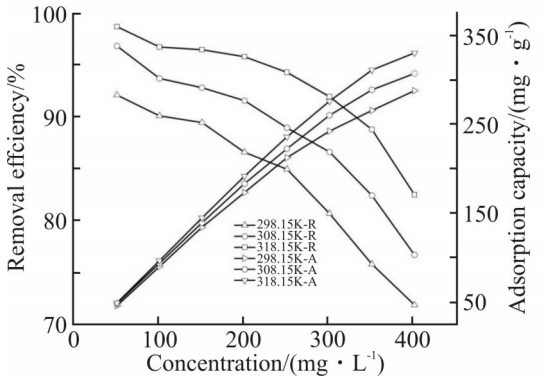


Fig. 7 Effect of initial Cr(VI) concentration on removal rate and adsorption capacity

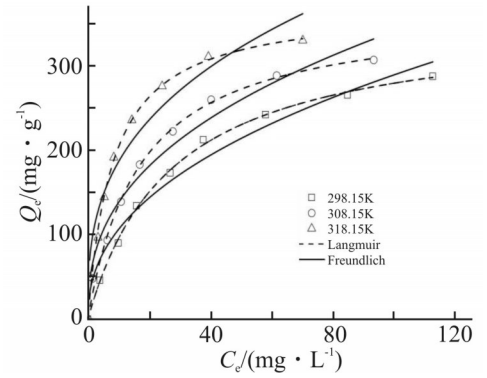


Fig. 8 Isothermal model fitting curves for the adsorption of Cr(VI) by CS/DETA

通过Langmuir和Freundlich等温吸附模型来描述CS/DETA凝胶球在298.15 K,308.15 K和318.15 K下对Cr(VI)的吸附行为。Fig.8为CS/DETA吸附Cr(VI)的等温吸附模型,等温模型的相关拟合参数见Tab.1。其计算公式如式和式所示

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{3}$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \tag{4}$$

式中:q_e——平衡吸附量,mg/g;q_m——最大吸附量,mg/g;C_0——Cr(VI)初始浓度,mg/L;C_e——平衡时浓度,mg/L;K_L——Langmuir模型的吸附平衡常数,L/mg;K_F——Freundlich模型的吸附平衡常数,L/mg;n——吸附强度常数,代表吸附亲和力的大小,若n在1~10范围内,说明反应容易发生,反之则不易发生[14]。由Tab.1可以看出,Langmuir模型的R^2(0.998,0.994和0.992)高于Freundlich模型的R^2(0.961,0.96和0.941),表明Langmuir模型更适合描述CS/DETA对Cr(VI)的吸附过程,主要为单层吸附。在298.15 K,308.15 K和318.15K这3个温度下的最大吸附容量分别为355.35 mg/g,365.17 mg/g和370.92 mg/g。随着温度升高,Langmuir模型拟合得到的最大吸附量也随之增加,可知该吸附过程是一个吸热过程,温度提高可以促进反应的进行。由Freundlich模型得出的吸附强度常数均在1~10范围内,表明CS/DETA对Cr(VI)的吸附过程容易发生,是一种可以高效去除Cr(VI)的吸附剂。

2.2.3 *动力学和热力学研究*:时间是吸附过程中的一个重要影响因素。Fig.9(a)为时间对CS/DETA

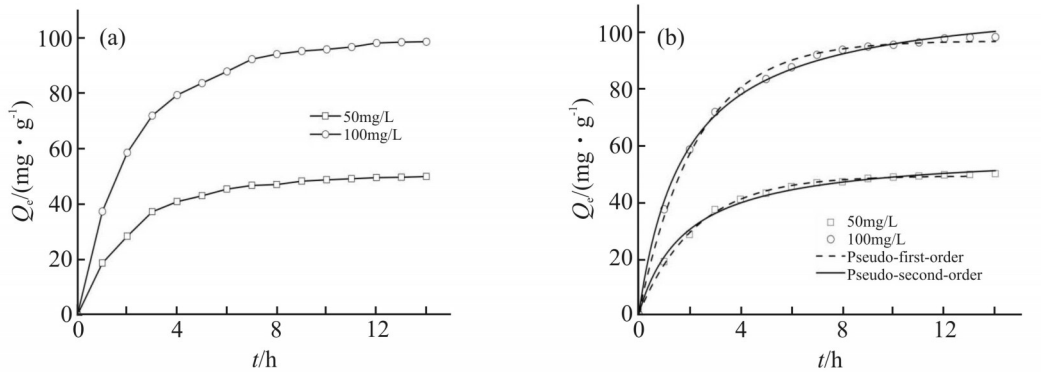


Fig. 9 (a)Effect of time on adsorption performance at different concentrations; (b)kinetic fitting curves for Cr (VI) at different concentrations

Tab. 1 Langmuir and Freundlich model fitting parameters

T/K	Langmuir			Freundlich		
	K_L/(L·mg^{-1})	q_m/(mg·g^{-1})	R^2	K_F/(L·mg^{-1})	*n*	R^2
298.15	0.03	355.35	0.998	44.07	2.33	0.961
308.15	0.06	365.17	0.994	58.51	2.56	0.96
318.15	0.12	370.92	0.992	85.36	2.94	0.941

Tab. 2 Kinetic fitting parameters for Cr(VI) adsorption by CS/DETA

C_0/(mg·L^{-1})	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
	K_1 /(mg·(g·h^{-1})$^{-1}$)	q_e/(mg·g^{-1})	R^2	K_2 /(mg·(g·h^{-1})$^{-1}$)	q_e/(mg·g^{-1})	R^2
50	0.446	49.16	0.997	0.0094	57.72	0.995
100	0.441	97.11	0.997	0.0048	113.59	0.993

吸附Cr(VI)的影响，可以看出，在反应的初始阶段，CS/DETA对Cr(VI)的吸附速率显著增加，随着时间的推移，其吸附速率逐渐达到平衡。这是因为在反应之初，吸附剂表面含有丰富的—NH_2基团于酸性条件下发生质子化带正电，从而与溶液中带负电的Cr(VI)发生静电吸引作用。随着时间延长，吸附位点逐渐被消耗，导致吸附速率变慢。当Cr(VI)初始浓度变高时(50 mg/L→100 mg/L)，其活性增强，大量Cr(VI)离子竞争有限的吸附位点，造成吸附速率缓慢，达到吸附平衡所需的时间也相应增加[15]。Fig.9(b)为CS/DETA分别在50 mg/L和100 mg/L初始浓度下，对Cr(VI)吸附的动力学拟合曲线，动力学模型的相关参数如Tab.2所示，其拟合方程如式(5)和式(6)

$$q_t = q_e[1-\exp(-K_1 t)] \tag{5}$$

$$q_t = \frac{q_e^2 K_2 t}{1+q_e K_2 t} \tag{6}$$

式中：q_t——t时刻的吸附量，mg/g；q_e——平衡时间的吸附量，mg/g；K_1，K_2——拟一级和拟二级的速率常数，mg/(g·h^{-1})。由Tab.2可以看出，拟一级和拟二级动力学方程的速率常数均大于0.9，表明这2个动力学模型均可以在一定程度上描述CS/DETA对Cr(VI)的吸附过程。拟一级动力学的速率常数要大于拟二级动力学的速率常数，通过拟合得出的q_m也更接近于实验值，说明拟一级动力学模型可以更好地描述CS/DETA对Cr(VI)的吸附过程，该吸附过程主要由物理吸附主导。

热力学研究有助于了解吸附反应是吸热过程还是放热过程，加深对吸附剂实际应用的理解。因此在298.15~318.15 K条件下对CS/DETA进行热力学研究，其热力学公式如式(7)~(9)所示

$$\ln K_T = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \tag{7}$$

$$\Delta G^0 = -RT\ln K_T \tag{8}$$

$$K_T = \frac{q_e}{c_e} \tag{9}$$

式中：K_T——平衡常数，L/mol；ΔG——吉布斯自由能，J/mol；q_e——平衡吸附量，mg/g；c_e——平衡时间的浓度，mg/L；R——气体常数，J/(mol·K)；ΔH——焓变，kJ/mol；ΔS——熵变，J/(mol·K)；T——热力学温度，K。Fig.10为对应的Van't Hoff's曲线，所得热力学参数如Tab.3所示。由Tab.3可知，在实验温度范围内，ΔG均小于0，说明CS/DETA对Cr(VI)的吸附反应是自发的；随着温度升高，ΔG呈现出负增长的趋势，说明较高的温度有利于吸附反应的进行；ΔH为34.37 kJ/mol，说明该吸附过程是吸热反应；ΔS为133J/(mol·K)，说明该吸附过程是熵增过程，吸附剂对吸附质表现出较强的亲和力。

2.2.4 离子强度对吸附性能和溶胀率的影响：吸附剂的实际应用过程中，可能会受到水体中共存离子的干扰。为此本节研究了在离子强度0~0.3 mol/

Tab. 3 Thermodynamic parameters of Cr(VI) adsorption by CS/DETA

T/K	lnK_T	ΔG/(J·mol^{-1})	ΔH/(kJ·mol^{-1})	ΔS/(J·mol^{-1}·K^{-1})
298.15	1.14	-2.83		
308.15	1.54	-3.95	34.37	133
318.15	2.01	-5.32		

L的条件下,电解质NaCl对CS/DETA吸附Cr(VI)的影响。由Fig.11可知,随着离子强度的升高,对Cr(VI)的去除率呈现明显的下降趋势(97.2%→63.6%)。其原因可以解释为,在酸性环境中,无机盐(NaCl)中Cl^-与Cr(VI)含氧阴离子竞争吸附位点[16]。同时可以看出,离子强度在0~0.15 mol/L范围内时,去除率下降缓慢,这可能是因为Cl^-被吸附到吸附剂表面后,因电负性会中和CS/DETA表面的部分正电荷,使得其分子链得到舒展,更易吸水膨胀。凝胶球在膨胀状态下,其表面会暴露更多与金属离子接触的位点,以减缓Cl^-对吸附效率的抑制作用[17]。随着离子强度继续提高,压缩双电层作用会使CS/DETA的分子链相互重叠,所以溶胀率下降明显[18]。CS/DETA在一定离子强度范围内对Cr(VI)依旧表现出良好的吸附性能,说明CS/DETA具有应用于处理各种生活污水和工业废水的潜力。

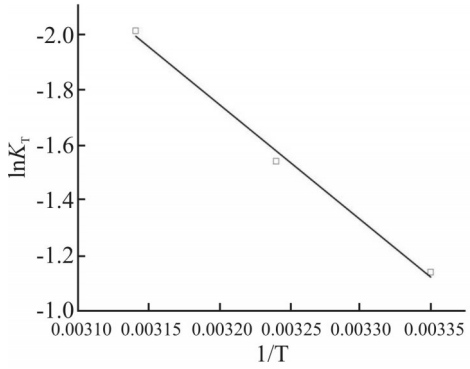


Fig. 10 Van't Hoff's curve

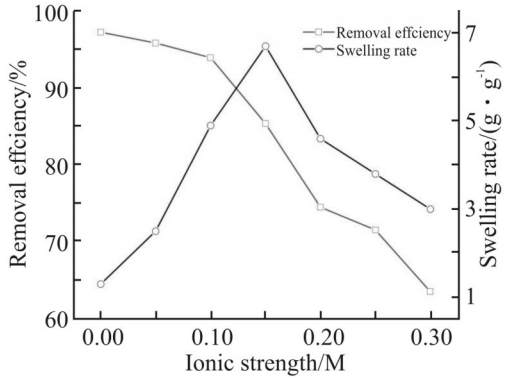
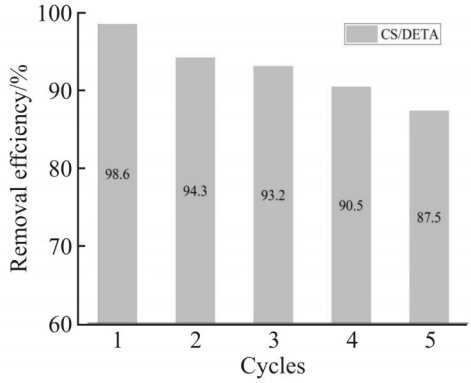


Fig. 11 Effect of ionic strength on performance and swelling rate of Cr(VI) adsorption by CS/DETA

2.2.5 耐盐性和循环试验:耐盐性和重复利用性是吸附剂的实际应用中一个重要考量因素。Fig.12显示了CS/DETA吸附Cr(VI)的循环利用性能和耐盐性。结果表明,经过5次吸附-解吸实验后,CS/DETA对Cr(VI)依旧保持较高的去除率(98.6%→87.5%)。并且,经过多次碱洗,CS/DETA表面结构未发生破碎和解体。在1 mol/L的NaCl溶液中振荡30 d后,CS/DETA结构依旧稳定,未发生明显的破碎溶解现象。在第28天时,样品干质量只下



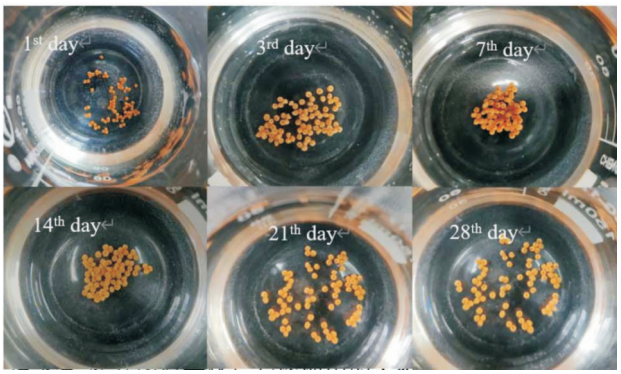


Fig. 12 CS/DETA recycling and salt tolerance experiments

Tab. 4 Comparison of performance of different biomass adsorption materials with CS/DETA for Cr(VI) adsorption

Adsorbent	Adsorption capacity/(mg·g^{-1})	References
PCS	200	[6]
Cross-linked chitosan pentaacetate	192.31	[19]
Polyamide-functionalized chitosan microspheres	224.2	[20]
CACASC	84.31	[21]
CS/DETA	370.92	this study

降了 15%。综上所述，CS/DETA 能在背景电解质条件下持久地进行吸附，并且具有良好的循环利用性能。

基于上述分析，CS/DETA 对 Cr(VI)的去除机制可能如下：(1) 在酸性条件下，质子化的含 N 基团通过静电吸引和氢键作用将 Cr(VI)吸附到材料表面；(2) 部分 Cr(VI)与氨基、羰基等基团发生氧化还原反应，被还原为 Cr(III)后再与含 N 基团螯合。Tab.4 将 CS/DETA 与以报道的生物质吸附材料的吸附性能进行比较，可以看出，CS/DETA 的吸附容量要高于其他生物质吸附剂，表明其具有优异的吸附性能，能为类似的壳聚糖生物质吸附剂研究提供一定的理论支撑。

3 结论

以壳聚糖(CS)为基体，合成了一种 Cr(VI)去除剂—CS/DETA 凝胶球，其中三聚磷酸钠和戊二醛的加入提高了 CS/DETA 的稳定性和吸附性能；探究了温度、时间、pH 等因素对 CS/DETA 理化性质和吸附性能的影响。

(1)XPS 和 FT-IR 表征显示 DETA 被成功接枝到 CS 分子上；吸附过程中主要有氨基、羰基的参与，部分 Cr(VI)被还原为 Cr (III)。

(2)通过拟合可得，CS/DETA 的吸附过程更符合拟一级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型。在 318.15 K，pH=2 条件下，CS/DETA 对 Cr(VI)的最大吸附量为 370.92 mg/g，且该反应为自发的吸热反应。在 5 次循环试验后，对 Cr(VI)的去除率依旧有 87.5%。

(3)离子强度对 Cr(VI)的吸附过程起到明显的抑制作用，在离子强度为 0.3 mol/L 时，对 Cr(VI)的去除率下降到 64.5%。CS/DETA 在 pH=7，1 mol/L 的 NaCl 溶液中存在 30 d 仍能保持完好的机械结构，表明其具有良好的耐盐性。

综上所述，CS/DETA 不仅对 Cr(VI)具有较好的吸附性能，且易于固液分离和循环使用，是一种具有良好应用前景的含铬废水处理剂。

参考文献：

[1] 赵利刚, 浦生彦, 杨金艳, 等. 某铬渣堆场周边土壤地下水 Cr^{6+} 污染特征研究 [J]. 环境工程, 2015, 33(2): 117-121.
Zhao L G, Pu S Y, Yang J Y *et al*. Study on the characteristics of Cr^{6+} pollution in groundwater of soil around a chromiumslag dumpsite [J]. Environmental Engineering, 2015, 33(2): 117-121.

[2] 罗超. 二氧化锰和四氧化三铁对碳纳米管改性及其对 Cd(II)和 Cr(VI)的吸附研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2014.
Luo C. Modification of carbon nanotubes by manganese dioxide and iron tetroxide and their adsorption on Cd(II) and Cr(VI) [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2014.

[3] Auta M, Hameed B H. Chitosan-clay composite as highly effective and low- cost adsorbent for batch and fixed- bed adsorption of methylene blue[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 237: 352-361.

[4] Karimi F, Ayati A, Tanhaei B, *et al*. Removal of metal ions using a new magnetic chitosan nano-bio- adsorbent; a powerful approach in water treatment[J]. Environmental Research, 2022, 203: 111753.

[5] Saleh T A, Haladu S A, Ali S, *et al*. A novel cross- linked pH-responsive tetrapolymer: Synthesis, characterization and sorption evaluation towards Cr(III) [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 269: 9-19.

[6] Guo J Z, Xu H, Chen L, *et al*. A pyridinium functionalization

chitosan for efficient elimination of methyl orange and Cr(VI) [J]. Bioresource Technology, 2022, 365: 128112.

[7] Wang J L, Zhuang S T. Removal of various pollutants from water and wastewater by modified chitosan adsorbents[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2014, 47: 2331-2386.

[8] Godiya C B, Gabrielli S, Materazzi S, *et al*. Depolymerization of waste poly(methyl methacrylate) scraps and purification of depolymerized products[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 231: 1012-1020.

[9] Zhang H, Li R H, Zhang Z Q. A versatile EDTA and chitosan bifunctionalized magnetic bamboo biochar for simultaneous removal of methyl orange and heavy metals from complex wastewater[J]. Environmental Pollution, 2022, 293: 118517.

[10] Vieira R S, Meneghetti E, Baroni P, *et al*. Chromium removal on chitosan- based sorbents- an EXAFS/XANES investigation of mechanism[J]. Materials Chemistry and Physics, 2014, 146:412-417.

[11] 李晨辉, 赵江平, 张浩. 粒构分布对钢渣基生态活性炭降解甲醛性能的变异系数-灰色关联综合分析[J]. 化工矿物与加工, 2021, 50(8): 37-42.

Li C H, Zhao J P, Zhang H. Coefficient of variation and grey correlation comprehensive analysis of particle structure distribution on formaldehyde degradation performance of steel slag based ecological activated carbon [J]. Chemical minerals and processing, 2021, 50(8): 37-42.

[12] 邢献军, 罗甜, 卜玉蒸, 等. H_3PO_4活化核桃壳制备活性炭及在Cr(VI)吸附中的应用[J]. 化工进展, 2023,42(3): 1527-1539.

Xing X J, Luo T, Pu Y Z, *et al*. Preparation of activated carbon from H_3PO_4-activated walnut shells and its application in Cr(VI) adsorption[J]. Chemical Progress, 2023, 42(3): 1527-1539.

[13] Shen F, Su J L, Zhang X, *et al*. Chitosan-derived carbonaceous material for highly efficient adsorption of chromium (VI) from aqueous solution[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 91:443-449.

[14] Sun Z C, Liu Y G, Huang Y Q, *et al*. Fast adsorption of Cd^{2+} and Pb^{2+} by EGTA dianhydride (EGTAD) modified ramie fiber[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 434: 152-158.

[15] Wu S J, Li M Y, Xin L L, *et al*. Efficient removal of Cr(VI) by triethylenetetramine modified sodium alginate/carbonized chitosan composite via adsorption and photocatalytic reduction [J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 366: 120160.

[16] Zhang W, Wang H Y, Hu X L, *et al*. Multicavity triethylenetetramine- chitosan/alginate composite beads for enhanced Cr(VI) removal[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 231: 733-745.

[17] Lv Q Y, Hu X S, Zhang X L, *et al*. Highly efficient removal of trace metal ions by using poly(acrylic acid) hydrogel adsorbent [J]. Materials and Design, 2019, 181: 107934.

[18] Shen H Y, Pan S D, Zhang Y, *et al*. A new insight on the adsorption mechanism of amino- functionalized nano- Fe_3O_4 magnetic polymers in Cu(II), Cr(VI) co-existing water system[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 183: 180-191.

[19] Bhatt R, Sreedhar B, Padmaja P. Adsorption of chromium from aqueous solutions using crosslinked chitosan – diethylenetriaminepentaacetic acid[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 74: 458-466.

[20] Gandhi M R, Meenakshi S. Preparation of amino terminated polyamidoamine functionalized chitosan beads and its Cr(VI) uptake studies[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 91: 631-637.

[21] Batista A C L, Villanueva E R, Amorim R V S, *et al*. Chromium (VI) ion adsorption features of chitosan film and its chitosan/zeolite conjugate 13X film[J]. Molecules, 2011, 16: 3569-3579.

Adsorption Performance and Mechanism of Cr(VI) by Amino-Functionalized Chitosan Microspheres

Da Jiang[1], Qianqian Xu[1], Xuelan Wu[1], Hongming Long[1,2], Qiuyu Zhang[1]

（*1. Engineering Research Center of Biofilm Water Purification and Utilization Technology of Ministry of Education, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, China*；*2. Ministry of Education Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction and Comprehensive Utilization of Resources, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China*）

ABSTRACT: CS/DETA gel spheres rich in hydroxyl and amino group were prepared using chitosan (CS) as substrate, sodium tripolyphosphate (TPP) as curing agent, glutaraldehyde (GLA) as cross-linking to improve its acid resistance, and diethylenetriamine (DETA) as modification, to adsorb Cr(VI) in water bodies. Infrared spectral characterization confirm the successful grafting of DETA; X-ray photoelectron spectroscopy characterization shows that Cr(VI) was adsorbed onto the surface of CS/DETA; Zeta potential characterization reveals the surface electronegativity of CS/DETA, which is more prone to adsorb Cr(VI) under acidic condition. The adsorption process was investigated by kinetics and thermodynamic models, and the results show that the adsorption process of CS/DETA on Cr(VI) is more consistent with the proposed first-order kinetic model and Langmuir isothermal adsorption model, and the maximum adsorption amount of Cr(VI) is 370.92 mg/g at 318.15 K and pH=2, and the reaction is a spontaneous heat absorption reaction.

Keywords: biomass; adsorbent; gels; modification; chitosan