

## 多乙烯多胺改性纤维素及其对水中砷、氟、铬吸附性能研究\*

孟令蝶<sup>1,2</sup> 王凤奇<sup>1</sup> 李金培<sup>1</sup> 田野<sup>1</sup> 吴敏<sup>1\*\*</sup> 吴大勇<sup>1\*\*</sup>  
空閑重則<sup>1</sup> 黄勇<sup>1\*\*</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院理化技术研究所 北京 100190) (<sup>2</sup> 中科三环研究院 北京 102299)

**摘 要** 以木浆为原材料,采用高碘酸钠氧化法制备了醛基纤维素,并在温和的条件下以多乙烯多胺改性制备了氨基改性纤维素吸附剂.探究了氨基改性纤维素吸附剂对水中有害离子  $F^-$ 、 $Cr_2O_7^{2-}$  和  $AsO_4^{3-}$  的吸附性能,结果发现该吸附剂对  $F^-$ 、 $Cr_2O_7^{2-}$  和  $AsO_4^{3-}$  离子具有高的吸附能力,并可实现较快速的吸附平衡.其吸附过程受到 pH 值的影响,随着 pH 升高,对  $Cr_2O_7^{2-}$  和  $AsO_4^{3-}$  的吸附能力增加,当 pH 接近中性时,  $F^-$  离子吸附能力下降.在竞争离子的存在下,对  $Cr_2O_7^{2-}$  和  $AsO_4^{3-}$  仍具有极强的选择吸附性,推测其吸附为络合吸附机理,而对  $F^-$  则主要为静电力吸附机理,吸附选择性较差.

**关键词** 醛基纤维素,表面改性,吸附,水处理,砷,氟,铬

水是生命之源,但地球上可供人类利用的淡水资源却非常稀少,加之科技进步带来的水污染日益严重<sup>[1]</sup>,人类正面临着全球性水资源严重短缺的威胁.以砷、氟为代表的有害阴离子<sup>[2,3]</sup>及重金属污染<sup>[4]</sup>在水体中占有很高的比重,由于此类污染为可溶性离子污染,常规的以过滤、消毒为主的水处理技术已经不能有效地处理这样的可溶性水体污染.这种状况不仅对水体环境造成破坏,更严重地威胁到人类的生存与健康.

砷、氟是地表水污染的主要离子<sup>[1]</sup>.饮用水中高浓度的砷离子会造成人体慢性中毒,导致心血管疾病和神经系统疾病,还会大幅提高肺、肝、肾、膀胱、皮肤癌变的几率.氟是哺乳动物牙齿和骨骼生长的必须元素,但是摄入过量的氟会导致氟斑牙,氟骨症,以及一些神经系统的疾病<sup>[5-8]</sup>.与此同时,近年来随着工业活动的发展,重金属的污染呈现日益严重的趋势,以铅、汞、铬、镉、砷等重金属为代表的污染,对人类及其他生物的新陈代谢等生理活动造成严重的影响,甚至引起各种疾病和癌症<sup>[9-14]</sup>.针对水污染复杂化的趋势,制备能够同时处理多种离子污染的水处理吸附材料则成为必要.

在处理水污染的解决方法中,吸附法由于其

成本低廉、易于操作、高效多样、可重复利用,并在处理中可与多种技术相结合等多种优点,受到了人们的广泛关注.其中常见的吸附剂主要有天然矿物<sup>[15]</sup>、无机盐类<sup>[5]</sup>、工农业废料<sup>[16,17]</sup>等,存在价格较贵,吸附后处理难,容易引起二次污染等问题,因此,开发环境友好、成本低廉、高效实用的吸附剂是吸附法得以发展的关键步骤.

纤维素是世界上最丰富、最廉价的可再生资源,其主要来源于棉花、木材、草类、秸秆等.纤维素分子是由  $\beta$ -D-葡萄糖基通过 1-4 糖苷键重复连接起来的线性聚合物,纤维素分子的每个葡萄糖环含有 3 个活泼羟基,可以通过一系列与羟基有关的化学反应实现对纤维素材料表面的化学改性,进而根据水中污染物种类的不同,在纤维素上修饰不同的基团,以达到对水中不同污染物的吸附.

本研究以木浆为纤维素原材料,采用高碘酸钠氧化法制备了醛基纤维素,并在温和条件下以多乙烯多胺 (HEPA) 改性醛基纤维素,制备了氨基改性纤维素吸附材料,并研究了该吸附材料对水中砷酸根离子、氟离子和重铬酸根离子等有害离子的吸附性能.

\* 2013-12-11 收稿,2014-03-10 修稿;国家重大科学研究计划(项目号 2011CB933700)和国家自然科学基金(基金号 50773086, 51172247)资助项目.

\*\* 通讯联系人, E-mail: wumin@mail.ipc.ac.cn; dayongwu@mail.ipc.ac.cn; yhuang@mail.ipc.ac.cn

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.13458

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器表征

新西兰木浆(白云牌超白牛皮浆),高碘酸钠( $\text{NaIO}_4$ , AR, 阿拉丁试剂),氰基硼氢化钠( $\text{NaBH}_3\text{CN}$ , 95%, 阿拉丁),多乙烯多胺(HEPA)为分析纯,购自北京益利精细化学品有限公司.砷酸钠( $\text{Na}_2\text{HASO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ),氟化钠( $\text{NaF}$ ),重铬酸钾( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ),碳酸氢钠( $\text{NaHCO}_3$ ),氯化钠( $\text{NaCl}$ ),盐酸( $\text{HCl}$ ),氢氧化钠( $\text{NaOH}$ ),硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )均为分析纯,购自北京化工厂.

材料的形貌采用 Hitachi S-4300 场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)观察,分子结构和元素组成分别由 Varian Excalibur 3100 傅里叶变换红外光谱仪(ATR-FTIR)以及 Flash EA 1112 型元素分析仪表征.材料晶型由 Bruker D8 Focus X 射线衍射仪表征,测试角度为  $10^\circ$  到  $55^\circ$ .  $\text{NaIO}_4$  浓度由 Hitachi U-3900 紫外分光光谱仪测量.  $\text{F}^-$  浓度通过 PFS-80 氟度计测量,As 浓度由 Thermo ICAP6000 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)测量,重金属浓度由 Varian 710-ES 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)测量.

### 1.2 醛基纤维素的制备

将木浆用粉碎机绞碎,得到长度为几毫米的纤维,经过去离子水洗,丙酮洗,  $40^\circ\text{C}$  真空干燥过夜作为原材料.在 500 mL 锥形瓶中加入 300 mL 的水、3 g 纤维素和一定量的  $\text{NaIO}_4$ ,室温避光条件下柔和搅拌 3~6 天,至紫外测定  $\text{IO}_4^-$  在 280 nm 处的吸收峰接近为 0,过滤,蒸馏水洗涤多次,得到产品在  $40^\circ\text{C}$  下真空干燥过夜,保存于干燥器中.纤维素的氧化度 DO 的测定采用紫外分光光度计,按  $\text{IO}_4^-$  在 290 nm 处的消耗量计算<sup>[18]</sup>.

### 1.3 多乙烯多胺改性纤维素的制备

将 50 mL 去离子水,0.5 g 醛基纤维素与一定质量的多乙烯多胺放入锥形瓶中,调节 pH 值在 5~6,室温下搅拌 6 h 后,加入一定量  $\text{NaBH}_3\text{CN}$  搅

拌反应 4 h 使反应终止,过滤,去离子水反复洗涤多次,在  $40^\circ\text{C}$  下真空干燥过夜,保存于干燥器中.

其中氨基改性剂的加入量按照 1 mol 醛基加入 2.5 mol 氨基改性剂比例加入; $\text{NaBH}_3\text{CN}$  的加入量按照 1 mol 醛基加入 2 mol  $\text{NaBH}_3\text{CN}$  比例加入.由于多乙烯多胺组成成分不明确,主要以三乙烯四胺和四乙烯五胺组成的联产物,因此按照四乙烯五胺的加入量加入.

### 1.4 砷、氟、铬吸附性能的测定

吸附实验中,将  $\text{Na}_2\text{HASO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  分别溶于去离子水中得到含砷、氟、铬的溶液.将一定量的吸附剂分散于待处理溶液中,在  $25^\circ\text{C}$  下恒温搅拌一定时间,过滤,测出吸附前后溶液中离子浓度.通过公式(1)计算吸附剂对此浓度下该离子的平衡吸附能力  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ):

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (1)$$

其中,  $c_0$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) 和  $c_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) 分别是离子的初始浓度和吸附平衡时的浓度,  $m$  (g) 和  $V$  (L) 分别是吸附剂的固含量和溶液的体积.

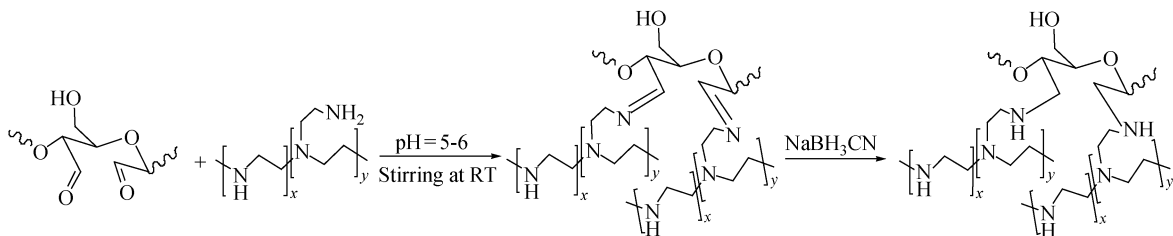
实验均采用吸附剂固含量用量为  $1 \text{ g L}^{-1}$ ,在  $25^\circ\text{C}$  下研究各因素对吸附能力的影响.溶液的 pH 值通过滴加  $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{HCl}$  和  $\text{NaOH}$  得到.在吸附实验中,分别研究了吸附动力学,初始离子浓度,初始 pH 值,吸附等温线对平衡吸附能力的影响,并研究了竞争离子的存在下,吸附剂的选择吸附性.

## 2 结果与讨论

### 2.1 醛基纤维素与氨基改性纤维素的合成与表征

纤维素与高碘酸钠发生选择性氧化反应,有选择性地打开葡萄糖环 C2—C3 键,形成二醛基纤维素<sup>[19, 20]</sup>.

多乙烯多胺上的氨基可以与二醛基纤维素上的醛基发生 Schiff base 反应,由于此反应是可逆的,生成的产物在稀酸或稀碱的作用下,又可水解为原来的二醛基纤维素,为防止反应产物向相反方



Scheme 1 Synthetic route for polyethylene polyamine-modified cellulose

向进行,加入  $\text{NaBH}_3\text{CN}$  终止可逆反应得到了氨基改性的纤维素. 其反应方程式如示意图 1 所示.

图 1 显示了醛基纤维素与氨基改性纤维素的纤维表面 SEM 照片. 被低浓度高碘酸钠氧化后,纤维发生轻微卷曲,表面不平整,出现条纹和裂纹(图 1(a)). 醛基纤维素的改性利用醛基与氨基

的 Schiff 碱反应,将氨基接枝到改性纤维素上,当醛基纤维素的氧化度越高时,醛基含量越高,氨基改性剂的端氨基越容易与醛基反应,形成交联,但多乙烯多胺由于支链较多,空间位阻的原因,不易发生交联. 反应后的氨基改性纤维素如图 1(b) 仍为纤维状.

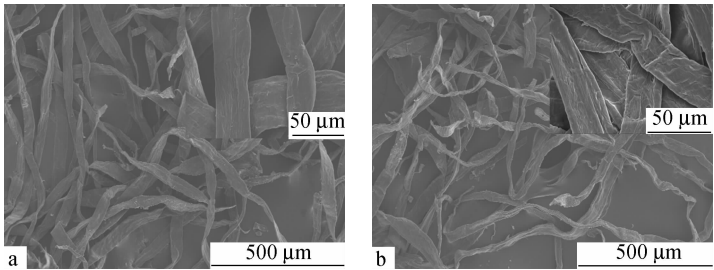


Fig. 1 SEM images of dialdehyde cellulose (a) and polyethylene polyamine-modified cellulose (b)

由于氨基改性剂为小分子,所以在 SEM 谱图上看不到纤维表面的变化,但 SEM 能谱(表 1)显示,在改性前,纤维素不含氮元素,经过氨基改性后纤维素表面带有氮元素. 由于 SEM 在观察之前采取喷金处理,促进材料导电,所以在扫能谱时会出现金元素. 采用紫外分光光度计  $\text{IO}_4^-$  在 290 nm 处的消耗量计算,得到氧化纤维素的氧化度 DO 为 49%,相应的醛基含量为  $6\text{ mmol g}^{-1}$ . 元素分析结

果(表 2)显示,原材料和氧化后的醛基纤维素基本不含有氮元素,在氨基改性后,材料中含有的氮元素表明氨基成功接枝到纤维素上,并且随着氧化程度的提高,氨基含量的增大,会使纤维素纤维的形貌遭到破坏,结为块状固体,减小了吸附的接触面积,反而不利于吸附. 为此选择了一种适宜的氧化程度与氨基含量,此含量下吸附剂仍保持了纤维的结构.

| Table 1 C, O, N contents of dialdehyde cellulose and polyethylene polyamine-modified cellulose, obtained from SEM energy spectrum |                    |                    |                    |                     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
|                                                                                                                                   | Content of C (wt%) | Content of O (wt%) | Content of N (wt%) | Content of Au (wt%) |
| Dialdehyde cellulose                                                                                                              | 30.14              | 55.58              | —                  | 14.28               |
| Modified cellulose                                                                                                                | 27.14              | 39.88              | 15.48              | 4.63                |

| Table 2 N content in pulp, dialdehyde cellulose and polyethylene polyamine-modified cellulose by elemental analysis |                    |                    |                                                   |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------------------------------|
|                                                                                                                     | Content of N (wt%) | Content of C (wt%) | Content of $\text{NH}_2$ ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) |
| Pulp                                                                                                                | <0.3               | 42.19              | —                                                 |
| Dialdehyde cellulose                                                                                                | <0.3               | 42.22              | —                                                 |
| PAA-modified cellulose                                                                                              | 6.34               | 42.86              | 4.529                                             |

图 2 是木浆(a),氧化后的醛基纤维素(b)以及氨基改性纤维素(c)的红外谱图. 在未处理的木浆纤维素中(图 2(a)), $3400\text{ cm}^{-1}$ 对应的是纤维素羟基氢键的伸缩振动峰, $2890\text{ cm}^{-1}$ 处是 C—H 的伸缩振动峰. $1636\text{ cm}^{-1}$ 和  $1436\text{ cm}^{-1}$ 分别是一  $\text{COO}$ —的对称和不对称伸缩振动峰. 高碘酸钠氧化纤维素可以在分子链上形成醛基,在图 2(b)中的  $1749\text{ cm}^{-1}$ 处出现了羰基的特征峰,证明纤维素被氧化成醛基纤维素,由于醛基很少以游离醛基的形式存在,而是形成了水合半醛醇和分子内及分子间的半缩醛的形式,所以该振动峰较弱.

在红外谱图上  $3400\text{ cm}^{-1}$ 处的羟基特征峰明显减弱,说明氧化反应后,羟基形成的氢键减少. 经过氨基改性的纤维素,如图 2(c),在  $3400\text{ cm}^{-1}$ 处的羟基峰变宽,是羟基的伸缩振动与氨基 N—H 的伸缩振动峰的重叠引起.  $1749\text{ cm}^{-1}$ 羰基的特征峰消失,说明醛基与氨基发生了反应. 在  $1440\text{ cm}^{-1}$ 处出现了 C—N 伸缩振动峰,说明氨基成功接枝到纤维素上.

图 3 是木浆(a)以及氧化后的醛基纤维素(b)的 X 射线衍射图. 原材料木浆在  $14.8^\circ$ ,  $16.6^\circ$  和  $22.7^\circ$ 分别产生了纤维素 I 的特征峰,对应了纤

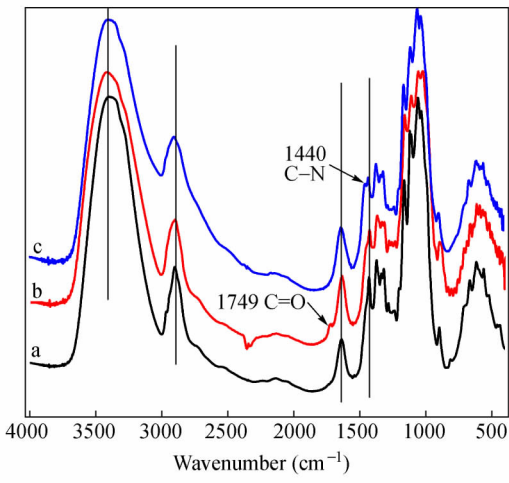


Fig. 2 FTIR spectra of pulp (a), dialdehyde cellulose (b), and polyethylene polyamine-modified cellulose (c)

纤维素 I 的 (110), (110), (020) 面<sup>[21]</sup>. 在氧化产生醛基纤维素后,纤维素晶型没有发生改变,但结晶度大大下降.

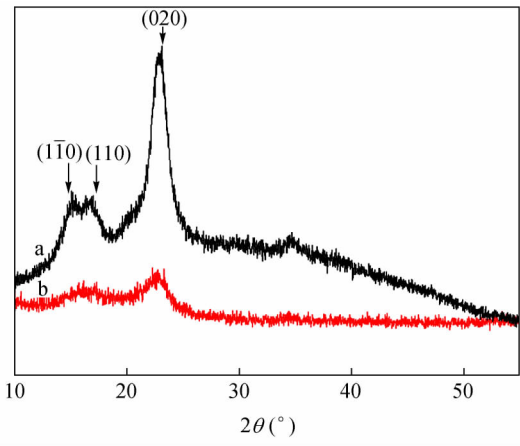


Fig. 3 XRD patterns of pulp (a) and dialdehyde cellulose (b)

2.2 氨基改性纤维素的砷、氟、铬吸附动力学曲线

研究接触时间对吸附剂的吸附能力的影响可以得到吸附速率,吸附平衡时间等相关参数.由图 4(a) 可以看到,吸附剂对  $F^-$ 、 $Cr_2O_7^{2-}$  和  $AsO_4^{3-}$  的吸附过程相对较快,在 8 min 内达到平衡,去除效率分别在 98%、75%、96%,伪二级动力学模型用来拟合吸附动力学过程,从而可以解释吸附的相关机理,其模型如下式(2)<sup>[22, 23]</sup>所示.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \tag{2}$$

其中,  $q_e$  和  $q_t$  分别是吸附平衡和接触时间为  $t$  时的吸附能力,  $k_2$  是伪二级动力学常数,  $q_e$  和  $k_2$  可以通过直线的斜率和截距求得. 伪二级动力学模型则包含吸附的所有过程,如外部液膜扩散、表面吸

附和颗粒内扩散等.

根据表 3 拟合得到的伪二级吸附动力学模型参数,其离子相关系数可达 0.999 以上,且用模型拟合得到的平衡吸附能力(表 3  $q_e$ )与实际测定的吸附能力(表 3  $q_{e,c}$ )非常接近,说明吸附剂对溶液是化学吸附的过程,在吸附过程中处于支配地位且控制着各反应阶段进程的都为化学反应,主要由吸附质与吸附剂间的电子共享或电子交换作用引起.

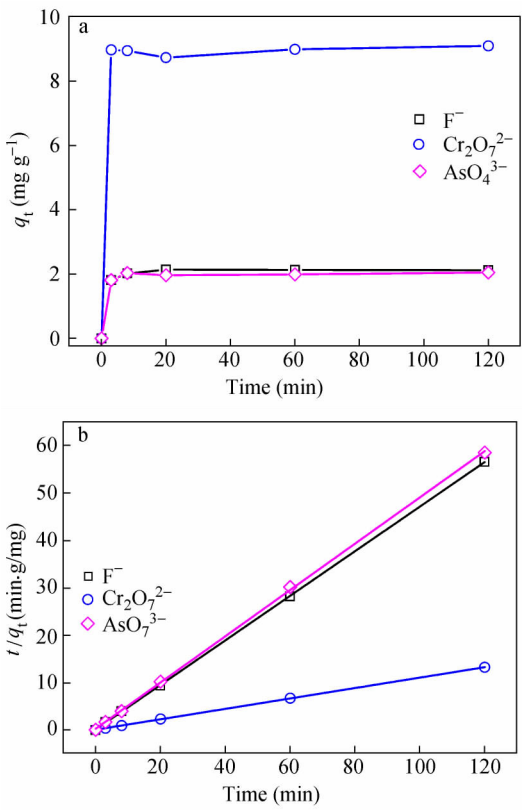


Fig. 4 Adsorption kinetics of polyethylene polyamine-modified cellulose for  $F^-$ ,  $AsO_4^{3-}$  and  $Cr_2O_7^{2-}$  (a) and pseudo-second-order kinetics fitting curves (b)

Table 3 Pseudo-second-order kinetics model parameter

| Anion          | polyethylene polyamine-modified cellulose |       |                               |                                   |
|----------------|-------------------------------------------|-------|-------------------------------|-----------------------------------|
|                | $r^2$                                     | $k_2$ | $q_e^a$ (mg g <sup>-1</sup> ) | $q_{e,c}^b$ (mg g <sup>-1</sup> ) |
| $F^-$          | 0.999                                     | 2.51  | 2.13                          | 2.12                              |
| $Cr_2O_7^{2-}$ | 0.999                                     | 0.383 | 9.17                          | 9.097                             |
| $AsO_4^{3-}$   | 0.999                                     | 1.033 | 2.05                          | 2.05                              |

<sup>a</sup> The  $q_e$  value is calculated as a parameter of the pseudo-second-order kinetics model. <sup>b</sup> The  $q_{e,c}$  value is the experimental data when the absorption reaches equilibrium

2.3 氨基改性纤维素的砷、氟、铬吸附等温线

吸附的初始浓度是影响吸附剂吸附性能的另一重要因素.图 5 是不同初始浓度  $c_0$  下各溶液的

平衡吸附能力,由图 5 可知,吸附能力  $q_e$  随  $c_0$  的增大而增大. 相同初始浓度下,吸附剂对  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  和  $\text{AsO}_4^{3-}$  的吸附能力要远高于对  $\text{F}^-$  的吸附能力.

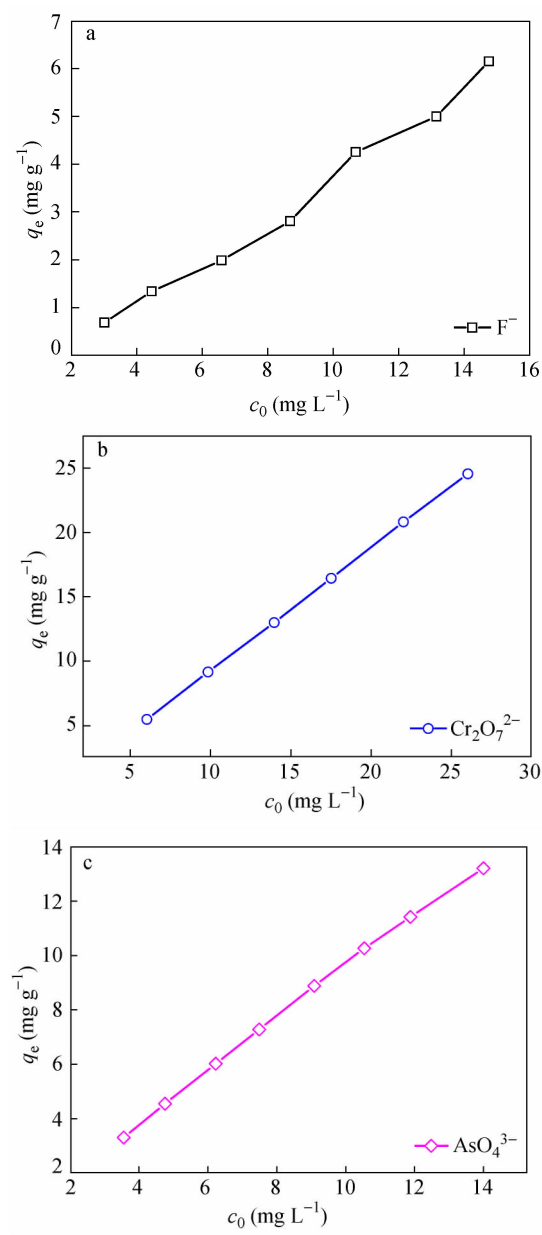


Fig. 5 Effect of initial concentrations on adsorption behaviors of polyethylene polyamine-modified cellulose for  $\text{F}^-$  (a),  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (b) and  $\text{AsO}_4^{3-}$  (c)

吸附等温线是描述一定温度下吸附达到平衡时的吸附量与平衡浓度之间的关系,由此不仅可以推断吸附剂与吸附质之间的相互作用机理,还可以指导选择最适宜的吸附剂<sup>[24]</sup>. 采用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 3 种等温线对静态吸附数据进行拟合,各模型公式及物理意义如下.

Langmuir 模型<sup>[25]</sup>:

Langmuir 等温线适用于单分子层吸附(化学吸附),假定吸附剂表面均一,吸附位点的吸附能相同;最大饱和和吸附量依赖于吸附质在吸附剂表面单分子层吸附饱和程度;各吸附点间不存在吸附质分子能量转移;当吸附平衡时,吸附脱附速率相等. 其线性表达式如式(3)所示.

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_{\max}} + \frac{c_e}{Q_{\max}} \tag{3}$$

其中,  $c_e$  (mg L<sup>-1</sup>) 和  $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) 分别是吸附平衡时的离子浓度和吸附能力.  $Q_{\max}$  (mg g<sup>-1</sup>) 和  $b$  (L mg<sup>-1</sup>) 为 Langmuir 常数,分别代表饱和吸附能力和吸附能.

由常数  $b$  和初始浓度  $c_0$  可以得到一个无量纲的参数,成为分离因子 ( $R_L$ )<sup>[26]</sup>:

$$R_L = \frac{1}{1 + bc_0} \tag{4}$$

从  $R_L$  的值可以判断吸附等温线是个不利 ( $R_L > 1$ )、线性 ( $R_L = 1$ )、有利 ( $1 > R_L > 0$ ) 还是不可逆 ( $R_L = 0$ ) 过程.

Freundlich 模型<sup>[27]</sup>:

Freundlich 模型是可以存在多层吸附,假定在非均匀表面发生吸附,吸附能也不相同,吸附能随表面层数增加而降低.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln c_e \tag{5}$$

其中,  $c_e$  (mg L<sup>-1</sup>) 和  $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) 分别是吸附平衡时的离子浓度和吸附能力. 常数  $K_f$  反应了吸附剂的吸附能力,与吸附相互作用、吸附量有关;常数  $n$  表示浓度对吸附容量的影响<sup>[28]</sup>,反应了吸附作用的强度,一般在 2 ~ 3 之间. 通过常数  $n$  的数值可以判定吸附过程是否有利:  $n > 1$  为有利吸附,  $n = 1$  为线性吸附,  $n < 1$  为不利吸附.

Freundlich 吸附曲线是一个经验公式,在一定浓度范围内符合线性方程,在浓度较大或较小时都偏离线性,当浓度变得很高时,吸附量就增加到无限大,这在热力学上是不可能的.

Temkin 模型<sup>[29]</sup>:

在 Freundlich 模型中,若随着吸附层数的增加,吸附能随表面层数增加而线性降低而非对数,则满足 Temkin 模型.

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln c_e \tag{6}$$

其中,  $c_e$  (mg L<sup>-1</sup>) 和  $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) 分别是吸附平衡时的离子浓度和吸附能力.  $A_T$  (L mg<sup>-1</sup>) 和  $b_T$  (J

$\text{mol}^{-1}$ ) 为 Temkin 常数,  $R$  为普适气体常量  $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $T$  为绝对温度  $298 \text{ K}$ .

3 种吸附等温线模型对于  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  和  $\text{AsO}_4^{3-}$  的线性拟合图 (图 6) 和各模型参数 (表 4), 从其中可以看到, 在研究的离子浓度范围内, Langmuir 模型对于  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  和  $\text{AsO}_4^{3-}$  的相关系数可达 0.97 以上, 符合 Langmuir 单层吸附模型, 其分离因子  $R_L$  均处于 0 到 1 之间, 说明整个吸附过程是一个有利吸附的过程.

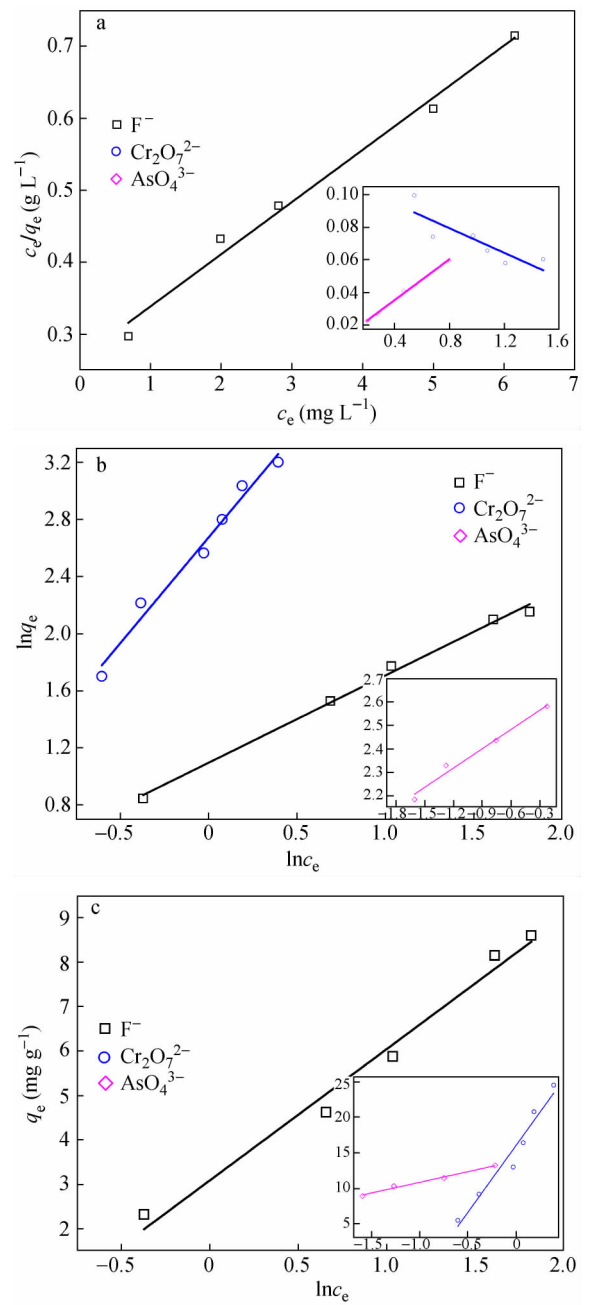


Fig. 6 Linear plots of adsorption isotherms fitting by Langmuir (a), Freundlich (b) and Termkin (c) models

Table 4 Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm model parameters

|                              | Langmuir model parameter      |                           |       |
|------------------------------|-------------------------------|---------------------------|-------|
|                              | $Q_{\max} (\text{mg g}^{-1})$ | $b (\text{L mg}^{-1})$    | $r^2$ |
| $\text{F}^-$                 | 13.89                         | 0.27                      | 0.985 |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ | 10.18                         | 0.014                     | 0.974 |
| $\text{AsO}_4^{3-}$          | 15.65                         | 6.45                      | 0.996 |
|                              | Freundlich model parameter    |                           |       |
|                              | $K_f (\text{mg g}^{-1})$      | $n$                       | $r^2$ |
| $\text{F}^-$                 | 2.98                          | 1.64                      | 0.993 |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ | 14.52                         | 0.68                      | 0.974 |
| $\text{AsO}_4^{3-}$          | 14.1                          | 3.66                      | 0.972 |
|                              | Termkin model parameter       |                           |       |
|                              | $A_T (\text{L mg}^{-1})$      | $b_T (\text{J mol}^{-1})$ | $r^2$ |
| $\text{F}^-$                 | 2.84                          | 837.98                    | 0.972 |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ | 2.34                          | 131.48                    | 0.947 |
| $\text{AsO}_4^{3-}$          | 101.37                        | 827.07                    | 0.983 |

2.4 初始 pH 值对砷、氟、铬吸附的影响

pH 值对  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  和  $\text{AsO}_4^{3-}$  溶液的吸附能力的影响如图 7. 在吸附初始浓度分别是  $\text{F}^-$  为  $3.04 \text{ mg L}^{-1}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  为  $9.85 \text{ mg L}^{-1}$ 、 $\text{AsO}_4^{3-}$  为  $2.05 \text{ mg L}^{-1}$ , 吸附时间均为  $3 \text{ h}$ , 达到了吸附平衡. 可以看到对于  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  和  $\text{AsO}_4^{3-}$  离子, 吸附能力随着溶液的 pH 增大而增加, 这也从侧面说明了吸附剂对于上述离子的吸附属于络合吸附的原理, 主要以 Cr 及 As 的空轨道与氨基的孤对电子形成配位络合吸附, 所以当 pH 很小时, 氨基质子化后主要以正电荷形式存在, 对离子的配位络合能力下降, 而随着 pH 增大, 氨基逐渐去质子化, 对离子的配位能力增强, 吸附能力增大<sup>[30]</sup>. 而对于  $\text{F}^-$  在 pH 小于 7 时则保持不变, 是氨基质子化后与  $\text{F}^-$  静电吸附的结果, 当 pH 为 7 时, 氨基去质子化, 表面不带正电, 对  $\text{F}^-$  吸附量大大下降.

2.5 竞争离子对砷、氟、铬吸附的影响

实际的水质中, 除了需要去除的有害阴、阳离子外, 还存在许多其他的共存离子, 为了研究这些共存离子对目标离子的吸附效果所产生的影响, 引入了分散系数  $K_D$ <sup>[31]</sup> 来衡量吸附剂材料对各离子的选择吸附性, 其是由该离子在固相和液相中的浓度之比所得到的, 如式 (7)

$$K_D = \frac{c_s}{c_w} \tag{7}$$

其中,  $c_s (\text{mg g}^{-1})$  和  $c_w (\text{mg L}^{-1})$  分别为吸附达到平衡时离子在固态吸附剂和水中的浓度, 在数值上相当于平衡吸附能力 ( $q_e$ ) 和平衡浓度 ( $c_e$ ).

从式 (7) 中可以看出,  $K_D$  描述的是吸附剂表

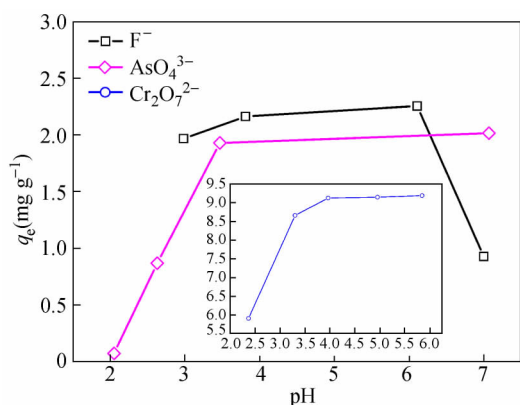


Fig. 7 Effect of initial pH values on adsorption capacity of polyethylene polyamine-modified cellulose for  $F^-$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$  and  $AsO_4^{3-}$

面与某一离子的结合能力,  $K_D$  越高, 说明吸附剂对这种离子的结合能力越强, 即选择性越强。

图 8 中可以看到, 该吸附剂对于目标离子  $Cr_2O_7^{2-}$  和  $AsO_4^{3-}$  的分散系数远大于对其他离子的, 说明吸附剂对  $Cr_2O_7^{2-}$  和  $AsO_4^{3-}$  具有极强的选择性, 但对于  $F^-$  选择性较差, 这也可以从侧面说明吸附剂对于  $Cr_2O_7^{2-}$  的吸附属于特定基团的络合吸附, 而不同于  $F^-$  的静电吸附。在静电吸附为主的离子吸附中, 主要依靠材料表面的正电荷与阴离子进行吸附, 对离子的选择性较为模糊, 所以  $F^-$  的选择吸附性较差。

### 3 结论

本文针对水中有害的砷、氟、铬离子, 采用丰富、可再生、环境友好的纤维素材料为基体, 采用高碘酸钠选择性的氧化得到醛基纤维素, 并以多

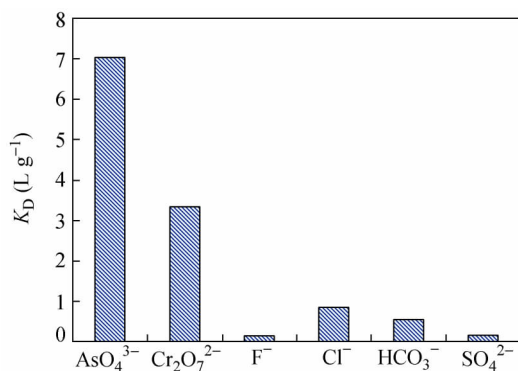


Fig. 8 Distribution coefficient of adsorbent for various anions

乙烯多胺进行改性, 成功制备了可吸附  $F^-$ 、 $Cr_2O_7^{2-}$  和  $AsO_4^{3-}$  等阴离子的氨基改性纤维素吸附剂, 并研究了其对于  $F^-$ 、 $Cr_2O_7^{2-}$  和  $AsO_4^{3-}$  溶液的吸附效果。

该吸附剂对  $F^-$ 、 $Cr_2O_7^{2-}$  和  $AsO_4^{3-}$  均具有吸附效果, 吸附属于化学吸附, 可以实现快速的吸附平衡。吸附剂在竞争离子的存在下, 依然对  $Cr_2O_7^{2-}$  和  $AsO_4^{3-}$  具有极强的选择性, 对  $F^-$  的吸附选择性稍差。

该吸附剂在研究的离子浓度范围内符合 Langmuir 单层吸附, 并受到 pH 值得影响, 随着 pH 升高, 对于砷、铬的吸附能力增加, 当 pH 接近中性时, 氟吸附下降。推测氟阴离子吸附主要通过仲氨基的静电力吸附, 而对于砷、铬的吸附则为络合吸附。

与已有的纤维素吸附剂比, 采用此方法制备的纤维素吸附剂条件较为温和, 可以在室温下进行反应, 操作更加简单, 不需要相对复杂的抽真空、通氮气等操作, 有利于工业化推广。

### REFERENCES

- 1 Qu J H, Fan M H. Crit Rev Env Sci Tec, 2010, 40(6): 519 ~ 560
- 2 Rivas B L, Aguirre Maria del C, Pereira E, Bucher C, Royal G, Limosin D, Saint Aman E, Moutet J-C. Water Res, 2009, 43(2): 515 ~ 521
- 3 Yu X, Tong S, Ge M, Zuo J. Carbohydr Polym, 2013, 92(1): 269 ~ 75
- 4 Danil de Namor A F, El Gamouz A, Frangie S, Martinez V, Valiente L, Webb O A. J Hazard Mater, 2012, 241-242: 14 ~ 31
- 5 Jiang J Q, Ashekuzzaman S M, Jiang A, Sharifuzzaman S M, Chowdhury S R. Inter J Env Res Pub Heal, 2013, 10(1): 18 ~ 46
- 6 Banerjee K, Amy G L, Prevost M, Nour S, Jekel M, Gallagher P M, Blumenschein C D. Water Res, 2008, 42(13): 3371 ~ 3378
- 7 Xia Y J, Liu J. Toxicology, 2004, 198(1-3): 25 ~ 29
- 8 Nell J A, Livanos G. Water Res, 1988, 22(6): 749 ~ 753
- 9 Waalkes M P. Mutat Res-Fund Mol M, 2003, 533(1-2): 107 ~ 120
- 10 Gidlow D A. Occup Med-Oxford, 2004, 54(2): 76 ~ 81
- 11 Tchounwou P B, Ayensu W K, Ninashvili N, Sutton D. Environ Tox, 2003, 18(3): 149 ~ 175
- 12 Theophanides T, Anastassopoulou J. Crit Rev Oncol Hemat, 2002, 42(1): 57 ~ 64
- 13 Cohen M D, Kargacin B, Klein C B, Costa M. Crit Rev Toxicol, 1993, 23(3): 255 ~ 281
- 14 Bagchi D, Stohs S J, Downs B W, Bagchi M, Preuss H G. Toxicology, 2002, 180(1): 5 ~ 22

- 15 Babel S, Kurniawan T A. *J Hazard Mater*, 2003, 97: 219 ~ 243
- 16 Ahmaruzzaman M. *Adv Colloid Interfac*, 2011, 166(1-2): 36 ~ 59
- 17 Li B, Zhao H, Liu L, Li X, Shen B B. *Appl Chem Ind*, 2012, 41(1): 170 ~ 173
- 18 Maekawa E, Koshijima T. *J Appl Polym Sci*, 1984, 29: 2289 ~ 2297
- 19 Fabiana S, Attilio C. *Carbohydr Res*, 2000, 329: 87 ~ 95
- 20 Coseri S, Biliuta G, Simionescu B C, Stana-Kleinschek K, Ribitsch V, Harabagiu V. *Carbohydr Polym*, 2013, 93(1): 207 ~ 15
- 21 Mondal Md I H. *Cellulose*, 2013, 20(3): 1073 ~ 1088
- 22 Ho Y S, McKay G. *Process Biochem*, 1999, 34(5): 451 ~ 465
- 23 Chandra V, Park J, Chun Y, Lee J W, Hwang I C, Kim Kwang S. *Acs Nano*, 2010, 4(7): 3979 ~ 3986
- 24 Yu X L, Tong S R, Ge M F, Wu L Y, Zuo J C, Cao C Y, Song W G. *Carbohydr Polym*, 2013, 92(1): 380 ~ 387
- 25 Irving L. *Physik Ges*, 1918, 16(345): 1361 ~ 1403
- 26 Deniz F, Saygideger S D. *Bioresource Technol*, 2010, 101(14): 5137 ~ 5143
- 27 Ferguson J F, Gavis J. *Water Res*, 1972, 6: 1259 ~ 1274
- 28 Zuo J C, Tong S R, Yu X L, Wu L Y, Cao C Y, Ge M F, Song W G. *J Hazard Mater*, 2012, 235: 336 ~ 342
- 29 Sarkar M, Banerjee A, Pramanick P P, Sarkar Asit R. *J Colloid Interf Sci*, 2006, 302(2): 432 ~ 441
- 30 Huang S H, Chen D H. *J Hazard Mater*, 2009, 163(1): 174 ~ 179
- 31 Das D P, Das J, Parida K. *J Colloid Interf Sci*, 2003, 261(2): 213 ~ 220

## Preparation of Polyethylene Polyamine-modified Cellulose and Its Adsorbability for As, F and Cr Anions

Ling-die Meng<sup>1, 2</sup>, Feng-qi Wang<sup>1</sup>, Jin-pei Li<sup>1</sup>, Ye Tian<sup>1</sup>, Min Wu<sup>1\*</sup>, Da-yong Wu<sup>1\*</sup>,  
Shigenori Kuga<sup>1</sup>, Yong Huang<sup>1\*</sup>

(<sup>1</sup> Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

(<sup>2</sup> Zhong Ke San Huan Research, Beijing 102299)

**Abstract** A novel wood-based adsorbent material was developed for removal of harmful anions from drinking water. First, wood pulp was partially oxidized by sodium periodate to form dialdehyde-modified cellulose; secondly, the aldehyde groups were coupled with polyethylene polyamine *via* Schiff base reaction to give amino-modified cellulose-based cationic adsorbent material. All reactions could be performed by mild and facile procedures. The adsorption performance of amino-modified cellulose-based cationic adsorbent against  $F^-$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$  and  $AsO_4^{3-}$  was studied in terms of adsorption capacity (isotherm) and rate of adsorption. The results showed that the amino-modified cellulose-based cationic adsorbent is effective for the harmful  $F^-$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$  and  $AsO_4^{3-}$  ions. High adsorption capacity for these species was displayed and rapid adsorption equilibrium could be achieved. The study of the adsorption isotherm has showed that, Langmuir monolayer adsorption isotherm is more favorable for description of the adsorption process within the studied concentration. The capacity was affected by the pH level: high pH gave increased adsorptivity for  $Cr_2O_7^{2-}$  and  $AsO_4^{3-}$ , while neutral to low pH decreased the adsorption capacity of  $F^-$ . This amino-modified cellulose-based cationic adsorbent showed selectivity for  $Cr_2O_7^{2-}$  and  $AsO_4^{3-}$ , which were adsorbed under presence of other monovalent anions. This phenomenon is likely due to the chelating action of the cationic groups of polyamine in amino-modified cellulose-based cationic adsorbent. But for  $F^-$ , the electrostatic force is probably dominant in the adsorption mechanism, which did not show this high selectivity in the presence of competing anions.

**Keywords** Dialdehyde cellulose, Surface modification, Absorption, Arsenate, Fluoride, Chromate

\* Corresponding authors: Min Wu, E-mail: wumin@mail.ipc.ac.cn

Da-yong Wu, E-mail: dayongwu@mail.ipc.ac.cn

Yong Huang, E-mail: yhuang@mail.ipc.ac.cn