

文章编号:1671-6833(2019)02-0059-07

聚乙烯亚胺负载四氧化三铁对刚果红的吸附性能

韩润平, 房丽燕, 李小钰, 韩旻媛, 张 征

(郑州大学 化学与分子工程学院,河南 郑州 450001)

摘 要: 采用表面负载法制得聚乙烯亚胺/四氧化三铁吸附剂(PEI@Fe₃O₄),以刚果红(Congo red, CR)为吸附质,系统考察 pH 值、吸附时间和染料初始浓度等因素对吸附材料性能的影响.结果表明,离子强度有利于 CR 在 PEI@Fe₃O₄ 上的吸附量;303 K 时的最大吸附量为 58.3 mg/g,等温吸附曲线符合 Redlich-Peterson 方程且吸附过程符合 Elovich 动力学模型.解吸再生实验表明,吸附剂多次吸附/解吸附循环仍可维持吸附性能,显示出良好的化学稳定性.因此,该吸附剂在染料废水 CR 去除方面具有良好应用前景.

关键词: PEI@Fe₃O₄; 吸附; 刚果红; 再生

中图分类号: X703.1, O657.3 文献标志码: A doi:10.13705/j.issn.1671-6833.2019.02.009

0 引言

染料在纺织、造纸、橡胶、化妆品、食品等领域广泛使用,通过“跑冒滴漏”等无组织排放进入水体,严重威胁生态环境和人类健康.染料废水具有难降解、色度高、品种多、水质变化大等特点,不易处理.为有效控制染料废水,国内外已研究许多种方法和水处理技术,吸附法为处理染料废水的优良方法之一^[1-2].吸附剂主要有活性炭^[3]、天然矿物^[4]、生物质材料^[5]、微生物吸附剂^[6]等.研究表明,磁性吸附剂具有制备简单、分离快速、易回收和再生循环利用、吸附性能好、毒性低的优势,是一种绿色环保吸附剂^[7].磁性 Fe₃O₄ 吸附剂被广泛应用于水污染控制领域.聚乙烯亚胺(polyethylenimine, PEI)是一种典型水溶性聚胺,在高分子染料^[8]、造纸^[9]、催化^[10]、絮凝剂^[11]、纤维改性^[12]、基因传递^[13]、生物医学^[14]等领域有广泛的应用,具有生物相容性,使用过程中不会对环境造成二次污染. PEI 在水溶液中以游离分子态形式存在,直接作为吸附剂不易分离回收、易流失,制约了 PEI 作为吸附剂在实际中的应用.因此需要将 PEI 固载在基质材料上,或进行接枝和交联改性形成更适应环境污染治理的形貌和材质. Fe₃O₄ 粒径小、比表面积大、超顺磁性,很容易发

生团聚或氧化,影响吸附剂的吸附性能, PEI@Fe₃O₄ 磁性复合材料不仅增强了 Fe₃O₄ 在水溶液中的分散性和稳定性,同时克服 PEI 易流失的缺点,表面修饰基团的引入进一步增强了吸附性能.因此通过物理或化学方法对其进行表面功能化修饰十分必要.刚果红是一种典型的联苯胺类直接偶氮阴离子型染料,厌氧条件下它会生成毒性更大的芳香胺类物质.基于 PEI 功能化磁性纳米复合材料同时具有磁分离特性和 PEI 对污染物吸附性能优异的特点,笔者通过戊二醛化学交联反应制备 PEI 功能化磁性吸附剂(PEI@Fe₃O₄),以刚果红染料为目标吸附物,研究初始 pH 值、吸附时间、染料初始浓度等因素对刚果红在 PEI@Fe₃O₄ 上吸附性能的影响,进一步探讨 PEI@Fe₃O₄ 对刚果红的吸附去除机制.

1 材料与方法

1.1 实验材料和仪器

PEI(分子量约为 1 800 g/mol), CR[二苯基-4,4'-二(偶氮 2)1-氨基萘-4-磺酸钠,分子式为 C₃₂H₂₂N₆Na₂O₆S₂, 分子量为 696.68], 盐酸、氯化铁、氢氧化钠、硫酸亚铁、戊二醛等均为分析纯. 752 型紫外分光光度计; SHZ-82 型恒温气浴振荡器; DHG-9 055 A 型鼓风干燥箱; 90-1 型恒温

磁力搅拌器; Su8020 扫描电镜 (SEM); S4 PIO-NEER X 射线荧光光谱仪.

1.2 吸附剂制备

1.2.1 共沉淀法制备四氧化三铁

称取一定量 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 于 1 L 烧杯中, 室温, 在转速 850 rad/min 磁力搅拌下溶于 0.5 mol/L HCl, 然后逐滴滴加 1.25 mol/L NaOH 溶液 300 mL, 生成黑色 Fe_3O_4 沉淀, 继续搅拌 0.5 h, 混合液的 pH 用 25% HCl 调节至中性, 反应结束后利用磁铁通过外加磁场收集烧杯中的固体材料, 用蒸馏水将所得固体材料洗涤数次, 置于 60 °C 鼓风干燥箱内烘干备用.

1.2.2 制备磁性复合材料 PEI@ Fe_3O_4

单因素实验确定最佳反应条件: 配置 5 g/L PEI 溶液 300 mL, 然后等质量比例加入 Fe_3O_4 , 恒温水浴 30 °C 磁力搅拌 6 h, 静置 1 h 磁铁分离后, 于 60 °C 鼓风干燥箱内烘干. 然后加入 300 mL 质量百分数 0.05% 的戊二醛溶液, 恒温水浴 30 °C 磁力搅拌 2 h, 磁铁分离, 用蒸馏水将所得固体材料洗涤数次, 于 60 °C 鼓风干燥箱内烘干.

1.3 实验方法

采用静态法进行实验, 将 0.010 g 吸附剂放入 10 mL 锥形瓶中, 加入一定质量浓度的刚果红溶液 10 mL, 在恒温振荡器进行吸附. 一定时间后 (按分计) 取上清液用分光光度法测定刚果红的质量浓度, 计算单位质量的吸附剂对刚果红的吸附量. 吸附温度分别控制在 293、303 和 313 K.

1.4 刚果红测定

采用可见分光光度法, 在 pH 为 6.7 左右, 473 nm 处测量吸光度, 根据吸光度与 CR 的质量浓度在一定范围内呈线性关系进行测定.

2 结果和讨论

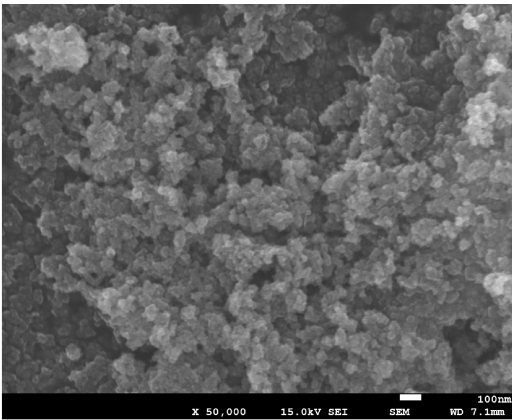
2.1 复合磁性材料的表征

2.1.1 扫描电镜

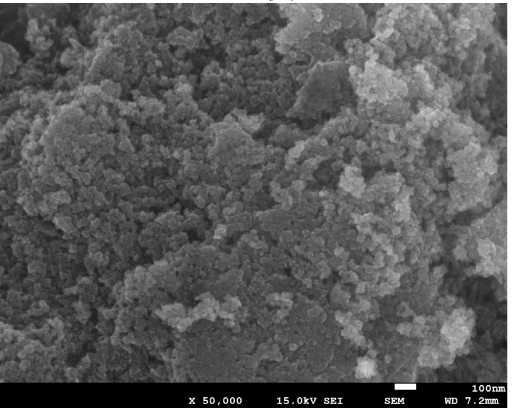
图 1 为 Fe_3O_4 和 PEI@ Fe_3O_4 的 SEM 图. 由图 1 看出, 磁性材料处于纳米范围, 负载 PEI 后粒径变化不大, 材料表面较为粗糙, 适合作吸附剂.

2.1.2 元素分析

对两种材料进行基本元素分析, Fe_3O_4 中 C 为 0.075%、H 为 0.34%、N 为 0.012%, 说明制备过程或保存过程中 Fe_3O_4 表面吸附或夹有少量有机杂质; PEI@ Fe_3O_4 中 C 为 3.95%、H 为 0.88%、N 为 1.22%. PEI@ Fe_3O_4 中 N、H、C 3 种元素含量明显提高, 说明 PEI 负载到磁性材料 Fe_3O_4 .



(a) Fe_3O_4



(b) PEI@ Fe_3O_4

图 1 扫描电镜图

Fig.1 SEM image

2.1.3 PEI@ Fe_3O_4 XRD 分析

图 2 为 XRD 图谱. 对比标准图谱, 相应的衍射峰为 Fe_3O_4 的峰, PEI 负载到表面对 Fe_3O_4 的晶格结构没有影响.

2.2 吸附性能

2.2.1 pH 值对刚果红吸附的影响

酸度改变吸附剂表面的官能团, 也影响到吸附质的存在状态. 不同溶液 pH 的影响如图 3 所示. pH 在 2 ~ 12 时, 随 pH 升高, 吸附量不断降低, 当 pH 为 2 时, 单位吸附量达到最大.

pH 为 2 ~ 7 内, $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ (6.9) 时, PEI 分子由于氨基质子化而显正电. 同时水中刚果红分子磺酸基团 ($-\text{SO}_3\text{Na}$) 会水解为带负电荷的离子, CR 分子中 $-\text{SO}_3^-$ ($\text{pK}_a < 0$) 即使强酸环境仍然能以 $-\text{SO}_3^-$ 的形式稳定存在. 在酸性条件下, CR 分子中 $-\text{SO}_3^-$ 与质子化 PEI 分子之间的静电吸引是主要吸附机理. 随 pH 值升高, 吸附剂表面 PEI 分子质子化程度减弱, 同时溶液中出现大量 OH^- 与 CR 发生竞争吸附, 导致吸附性能降低. 后续实验中 CR 水溶液不调节 pH (溶液 pH = 6.7).

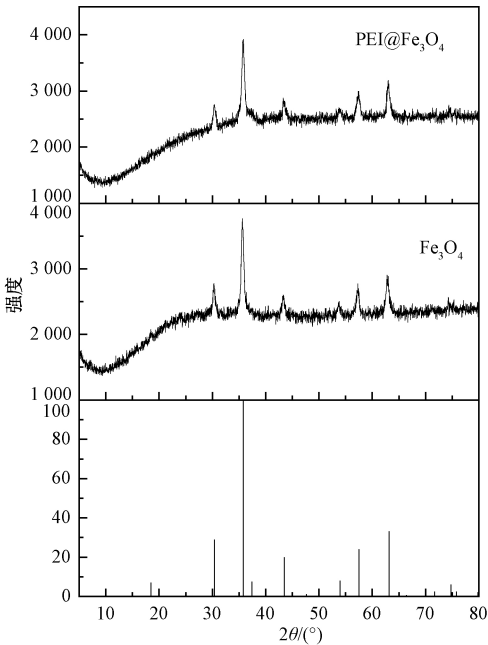


图 2 PEI@Fe₃O₄ XRD 图谱
Fig. 2 XRD of PEI@Fe₃O₄

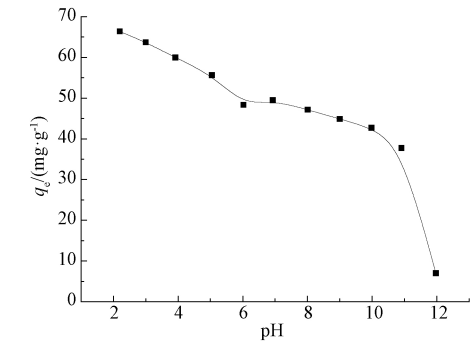


图 3 pH 值对刚果红吸附的影响

Fig. 3 Effect of initial pH on CR adsorption

2. 2. 2 盐浓度对刚果红吸附的影响

染料废水中存在着无机盐,探讨盐度对吸附量的影响很有必要. 图 4 为不同盐浓度对 CR 吸附量的影响.

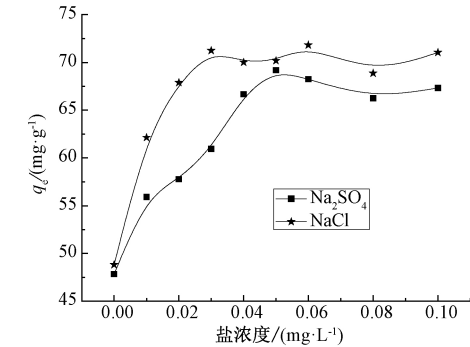


图 4 盐浓度对刚果红吸附的影响
($T = 303\text{ K}$, $C_0 = 100\text{ mg/L}$)

Fig. 4 Effect of salt concentration on CR adsorption

由图 4 看出,盐的存在有利于 CR 的吸附,盐浓度增加,吸附量变大,然后趋于稳定. 原因

可能是盐度升高引起溶液中 CR 染料分子的二聚反应,盐离子迫使 CR 分子聚集并增强其吸附到 PEI@Fe₃O₄ 的程度. 另一原因可能是加入无机盐会降低双电层厚度,溶液中的电解质减小了染料和 PEI@Fe₃O₄ 表面官能团之间的排斥力,减小 CR 分子扩散到 PEI@Fe₃O₄ 吸附剂表面的阻力.

由图 4 还可看出,NaCl 的影响大于 Na₂SO₄. 原因是无机盐的加入使溶液离子强度增加,活度系数减小,CR 和吸附剂表面活性位点的活度下降. 在相同浓度下,Na₂SO₄ 溶液的离子强度大于 NaCl 溶液的离子强度,因此导致 CR 与活性位点间的作用力下降.

2. 2. 3 刚果红的吸附等温线

在刚果红初始质量浓度为 10 ~ 120 mg/L 的吸附液中(pH 为 6.67),加入 0.01 g 吸附剂,分别在 293、303 和 313 K 条件下吸附 10 h,吸附等温线如图 5 所示.

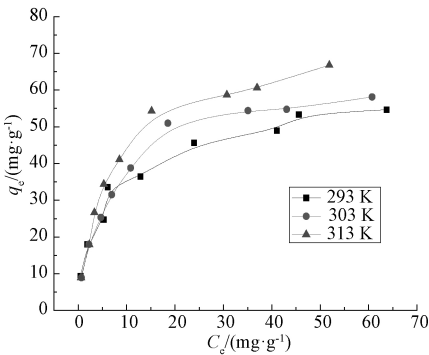


图 5 PEI@Fe₃O₄ 对 CR 的吸附等温线
Fig. 5 Adsorption isotherms of CR

从图 5 得出,随刚果红浓度增加,吸附量变大;当浓度超过 20 mg/L 时,刚果红单位吸附量增幅减缓. 温度从 293 K 升至 313 K,吸附剂对刚果红单位吸附量增大. 在 303 K 时,实验得到的最大吸附量为 58.3 mg/g.

等温吸附模型常用于拟合所得等温线. 选择 Langmuir、Freundlich、Redlich-peterson 和 Temkin 方程,其表达式如下.

Langmuir 吸附等温式为^[15]

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

Temkin 吸附等温式为

$$q_e = A + B \ln C_e, \tag{2}$$

Redlich-peterson 吸附等温式为:

$$q_e = \frac{AC_e}{1 + BC_e^g}, \tag{3}$$

式中: q_e 为平衡吸附量; K_L 为 Langmuir 常数; K_F 和 $1/n$ 为 Freundlich 方程常数; A 、 B 与 g 为 Redlich-peterson 参数; C_e 为吸附平衡后 CR 的浓度.

采用非线性回归分析,以差方和最小得到相应

表 1 PEI 改性磁性四氧化三铁对水中刚果红等温吸附模型参数

Tab.1 Isotherm parameters for Congo red adsorption onto surfactant-modified magnetite Fe_3O_4 composite

T/K	Langmuir				Temkin				Redlich-peterson		
	$K_L/$ ($L \cdot mg^{-1}$)	$q_m/$ ($mg \cdot g^{-1}$)	R^2	SSE	A	B	R^2	SSE	g	R^2	SSE
293	0.189 ± 0.036	56.9 ± 2.7	0.959	80.9	13.3 ± 1.7	9.83 ± 0.61	0.959	152	0.805 ± 0.057	0.980	38.0
303	0.153 ± 0.016	64.3 ± 1.9	0.987	30.4	10.5 ± 1.9	11.9 ± 0.7	0.933	176	0.885 ± 0.119	0.990	30.3
313	0.166 ± 0.015	72.4 ± 1.9	0.939	29.3	12.0 ± 2.0	13.7 ± 0.8	0.939	73.9	0.949 ± 0.121	0.990	28.9

对于 Temkin 模型, R^2 在 0.970 以上, 但 SSE 值较大. 说明不适合描述 PEI@ Fe_3O_4 对刚果红的吸附过程. 比较相关系数 R^2 和 SSE , 在不同温度下, Redlich-peterson 方程模型拟合效果好, Redlich-peterson 方程是 Langmuir 和 Freundlich 的结合, $0 < g < 1$ 且接近 1, 说明接近 Langmuir 方程. 吸附为不均匀表面单分子层吸附.

2.2.4 接触时间的影响及吸附动力学研究

在 303 K 时, 不同质量浓度刚果红接触时间对吸附的影响如图 6 所示. PEI@ Fe_3O_4 对刚果红的吸附过程分为 3 个阶段: 初期是快速过程; 40 min 以后, 吸附速率明显减慢, 进入中速过程; 160 min 后进入慢速阶段, 吸附 10 h 后基本达到平衡. 刚果红达到吸附平衡所需时间在很大程度上与初始质量浓度有关, 质量浓度为 40、60 和 90 mg/L 的刚果红溶液, 分别在 100、300 和 400 min 后刚果红吸附量增加缓慢, 基本达到动态平衡. 采用 Pseudo-second-order equation、Double Constant equation、Elovich equation、Particle diffusion reaction 方程非线性拟合.

Pseudo-second-order 方程:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}; \tag{4}$$

Elovich 方程:

$$q_t = \frac{\ln(\alpha\beta)}{\beta} + \frac{\ln t}{\beta}; \tag{5}$$

Double constant 方程:

$$q_t = At^{ks}, \tag{6}$$

Intra-particle diffusion 方程:

$$q_t = K_t t^{1/2} + c, \tag{7}$$

式中: k_2 为速率常数, $g/(mg \cdot min)$; α 为初始吸附速率常数, $g/(mg \cdot min)$; β 为吸附常数, g/mg ; A 和 ks 为模型参数; K_t 为扩散速率常数, $mg/(g \cdot min)$; c 为边界层厚度有关的常数, mg/g .

模型的参数和可决系数 R^2 和差方和 SSE , 结果列于表 1. 对于 Langmuir 模型, 单位吸附量 q_m 在 293、303、313 K 3 个温度随温度升高单位吸附量增大, 说明 PEI@ Fe_3O_4 吸附 CR 是一个吸热过程.

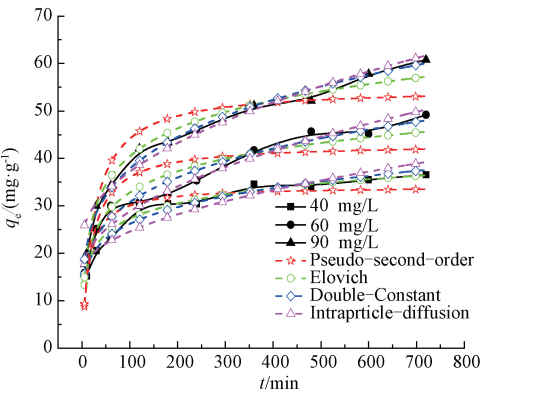


图 6 不同刚果红质量浓度下接触时间对吸附非线性拟合
Fig.6 Effect of contact time on congo red adsorption at various initial concentrations

拟合结果见表 2, 拟合曲线如图 6 所示.

由表 2 可知, 3 种不同初始质量浓度刚果红溶液, 双常数和 Elovich 动力学模型的相关系数均大于 0.942 且 SSE 小. Pseudo-second-order equation 和 Particle diffusion reaction 得到的 R^2 较小, SSE 较大, 说明两方程不能有效地预测动力学过程. 依据 R^2 和 SSE 值, Double Constant equation 和 Elovich 方程可以更好地预测时间对吸附的影响. Elovich 方程最好, 说明吸附是非均相吸附.

2.2.5 PEI@ Fe_3O_4 对 CR 吸附热力学分析

吸附热力学主要是对吸附作用模式与平衡吸附数学模型的研究, 依据平衡试验可以求得不同温度时的分配系数. PEI@ Fe_3O_4 吸附水中刚果红吉布斯自由能变 (ΔG^0)、焓变 (ΔH^0) 和熵变 (ΔS^0) 等热力学参数通过以下公式加以计算:

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

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0, \tag{9}$$

式中: K_d ($= q_e/C_e$) 为吸附平衡系数, mL/g ; T 为反应温度, K; R 为理想气体常数, $8.314 (J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$.

表 2 PEI@Fe₃O₄ 对 CR 的吸附动力学曲线非线性模型拟合结果 (T = 303 K)

Tab. 2 Parameters of kinetic models at various conditions

Pseudo-second-order equation			$q_{e(\text{theo})}/$ (mg·g ⁻¹)	R^2	SSE
$C_0/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$q_{e(\text{exp})}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$			
40	36.6	0.002 17 ± 0.000 66	34.1 ± 1.5	0.827	97.3
60	49.2	0.001 19 ± 0.000 48	43.1 ± 2.6	0.777	252
90	60.8	0.000 75 ± 0.000 23	54.9 ± 2.7	0.867	247
Elovich equation			β	R^2	SSE
$C_0/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$q_{e(\text{exp})}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	α			
40	36.6	16.7 ± 1.4	0.216 ± 0.274	0.966	18.9
60	49.2	10.1 ± 2.5	0.154 ± 0.509	0.942	65.9
90	60.8	23.1 ± 1.9	0.118 ± 0.397	0.978	40.1
Double Constant equation			a	R^2	SSE
$C_0/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$q_{e(\text{exp})}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	ks			
40	36.6	0.183 ± 0.013	11.3 ± 0.8	0.963	20.6
60	49.2	0.225 ± 0.014	10.9 ± 0.8	0.974	29.9
90	60.8	0.234 ± 0.009	12.9 ± 0.7	0.988	21.8
Particle diffusion reaction			K	R^2	SSE
$C_0/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$q_{e(\text{exp})}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	C			
40	36.6	15.9 ± 1.5	0.871 ± 0.098	0.945	63.7
60	49.2	16.0 ± 1.4	1.28 ± 0.09	0.887	48.2
90	60.8	22.7 ± 0.4	1.45 ± 0.02	0.957	102.0

根据公式(8)、公式(9),分别计算不同温度下 ΔG^0 ,用 ΔG^0 对 T 作图,通过直线的斜率和截距可以计算出 ΔH^0 与 ΔS^0 . PEI@Fe₃O₄ 吸附水中刚果红热力学参数值如表 3 所示.

表 3 PEI@Fe₃O₄ 对 CR 吸附热力学参数

Tab. 3 Thermodynamic parameters for CR adsorption onto PEI@Fe₃O₄

项目	$E_a/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta H/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta S/$ (mol·K)	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		
				293 K	303 K	313 K
结果	34.1	10.7	58.6	-6.45	-7.13	-7.62

计算不同温度条件吉布斯自由能变均为负值,说明 PEI@Fe₃O₄ 对水中刚果红吸附属于自发过程. 焓变 ΔH 为正值,说明 PEI@Fe₃O₄ 吸附水中刚果红是吸热反应. 吸附剂对刚果红吸附容量随着温度升高而增大,与实验结果相符. 熵变 ΔS 为正值,表明吸附过程总熵增加,说明 PEI@Fe₃O₄ 吸附刚果红后增加了固-液界面上无序程度.

2.2.6 解吸再生研究

PEI@Fe₃O₄ 对 CR 吸附达到平衡 (303 K, $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $t = 600 \text{ min}$), 计算吸附量. 然后用不同方法进行解吸,对解吸后的吸附剂进行再次吸附研究,计算解吸率和再生吸附剂的吸附量.

结合 CR 的 PEI@Fe₃O₄ 进行再生及重复使用性研究,再生结果如图 7 所示. 用水、乙醇等解吸率低,说明 CR 与吸附剂作用力大,但有较好的一次再生率,说明在该浓度下吸附剂表面的活性点位未被占满,仍有一定的吸附量. 采用 0.1 mol/L

的 NaOH 溶液可实现 CR 有效解吸附. 对吸附饱和后磁性材料 PEI@Fe₃O₄ 连续 3 次吸附/解吸附循环操作后,吸附量分别为初始的 74.5%、58.7%、55.8%,表明 PEI@Fe₃O₄ 对 CR 吸附性能有所下降,但仍有较大的吸附量,说明 PEI@Fe₃O₄ 作为吸附剂具有良好稳定性、再生性和重复利用性,PEI@Fe₃O₄ 有望用于废水中 CR 的吸附去除.

2.2.7 刚果红吸附机理探讨

由于在 CR 分子结构中存在 $-\text{SO}_3^-$ 和 $-\text{NH}_2$ 基团,当 pH 降低时,吸附剂表面 PEI 及 CR 分子上的 $-\text{NH}_2$ 都被质子化为 $-\text{NH}_3^+$,两者间的静电引力减弱,导致吸附量减小. 综上,本实验无机盐离子共存利于 CR 染料吸附,盐度影响的结果表明 PEI@Fe₃O₄ 吸附 CR 主要机理不是静电作用力. 如图 8 所示. 在适宜 pH 条件下,部分 CR 分子絮凝在吸附剂表面,说明吸附的同时发生一定的絮凝作用,吸附过程可能包含一定的吸附架桥作

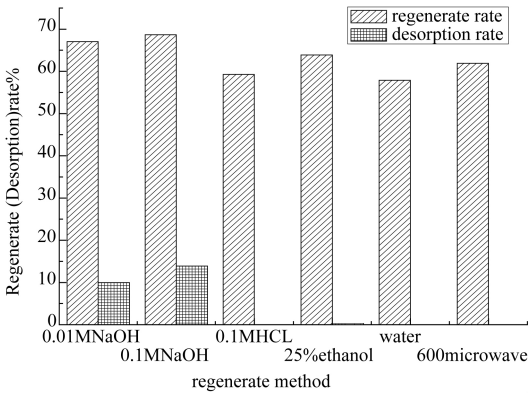
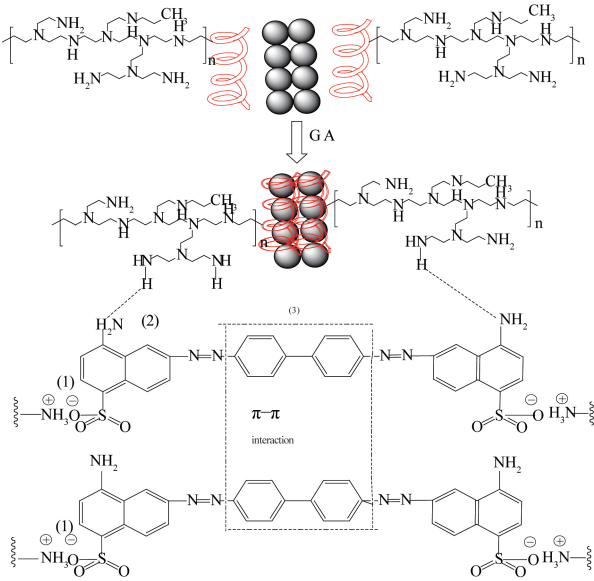


图 7 不同解吸剂的解吸效率和再生性能比较
Fig.7 Efficiency of desorption and regeneration about spent adsorbents by various agents



(1) 离子间相互作用(2) PEI 上氨基与 CR 分子上的 N 之间形成氢键 (3) CR 分子与 CR 分子中 $\pi-\pi$ 之间形成分子间作用力. ● 代表四氧化三铁; 代表 PEI 分子链.

图 8 PEI@Fe₃O₄ 和 CR 的吸附机理图
Fig.8 Mechanism of CR adsorption

用,刚果红分子之间形成分子间作用力.

3 结论

研究表明,PEI@Fe₃O₄ 对水中阴离子染料刚果红具有好的去除效果. pH 为 6.67 和反应温度为 303 K 条件 PEI@Fe₃O₄ 对刚果红的吸附量为 58.3 mg/g,且随温度升高吸附量增大. 吸附等温线符合 Redlich-Peterson 方程,吸附动力学符合 Elovich 动力学模型和双常数模型,随 CR 溶液浓度增大,温度升高及盐浓度增加,吸附量增大. PEI@Fe₃O₄ 对水中刚果红吸附属于自发和吸热过程,作用机制可能包括静电吸引、氢键和分子间

作用力等. 吸附刚果红后吸附剂可以很容易地通过外加磁场的作用快速地从水溶液中分离出来.

参考文献:

[1] ALI I, ASIM M, KHAN T A. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater[J]. Journal of environmental management, 2012 (113): 170 - 183.

[2] AKSU Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review[J]. Process biochemistry, 2005, 40(3 - 4):997 - 1026.

[3] BJELOPAVLIC M, NEWCOMBE G, HAYES R. Adsorption of NOM onto activated carbon: Effect of surface charge, ionic strength, and pore volume distribution[J]. Journal of colloid & interface science, 1999, 210(2):271 - 280.

[4] HAN R P, WANG Y, SUN Q, et al. Malachite green adsorption onto natural zeolite and reuse by microwave irradiation[J]. Journal of hazardous materials, 2010, 175(1 - 3): 1056 - 1061.

[5] XU X, GAO B Y, JIN B, et al. Removal of anionic pollutants from liquids by biomass materials: A review [J]. Journal of molecular liquids, 2016 (215): 565 - 595.

[6] 韩润平, 杨贯羽, 张敬华, 等. 光谱法研究酵母菌对铜离子的吸附机理[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(12): 2334 - 2337.

[7] UL-ISLAM M, ULLAH M W, KHAN S, et al. Current advancements of magnetic nanoparticles in adsorption and degradation of organic pollutants [J]. Environmental science and pollution research, 2017 (24):12713 - 12722.

[8] DAWSON D J, GLESS R D, JR R E W. Poly(vinylamine hydrochloride). Synthesis and utilization for the preparation of water-soluble polymeric dyes[J]. Journal of the American chemical society, 1976, 98(19): 5996 - 6000.

[9] 景宜, 周红霞, 胡雪, 等. 聚乙烯亚胺双组分体系在废新闻纸浆造纸中的应用[J]. 造纸科学与技术, 2002, 21(1):23 - 24.

[10] MARTEL B, MORCELLET M. Cyclodextrin-poly(vinylamine) systems—II. Catalytic hydrolysis of p-nitrophenyl acetate [J]. European polymer journal, 1995, 31(11):1089 - 1093.

[11] 王刚. 重金属絮凝剂聚乙烯亚胺基黄原酸钠的制备及性能研究[D]. 兰州:兰州交通大学环境与市政工程学院, 2013.

[12] LIN J, QIU S, LEWIS K, et al. Mechanism of bactericidal and fungicidal activities of textiles covalently

modified with alkylated polyethylenimine[J]. *Biotechnology & bioengineering*, 2003, 83(2):168 – 172.

[13] CHUMAKOVA O V, LIOPO A V, ANDREEV V G, et al. Composition of PLGA and PEI/DNA nanoparticles improves ultrasound-mediated gene delivery in solid tumors in vivo. [J]. *Cancer letters*, 2008, 261(2):215 – 225.

[14] QIU Y, ZHANG T, RUEGSEGGER M, et al. Novel nonionic oligosaccharide surfactant polymers derived from poly (vinylamine) with pendant dextran and hexanoyl groups[J]. *Macromolecules*, 1998, 31(1): 165 – 171.

[15] 韩秀丽, 宋阿娟, 白净, 等. 改性荷叶对 1,4 – 苯二酚吸附性能的研究. *郑州大学学报(工学版)*, 2017, 38(3):25 – 29.

Removal of Congo Red by PEI@ Fe₃O₄Magnetic Composites in Batch Mode

HAN Runping, FANG Liyan, LI Xiaoyu, HAN Minyuan, ZHANG Zheng

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Polyethylenimine@ Fe₃O₄ magnetic composites (PEI@ Fe₃O₄) were prepared by a surface overlay method and characterized. Its adsorption property toward Congo red (CR) from solution was performed in batch mode. The results showed that it was favor of CR adsorption onto PEI@ Fe₃O₄ with the increase of ionic strength. Adsorption isotherms from experimental results were fitted well by Redlich-Peterson model and the adsorption quantity from experiment was up to 58.3 mg/g at 303 K. The kinetic process was best predicted by the Elovich model. Desorption and regeneration experiments showed that the adsorbent could retain its adsorption capacity even after adsorption/desorption cycles, showing excellent mechanical and chemical stabilities. It was implied that PEI@ Fe₃O₄ is promising in the removal of anionic dyes from wastewater.

Key words: PEI@ Fe₃O₄; Adsorption; Congo red; Regeneration