

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

郭成 郝军杰 李明阳 龙红明 高翔鹏

Adsorption of Cr(VI) on porous sodium alginate/polyethyleneimine hydrogel beads and its mechanistic study

GUO Cheng, HAO Junjie, LI Mingyang, LONG Hongming, GAO Xiangpeng

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201015.003>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氧化石墨烯/海藻酸钠复合膜对Pb(II)的吸附性能和机制

Adsorption properties and mechanism of Pb(II) adsorbed by graphene oxide/sodium alginate composite membrane
复合材料学报. 2020, 37(3): 681–689 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190719.002>

海藻酸钙@Fe₃O₄/生物炭磁性复合材料的制备及其对Co(II)的吸附性能和机制

Preparation and characterization of calcium alginate@Fe₃O₄/biochar magnetic microspheres and its adsorption characteristics and mechanism for Co(II)
复合材料学报. 2018, 35(6): 1549–1557 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180111.001>

丙烯酸钠-玉米芯接枝共聚物的制备及其对Ni²⁺的吸附机制

Preparation of sodium acrylate-corn cobs graft copolymers and its adsorption mechanism for Ni²⁺
复合材料学报. 2021, 38(6): 1939–1949 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200922.004>

负载纳米银/石墨烯复合物的海藻酸钠水凝胶薄膜的制备及应用

Preparation and application of sodium alginate hydrogel film loaded with nano-silver/graphene composite
复合材料学报. 2021, 38(9): 3016–3025 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200922.004>

磁性复合凝胶球对Pb(II)的吸附特性与机制

Adsorption characteristics and mechanism of Pb(II) on magnetic composite gel spheres
复合材料学报. 2021, 38(6): 1929–1938 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200924.001>

纳米Fe₃O₄@茶渣/海藻酸钙磁性复合材料制备及其对亚甲基蓝的吸附性能与吸附机制

Preparation of nano-Fe₃O₄@tea waste/calcium alginate magnetic composite bead and its adsorption characteristics and mechanisms for methylene blue from aqueous solution
复合材料学报. 2021, 38(2): 424–438 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200507.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

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



分享本文

郭成, 郝军杰, 李明月, 龙红明, 高翔鹏*

(安徽工业大学 冶金工程学院, 马鞍山 243002)

摘要: 海藻酸钠 (SA) 是一种生物质材料, 具有来源广泛、价格低廉的特性, 被众多科研人员用于实验室研究, 制备成吸附剂去除水溶液中的金属离子。但目前制备的大多数 SA 基吸附材料是实心水凝胶状, 具有比表面积较低、吸附速率慢、吸附容量小的缺点。本研究以 SA 为基体, 向其中添加碳酸钙和聚乙烯亚胺 (PEI), 以戊二醛为交联剂, 经冷冻干燥后制备出多孔的 SA/PEI 凝胶球, 探究其在水溶液中 Cr(VI) 的吸附特性。通过改变实验条件, 研究 pH 值、Cr(VI) 初始浓度、吸附温度、吸附时间等对 SA/PEI 凝胶球吸附性能的影响; 引入吸附动力学和热力学模型对吸附过程进行分析; 采用 FTIR、Zeta 电位、SEM、XPS 对 SA/PEI 凝胶球合成及吸附 Cr(VI) 机制进行综合分析。结果表明, SA/PEI 凝胶球对 Cr(VI) 的去除率与初始浓度呈负相关; 该吸附过程符合拟二级动力学和 Langmuir 等温吸附模型, 且该吸附反应是自发的吸热过程, 在温度为 318.15 K、pH 值为 2 时, Langmuir 等温吸附拟合所得最大吸附量为 262.83 mg/g。SA/PEI 凝胶球对 Cr(VI) 的吸附机制主要为静电作用导致的物理吸附。

关键词: 海藻酸钠; 凝胶; 吸附机制; Cr(VI); 吸附剂; 化学改性

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2021)07-2140-12

Adsorption of Cr(VI) on porous sodium alginate/polyethyleneimine hydrogel beads and its mechanistic study

GUO Cheng, HAO Junjie, LI Mingyang, LONG Hongming, GAO Xiangpeng*

(School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China)

Abstract: The sodium alginate (SA) is a biomass material which is abundant and can be easily acquired. It is currently used by many scientific researchers in laboratory research to prepare adsorbents to remove metal ions from aqueous solutions. However, SA based adsorbents generally exist as hydrogels, which are low in specific surface areas, slow in adsorption rates and have low adsorption capacities. In this study, calcium carbonate and polyethyleneimine (PEI) were added to SA matrix, and glutaraldehyde was used as a crosslinking agent to prepare porous SA/PEI beads via freeze-drying. The adsorption characteristics of synthesized adsorbent for Cr(VI) in aqueous solution were studied. The adsorption behaviors of Cr(VI) ions were evaluated by varying the experimental conditions including pH values, initial metal ion concentrations, adsorption temperature and adsorption time. Adsorption kinetics and thermodynamic models were applied to analyze the adsorption process. Characterization methods, including FTIR, Zeta potential, SEM, and XPS were comprehensively used to analyze the synthesis mechanism of SA/PEI beads and the mechanism of Cr(VI) adsorption. The results show that the removal rate of Cr(VI) by SA/PEI beads is negatively related to the initial concentration; the adsorption process conforms to the pseudo-second-order kinetics and Langmuir isotherm adsorption model, and the adsorption reaction is a spontaneous endothermic

收稿日期: 2020-08-06; 录用日期: 2020-10-10; 网络首发时间: 2020-10-15 14:40:22

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201015.003>

基金项目: 国家自然科学基金 (51904004); 中国博士后科学基金第 66 批面上资助项目 (2019M662129); 安徽省高校科学研究重点项目 (KJ2019A0058)

通信作者: 高翔鹏, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为多孔生物质金属离子吸附剂的合成制备及其机制 E-mail: gxp1992@ahut.edu.cn

引用格式: 郭成, 郝军杰, 李明月, 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.
GUO Cheng, HAO Junjie, LI Mingyang, et al. Adsorption of Cr(VI) on porous sodium alginate/polyethyleneimine hydrogel beads and its mechanistic study[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(7): 2140-2151(in Chinese).

process. When the temperature is 318.15 K and the pH value is 2, the Langmuir isotherm adsorption fitting shows that the maximum adsorption capacity is 262.83 mg/g. The adsorption mechanism of SA/PEI beads on Cr(VI) is mainly physical adsorption dominated by electrostatic interactions.

Keywords: sodium alginate; hydrogel; adsorption mechanism; Cr(VI); adsorbent; chemical modification

在钢铁冶金、合金制造、木材防腐、纺织业、电镀、采矿等工业生产中，Cr 是一种重要的生产原料，但在使用过程中处理不当会产生大量含 Cr 污染废水^[1]。Cr 在水溶液中以 Cr(III) 和 Cr(VI) 两种形式存在，Cr(III) 毒性较小，且在水溶液中能生成 Cr(OH)₃ 沉淀易于析出；Cr(VI) 的毒性约为 Cr(III) 的 300 倍^[2]，且在水溶液中的溶解度高，被生物吸收后极难被降解，会进入食物链，Cr(VI) 在人体内富集，如果摄入量超过一定允许范围，会引起癌症、肺充血、皮肤溃疡、肝脏损伤等人类疾病，因此有必要在排放前对含 Cr(VI) 污染的工业废水进行处理^[3-5]。目前，用于去除水中金属离子常用的方法主要有化学沉淀、光催化还原、离子交换、膜过滤、吸附等^[6-7]。其中，吸附法所使用的原料主要分为天然材料(如海藻酸钠(SA)、壳聚糖、纤维素、农林废弃物等)和人工合成材料(如离子交换树脂、分子筛等)两类。天然生物质材料具有来源广泛、价格低廉、可重复使用等特点，但其成凝胶后比表面积低，吸附性能较差；离子交换树脂、分子筛等人工合成材料具有力学性能优异、选择吸附性良好等优点，但其使用前需预处理操作步骤繁琐，且使用成本高昂^[8-12]。因此，解决 SA 成凝胶后比表面积低和吸附性能差的缺陷是其被选作原料制备成吸附剂所面临的主要问题。

SA 可从藻类中提取，在马尾藻中含量约为 21%，是一种可降解、可再生、环境友好型的绿色材料^[13]。SA 分子链上含有大量的羟基(—OH)和羧基(—COOH)，能为去除金属离子提供活性吸附位点，且通过物理和化学方法对其进行改性可提高 SA 成凝胶后的比表面积和稳定性^[14-15]。Karthik 等^[16]合成了稳定性良好的 SA-聚苯胺纳米纤维，将其用于去除水体中的 Cr(VI)，饱和吸附容量为 75.82 mg/g，且该吸附过程是自发进行的并吸热。Liu 等^[17]以蛋壳膜(ESM)为载体，以戊二醛(GLA)中的羰基与胺基、酰胺基团发生交联反应合成了聚乙烯亚胺(PEI)功能化吸附剂(ESM-PEI)，其对 Cr(VI) 的吸附量为 160 mg/g。Cr(VI) 在氧化条件下主要以 H₂CrO₄、HCrO₄⁻、CrO₄²⁻、Cr₂O₇²⁻ 四种形态存在，不易形成沉淀物，难以从水溶液

中分离^[18]。PEI 分子上含有丰富的胺基，在酸性环境下能够轻易地被质子化，可通过静电吸引去除水体中含 Cr(VI) 的阴离子化合物^[19]。基于此，以 SA 和 PEI 为原料，制备出一种新型吸附剂，通过提高吸附剂的比表面积和嫁接胺基基团来增加对 Cr(VI) 的活性吸附位点，进而增强其吸附性能。

本文采用溶胶-凝胶法，以 GLA 为交联剂，将 PEI 嫁接到 SA 分子上，并混入碳酸钙粉末在酸性溶液中持续搅拌后成功制孔，获得稳定性良好、比表面积大、富含羟基、羧基和胺基等功能性官能团的 SA/PEI 凝胶球，用于去除水溶液中的 Cr(VI)。采用 FTIR、SEM、XPS、Zeta 电位等方法对吸附 Cr(VI) 前后的 SA/PEI 凝胶球进行表征分析，并探究不同实验变量对吸附性能的影响，及引入吸附动力学和热力学模型对 Cr(VI) 的吸附机制进行分析。结果表明，SA/PEI 凝胶球对 Cr(VI) 的吸附性能优异，有望为 SA 及其他生物质材料在今后处理工业废水规模化应用中奠定一定的理论基础。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

本实验所需的主要试剂如表 1 所示。

表 1 各类试剂及其性能
Table 1 Various reagents and properties

Reagent	Property
Sodium alginate	Viscosity: 200–500 mPa.s
Polyethyleneimine	Molecular weight $M_w=600$
Glutaraldehyde	Purity 25%–28%
CaCO ₃	Analytical reagent
1,5-Diphenylcarbohydrazide	Analytical reagent
K ₂ Cr ₂ O ₇	Analytical reagent
CaCl ₂	Analytical reagent

1.2 海藻酸钠/聚乙烯亚胺(SA/PEI)凝胶球的制备

在 SA/PEI 凝胶球的制备过程中，调节 SA 浓度、PEI 的含量、戊二醛(GLA)的含量、CaCO₃ 的用量、CaCl₂ 的浓度，以期获得具有高吸附能力和稳定性良好的 SA/PEI 凝胶球。实验结果表明，当 SA 为 2 g、PEI 为 3 g、GLA (5 vol%) 为 10 mL、CaCO₃ 为 1 g、CaCl₂ 为 2wt% 时，为最佳配比。

首先，将干燥的 SA 粉末与 CaCO₃ 混合搅拌均匀，再加入 PEI 水溶液，然后置于 60℃ 电热恒

温振荡水槽中持续振荡 12 h，使 PEI 与 SA 能够充分接触。随后加入 GLA 溶液，放入 50℃ 水槽中持续振荡反应 5 h。将上述制备好的凝胶转移到注射器中，均匀地挤进 CaCl₂ 溶液中，进行交联固化 12 h。将凝胶珠用去离子水清洗数遍后，转入 pH 值为 1 的盐酸溶液中磁力搅拌 12 h 进行制孔。为进一步增加凝胶球的比表面积，再将上述凝胶球放进 -80℃ 冷冻干燥机中进行冷冻干燥 12 h。SA/PEI 凝胶球的主要制备步骤如图 1 所示。

1.3 吸附实验

通过改变不同的实验条件，研究各种因素对

Cr(VI) 吸附性能的影响。以 K₂Cr₂O₇ 作为模拟废液，配制一定浓度的 Cr(VI) 溶液，加入一定量的 SA/PEI 凝胶球，置于电热恒温振荡水槽中以 100 r/min 的速率进行振荡吸附 24 h，然后采用二苯碳酰二肼分光光度法^[20]检测吸附平衡后 Cr(VI) 的浓度。以下所有吸附实验均重复 3 次，记录其平均值。SA/PEI 凝胶球的吸附容量计算如下：

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

(1)

式中：Q_e 为吸附平衡后的吸附量 (mg/g)；C₀ 为 Cr(VI) 的初始浓度 (mg/L)；C_e 为吸附平衡后 Cr(VI)

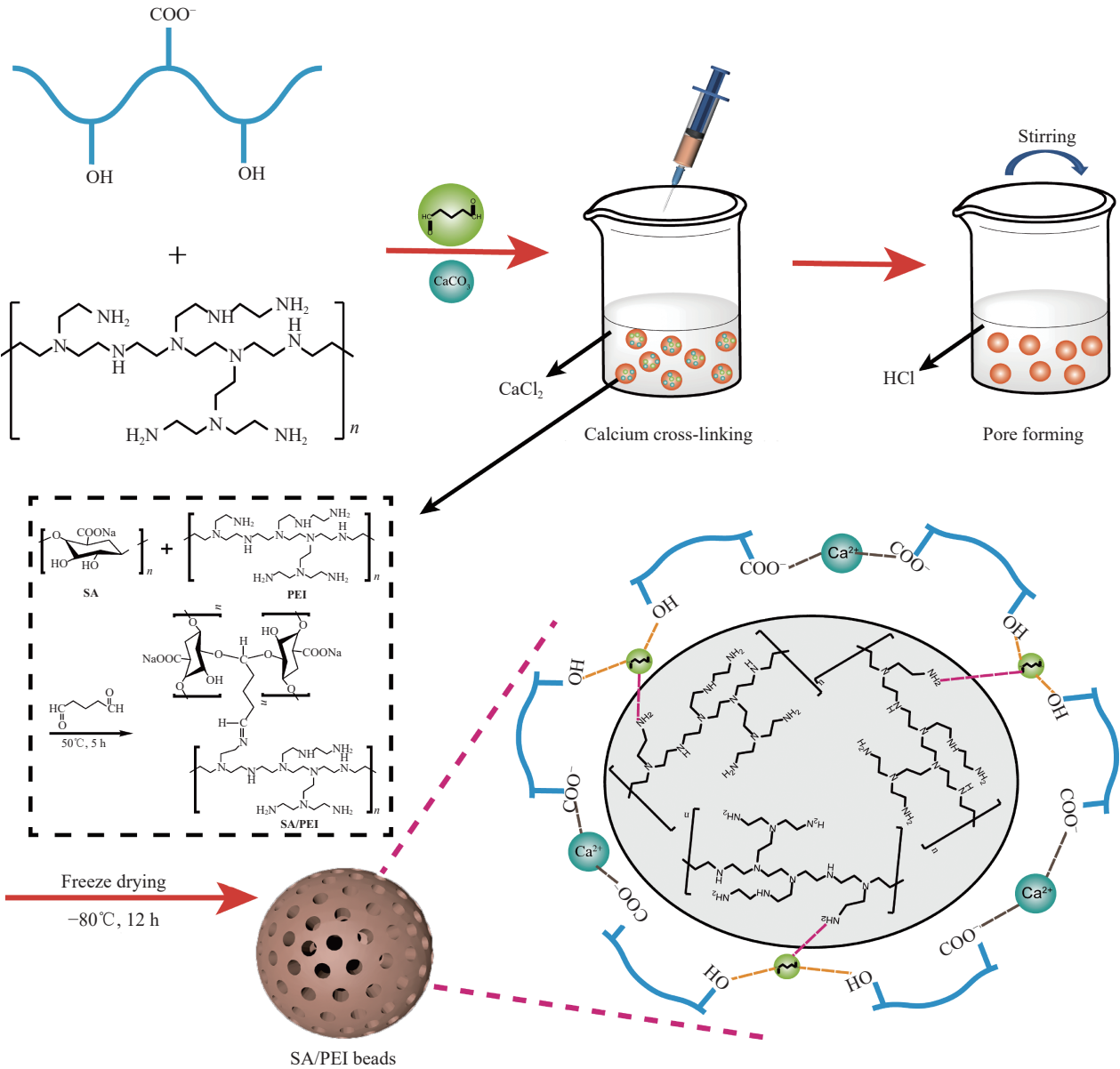


图1 海藻酸钠/聚乙烯亚胺 (SA/PEI) 凝胶球的主要制备步骤

Fig. 1 Major fabrication steps of sodium alginate/polyethyleneimine (SA/PEI) hydrogel beads

的平衡浓度 (mg/L); V 为 Cr(VI) 溶液的体积 (mL); m 为吸附剂的质量 (mg)。

1.3.1 初始 pH 值对吸附性能的影响

为探究在不同 pH 值下, 吸附剂对 Cr(VI) 的吸附性能, 配制 pH 值为 1~6、浓度为 200 mg/L 的 Cr(VI) 溶液, 再加入 30 mg SA/PEI 凝胶球在电热恒温振荡水槽中以 100 r/min 进行吸附。

1.3.2 温度和 Cr(VI) 浓度对吸附性能的影响

探究 SA/PEI 凝胶球在不同温度和 Cr(VI) 浓度下对 Cr(VI) 吸附性能的影响, 配制浓度为 50~400 mg/L 的 Cr(VI) 溶液, 在温度分别为 298.15 K、308.15 K、318.15 K、pH 值为 2 时进行吸附实验。

1.3.3 时间对吸附性能的影响

配制浓度分别为 100 mg/L 和 200 mg/L、pH 值为 2 的 Cr(VI) 溶液各 200 mL, 再分别加入 200 mg 吸附剂, 每隔 1 h 取一次样, 测定其在不同时刻的浓度。

2 结果与讨论

2.1 不同因素对 SA/PEI 凝胶球吸附 Cr(VI) 性能的影响

2.1.1 pH 值对 SA/PEI 凝胶球吸附 Cr(VI) 性能的影响

图 2 为 pH 值对 SA/PEI 凝胶球吸附 Cr(VI) 的影响。可以看出, pH 值的变化对吸附效果影响显著, 在 pH 值为 1~6 变化时, 吸附量出现先增大后减小的趋势, 且在 pH 值为 2 时, 吸附量最佳。图 3 为 200 mg/L Cr(VI) 在溶液中 Cr(VI) 离子形态的平衡分布。可知, 在 pH 值为 2~6 时, 溶液中 Cr(VI) 的离子形态主要为 HCrO_4^- 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。在 pH 值为 1 时, 溶液中含有 H_2CrO_4 、 HCrO_4^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 其含量分别约为 3.7%、73.7%、22.5%, 且吸附容量比 pH 值为 2 时低。综上可知, SA/PEI 凝胶球对 Cr(VI) 的去除效果主要受溶液中 HCrO_4^- 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 含量及 pH 值的影响。

图 4 为 SA/PEI 凝胶球在不同 pH 值下的 Zeta 电位。可知, 随 pH 值的增加, SA/PEI 凝胶球表面的电位呈下降趋势, 通过测定 Zeta 电位可知吸附剂的零电点为 6.35。当溶液 pH 值高于 6.35 时, SA/PEI 凝胶球表面呈负电, 与 HCrO_4^- 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 发生静电排斥, 因此对 Cr(VI) 的去除效率较低。当 pH 值低于 6.35 时, 接枝 PEI 后的 SA/PEI 凝胶球含有的大量胺基基团在酸性条件下被质子化而带正电, 可通过静电吸引去除 HCrO_4^- 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。此外, 当 pH 值趋向于 2 时, SA/PEI 凝胶球表面电

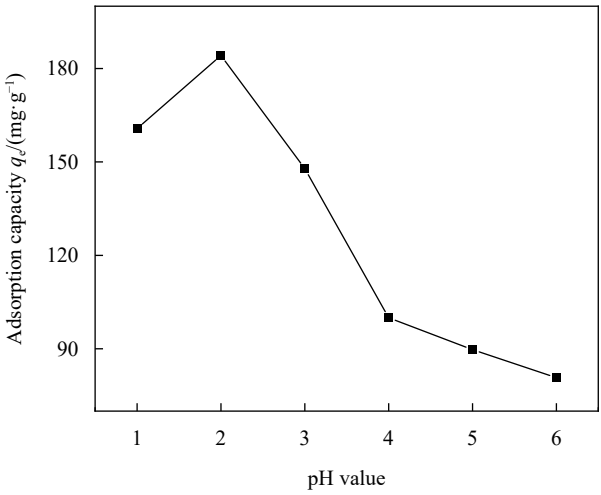


图 2 pH 值对 SA/PEI 凝胶球吸附 Cr(VI) 的影响

Fig. 2 Effect of pH value on Cr(VI) uptake by SA/PEI hydrogel beads

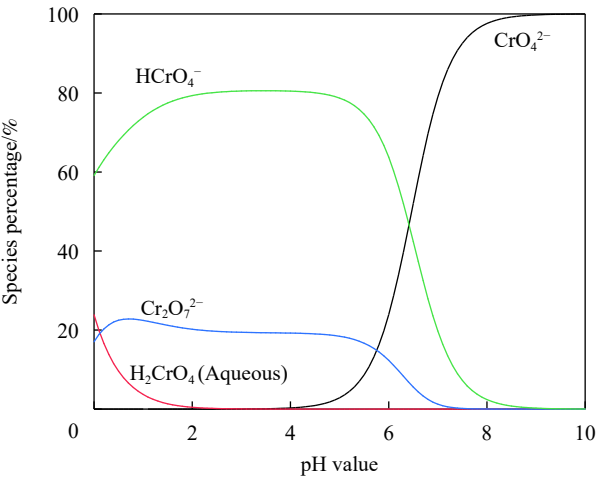


图 3 200 mg/L Cr(VI) 在溶液中 Cr(VI) 离子形态的平衡分布

Fig. 3 Equilibrium distribution of Cr(VI) species in aqueous with a total Cr(VI) concentration of 200 mg/L

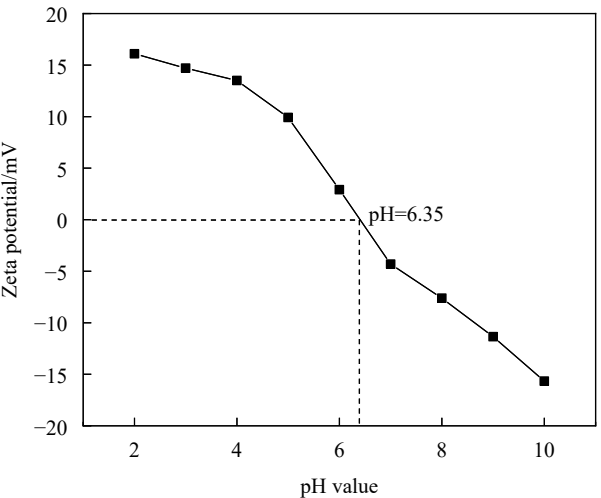


图 4 SA/PEI 凝胶球在不同 pH 值下的 Zeta 电位

Fig. 4 Zeta potential of SA/PEI hydrogel beads under various pH values

势呈上升趋势,对阴离子化合物的静电吸引能力也越强。但当 pH 值为 1 时,溶液中氢离子含量过高,占据吸附剂表面的活性吸附位点,及在较强的酸性环境下 SA 分子链上的羧基易发生去质子化产生—COO⁻,与溶液中的阴离子化合物发生静电排斥,而对 Cr(VI) 的吸附性能较差^[21-22]。综上所述,pH=2 为最优吸附条件。

2.1.2 温度和 Cr(VI) 浓度对 SA/PEI 凝胶球吸附 Cr(VI) 性能的影响

图 5 为温度和 Cr(VI) 浓度对 SA/PEI 凝胶球吸附 Cr(VI) 性能的影响。可知,在不同温度下,随着 Cr(VI) 浓度的增加,SA/PEI 凝胶球对 Cr(VI) 的去除率均减小,即在 298.15~318.15 K 范围内,对 Cr(VI) 的去除率分别下降了 42.29%、39.2%、35.72%。在同一浓度下,随着温度的升高,SA/PEI 凝胶球的吸附容量逐渐增加,因此温度升高有利于吸附的进行。

图 6 为不同浓度 Cr(VI) 溶液中 Cr₂O₇²⁻和 HCrO₄⁻的含量。可以看出,随着 Cr(VI) 浓度的增加,HCrO₄⁻和 Cr₂O₇²⁻的含量分别出现减小和增大的趋势,但其总含量保持不变,约为 100%。溶液中的—NH₃⁺数量相对有限,随着 Cr₂O₇²⁻含量的增加和 HCrO₄⁻含量的减小,在浓度越高的 Cr(VI) 溶液中进行吸附时所消耗的—NH₃⁺也会增多,导致 SA/PEI 凝胶球对 Cr(VI) 的去除率逐渐减小。

在 298.15~318.15 K 范围内,温度对 SA/PEI 凝胶球吸附 Cr(VI) 的影响,其热力学公式如下^[23-24]:

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \tag{2}$$

$$\Delta G = -RT \ln K_c \tag{3}$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \tag{4}$$

式中: q_e 为平衡吸附量 (mg/g); C_e 为吸附质吸附平衡时的浓度 (mg/L); K_c 为不同温度下的平衡常数 (L/mol); ΔG 为吉布斯自由能 (J/mol); R 为气体常数 (J/(mol·K)); T 为热力学温度 (K); ΔH 为焓变 (kJ/mol); ΔS 为熵变 (J/(mol·K))。SA/PEI 凝胶球吸附 Cr(VI) 热力学参数如表 2 所示。可知, $\Delta G < 0$, 表明 SA/PEI 凝胶球对 Cr(VI) 的吸附过程是自发进行的,且随着温度的升高, ΔG 的绝对值逐渐增大,说明温度升高有利于吸附;焓变值为 17.52 kJ/mol 时,表明 Cr(VI) 的吸附过程是吸热反应,与上述实验结果一致;熵变值为 74.58 J/(mol·K) 时,表明该吸附过程是一个熵增过程,且该吸附过程是

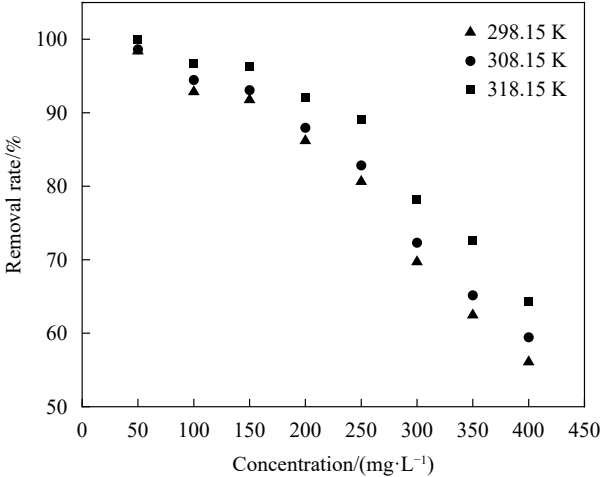


图 5 温度和 Cr(VI) 浓度对 SA/PEI 凝胶球的 Cr(VI) 去除率的影响
Fig. 5 Effects of temperature and Cr(VI) concentration on Cr(VI) removal rate by SA/PEI hydrogel beads

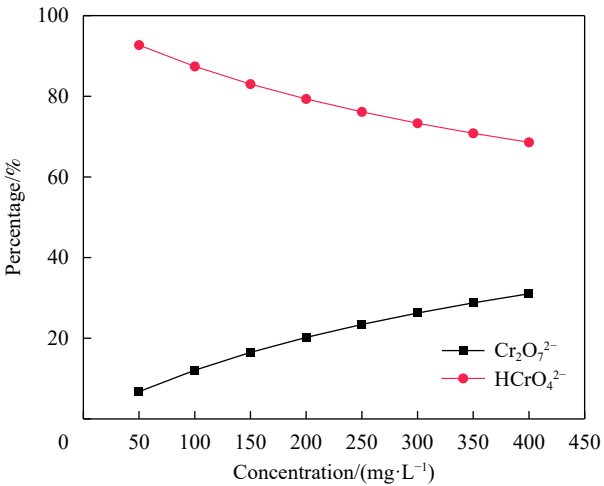


图 6 不同浓度 Cr(VI) 溶液中 Cr₂O₇²⁻和 HCrO₄⁻的含量
Fig. 6 Percentage contents of Cr₂O₇²⁻ and HCrO₄⁻ in different concentrations of Cr(VI) aqueous

表 2 SA/PEI 凝胶球吸附 Cr(VI) 的热力学参数
Table 2 Thermodynamic parameters of Cr(VI) adsorbed by SA/PEI hydrogel beads

<i>T</i> /K	ln <i>K_c</i>	Δ <i>G</i> /(kJ·mol ⁻¹)	Δ <i>H</i> /(kJ·mol ⁻¹)	Δ <i>S</i> /(J/(mol·K) ⁻¹)
298.15	1.83	-4.54	17.52	74.58
308.15	1.98	-5.07		
318.15	2.45	-6.48		

Notes: T —Absolute temperature; K_c —Equilibrium constant; ΔG —Gibbs free energy; ΔH —Enthalpy change; ΔS —Entropy change.

在较强的亲和力下进行的^[25]。

2.1.3 时间对 SA/PEI 凝胶球吸附 Cr(VI) 性能的影响

图 7 为 SA/PEI 凝胶球在不同时间内的 Cr(VI) 吸附容量。可以看出,在初始 3 h 内,SA/PEI 凝胶球的吸附速率较快,吸附量快速增加,对 100 mg/L

和 200 mg/L 的 Cr(VI) 去除效率分别为 73% 和 62%，这是由于在吸附刚开始时，SA/PEI 凝胶球表面含有大量的吸附位点，能快速被 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 HCrO_4^- 占据，随着时间的延长， $-\text{NH}_3^+$ 被消耗而减少，吸附速率变得平缓，但 SA/PEI 凝胶球表面含有大量孔结构，金属离子会通过孔道进入凝胶球的内部，因此吸附容量会缓慢增大，且约在 12 h 时达到吸附平衡。

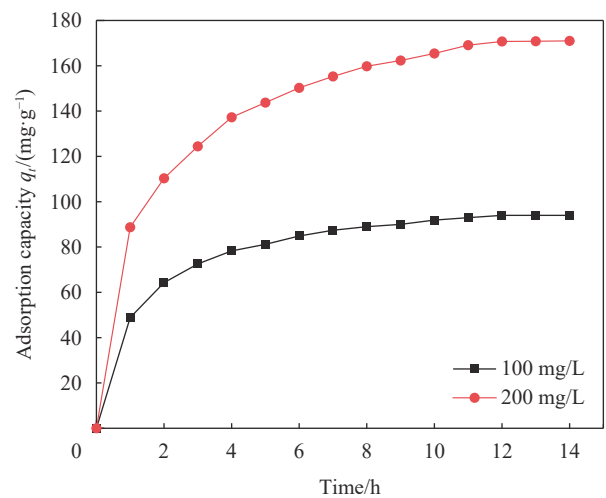


图 7 吸附时间对 SA/PEI 凝胶球吸附 Cr(VI) 吸附量的影响
Fig. 7 Effect of adsorption time on adsorption capacity of Cr(VI) by SA/PEI hydrogel beads

2.2 SA/PEI 凝胶球吸附 Cr(VI) 的吸附动力学和热力学模型

2.2.1 SA/PEI 凝胶球吸附 Cr(VI) 的吸附动力学模型
为探究 SA/PEI 凝胶球对 Cr(VI) 吸附动力学规律，引入拟一级和拟二级动力学模型，如下^[26]：

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1t}) \tag{5}$$

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

式中： q_t 和 q_e 分别为在时间 t 和平衡时的吸附量 (mg/g)； K_1 和 K_2 分别为拟一级和拟二级方程的速率常数 (mg/(g·h))。

图 8 为 Cr(VI) 初始浓度为 100 mg/L 和 200 mg/L 时 SA/PEI 凝胶球对 Cr(VI) 的吸附动力学拟合曲线。表 3 为 SA/PEI 凝胶球吸附 Cr(VI) 的动力学模型拟合参数。可知，拟一级和拟二级动力学方程拟合所得相关系数均大于 0.94，表明两种动力学模型在一定程度上可以描述该吸附过程，因此该吸附行为既可能属于物理吸附又属于化学吸附。通过比较拟一级和拟二级动力学模型的相关系数可知，拟一级模型的相关系数小于拟二级模型相关系数，表明拟二级动力学模型可以更好地描述 Cr(VI) 的吸附。

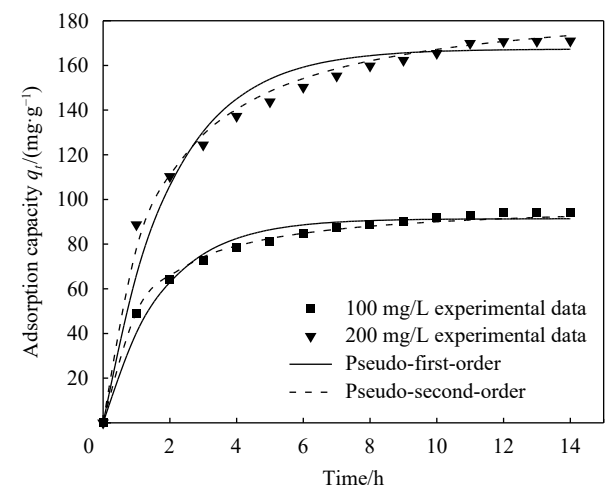


图 8 SA/PEI 凝胶球对 Cr(VI) 的吸附动力学
Fig. 8 Adsorption kinetics of Cr(VI) by SA/PEI beads

2.2.2 SA/PEI 凝胶球吸附 Cr(VI) 的等温吸附模型

采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型^[26]对 SA/PEI 凝胶球分别在温度为 298.15 K、308.15 K 和 318.15 K 对 Cr(VI) 进行吸附拟合。 R_L 为 Langmuir 方程定义的一个无量纲分离因子^[27]，被用来评价该吸附反应是否有利进行，当 $0 < R_L < 1$ 时，为有利吸附； $R_L = 0$ 时，为不可逆吸附； $R_L > 1$ 时，为不利吸附^[27]，计算公式如下：

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{7}$$

表 3 SA/PEI 凝胶球吸附 Cr(VI) 的动力学模型拟合参数

$C_0/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	Pseudo-first-order kinetic model			Pseudo-second-order kinetic model		
	$K_1/(\text{mg}(\text{g} \cdot \text{h}^{-1})^{-1})$	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$K_2/(\text{mg}(\text{g} \cdot \text{h}^{-1})^{-1})$	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
100	0.5829	91.3769	0.9900	0.0101	99.0000	0.9473
200	0.5031	167.3778	0.9602	0.0036	191.4030	0.9433

Notes: C_0 —Initial concentration of Cr(VI); K_1 , K_2 —Rate constants for pseudo-first-order and pseudo-second-order equations, respectively; q_e —Amounts of metal adsorbed at equilibrium; R^2 —Goodness-of-fitting.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \tag{8}$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \tag{9}$$

式中： q_e 和 q_m 分别为平衡吸附量和最大吸附量 (mg/g)； C_0 和 C_e 分别为吸附质初始和平衡浓度 (mg/L)； K_L 和 K_F 分别为 Langmuir 和 Freundlich 吸附平衡常数 (L/mg)； n 为吸附强度常数，可用来表示吸附亲和力，当 n 在 1~10 范围内时，说明反应易发生，反之则不易发生^[28]。SA/PEI 凝胶球对 Cr(VI) 的 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型拟合曲线如图 9 所示，拟合所得参数如表 4 所示。

由表 4 知，Langmuir 和 Freundlich 模型对该吸附过程拟合的相关系数均大于 0.9，表明实验数据与两种热力学模型吻合较好。但在不同温度下，Langmuir 模型拟合的相关系数 R^2 (0.9587、0.9679 和 0.9826) 都优于 Freundlich 模型的相关系数 R^2 (0.9337、0.9438 和 0.9077)，说明 Cr(VI) 吸附过程更适合 Langmuir 模型描述，且 SA/PEI 凝胶球对 Cr(VI) 是单层吸附。因此，该吸附过程可用无量纲分离因子 R_L 进行分析，在初始浓度为 50 mg/L 时，温度分别为 298.15 K、308.15 K 和 318.15 K 时， R_L 值分别为 0.15、0.13 和 0.10，均在 0~1 范围内，表明 SA/PEI 凝胶球对 Cr(VI) 为有利吸附。还可以看出，随着温度升高，Langmuir 模型拟合所得最大吸附量逐渐增大，说明该吸附过程是一个吸热

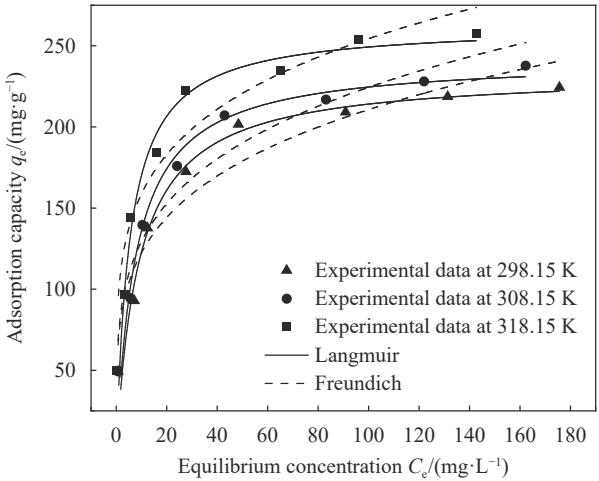


图 9 SA/PEI 凝胶球对 Cr(VI) 的 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型拟合

Fig. 9 Fitting of Langmuir and Freundlich isotherm adsorption models for adsorption of Cr(VI) by SA/PEI hydrogel beads

过程，与上述实验结果吻合。此外，本研究中的所有吸附强度常数 n (4.2827、4.1841 和 4.8828) 都在 1~10 范围内，说明 SA/PEI 凝胶球对于 Cr(VI) 是一种优良的吸附剂。

表 5 为 SA/PEI 凝胶球与已报道的 SA 基吸附剂去除 Cr(VI) 性能比较^[16,29-33]。可知，本研究所制备的 SA/PEI 凝胶球在 318.15 K 时的最大吸附容量为 262.83 mg/g，优于其他已经报道的 SA 基吸附剂对 Cr(VI) 的吸附容量，表明 SA/PEI 凝胶球在实

表 4 SA/PEI 凝胶球去除 Cr(VI) 的 Langmuir 和 Freundlich 等温线模型参数

Table 4 Parameters of Langmuir and Freundlich isotherms on Cr(VI) removal by SA/PEI hydrogel beads

T/K	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2	$K_F/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	n	R^2
298.15	0.1113	233.31	0.9587	71.24	4.2827	0.9337
308.15	0.1286	242.07	0.9679	74.67	4.1841	0.9438
318.15	0.1837	262.83	0.9826	99.09	4.8828	0.9077

Notes: K_L —Langmuir isotherm constant; K_F , n —Two Freundlich isotherm constants; q_m —Maximum metal uptake capacity.

表 5 SA/PEI 凝胶球与已报道的 SA 基吸附剂去除 Cr(VI) 性能比较

Table 5 Comparison of adsorption capacity of Cr(VI) removal by SA/PEI hydrogel beads and others reported SA based adsorbents

Adsorbent	Adsorption capacity/ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	Reference
SA-polyaniline nanofibers	75.82	[16]
TEPA functionalized alginate beads	77.00	[29]
Nanoscale zerovalent iron/biochar/Ca-alginate beads	86.40	[30]
Nano zero-valent iron/carbon/alginate composite gel	35.25	[31]
Magnetic nano-hydroxyapatite encapsulated alginate beads	29.14	[32]
Fe nanoparticles embedded graphene oxide alginate beads	33.90	[33]
SA/PEI	262.83	This work

际工业应用中具有广阔的前景，并能为研究其他相类似的生物质材料奠定一定理论基础。

2.3 SA/PEI 凝胶球的微观结构、形貌及吸附机制

2.3.1 SA/PEI 凝胶球的微观结构及合成机制

图 10 为 SA 和 SA/PEI 凝胶球吸附 Cr(VI) 前后的 FTIR 图谱。可知，SA 在 $3\,423\text{ cm}^{-1}$ 处有一个较宽的吸收峰为 O—H 的伸缩振动； $2\,923\text{ cm}^{-1}$ 处为 C—H 的伸缩振动； $1\,623\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,415\text{ cm}^{-1}$ 处分别为羧基的非对称和对称振动峰； $1\,092\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,025\text{ cm}^{-1}$ 处分别为 COO⁻ 和 C—O—H 中 C—O 链的伸缩振动^[34]。SA/PEI 凝胶球保留了在 $3\,423\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,092\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰； $1\,025\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰向左发生偏移转至 $1\,034\text{ cm}^{-1}$ 处，且振动幅度明显增强，为 C—O—C—O—C 基团的伸缩振动，表明 GLA 中羰基基团与 SA 上的羟基发生缩醛反应； $1\,623\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰转移至 $1\,607\text{ cm}^{-1}$ 处，这可能是由于在 $1\,607\text{ cm}^{-1}$ 处的 C=N 吸收峰与羧基的非对称峰部分发生重叠，表明 GLA 分子上的羰基与胺基之间发生反应生成 Schiff 碱； $1\,415\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,923\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰均发生偏移，分别转移至 $1\,425\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,927\text{ cm}^{-1}$ 处；此外，在 $2\,842\text{ cm}^{-1}$ 处生成 CH₂ 新的振动吸收峰^[19,35]。综上所述，表明可将 PEI 接枝到 SA 分子链上。吸附后的 SA/PEI 凝胶球在 $1\,607\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,425\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰振动强度发生变化，这是由于在酸性环境下羧基基团的去质子化和含 N 基团被质子化与水溶液中的 HCrO₄⁻ 和 Cr₂O₇²⁻ 阴离子化合物发生静电吸引。

综上所述，进一步对 SA/PEI 凝胶球的合成机制进行解释。SA 每个分子片段中均含有 C₂ 和 C₃ 两个羟基，由于电荷极化导致羟基中的 O 原子带负电荷；PEI 分子中胺基基团存在未共用电子对，使其具有亲核性；GLA 分子结构中含有两个羰基，因羰基结构能够发生共振效应，使羰基中的 C 原子带正电荷，因此易与一些极性基团发生亲核加成反应。本文以 GLA 为交联剂，通过 SA 分子中的羟基和 PEI 分子中的胺基分别于 GLA 上的两个羰基发生缩醛反应和席夫碱交联反应^[36]，其反应机制如图 1 所示。此外，在该反应过程中胺基与羰基反应生成的席夫碱占主导地位，而羟基与羰基之间的缩醛化反应较弱，占次要地位^[37]。

2.3.2 SA/PEI 凝胶球的微观形貌

图 11 为 SA/PEI 凝胶球吸附 Cr(VI) 前后的 SEM 图像及 EDS 图谱。由图 11(a) 可知，SA/PEI 凝胶

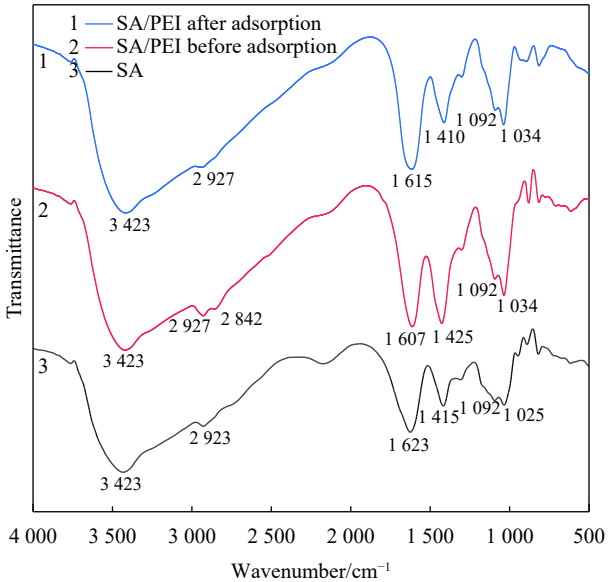


图 10 SA 和 SA/PEI 凝胶球吸附 Cr(VI) 前后的 FTIR 图谱
Fig. 10 FTIR spectra of SA and SA/PEI hydrogel beads before and after Cr(VI) adsorption

球表面含有微小的孔结构，且粗糙不平，这是由于制备过程中加入了碳酸钙粉末，在形成凝胶球后经酸化制孔而形成的^[38]。从图 11(b) 可以看出，SA/PEI 凝胶球内部结构疏松，且含有大量错综复杂的薄壁交缠在一起，这是经冷冻干燥后所形成的，并由此扩大了 SA/PEI 凝胶球的比表面积，为 Cr(VI) 提供了更多的活性吸附位点。由图 11(c) 可知，吸附前 SA/PEI 凝胶球的 EDS 图谱中并没有出现 Cr 峰。

从图 11(f) 可以看到，吸附后 SA/PEI 凝胶球的 EDS 图谱中出现明显的 Cr 峰，Cr 元素的含量约为 11.49%。由图 11(d) 和图 11(e) 可知，吸附后 SA/PEI 凝胶球体积明显变小，且吸附前 SA/PEI 凝胶球内部的不规则薄壁结构消失，这是由于吸附后在 40℃ 的烘箱中进行干燥，原先内部疏松的薄壁结构出现坍塌；进一步观察可知，吸附后 SA/PEI 凝胶球表面含有的大量孔结构消失，这是由于 SA/PEI 凝胶球表面含有的微孔结构在酸性溶液中进行吸附再干燥，Cr(VI) 占据了凝胶球表面上的活性吸附位点，并由微孔结构进入其内部，使吸附前的微孔基本被填充而消失。综合上述，加入碳酸钙粉末制孔和使用冷冻干燥技术能够增大 SA/PEI 凝胶球的比表面积。

2.3.3 SA/PEI 凝胶球的化学元素

图 12 为 SA/PEI 凝胶球吸附 Cr(VI) 前后的 XPS 图谱。由图 12(a) 和图 12(b) 可知，吸附前后 SA/PEI

凝胶球均含有 C、N、O 元素，在吸附后 N 元素的吸收峰发生明显变化，且在吸附后出现 Cr 峰，表明含 N 基团参与了吸附过程及 SA/PEI 凝胶球对 Cr(VI) 具有一定的吸附能力。由图 12(c) 和图 12(d)

可知，吸附前 SA/PEI 凝胶球在 400.1 eV 和 398.2 eV 处分别为 $-\text{NH}_2$ 和 $\text{C}=\text{N}$ 的结合能，吸附后分别转移至 400.5 eV 和 399.5 eV 处。在吸附过程中胺基在酸性条件下能够被 H^+ 质子化，易与阴离子化

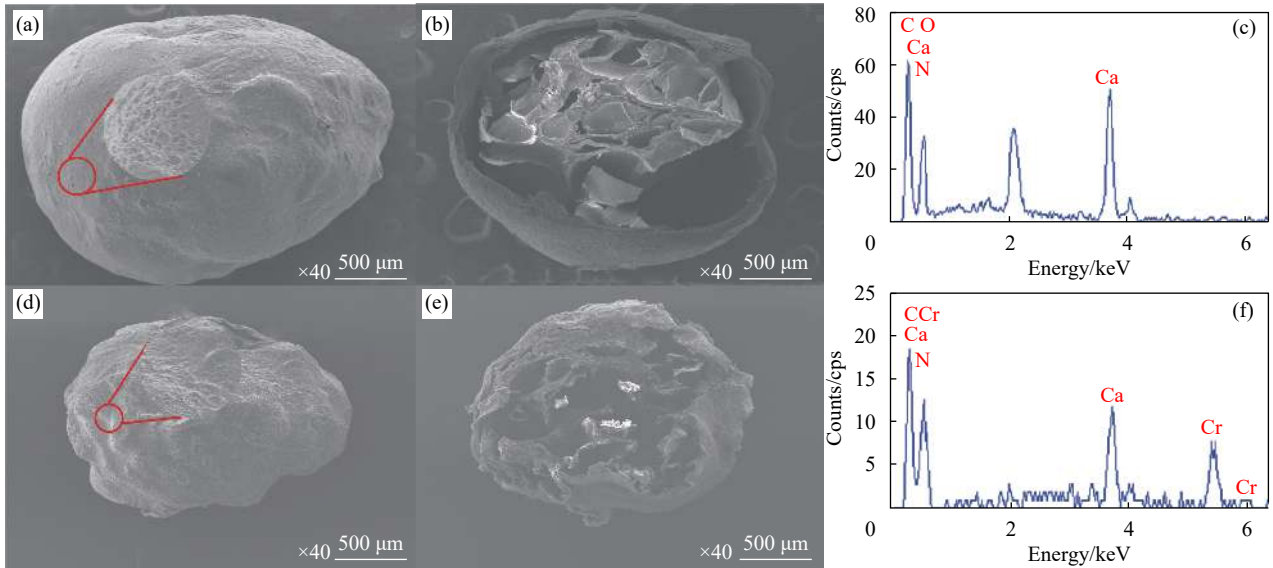
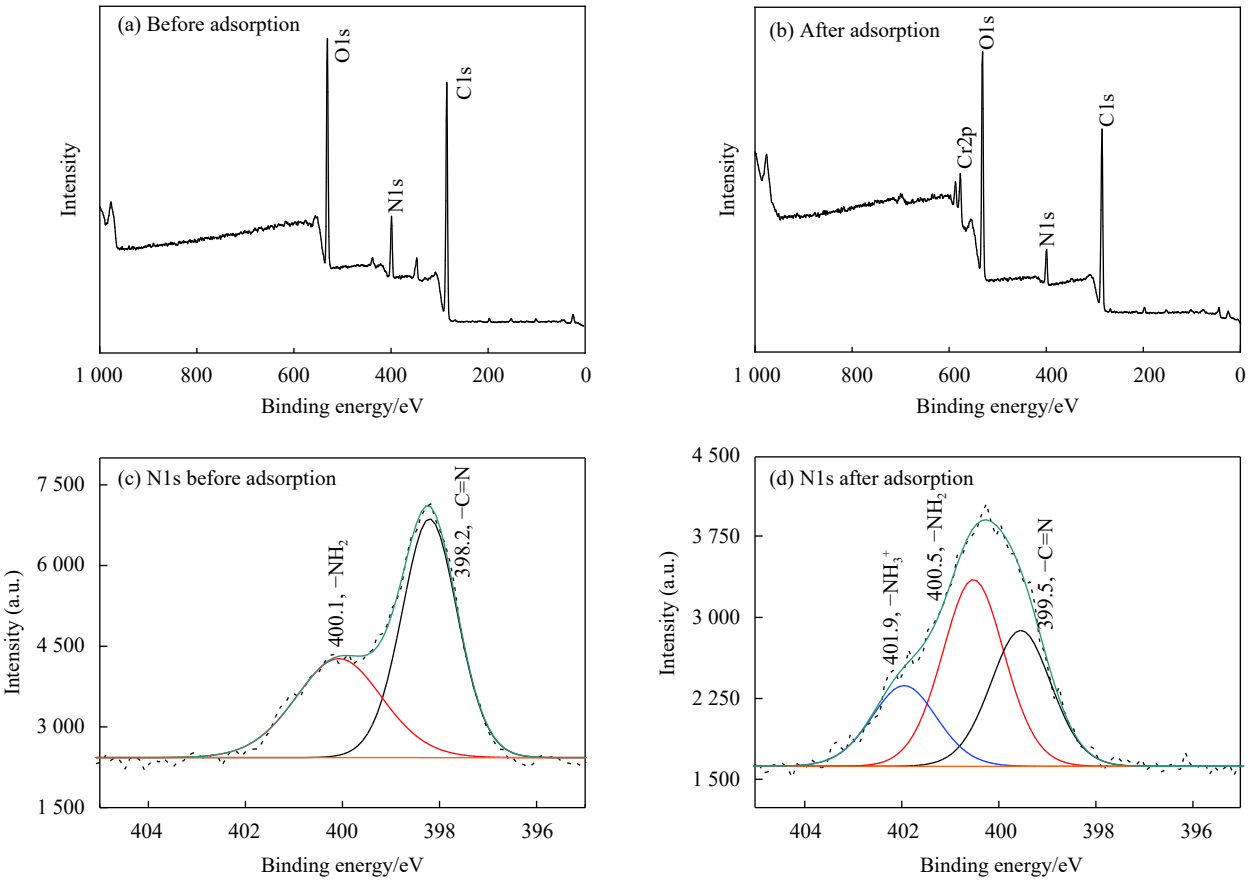


图 11 SA/PEI 凝胶球吸附 Cr(VI) 前 ((a)–(c)) 和后 ((d)–(f)) 的 SEM 图像及 EDS 图谱

Fig. 11 SEM images and EDS spectra of SA/PEI hydrogel beads before ((a)–(c)) and after ((d)–(f)) Cr(VI) adsorption



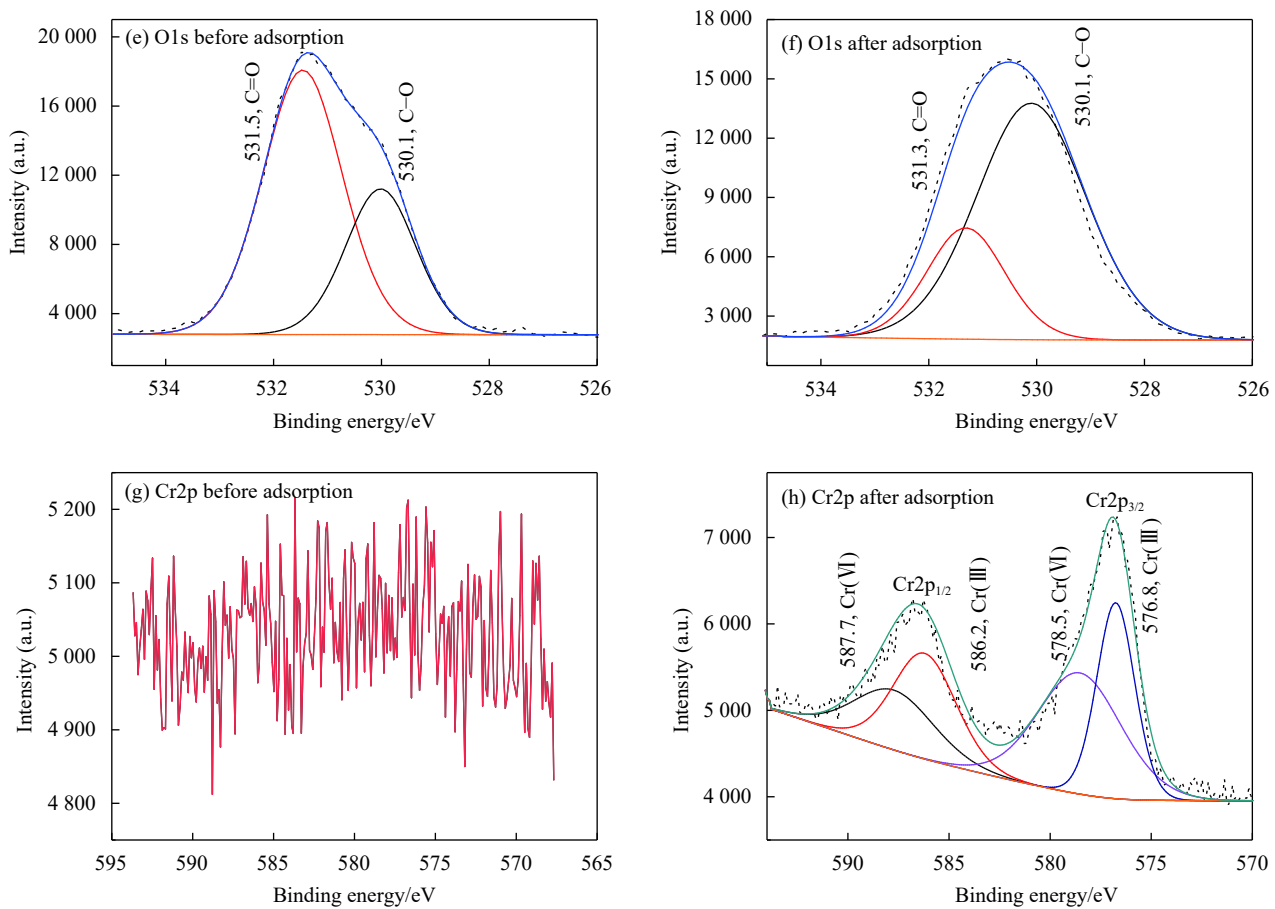


图 12 SA/PEI 凝胶球吸附 Cr(VI) 前后的 XPS 图谱
Fig. 12 XPS spectra of SA/PEI hydrogel beads before and after adsorption of Cr(VI)

合物发生静电吸引，因此吸附后 SA/PEI 凝胶球在 401.9 eV 处新生成了 —NH_3^+ 峰^[39]。由图 12(e) 和图 12(f) 可知，吸附前 SA/PEI 凝胶球在 531.5 eV 和 530.1 eV 处分别为 C=O 和 C—O 的结合能，吸附后 SA/PEI 凝胶球的 C=O 结合能转变为 531.3 eV，这可能是由于在酸性环境下羧基基团的去质子化而引起的^[40]。由图 12(g) 和图 12(h) 可知，吸附前 SA/PEI 凝胶球均为杂峰，没有 Cr2p 的峰。而吸附后 SA/PEI 凝胶球的 Cr 2p_{3/2} 和 Cr2p_{1/2} 的结合能分别为 577.3 eV 和 586.5 eV。Cr2p_{3/2} 可以分峰拟合成 Cr(VI) 和 Cr(III)，其结合能分别为 578.5 eV 和 576.8 eV；Cr 2p_{1/2} 可以分峰拟合 Cr(VI) 和 Cr(III)，其结合能分别为 587.7 eV 和 586.2 eV^[41-42]，这是由于 PEI 分子上的胺基和席夫碱上亚胺基团中含有的 N 元素能与金属阳离子的空轨道共享孤对电子，因此 Cr(VI) 被还原成 Cr(III)^[43]。且 Cr(VI) 被还原成 Cr(III) 的电子来自 GLA 中的羰基^[17,44]。

由 FTIR 图谱、Zeta 电位和 XPS 图谱可知，SA/PEI 凝胶球对 Cr(VI) 的吸附机制为：(1) 在较低的

pH 值下，胺基基团被质子化，Cr(VI) 的阴离子化合物通过静电作用被吸附到凝胶球表面；(2) 在羰基、胺基和亚胺基的作用下将 Cr(VI) 部分还原成 Cr(III)。SA/PEI 凝胶球对 Cr(VI) 的吸附机制受物理和化学吸附的控制。

3 结论

以混入碳酸钙粉末的海藻酸钠 (SA) 为基体，接枝聚乙烯亚胺 (PEI)，再经酸化制孔后成功制备出含有丰富孔结构的 SA/PEI 凝胶球，且相比较于其他 SA 基吸附剂对 Cr(VI) 的吸附性能效果显著。

(1) 通过 FTIR 分析表明，PEI 被成功接枝到 SA 分子上，可为吸附 Cr(VI) 提供吸附位点；SEM 表征显示，SA/PEI 凝胶球表面具有丰富的微孔结构，良好的比表面积，能够增大对 Cr(VI) 的吸附位点；XPS 分析表明，吸附过程中在羰基、胺基和亚胺基的作用下 Cr(VI) 会被还原成 Cr(III)。由 Zeta 电位分析可知，SA/PEI 凝胶球等电点 pH 值为 6.35，当 pH 值为 2 时，SA/PEI 凝胶球表面的

电势最高, 对 Cr(VI) 的静电吸引能力最强, 因此 PEI 中的胺基是去除 Cr(VI) 主要官能团。

(2) 不同浓度 Cr(VI) 溶液中 HCrO_4^- 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 含量会发生变化, 因此随着浓度的升高, SA/PEI 凝胶球对 Cr(VI) 的去除率会下降。

(3) 通过拟合实验可知, SA/PEI 凝胶球对 Cr(VI) 的吸附过程符合拟二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型, 且由热力学计算分析可知, 该吸附过程为自发的吸热反应, 升高温度有利于吸附的进行。在温度为 318.15 K、pH 值为 2 时, Langmuir 等温吸附模型拟合出最大吸附量为 262.83 mg/g。

(4) SA/EPI 凝胶球对 Cr(VI) 的吸附过程受到静电吸引和化学还原的影响。

参考文献:

- [1] MARIA C G. Toxic and mutagenic effects of chromium(VI): A review[J]. *Polyhedron*, 1996, 15(21): 3667-3689.
- [2] CARLOS E B D, VIOLETA L L, BILYEU B. A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 223-224: 1-12.
- [3] CESPONROMERO R M, YEBRABIURRUN M C, BERMEJO-BARRERA M P. Preconcentration and speciation of chromium by the determination of total chromium and chromium(III) in natural waters by flame atomic absorption spectrometry with a chelating ion-exchange flow injection system[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1996, 327(1): 37-45.
- [4] JOBBY R, JHA P, YADAV A K, et al. Biosorption and bio-transformation of hexavalent chromium [Cr(VI)]: A comprehensive review[J]. *Chemosphere*, 2018, 207: 255-266.
- [5] SARIN V, SINGH T S, PANT K K. Thermodynamic and breakthrough column studies for the selective sorption of chromium from industrial effluent on activated eucalyptus bark[J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97(16): 1986-1993.
- [6] FAN S, ZHOU J, ZHANG Y, et al. Preparation of sugarcane bagasse succinate/alginate porous gel beads via a self-assembly strategy: Improving the structural stability and adsorption efficiency for heavy metal ions[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 306: 123128.
- [7] FU F, WANG Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92(3): 407-418.
- [8] GAO X, LIU J, LI M, et al. Mechanistic study of selective adsorption and reduction of Au(III) to gold nanoparticles by ion-imprinted porous alginate microspheres[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385: 123897.
- [9] ZENG H, WANG L, ZHANG D, et al. Highly efficient and selective removal of mercury ions using hyperbranched poly-ethylenimine functionalized carboxymethyl chitosan composite adsorbent[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 253-263.
- [10] HU Z H, OMER A M, OUYANG X K, et al. Fabrication of carboxylated cellulose nanocrystal/sodium alginate hydrogel beads for adsorption of Pb(II) from aqueous solution[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 108: 149-157.
- [11] LI Z, WANG Z, WANG C, et al. Preparation of magnetic resin microspheres M-P(MMA-DVB-GMA) and the adsorption property to heavy metal ions[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 496: 143708.
- [12] YAN R, QIU Z, BIAN X, et al. Effective adsorption of antimony from aqueous solution by cerium hydroxide loaded on Y-tape molecular sieve adsorbent: Performance and mechanism[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 604: 125317.
- [13] MOHAMMED A, RIVERS A, STUCKEY D C, et al. Alginate extraction from Sargassum seaweed in the Caribbean region: Optimization using response surface methodology[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 245: 116419.
- [14] GAO X, LI M, ZHAO Y, et al. Mechanistic study of selective adsorption of Hg^{2+} ion by porous alginate beads[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378: 122096.
- [15] GAO X, ZHANG Y, ZHAO Y. Zinc oxide templating of porous alginate beads for the recovery of gold ions[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 200: 297-304.
- [16] KARTHIK R, MEENAKSHI S. Removal of Cr(VI) ions by adsorption onto sodium alginate-polyaniline nanofibers[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2015, 72: 711-717.
- [17] LIU B, HUANG Y. Polyethyleneimine modified eggshell membrane as a novel biosorbent for adsorption and detoxification of Cr(VI) from water[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(43): 17413-17418.
- [18] MIRETZKY P, CIRELLI A F. Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 180(1): 1-19.
- [19] YAN Y, AN Q, XIAO Z, et al. Flexible core-shell/bead-like alginate@PEI with exceptional adsorption capacity, recycling performance toward batch and column sorption of Cr(VI)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313: 475-486.
- [20] 国家环境保护局. 水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法: GB 7467—1987[S]. 北京: 中国标准出版社, 1987.
- [21] ZHANG W, WANG H, HU X, et al. Multicavity triethylenete-

State Department of Environmental Conservation. Water quality: Determination of chromium(VI): 1,5-Diphenylcarbohydrazide spectrophotometric method: GB 7467—1987[S]. Beijing: China Standards Press, 1987(in Chinese).

- tramine-chitosan/alginate composite beads for enhanced Cr(VI) removal[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 231: 733-745.
- [22] ZHANG W, ZHANG S, WANG J, et al. Hybrid functionalized chitosan- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ composite for enhanced Cr(VI) adsorption[J]. *Chemosphere*, 2018, 203: 188-198.
- [23] RAO R A K, KASHIFUDDIN M. Kinetics and isotherm studies of Cd(II) adsorption from aqueous solution utilizing seeds of bottlebrush plant (*Callistemon chisholmii*) [J]. *Applied Water Science*, 2014, 4: 371-383.
- [24] LIAN L, GUO L, GUO C. Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(1): 126-131.
- [25] XU L Q, WAN D, GONG H F, et al. One-pot preparation of ferrocene-functionalized polymer brushes on gold substrates by combined surface-initiated atom transfer radical polymerization and “click chemistry” [J]. *Langmuir*, 2010, 26(19): 15376-15382.
- [26] GAO X, ZHANG Y, ZHAO Y. Biosorption and reduction of Au(III) to gold nanoparticles by thiourea modified alginate[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 159: 108-115.
- [27] 王磊, 白成玲, 朱振亚. 氧化石墨烯/海藻酸钠复合膜对Pb(II)的吸附性能和机制[J]. *复合材料学报*, 2020, 37(3): 681-689.
- WANG L, BAI C L, ZHU Z Y. Adsorption properties and mechanism of Pb(II) adsorbed by graphene oxide/sodium alginate composite membrane[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2020, 37(3): 681-689(in Chinese).
- [28] SUN Z, LIU Y, HUANG Y, 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.
- [29] OMER A M, KHALIFA R E, HU Z, et al. Fabrication of tetraethylenepentamine functionalized alginate beads for adsorptive removal of Cr(VI) from aqueous solutions[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 125: 1221-1231.
- [30] WAN Z, CHO D W, TSANG D C W, et al. Concurrent adsorption and micro-electrolysis of Cr(VI) by nanoscale zero-valent iron/biochar/Ca-alginate compositen [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 247: 410-420.
- [31] WEN R, TU B, GUO X, et al. An ion release controlled Cr(VI) treatment agent: Nano zero-valent iron/carbon/alginate composite gel[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 146: 692-704.
- [32] PERIYASAMY S, GOPALAKANNAN V, VISWANATHAN N. Hydrothermal assisted magnetic nano-hydroxyapatite encapsulated alginate beads for efficient Cr(VI) uptake from water[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(1): 1443-1454.
- [33] LV X, ZHANG Y, FU W, CAO J, et al. Zero-valent iron nanoparticles embedded into reduced graphene oxide-alginate beads for efficient chromium(VI) removal[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 506: 633-643.
- [34] GAO X, GUO C, HAO J, et al. Selective adsorption of Pd(II) by ion-imprinted porous alginate beads: Experimental and density functional theory study[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 157: 401-413.
- [35] 张继国, 王艳, 张琼, 等. 聚乙烯亚胺-羧甲基纤维素的合成及对金属离子的吸附性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2005, 30(3): 15-20.
- ZHANG J G, WANG Y, ZHANG Q, et al. Preparation of polyethyleneimine-carboxymethyl cellulose and its adsorption properties for metal ions[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2005, 30(3): 15-20(in Chinese).
- [36] SOLOMONS T G. Organic chemistry[M]. New York: Wiley Press Inc., 1980.
- [37] 杨庆, 梁伯润, 窦丰栋, 等. 以乙二醛为交联剂的壳聚糖纤维交联机理探索[J]. *纤维素科学与技术*, 2005, 30(3): 13-20.
- YANG Q, LIANG B R, DOU F D, et al. Exploration on cross-linking mechanism of chitosan fiber with glyoxal as cross-linking reagent[J]. *Journal of Cellulose Science and Technology*, 2005, 30(3): 13-20(in Chinese).
- [38] MA Y, WANG A, LI J, et al. Preparation of hydroxyapatite with high surface area and dispersity templated on calcium carbonate in dipeptide hydrogels[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 596: 124740.
- [39] TIAN X, WANG W, WANG Y, et al. Polyethylenimine functionalized halloysite nanotubes for efficient removal and fixation of Cr(VI) [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, 207: 46-52.
- [40] OCİŃSKI D, JACUKOWICZ S I, KOCIOŁEK B E. Alginate beads containing water treatment residuals for arsenic removal from water: Formation and adsorption studies[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(24): 24527-24539.
- [41] AI Z, CHENG Y, ZHANG L, et al. Efficient removal of Cr(VI) from aqueous solution with $\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ core-shell nanowires[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(18): 6955-6960.
- [42] MANNING B A, KISER J R, KWON H, et al. Spectroscopic investigation of Cr(III)- and Cr(VI)-treated nanoscale zero-valent iron[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(2): 586-592.
- [43] SUN X F, MA Y, LIU X W, et al. Sorption and detoxification of chromium(VI) by aerobic granules functionalized with polyethylenimine[J]. *Water Research*, 2010, 44(8): 2517-2524.
- [44] 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(3): 412-417.