

## 聚乙烯亚胺交联膨润土对水中Cr(VI)的吸附性能与机制

孙志勇 张宇辰 吴喜军

### Adsorption performance and mechanism of polyethyleneimine cross-linked bentonite for Cr(VI) in aqueous solution

SUN Zhiyong, ZHANG Yuchen, WU Xijun

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240428.003>

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

#### 羟基磷灰石改性膨润土对铀的吸附效果及其机制

Study on adsorption effect and mechanism of uranium by hydroxyapatite modified bentonite

复合材料学报. 2023, 40(12): 6740–6755 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230314.003>

#### 功能化三维石墨烯复合气凝胶对U(VI)的吸附行为

Adsorption behavior of U(VI) on functionalized three-dimensional graphene composite aerogel

复合材料学报. 2023, 40(11): 6139–6153 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230113.001>

#### 硫脲/海藻酸钠对Cr(VI)的吸附和光催化还原协同去除机制

Synergistic removal mechanism of Cr(VI) by thiourea/sodium alginate adsorption and photocatalytic reduction

复合材料学报. 2022, 39(4): 1657–1666 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210622.001>

#### 聚乙烯亚胺改性磁性酵母复合材料去除铀(VI)的性能

Adsorption properties of polyethyleneimine modified magnetic yeast composites for uranium (VI)

复合材料学报. 2021, 38(9): 3073–3083 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201112.002>

#### 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

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

复合材料学报. 2021, 38(7): 2140–2151 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201015.003>

#### 仿生FeS复合材料的制备及其对Cr(VI)的吸附性能

Preparation and its Cr(VI) adsorption properties of biomimetic FeS composites

复合材料学报. 2023, 40(2): 884–892 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220402.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240428.003

# 聚乙烯亚胺交联膨润土对水中 Cr(VI) 的吸附性能与机制



分享本文

孙志勇<sup>1</sup>, 张宇辰<sup>1</sup>, 吴喜军<sup>2</sup>

(1. 榆林学院 能源工程学院, 榆林 719000; 2. 榆林学院 建筑工程学院, 榆林 719000)

**摘要:** 为提高膨润土的吸附容量, 通过交联反应将聚乙烯亚胺 (PEI) 引入 3-氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 改性膨润土 (APTES/Bent) 表面制备得到 PEI 交联膨润土 (PEI-APTES/Bent-4), 并采用 FTIR、XRD 和 SEM 等手段对其进行表征分析。以水中 Cr(VI) 为吸附对象, 考察了 PEI-APTES/Bent-4 的吸附性能, 探究了吸附机制和回收利用性。结果表明: PEI 成功接枝于膨润土表面, 其丰富的活性基团极大地促进了六价铬的去除。吸附最佳 pH 为 2, 随 pH 值增加吸附量降低。PEI-APTES/Bent-4 对 Cr(VI) 的吸附符合 Langmuir 等温模型和拟二级动力学模型, 吸附过程为化学吸附和单层吸附, 在 313 K 时最大理论吸附量达 137.50 mg·g<sup>-1</sup>。热力学研究表明该吸附为自发吸热过程。结合吸附实验、FTIR 和 XPS 分析推测得出 PEI-APTES/Bent-4 对 Cr(VI) 的吸附机制主要为静电作用、还原和螯合。经 6 次循环后吸附剂仍保持较好的吸附性能。PEI-APTES/Bent-4 去除水中 Cr(VI) 具有较大的应用前景。

**关键词:** 聚乙烯亚胺; 膨润土; Cr(VI); 交联; 吸附

中图分类号: X703; TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2025)02-0943-12

## Adsorption performance and mechanism of polyethyleneimine cross-linked bentonite for Cr(VI) in aqueous solution

SUN Zhiyong<sup>1</sup>, ZHANG Yuchen<sup>1</sup>, WU Xijun<sup>2</sup>

(1. School of Energy Engineering, Yulin University, Yulin 719000, China; 2. School of Architecture and Engineering, Yulin University, Yulin 719000, China)

**Abstract:** In order to improve the adsorption capacity of bentonite, polyethyleneimine (PEI) was introduced onto the surface of 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES)-modified bentonite (APTES/Bent) by crosslinking reaction to prepare PEI-crosslinked bentonite (PEI-APTES/Bent-4), which was characterised by FTIR, XRD and SEM. Taking Cr(VI) in water as the adsorption target, the adsorption performance of PEI-APTES/Bent-4 was investigated, and its adsorption mechanism and recyclability were explored. The results showed that PEI was successfully grafted onto the surface of bentonite, and the abundant active groups of PEI dramatically promoted the removal of Cr(VI). The optimum pH for adsorption was 2, and the adsorption capacity decreased with increasing pH. The adsorption of Cr(VI) by PEI-APTES/Bent-4 conformed to the Langmuir isotherm model and pseudo-second-order kinetic model, and the adsorption process was chemical adsorption and monolayer adsorption. The maximum theoretical adsorption capacity reached 137.50 mg·g<sup>-1</sup> at 313 K. Thermodynamic studies indicated that the adsorption was a spontaneous endothermic process. Based on the adsorption experiments, FTIR and XPS analysis, it is speculated that the adsorption mechanism of PEI-APTES/Bent-4 for Cr(VI) is mainly electrostatic interaction, reduction, and chelation.

收稿日期: 2024-03-18; 修回日期: 2024-04-15; 录用日期: 2024-04-15; 网络首发时间: 2024-04-28 17:44:22

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240428.003>

基金项目: 国家自然科学基金 (52064048); 陕西省科技创新团队 (2022TD-08)

National Natural Science Foundation of China (52064048); Shaanxi Provincial Science and Technology Innovation Team (2022TD-08)

通信作者: 孙志勇, 硕士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为功能材料、环境污染治理技术 E-mail: [sunzy11@126.com](mailto:sunzy11@126.com)

引用格式: 孙志勇, 张宇辰, 吴喜军. 聚乙烯亚胺交联膨润土对水中 Cr(VI) 的吸附性能与机制 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(2): 943-954.

SUN Zhiyong, ZHANG Yuchen, WU Xijun. Adsorption performance and mechanism of polyethyleneimine cross-linked bentonite for Cr(VI) in aqueous solution[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(2): 943-954(in Chinese).

After six cycles, the adsorbent still maintained good adsorption performance. PEI-APTES/Bent-4 has broad application prospects for the removal of Cr(VI) from water.

**Keywords:** polyethyleneimine; bentonite; Cr(VI); cross-linked; adsorption

六价铬阴离子对生物体具有高度毒性、致突变性和致癌性<sup>[1-3]</sup>，水体中 Cr(VI) 的允许浓度为 0.05 mg/L<sup>[4-5]</sup>。因此，含 Cr(VI) 废水排放前必须进行预处理，降低 Cr(VI) 阴离子浓度。许多研究报道了一系列处理含 Cr(VI) 废水的方法，如吸附<sup>[6-7]</sup>、离子交换<sup>[8]</sup>、化学沉淀<sup>[9]</sup>、膜分离<sup>[10-11]</sup>、光催化<sup>[12-13]</sup>等。吸附法由于操作简单、成本效益高和效率高而成为有效的处理技术之一<sup>[14-15]</sup>。

氧化石墨烯<sup>[16-17]</sup>、黏土矿物<sup>[18]</sup>、活性炭<sup>[19-20]</sup>和金属有机框架<sup>[21]</sup>等，已被用于去除水溶液中的 Cr(VI) 阴离子。膨润土是典型的天然黏土矿物，具有层状结构，是一种有潜力的重金属吸附剂。由于天然膨润土带负表面电荷，直接吸附 Cr(VI) 效果较差。

氨基是被广泛地用作提高 Cr(VI) 去除能力的官能团，在去除 Cr(VI) 方面显示出较强的能力<sup>[22-23]</sup>。聚乙烯亚胺 (PEI) 由于含有大量的氨基，在酸性条件下易质子化而具有很强的正电性，对阴离子化合物表现出较强的吸附能力<sup>[24-25]</sup>。此外，PEI 还具有生物相容性，无二次污染问题<sup>[26]</sup>。但 PEI 在水中的高溶解度限制了其作为吸附剂的实际应用<sup>[27-28]</sup>，可考虑将其用于改性吸附材料制备高效吸附剂，特别是用于去除阴离子污染物的吸附剂<sup>[29]</sup>。显然，如将 PEI 用于改性膨润土可显著提高膨润土对 Cr(VI) 的吸附性能。由于 PEI 直接接枝于膨润土表面较困难，本文拟在前期研究制备的 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 改性膨润土基础上，

为进一步增大膨润土的吸附量，通过席夫碱反应，利用戊二醛将 PEI 交联于 APTES 改性膨润土表面，制备 PEI 交联膨润土，用于去除模拟水体中的 Cr(VI) 阴离子，并研究其对 Cr(VI) 的吸附行为。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 原材料

膨润土 (NBent, 陕西府谷); 聚乙烯亚胺 (分子量 70 000)、3-氨基丙基三乙氧基硅烷购自上海麦克林生化试剂有限公司; 戊二醛 (GA)、NaOH、HCl、重铬酸钾均为分析纯，购自国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 吸附材料的制备

吸附材料的制备过程如图 1 所示。按前期制备方法制得酸化活化膨润土 (Bent)、3-氨基丙基三乙氧基硅烷接枝膨润土 (APTES/Bent)，取 6 g 的 APTES/Bent 加入 100 mL 去离子水中，再加入不同质量聚乙烯亚胺 (0.5 g、1 g、2 g、3 g、4 g、5 g)，利用电动搅拌机 (JJ-1 A, 常州市国旺仪器制造有限公司) 搅拌均匀，在搅拌状态下滴入戊二醛溶液 (10%)，直至成糊状，真空箱 (DZF-6024、上海科兴仪器有限公司) 反复真空干燥、研磨和水洗，制得聚乙烯亚胺交联膨润土 PEI-APTES/Bent (按 PEI 投加量不同分别标记为 PEI-APTES/Bent-0.5、PEI-APTES/Bent-1、PEI-APTES/Bent-2、PEI-APTES/Bent-3、PEI-APTES/Bent-4、PEI-APTES/Bent-5)，见表 1。

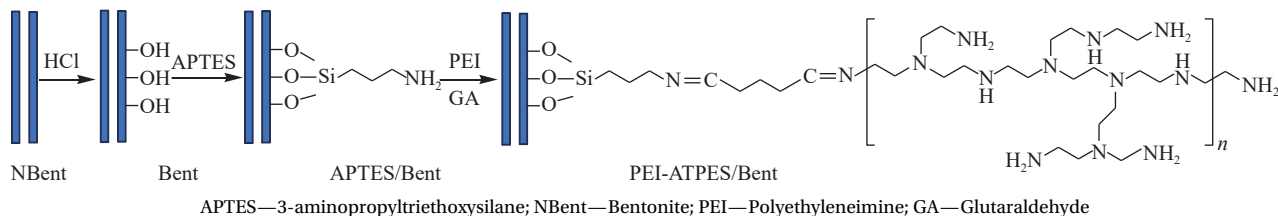


图 1 聚乙烯亚胺交联膨润土 (PEI-APTES/Bent) 的制备过程

Fig. 1 Preparation process of polyethyleneimine cross-linked bentonite (PEI-APTES/Bent)

### 1.3 材料表征

通过 TENSOR27 型红外光谱仪 (德国 Bruker 公司) 测定材料表面官能团; 采用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (德国 Bruker 公司) 测定材料晶体结构, 使用 K-Alph 型 X 射线光电子能谱 (美国 Thermo

Fisher 公司) 测定吸附 Cr(VI) 前后材料的元素组成及价态; 采用 Sigma300 型扫描电镜 (德国 Zeiss 公司) 分析材料形貌并用其 EDS 能谱分析元素; 采用 DTG-60 型热重分析仪 (日本岛津公司) 分析材料质量损失; 采用 Nano ZS90 型 Zeta 电位仪 (英

表 1 不同吸附剂的 PEI 掺杂量

Table 1 PEI doping amount of different adsorbents

Adsorbent	Doping mass of APTES/Bent/g	Doping mass of PEI/g
PEI-APTES/Bent-0.5	6	0.5
PEI-APTES/Bent-1	6	1
PEI-APTES/Bent-2	6	2
PEI-APTES/Bent-3	6	3
PEI-APTES/Bent-4	6	4
PEI-APTES/Bent-5	6	5

国马尔文公司)测量 Zeta 电位。

#### 1.4 吸附实验

将 0.1 g 吸附材料加入 100 mL 质量浓度为 200 mg·L<sup>-1</sup> 模拟废水中, 温度 20℃, 磁力搅拌器 (DF-101 S、巩义予华仪器设备有限公司) 搅拌, 浓度为 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 的 NaOH、HCl 溶液调节初始 pH, 改变不同参数研究吸附剂对 Cr(VI) 的吸附量。依据二苯碳酰二肼分光光度法, 利用紫外-可见分光光度计 (UV-2600、日本岛津公司) 于 540 nm 波长测定 Cr(VI) 浓度, 计算如下式:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_1)V}{m} \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (2)$$

式中:  $q_e$  和  $q_t$  分别为六价铬阴离子在平衡和时间  $t$  时的吸附量 (mg·g<sup>-1</sup>);  $C_0$ 、 $C_1$  和  $C_t$  分别表示 Cr(VI) 的初始、吸附平衡时和吸附时间  $t$  时质量浓度 (mg·L<sup>-1</sup>);  $m$  表示吸附剂质量 (g);  $V$  表示溶液体积 (L)。

#### 1.5 吸附等温线实验

在最佳 pH 值, 吸附剂投加量为 1 g·L<sup>-1</sup>, 温度分别设定为 293 K、303 K 和 313 K, Cr(VI) 溶液浓度范围为 20~500 mg·L<sup>-1</sup> 的条件下进行平衡吸附实验, 利用 Langmuir 和 Freundlich 模型进行数据拟合, 模型方程分别与分离因数计算公式如下式<sup>[30-31]</sup>:

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (5)$$

式中:  $q_m$  为吸附材料对 Cr(VI) 的最大吸附容量 (mg·g<sup>-1</sup>);  $C_e$  为吸附平衡时 Cr(VI) 浓度 (mg·L<sup>-1</sup>);  $K_L$  是 Langmuir 常数 (L·mg<sup>-1</sup>);  $K_F$  是 Freundlich 常数 (mg<sup>1-(1/n)</sup>·L<sup>1/n</sup>·g<sup>-1</sup>);  $n$  是与吸附强度有关的常数;

$R_L$  为分离因数 (有利 ( $0 < R_L < 1$ )、不利 ( $R_L > 1$ )、线性 ( $R_L = 1$ ) 或不可逆 ( $R_L = 0$ ))。

#### 1.6 吸附动力学实验

在吸附温度为 20℃, pH 值为最佳, Cr(VI) 初始质量浓度为 200 mg·L<sup>-1</sup>, 吸附材料投加量为 1 g·L<sup>-1</sup> 条件下研究吸附时间的影响, 利用准一级动力学模型、准二级动力学模型进行拟合, 模型方程如下式:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

式中:  $k_1$  为准一级动力学吸附速率常数 (L·min<sup>-1</sup>);  $k_2$  为准二级动力学吸附速率常数 (g·mg<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>)。

#### 1.7 吸附再生实验

将 0.1 g 吸附剂加入 Cr(VI) 溶液 (质量浓度为 200 mg·L<sup>-1</sup>、100 mL) 中, 吸附饱和后的吸附剂利用浓度为 0.5 mol·L<sup>-1</sup> 的 NaOH 溶液处理 2 h, 去离子水洗至中性, 干燥后进行再次吸附。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Bent、APTES/Bent 和 PEI-APTES/Bent-4 形貌与结构

为了证实 PEI 交联膨润土的成功制备, 通过 FTIR 测定了材料表面官能团的变化。图 2(a) 为 Bent、APTES/Bent 和 PEI-APTES/Bent-4 的红外光谱图。Bent 经 APTES 改性后, 在 2932 cm<sup>-1</sup> 处出现 —CH<sub>2</sub> 的振动吸收峰, 1561 cm<sup>-1</sup> 处出现 —NH<sub>2</sub> 吸收峰<sup>[32]</sup>, 表明硅烷偶联剂 APTES 接枝成功。APTES/Bent 进一步交联 PEI 后, 1561 cm<sup>-1</sup> 处的峰强度有所增加, 表明膨润土表面引入了更多的氨基, 有更多的氨基官能团<sup>[33]</sup>。在 2835 cm<sup>-1</sup> 处出现 —CH<sub>2</sub> 的振动吸收峰, 1649 cm<sup>-1</sup> 处出现 C=N 键振动的信号<sup>[34]</sup>, 1468 cm<sup>-1</sup> 处 C—H 对称弯曲峰的进一步增强<sup>[35]</sup>, 表明通过席夫碱反应 PEI 成功交联接枝到膨润土表面。因此, FTIR 结果明显证实了通过交联反应成功制备了 PEI-APTES/Bent-4。

为了探测材料的微观结构, 用 X 射线衍射仪测量了 Bent、APTES/Bent 和 PEI-APTES/Bent-4, XRD 图谱如图 2(b) 所示。从图中可以看出, Bent 经 APTES 接枝改性后首峰  $2\theta$  向更低的衍射角移动, 表明层间距增大, 有硅烷偶联剂进入膨润土层间<sup>[36]</sup>, 其他峰位置没有变化。经 PEI 进一步交联后, 层间距没有明显变化, 表明没有 PEI 进入膨

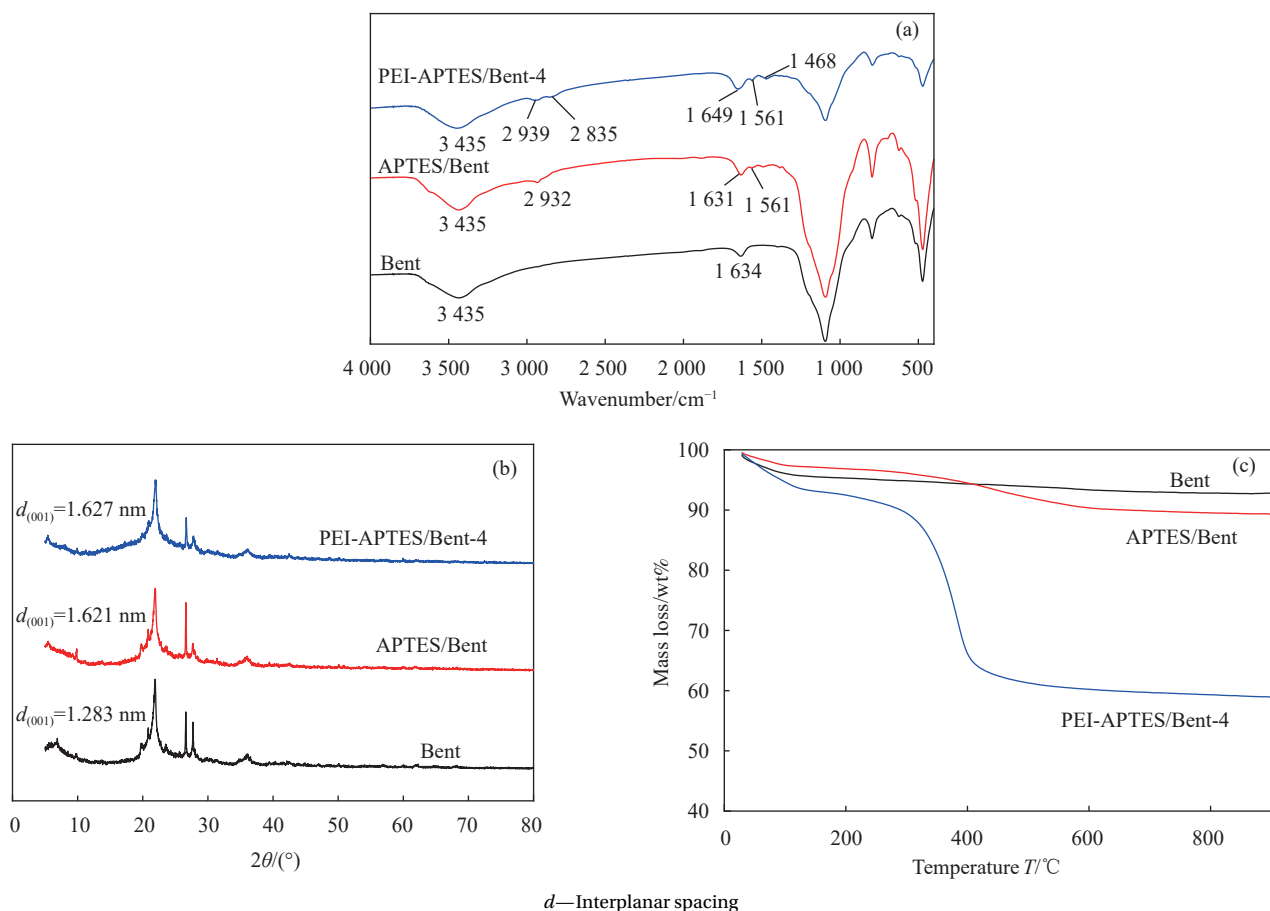


图2 Bent、APTES/Bent 和 PEI-APTES/Bent-4 的 FTIR 图谱 (a)、XRD 图谱 (b) 和 TGA 曲线 (c)

Fig. 2 FTIR spectras (a), XRD patterns (b) and TGA curves (c) of Bent, APTES/Bent and PEI-APTES/Bent-4

润土层间。

Bent、APTES/Bent 和 PEI-APTES/Bent-4 的热重曲线如图 2(c) 所示。Bent 的质量损失约为 7.2wt%，这主要归因于 30~150℃ 黏土表面吸附水、层间水和羟基水的脱附。APTES/Bent 的质量损失约为 10.7wt%，相对 Bent 增加了约 3.5wt%，除了黏土表面吸附水、层间水和羟基水损失外，主要归因于 300~600℃ 时，接枝 APTES 的损失。PEI-APTES/Bent-4 的质量损失约为 41wt%，主要归因于 300~400℃ 时 PEI 和戊二醛的热分解和脱羟基，400~900℃ 的质量损失归因于 PEI 和戊二醛的降解。根据 TGA 曲线的结果，表明 PEI 成功交链接枝于 Bent 表面。

Bent、APTES/Bent 和 PEI-APTES/Bent-4 的 SEM-EDS 图像如图 3 所示。可以看出 3 种材料皆可见膨润土的片状结构，与 Bent 相比，APTES/Bent 和 PEI-APTES/Bent-4 两种改性膨润土表面更光滑，且层间被堵塞；由 EDS 分析图谱可以看出 Bent 图谱中未发现 N 元素，经 APTES 改性后图谱中出现

N 元素。进一步交联 PEI 后，N 元素峰在图谱中更加明显，表明在 Bent 上成功引入了含有大量氨基的 PEI。

## 2.2 吸附实验

### 2.2.1 接枝量的影响

PEI 在膨润土上的接枝量对膨润土的吸附量有重要影响。因此，将 0.1 g 不同接枝量的吸附剂分散到 100 mL 质量浓度为 200 mg·L<sup>-1</sup> 的 Cr(VI) 溶液中，温度为 20℃，调节 pH=2，搅拌 240 min。对不同 PEI 接枝量的吸附材料吸附量进行比较，如图 4 所示。

APTES/Bent 对 Cr(VI) 的吸附量仅为 32.21 mg·g<sup>-1</sup>。PEI 对 APTES/Bent 表面功能化后，PEI-APTES/Bent 吸附剂对 Cr(VI) 的吸附能力显著增强。这主要是由于 PEI-APTES/Bent 表面有更丰富的氨基，质子化后使其吸附位点更多，其吸附能力远高于原始 APTES/Bent。从图 4 可以发现，从 PEI-APTES/Bent-0.5 到 PEI-APTES/Bent-4，对 Cr(VI) 的吸附容量一直增加，这可以归因于膨润



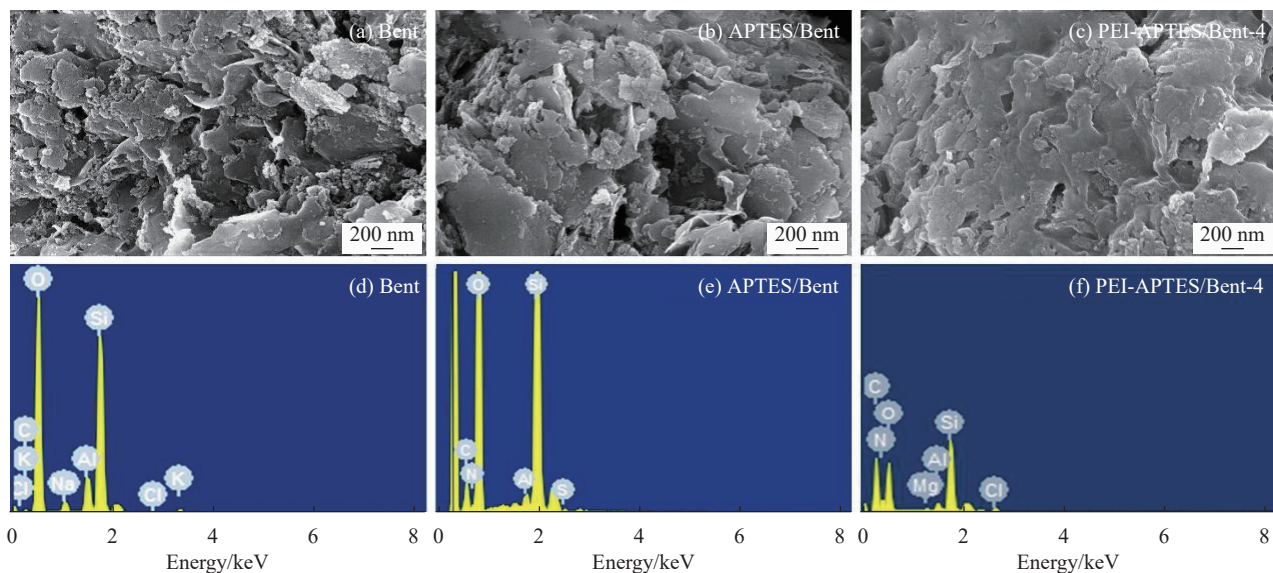


图3 Bent ((a), (d)), APTES/Bent ((b), (e)) 和 PEI-APTES/Bent-4 ((c), (f)) 的 SEM-EDS 图像

Fig. 3 SEM-EDS images of Bent ((a), (d)), APTES/Bent ((b), (e)) and PEI-APTES/Bent-4 ((c), (f))

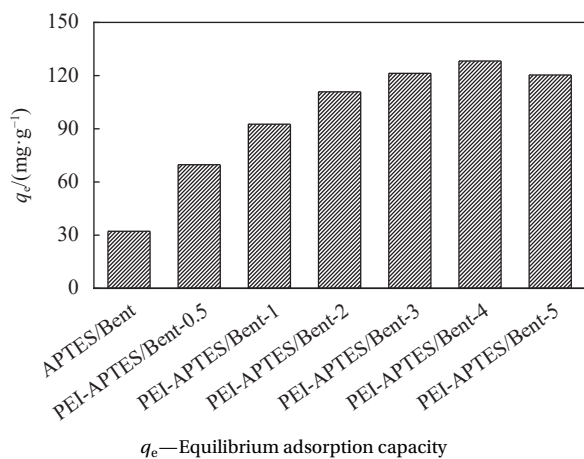
 $q_e$ —Equilibrium adsorption capacity

图4 不同样品对 Cr(VI) 的吸附量

Fig. 4 Adsorption capacity of different samples for Cr(VI)

土表面 PEI 含量的增加。但 PEI-APTES/Bent-5 的吸附能力随着 PEI 含量的进一步增加反而降低, 这是由于 PEI 的接枝率过高使吸附剂上的部分吸附位点无法暴露, 吸附位点减少, 从而导致吸附容量降低。因此, 后续实验中将以 PEI-APTES/Bent-4 为吸附剂进行实验。

### 2.2.2 初始 pH 的影响

吸附材料表面特性和 Cr(VI) 的存在形式与溶液 pH 值密切相关, 从而会对吸附量产生重要影响。在不同初始 pH 条件下, PEI-APTES/Bent-4 对 Cr(VI) 吸附量及 Zeta 电位如图 5 所示。由图 5(a) 可以看出, pH 值对 Cr(VI) 在 PEI-APTES/Bent-4 上的吸附量有很大的影响。溶液初始 pH<2 时, PEI-

APTES/Bent-4 对 Cr(VI) 的吸附量随 pH 增加而增大; 在 pH=2 时, 吸附量达最大值  $128.24 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 随着 pH 进一步增大, 吸附剂对 Cr(VI) 的吸附量显著减小。pH 产生影响的原因主要是由于其既影响 Cr(VI) 的存在形式, 也影响 PEI-APTES/Bent-4 表面官能团的质子化程度, 从而影响材料表面电荷。

由图 5(b) 可以看出, pH 值对 PEI-APTES/Bent-4 的 Zeta 电位影响较大, 酸性条件下材料 Zeta 电位为正。在 pH<2 时, Cr(VI) 主要种类为  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ 、 $\text{HCrO}_4^-$ , 在  $2<\text{pH}<6$  时,  $\text{HCrO}_4^-$  与  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  是主要存在种类, pH>6.8 时  $\text{CrO}_4^{2-}$  为主要存在种类。PEI-APTES/Bent-4 在酸性条件下表面带正电, 可与  $\text{HCrO}_4^-$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  产生静电引力, 吸附量增大; 酸性越强, 氨基的质子化增加, 吸附量增大; 但当 pH 值从 2.0 降低到 1.0 时, 吸附量降低, 这主要归因于 pH=1.0 时, Cr(VI) 部分以  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  存在, 静电吸附减少, 同时,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  沉积在 PEI-APTES/Bent-4 表面, 影响静电吸附所致。随 pH 增加, 由于质子化氨基数量减少及氢氧根离子的竞争吸附, 使吸附量降低。这些结果表明, PEI-APTES/Bent-4 对 Cr(VI) 的吸附能力极大地依赖于溶液的 pH 值, 在 pH=2 时, PEI-APTES/Bent-4 对 Cr(VI) 的吸附量最大。在后续实验中, 将初始溶液 pH 值调整为 2.0。

### 2.2.3 吸附时间的影响与吸附动力学

图 6 为 PEI-APTES/Bent-4 对 Cr(VI) 的吸附量随吸附时间变化曲线及吸附动力学模型拟合图。

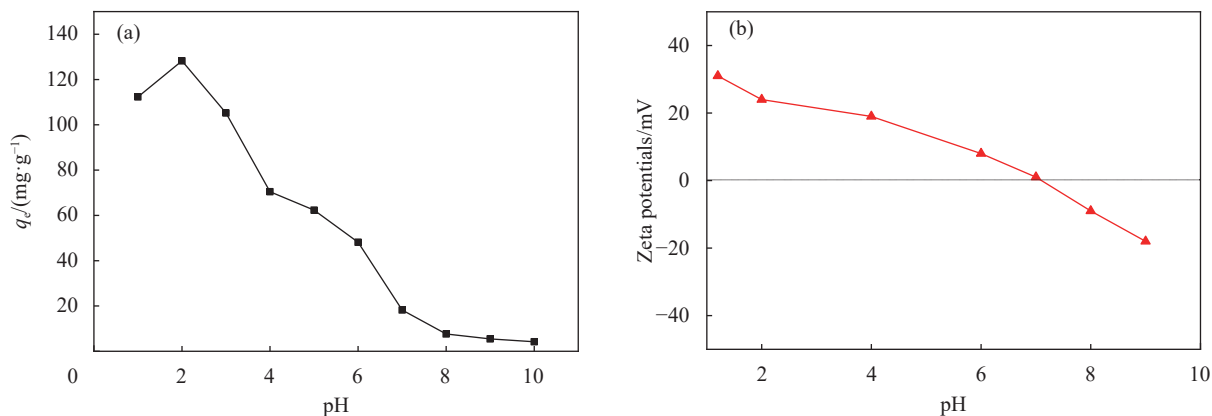
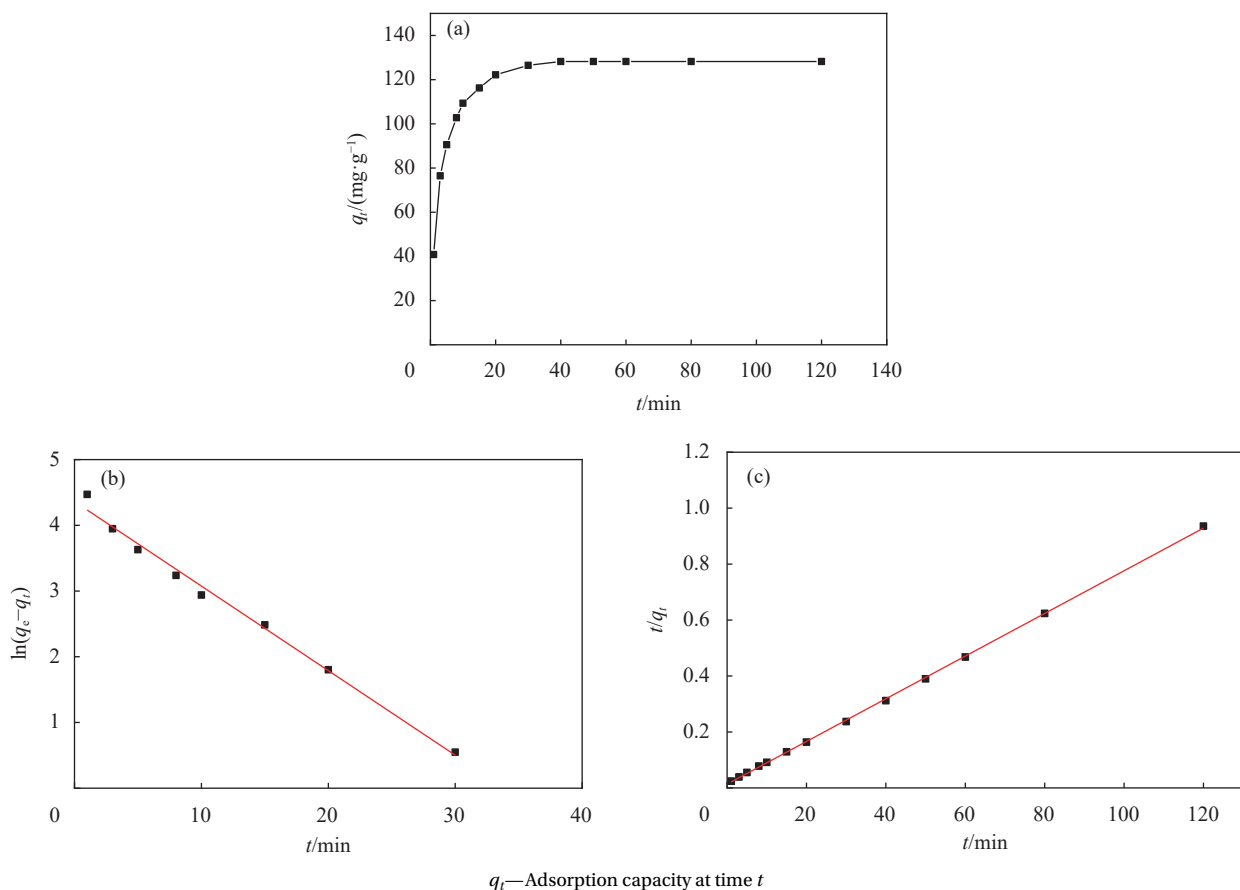


图5 pH对吸附Cr(VI)的影响(a)与PEI-APTES/Bent-4的Zeta电位曲线(b)

Fig. 5 Effect of pH on the adsorption of Cr(VI) (a) and the Zeta potential curves of PEI-APTES/Bent-4 (b)



$q_t$ —Adsorption capacity at time  $t$

图6 吸附时间对Cr(VI)吸附量的影响(a)与动力学模型拟合:(b)准一级动力学模型;(c)准二级动力学模型

Fig. 6 Effect of adsorption time on the adsorption capacity of Cr(VI) (a) and kinetics model fitting: (b) Pseudo-first-order kinetic model; (c) Pseudo-second-order kinetic model

由图6(a)可见, PEI-APTES/Bent-4对Cr(VI)的吸附量随时间逐渐增加,在40 min时达到饱和。在吸附初始阶段, Cr(VI)吸附量增加较快,主要是由于在该阶段PEI-APTES/Bent-4上的空白吸附位点较多,吸附速率较快;另外,初始阶段Cr(VI)浓度较高,两相传质驱动力较大,使吸附速率增

加。随着时间增加,吸附速率逐渐放缓,这主要是由于PEI-APTES/Bent-4上的空白吸附位点减少,同时Cr(VI)浓度降低,使两相传质动力减小所致。吸附达到平衡时, PEI-APTES/Bent-4对Cr(VI)的吸附量达128.25 mg·g<sup>-1</sup>。

为进一步研究PEI-APTES/Bent-4与Cr(VI)的

相互作用, 探索吸附机制。利用准一级与准二级 2 种动力学模型线性拟合图 6(a) 中实验数据, 所

得拟合结果如图 6(b)、图 6(c) 所示, 拟合模型参数见表 2。

表 2 PEI-APTES/Bent-4 对 Cr(VI) 的吸附动力学参数  
Table 2 Kinetic model fitting parameters for Cr(VI) adsorption on PEI-APTES/Bent-4

Adsorbent	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_1/\text{min}^{-1}$	$R^2$	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$R^2$
PEI-APTES/Bent-4	78.39	0.1286	0.9898	131.06	0.0076	0.9997

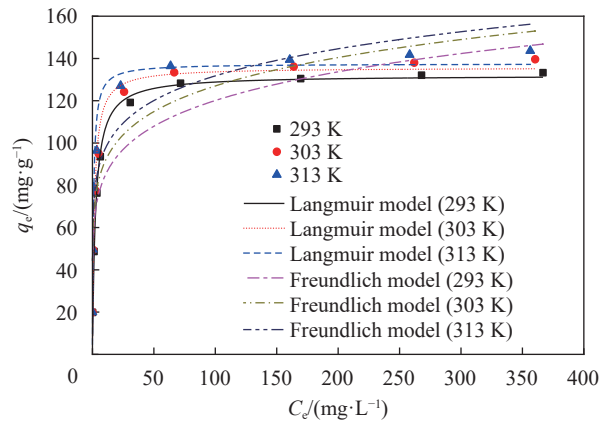
Notes:  $q_e$ —Amount of adsorption at equilibrium;  $K_1$ —Quasi-first-order kinetic model constant;  $K_2$ —Quasi-second-order kinetic model constant;  $R^2$ —Correlation coefficient.

由表可知, 准二级动力学模型相关系数 ( $R^2$ ) 更高, 得出的理论吸附量  $q_e$  值更接近实验吸附结果。这表明 PEI-APTES/Bent-4 对 Cr(VI) 的吸附过程主要受化学吸附控制, 涉及 Cr(VI) 与吸附剂 PEI-APTES/Bent-4 之间的化学相互作用, 吸附过程中可能存在电子交换。

### 2.2.4 吸附等温线

不同温度下 PEI-APTES/Bent-4 对 Cr(VI) 的吸附等温线如图 7 所示。吸附量随着初始浓度的升高而增加, 这是由于初始浓度较低时, 吸附剂空白吸附位点较多, 吸附的吸附质较少, 而当浓度增加时, 吸附质增多, 空白吸附位点减少, 吸附量增大。同时, 高初始浓度也为克服界面处的差异传质提供了动力。图中也可看出, 随着温度的升高, Cr(VI) 在 PEI-APTES/Bent-4 上的吸附能力提高, 表明温度升高有利于 Cr(VI) 的去除。为了更好地理解吸附行为, 通过 Langmuir 和 Freundlich

模型拟合各温度下的实验数据。2 种吸附等温模型拟合相关参数见表 3。



$C_e$ —Cr(VI) concentration at adsorption equilibrium  
图 7 PEI-APTES/Bent-4 吸附 Cr(VI) 等温吸附模型拟合  
Fig. 7 Isothermal adsorption model fitting of Cr(VI) adsorption by PEI-APTES/Bent-4

表 3 Langmuir 和 Freundlich 模型参数  
Table 3 Langmuir and Freundlich model parameters

T/K	Langmuir				Freundlich			
	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$R_L$	$R^2$	$K_F/(\text{mg}^{-1(1/n)}\cdot\text{L}^{1/n}\cdot\text{g}^{-1})$	$n$	$R^2$	
293	132.02	0.4046	0.0049-0.1099	0.9869	58.98	6.475	0.8479	
303	135.68	0.6558	0.0030-0.0708	0.9627	65.12	6.893	0.8711	
313	137.50	1.2208	0.0016-0.03935	0.9565	71.11	7.468	0.8835	

Notes:  $q_m$ —Maximum adsorption capacity;  $K_L$ —Adsorption equilibrium constant of Langmuir model;  $K_F$ —Adsorption equilibrium constant of Freundlich model;  $n$ —Adsorption strength constant in the Freundlich model;  $R_L$ —Separation constant.

由表可见, Langmuir 模型相关系数 ( $R^2$ ) 更高, 且所得理论吸附量更接近实验结果。表明发生的 Cr(VI) 阴离子在 PEI-APTES/Bent-4 表面为单分子层吸附。由表中分离系数 ( $0 < R_L < 1$ ) 可知, PEI-APTES/Bent-4 对 Cr(VI) 的吸附为有利过程。此外, 根据 Langmuir 等温线模型, PEI-APTES/Bent-4 在 313 K 下对 Cr(VI) 理论吸附量为  $137.50 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 与

先前报道的其他改性膨润土吸附剂吸附量的对比研究如表 4 所示。PEI-APTES/Bent-4 表现出更显著的吸附能力<sup>[37-44]</sup>。

### 2.2.5 吸附热力学分析

为了进一步了解吸附机制, 分别计算热力学参数吉布斯能量变化 ( $\Delta G^0$ )、焓变化 ( $\Delta H^0$ ) 和熵变化 ( $\Delta S^0$ ), 如下式<sup>[45-46]</sup>:



表 4 PEI-APTES/Bent-4 与其他改性膨润土 Cr(VI) 吸附量比较

Table 4 Comparison of Cr(VI) adsorption capacity between PEI-APTES/Bent-4 and other modified bentonite

Adsorbent	Maximum adsorption capacity/(mg·g <sup>-1</sup> )	Ref.
CTMAB/Bent	27.472	[37]
AC-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Bent	29.32	[38]
Citric acid/MBent	16.67	[39]
Polyacrylic acid-Al/Bent	3.125	[40]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -PDA-SDBS/Bent	103.6	[41]
Chitosan-NaOH/Bent	2.72	[42]
Cetylpyridinium chloride/Bent	46.03	[43]
Chitosan/Bent	16.40	[44]
PEI-APTES/Bent-4	137.50	This study

Notes: CTMAB—Cetyltrimethylammonium bromide; AC—Activated carbon; PDA—Polydopamine; MBent—Magnetic bentonite; SDBS—Sodium dodecyl benzene sulfonate.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (8)$$

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \times 1000 \quad (9)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (10)$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (11)$$

式中:  $K_c$  为热力学平衡常数;  $R$  为理想气体常数 (8.314 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>);  $T$  为温度 (K)。

表 5 为 PEI-APTES/Bent-4 吸附 Cr(VI) 的热力学参数。

表 5 吸附 Cr(VI) 的热力学参数

Table 5 Thermodynamic parameters for adsorption of Cr(VI)

T/K	$\Delta G^0$ /(kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^0$ /(kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^0$ /(J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
293	-6.511		
303	-7.439	23.73	103.11
313	-8.578		

Notes:  $\Delta G^0$ —Gibbs free energy change;  $\Delta H^0$ —Enthalpy change;  $\Delta S^0$ —Entropy change.

由表可见,  $\Delta G^0$  为负值, 且绝对值随温度升高而增加。表明 PEI-APTES/Bent-4 对 Cr(VI) 吸附过程是自发的, 温度升高可促进该吸附过程。 $\Delta H^0$  为正, 表明 PEI-APTES/Bent-4 对 Cr(VI) 吸附过程是吸热的, 升温有利于 Cr(VI) 的吸附, 这支持了等温线模型的结论。此外,  $\Delta S^0$  为正表明 PEI-APTES/Bent-4 吸附 Cr(VI) 过程为熵增加过程, 在吸附过程中固/液界面处的随机性增加。

### 2.2.6 吸附机制

为了进一步阐明 PEI-APTES/Bent-4 对 Cr(VI) 的吸附过程, 对 PEI-APTES/Bent-4 吸附 Cr(VI) 前后的表面进行了 FTIR 和 XPS 表征, 如图 8、图 9 所示。

图 8 显示了 PEI-APTES/Bent-4 在吸附 Cr(VI)

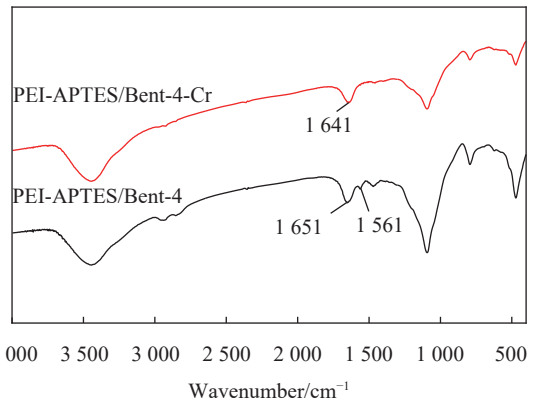


图 8 PEI-APTES/Bent-4 吸附 Cr(VI) 前后的红外图谱

Fig. 8 FTIR spectra of PEI-APTES/Bent-4 before and after adsorption of Cr(VI)

阴离子前后的 FTIR 图谱。在吸附 Cr(VI) 阴离子后, 1651 cm<sup>-1</sup>、1561 cm<sup>-1</sup> 处对应于氨基的谱带移动到 1641 cm<sup>-1</sup> 处, 表明氨基参与了 Cr(VI) 阴离子的去除<sup>[47]</sup>。PEI-APTES/Bent-4 吸附 Cr(VI) 前后的 XPS 全扫描图谱如图 9(a) 所示, 吸附 Cr(VI) 后在光谱上出现了一个与 Cr2p 特征峰相对应的新峰, 证明铬被吸附到 PEI-APTES/Bent-4 上。图 9(b) 为 PEI-APTES/Bent-4 吸附 Cr(VI) 后表面 Cr 的高分辨率 XPS 光谱, 其可以拟合为 4 个峰, 576.6 eV 和 586.1 eV 处的峰可归因于 Cr(III), 而 579.1 eV 和 588.1 eV 处的峰可归因于 Cr(VI)<sup>[48-49]</sup>。表明 PEI-APTES/Bent-4 对 Cr(VI) 吸附涉及吸附和还原过程。根据上述表征、结合吸附条件影响因素分析, PEI-APTES/Bent-4 吸附 Cr(VI) 的机制如图 10 所示: (1) PEI-APTES/Bent-4 的氨基在酸性条件下质子化, 通过静电吸引将负电性的 Cr(VI) 物质 (HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>、Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>) 吸附到表面; (2) 氨基起到电子给体的作用, 并将 Cr(VI) 还原为 Cr(III)<sup>[50-52]</sup>, 如下式; (3) 生成的 Cr(III) 通过氨基螯合作用固定于 PEI-

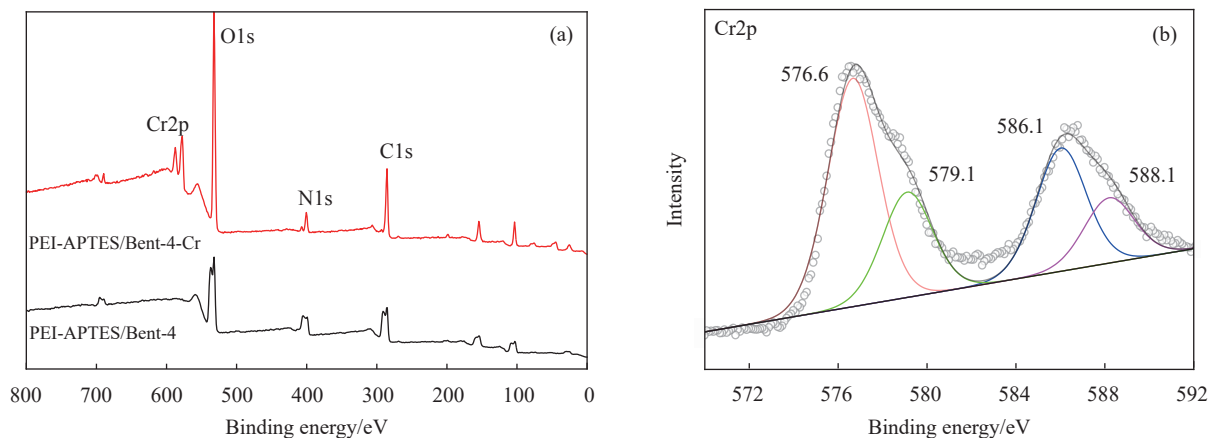


图9 PEI-APTES/Bent-4 吸附 Cr(VI) 前后的 XPS 图谱: (a) 全图谱; (b) Cr2p 图谱

Fig. 9 XPS spectra of PEI-APTES/Bent-4 before and after adsorption of Cr(VI): (a) Full spectrum; (b) Cr2p spectrum

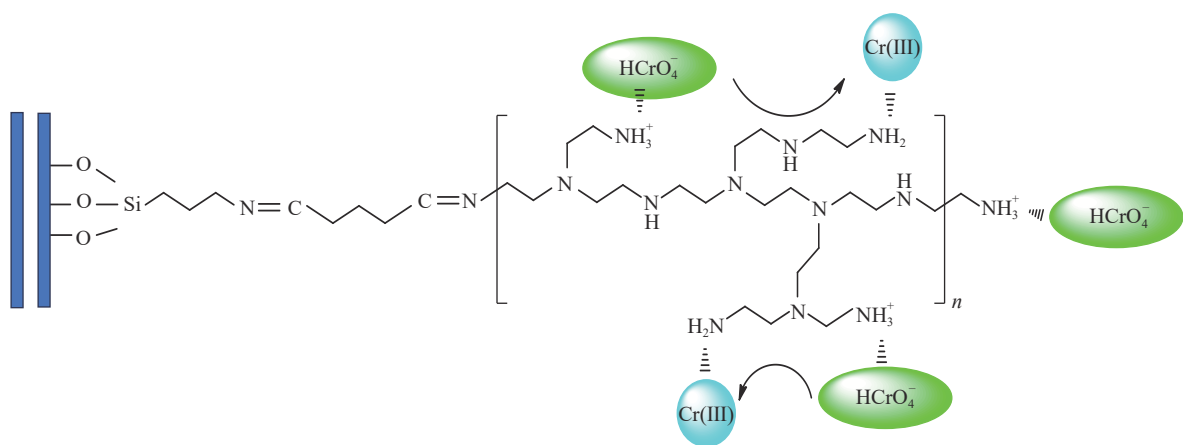
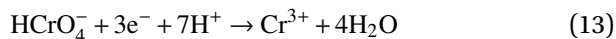
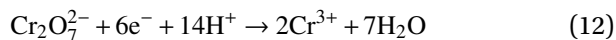


图10 PEI-APTES/Bent-4 吸附 Cr(VI) 的机制

Fig. 10 Mechanism diagram of PEI-APTES/Bent-4 adsorption of Cr(VI)

APTES/Bent-4 表面。



### 2.2.7 吸附剂的重复利用

对 PEI-APTES/Bent-4 进行 6 次吸附与再生实验以评价吸附材料的重复利用性, 结果见图 11。由图可见, 再生使 PEI-APTES/Bent-4 的吸附量降低, 且随着再生次数越多, 吸附量越小。这主要是由于再生次数的增加会使未脱附的 Cr 阴离子越多, 导致吸附位点不断减少; 另外, 再生次数越多, PEI-APTES/Bent-4 上的氨基被氧化的越多。经过 6 次再生后, PEI-APTES/Bent-4 对 Cr(VI) 的吸附量降为原来的 74.58%, 表明其具有良好的重复利用性。

## 3 结论

(1) 通过 FTIR、EDS 和 TGA 分析表征表明,

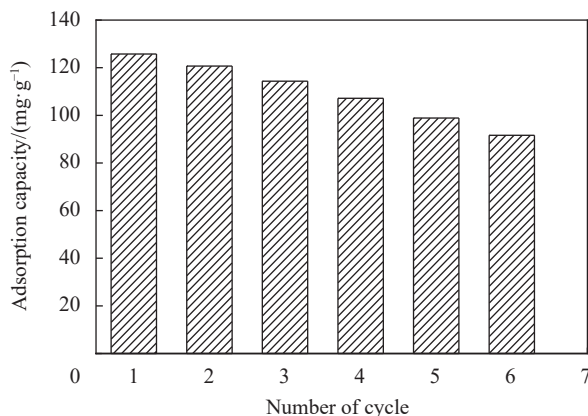


图11 循环次数对 PEI-APTES/Bent-4 吸附 Cr(VI) 的影响

Fig. 11 Effect of cycle times on the adsorption of Cr(VI) by PEI-APTES/Bent-4

通过戊二醛可将聚乙烯亚胺 (PEI) 交联于膨润土表面, 成功制得聚乙烯亚胺交联膨润土 (PEI-APTES/Bent-4)。

(2) 进一步交联负载 PEI 后, 膨润土对 Cr(VI)

的吸附量显著增加。PEI-APTES/Bent-4对Cr(VI)的吸附过程受pH值影响较大,吸附最佳pH值为2。在模拟废水Cr(VI)质量浓度为 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,温度为 $20^\circ\text{C}$ ,吸附剂投加量为 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,PEI-APTES/Bent-4对Cr(VI)的吸附量达 $128.24\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

(3) PEI-APTES/Bent-4对Cr(VI)的吸附动力学拟合更符合准二级动力学模型,吸附主要为化学吸附过程;吸附等温线拟合更符合Langmuir模型,为单分子层吸附,其理论最大吸附量达 $137.50\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;热力学分析证明该吸附过程为自发的吸热过程。

(4) PEI-APTES/Bent-4对Cr(VI)的吸附机制主要为静电吸引、还原和螯合,Cr(VI)首先通过静电引力吸附在PEI-APTES/Bent-4上,随后部分Cr(VI)被还原为Cr(III),Cr(III)螯合在吸附剂表面。此外,PEI-APTES/Bent-4具有良好的循环利用性。

#### 参考文献:

- [1] 曾涛涛,农海社,沙海超,等.污泥基生物炭负载纳米零价铁去除Cr(VI)的性能与机制[J].复合材料学报,2023,40(2): 1037-1049.  
ZENG Taotao, NONG Haidu, SHA Haichao, et al. Performance and mechanism of Cr(VI) removal by sludge-derived biochar loaded with nanoscale zero-valent iron[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(2): 1037-1049(in Chinese).
- [2] ZHAO C, WANG Z H, LI X, et al. Facile fabrication of BUC-21/Bi<sub>24</sub>O<sub>31</sub>Br<sub>10</sub> composites for enhanced photocatalytic Cr(VI) reduction under white light[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 389: 123431.
- [3] SHAW P, MONDAL P, BANDYOPADHYAY A, et al. Environmentally relevant concentration of chromium induces nuclear deformities in erythrocytes and alters the expression of stress-responsive and apoptotic genes in brain of adult zebrafish[J]. Science of the Total Environment, 2020, 703: 135622.
- [4] PAN Z Z, ZHU X M, SATPATHY A, et al. Cr(VI) adsorption on engineered iron oxide nanoparticles: Exploring complexation processes and water chemistry[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(20): 11913-11921.
- [5] LI M H, HE J, TANG Y Q, et al. Liquid phase catalytic hydrogenation reduction of Cr(VI) using highly stable and active Pd/CNT catalysts coated by N-doped carbon[J]. Chemosphere, 2019, 217: 742-753.
- [6] KONG Q P, WEI J Y, HU Y, et al. Fabrication of terminal amino hyperbranched polymer modified graphene oxide and its prominent adsorption performance towards Cr(VI)[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 363: 161-169.
- [7] TU B Y, WEN R T, WANG K Q, et al. Efficient removal of aqueous hexavalent chromium by activated carbon derived from Bermuda grass[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 560: 649-658.
- [8] LIM S J, KIM T H. Combined treatment of swine wastewater by electron beam irradiation and ion-exchange biological reactor system[J]. Separation and Purification Technology, 2015, 146: 42-49.
- [9] SUN J M, SHANG C, HUANG J C. Co-removal of hexavalent chromium through copper precipitation in synthetic wastewater[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37: 4281-4287.
- [10] LI D, WEI Y Y, WANG Y J, et al. A two-dimensional lamellar membrane: MXene nanosheet stacks[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2017, 56: 1825-1829.
- [11] LI Y M, GAO Y Y, ZHANG Q, et al. Flexible and free-standing pristine polypyrrole membranes with a nanotube structure for repeatable Cr(VI) ion removal[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 258: 117981.
- [12] GAO Y, CHEN C L, TAN X L, et al. Polyaniline-modified 3D-flower-like molybdenum disulfide composite for efficient adsorption/photocatalytic reduction of Cr(VI)[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 476: 62-70.
- [13] WANG W J, NIU Q Y, ZENG G M, et al. 1D porous tubular g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> capture black phosphorus quantum dots as 1D/0D metal-free photocatalysts for oxytetracycline hydrochloride degradation and hexavalent chromium reduction[J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2020, 273: 119051.
- [14] NOROUZIAN R S, LAKOURAJ M M. Preparation and heavy metal ion adsorption behavior of novel supermagnetic nanocomposite of hydrophilic thiocalix[4]arene self-doped polyaniline: Conductivity, isotherm, and kinetic study[J]. Advances in Polymer Technology, 2017, 36(1): 107-119.
- [15] SHARIFUL M I, SHARIF S B, LEE J J L, et al. Adsorption of divalent heavy metal ion by mesoporous-high surface area chitosan/poly(ethylene oxide) nanofibrous membrane[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 157: 57-64.
- [16] LI Y X, CHEN Z, SHI Y Y, et al. Function of c-type cytochromes of Shewanella xiamenensis in enhanced anaerobic bioreduction of Cr(VI) by graphene oxide and graphene oxide/polyvinyl alcohol films[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 387: 122018.
- [17] BIN Y L, LIANG Q W, LUO H J, et al. One-step synthesis of nitrogen-functionalized graphene aerogel for efficient removal of hexavalent chromium in water[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023, 30: 6746-

- 6757.
- [18] XU Y L, CHEN J Y, CHEN R, et al. Adsorption and reduction of chromium(VI) from aqueous solution using polypyrrole/calcium rectorite composite adsorbent[J]. *Water Research*, 2019, 160: 148-157.
- [19] NOWRUZI R, HEYDARI M, JAVANBAKHT V. Synthesis of a chitosan/polyvinylalcohol/activate carbon biocomposite for removal of hexavalent chromium from aqueous solution[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 147: 209-216.
- [20] SULISTIYO C D, CHENG K C, SU'ANDI H J, et al. Removal of hexavalent chromium using durian in the form of rind, cellulose, and activated carbon: Comparison on adsorption performance and economic evaluation[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 380: 135010.
- [21] ZHAO J X, HE J, LIU L, et al. Self-cross-linking of metal-organic framework (MOF-801) in nanocellulose aerogel for efficient adsorption of Cr(VI) in water[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 327: 124942.
- [22] LEE J H, PARK J A, KIM H G, et al. Most suitable amino silane molecules for surface functionalization of graphene oxide toward hexavalent chromium adsorption[J]. *Chemosphere*, 2020, 251: 126387.
- [23] FATMA N A T, EVREN Y, CEKYDA O K, et al. Amino-functionalized SiO<sub>2</sub> microbeads optimize photosynthetic performance, gene expression, ROS production and antioxidant status in chromium and copper-exposed Zea mays[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(6): 111543.
- [24] CHEN Z L, ZHANG Y N, GUO J Z, et al. Enhanced removal of Cr(VI) by polyethyleneimine-modified bamboo hydrochar[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30: 94185-94194.
- [25] LIU Y, ZHONG D J, XU Y L, et al. Performance study of phosphate removal from water using synergistic interaction between lanthanum-magnesium bimetallic organic frameworks and polyethyleneimine[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2024, 396: 124065.
- [26] 王子鸣, 赵家印, 秦凯文, 等. 功能化三维石墨烯复合气凝胶对 U(VI) 的吸附行为 [J]. *复合材料学报*, 2023, 40(11): 6139-6153.  
WANG Ziming, ZHAO Jiayin, QIN Kaiwen, et al. Adsorption behavior of U(VI) on functionalized three-dimensional graphene composite aerogel[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(11): 6139-6153 (in Chinese).
- [27] SU S Z, LIU Q, LIU J Y, et al. Polyethyleneimine-functionalized *Luffa cylindrica* for efficient uranium extraction[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 530: 538-546.
- [28] TANG Y L, LI M H, MU C H, et al. Ultrafast and efficient removal of anionic dyes from wastewater by polyethyleneimine-modified silica nanoparticles[J]. *Chemosphere*, 2019, 229: 570-579.
- [29] SU J J, QIAN J, ZENG W H, et al. Effective adsorption of salvanolic acids with phenylboronic acid functionalized polyethyleneimine-intercalated montmorillonite[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 311: 123304.
- [30] GUO D M, AN Q D, XIAO Z Y, et al. Efficient removal of Pb(II), Cr(VI) and organic dyes by polydopamine modified chitosan aerogels[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 202: 306-314.
- [31] BO S F, LUO J M, AN Q D, et al. Efficiently selective adsorption of Pb(II) with functionalized alginate-based adsorbent in batch/column systems: Mechanism and application simulation[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 250: 119585.
- [32] YAN Y Z, NAGAPPAN S, YOO J M, et al. Polyethyleneimine-grafted polysilsesquioxane hollow spheres for the highly efficient removal of anionic dyes and selective adsorption of Cr(VI)[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9: 104814.
- [33] BAO S Y, YANG W W, WANG Y J, et al. PEI grafted amino-functionalized graphene oxide nanosheets for ultrafast and high selectivity removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption combined with reduction: Behaviors and mechanisms[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 399: 125762.
- [34] YANG C Y, JIANG J W, WU Y, et al. High removal rate and selectivity of Hg(II) ions using the magnetic composite adsorbent based on starch/polyethyleneimine[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 337: 116418.
- [35] ZENG H H, WANG L, ZHANG D, et al. Highly efficient and selective removal of mercury ions using hyperbranched polyethyleneimine functionalized carboxymethyl chitosan composite adsorbent[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 253-263.
- [36] HORRI N, SANZPEREZ EI S, ARENCIBIA A, et al. Amine grafting of acid-activated bentonite for carbon dioxide capture[J]. *Applied Clay Science*, 2019, 180: 105195.
- [37] ZHANG S Q, YANG W, CHEN R P, et al. Modified geosynthetic clay liners bentonite for barriers of Cr(VI) in contaminated soil[J]. *Environmental Technology*, 2022, 44(20): 31-39.
- [38] YAO L, ESMAEILI H, HAGHANI M, et al. Activated carbon/bentonite/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as novel nanobiocomposite for high removal of Cr(VI) ions[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2021, 44(10): 1908-1918.
- [39] 王迎亚, 施华珍, 张寒冰, 等. 磁性柠檬酸膨润土对六价铬吸附

- 性能的研究 [J]. *高校化学工程学报*, 2017, 31(3): 726-732.
- WANG Yingya, SHI Huazhen, ZHANG Hanbing, et al. Research on Cr(VI) adsorption with magnetic citric acid bentonite [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2017, 31(3): 726-732(in Chinese).
- [40] 王爽, 郭宏飞, 赵斌, 等. 聚丙烯酸复合铝改性膨润土制备及其对 Cr(VI) 的吸附 [J]. *过程工程学报*, 2020, 20(1): 44-51.
- WANG Shuang, GUO Hongfei, ZHAO Bin, et al. Synthesis of the polyacrylic acid aluminum modified bentonite composite and its adsorption of Cr(VI) [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2020, 20(1): 44-51(in Chinese).
- [41] 焦林宏, 汪永丽, 王江北, 等. 纳米磁性聚多巴胺-膨润土的制备及吸附 Cr(VI) [J]. *水处理技术*, 2019, 45(7): 80-84.
- JIAO Linhong, WANG Yongli, WANG Jiangbei, et al. Preparation of magnetic nanophase polydopamine/bentonite and their adsorption properties for Cr(VI) [J]. *Technology of Water Treatment*, 2019, 45(7): 80-84(in Chinese).
- [42] 苏建花, 王玉军, 马秀兰, 等. 膨润土改性及对水中 Cr(VI) 吸附性能的研究 [J]. *华南农业大学学报*, 2020, 41(1): 100-107.
- SU Jianhua, WANG Yujun, MA Xiulan, et al. Bentonite modification and adsorption capacity for Cr(VI) in water [J]. *Journal of South China Agricultural University*, 2020, 41(1): 100-107(in Chinese).
- [43] SRIKACHA N, SRIUTTHA M, NEERATANAPHAN L, et al. The improvement of natural thai bentonite modified with cationic surfactants on hexavalent chromium adsorption from an aqueous solution [J]. *Adsorption Science & Technology*, 2022, 2022(20): 13304-13313.
- [44] YANG J B, HUANG B, LIN M Z, et al. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by a chitosan/bentonite composite: Isotherm, kinetics, and thermodynamics studies [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2020, 65(5): 2751-2763.
- [45] ALSHAKHS F A, GIJJAPU D R, ISLAM M A, et al. A promising palm leaves waste-derived biochar for efficient removal of tetracycline from wastewater [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2024, 1296: 136846.
- [46] MILONJIC S. A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption [J]. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2007, 72: 1363-1367.
- [47] GENG J J, YIN Y W, LIANG Q W, et al. Polyethyleneimine cross-linked graphene oxide for removing hazardous hexavalent chromium: Adsorption performance and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 361: 1497-1510.
- [48] HUANG J N, CAO Y H, WEN H J, et al. Unraveling the intrinsic enhancement of fluorine doping in the dual-doped magnetic carbon adsorbent for the environmental remediation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 538: 327-339.
- [49] HE K, WANG S C, LIU Y, et al. Enhanced removal of hexavalent chromium by lignosulfonate modified zero valent iron: Reaction kinetic, performance and mechanism [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 857: 159397.
- [50] GUO D M, AN Q D, XIAO Z Y, et al. Polyethylenimine-functionalized cellulose aerogel beads for efficient dynamic removal of chromium(VI) from aqueous solution [J]. *RSC Advances*, 2017, 7: 54039.
- [51] LAI Y X, WANG F, ZHANG Y M, et al. UiO-66 derived N-doped carbon nanoparticles coated by PANI for simultaneous adsorption and reduction of hexavalent chromium from waste water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378: 122069.
- [52] LI Z Y, PAN Z D, WANG Y M, et al. Mechanochemical preparation of ternary polyethyleneimine modified magnetic illite/smectite nanocomposite for removal of Cr(VI) in aqueous solution [J]. *Applied Clay Science*, 2020, 198: 105832.