

文章编号:1671-6833(2022)03-0087-06

# PEI 改性沙柳对水中酸性铬兰 K 的吸附作用研究

张晓羽, 郭红博, 邹卫华

(郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450001)

**摘要:**以环氧氯丙烷为交联剂制备聚乙烯亚胺/沙柳(PEI-SP)吸附剂,研究其对水中阴离子染料酸性铬兰 K(ACBK)的吸附行为,采用吸附动力学模型和吸附等温线模型对实验数据进行拟合分析。动力学模型拟合结果表明:PEI-SP 对 ACBK 的吸附过程符合 Elovich 模型,该吸附过程为非均相化学吸附过程且膜扩散为吸附过程的主要速率控制步骤。等温线模型拟合结果表明:Koble-Corrigan 模型能很好描述 PEI-SP 对 ACBK 的吸附过程,说明 PEI-SP 对 ACBK 的吸附主要以单分子层吸附为主,同时也存在多分子层吸附。在 298 K 时,根据 Langmuir 模型计算 PEI-SP 对 ACBK 的最大单分子层吸附量为 0.428 mmol/g。通过 pH 值对吸附量的影响可以看出,随着 pH 值的增加 PEI-SP 对 ACBK 的吸附量逐渐降低。当 pH<6.78 时,ACBK 分子主要通过静电吸引作用吸附在 PEI-SP 表面。通过对吸附前后 PEI-SP 的红外光谱以及 pH 值对吸附性能的影响进行分析可知,PEI-SP 对 ACBK 的吸附机理为静电吸引作用、氢键以及  $\pi-\pi$  堆叠作用。解吸再生实验结果表明:吸附剂经过 3 次吸附/解吸循环仍可维持吸附性能,显示出良好的再生性能,该吸附剂在处理阴离子染料废水方面具有良好的应用前景。

**关键词:**聚乙烯亚胺/沙柳(PEI-SP); 吸附; 酸性铬兰 K; 吸附机理

**中图分类号:** X703

**文献标志码:** A

**doi:**10.13705/j.issn.1671-6833.2022.03.002

## 0 引言

阴离子偶氮类染料大部分含有磺酸基、羧基等基团,在自然条件下不易降解且对生物具有致畸性、致癌性和致突变性<sup>[1-2]</sup>。在国内外对染料废水处理的众多方法中,吸附法由于具有成本低、设计简单、应用灵活等优点成为处理染料废水的优良方法之一<sup>[3-4]</sup>。常用的吸附材料有活性炭、矿物材料、生物质材料和纳米材料等<sup>[5]</sup>。其中生物质材料具有可重复使用和低成本等诸多优点,并且通过对其分子链上的官能团进行修饰或与其他材料复合引入新的官能团等方法进行改性,可以提高其吸附性能。Dai 等<sup>[6]</sup>利用单宁酸改性棕榈叶鞘纤维(PLSF)吸附印染废水中活性黄 3(RY3)和 Cr(VI),吸附过程符合准二级动力学和 Langmuir 等温线模型。Kani 等<sup>[7]</sup>采用聚乙烯亚胺改性虎果渣去除溶液中刚果红(CR),在酸性条件下,静电吸引作用为吸附过程的主要作用力。

聚乙烯亚胺(PEI)在水中氨基质子化使其呈阳离子性,可用于吸附水体中阴离子污染物<sup>[8]</sup>。

沙柳(SP)由纤维素、半纤维素和木质素等组成<sup>[9]</sup>,成分中含有各种官能团(如羧基、羟基),这使得沙柳可作为载体通过交联剂与 PEI 结合,不仅克服了 PEI 在水体中易流失的缺点,而且表面修饰基团的引入增强了沙柳自身的吸附性能。ACBK 分子中的磺酸基团( $-\text{SO}_3\text{Na}$ )在溶液中为带负电的离子( $-\text{SO}_3^-$ ),且 ACBK 分子中 $-\text{SO}_3^-$ ( $\text{pK}_a<0$ )强酸条件下仍能以 $-\text{SO}_3^-$ 的形式稳定存在<sup>[10]</sup>。基于以上特性,本研究以环氧氯丙烷为交联剂将 PEI 接枝到沙柳表面制备吸附材料 PEI-SP,研究其对水体中酸性铬兰 K 的吸附动力学及热力学性能,并探讨 PEI-SP 对 ACBK 的吸附机理。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料和仪器

聚乙烯亚胺(PEI),酸性铬兰 K(ACBK,分子式  $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{N}_2\text{Na}_3\text{O}_{12}\text{S}_3$ , 相对分子质量 586.40),环氧氯丙烷、乙醇、氢氧化钠均为分析纯,沙柳(SP, 630 mm),紫外可见分光光度计(UV-2012PV)。

收稿日期:2021-08-20;修订日期:2021-11-09

基金项目:河南省基础与前沿技术 Research 计划项目(162300410016)

通信作者:邹卫华(1967—),女,河南平顶山人,郑州大学副教授,博士,主要从事生物质资源转化与利用、吸附剂制备及吸附分离性能研究,E-mail:whzhou@zzu.edu.cn。

### 1.2 材料制备

将 4 g 沙柳浸泡于 2 mol/L 氢氧化钠溶液中,加入 60 mL 环氧氯丙烷和 40 mL 乙醇于恒温振荡箱振荡 5 h,过滤,用超纯水洗涤至中性,加入 100 mL 4 mol/L 的聚乙烯亚胺溶液振荡 4 h,过滤,超纯水洗涤至中性,干燥后备用。

### 1.3 吸附实验

分别称取 0.02 g PEI-SP 置于一系列 50 mL 锥形瓶中,加入 20 mL ACBK 溶液,在不同 pH 值、温度、染料初始浓度等条件下,振荡一段时间后取上清液,采用紫外可见光光度计在波长 523 nm 处测定吸光度。

### 1.4 吸附量的计算

单位质量吸附剂的吸附量:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{M} \tag{1}$$

式中: $q_t$  为吸附剂在时间  $t$  时的吸附量, mmol/g;  $C_0$  和  $C_t$  分别为 ACBK 溶液初始浓度和  $t$  时刻浓度, mmol/L;  $V$  为溶液体积, L;  $M$  为吸附剂质量, g。

### 1.5 数据分析方法

Pseudo-first-order 方程:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1t}) \tag{2}$$

Pseudo-second-order 方程:

$$q_t = \frac{k_2tq_e^2}{1 + k_2tq_e} \tag{3}$$

Elovich 方程:

$$q_t = \frac{\ln(\alpha \cdot \beta)}{\beta} + \frac{\ln t}{\beta} \tag{4}$$

Intra-particle diffusion 方程:

$$q_t = k_3t^{0.5} + C \tag{5}$$

Boyd 方程:

$$Bt = -0.4997 - \ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) \tag{6}$$

式中: $Bt$  为  $t$  时刻吸附量与平衡吸附量的比值的函数; $q_e$  为吸附平衡时的吸附量,  $k_1$ 、 $k_2$  和  $k_3$  分别为准一级、准二级和粒子内扩散方程的速率常数;

$\alpha$  为初始吸附速率; $\beta$  为与表面覆盖度有关的常数; $C$  与边界层厚度有关。

Langmuir 吸附等温方程:

$$q_e = \frac{K_Lq_mC_e}{1 + K_LC_e} \tag{7}$$

Freundlich 吸附等温方程:

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \tag{8}$$

Koble-Corrigan 吸附等温方程:

$$q_e = \frac{AC_e^{n_K}}{1 + BC_e^{n_K}} \tag{9}$$

式中: $K_L$  为 Langmuir 方程的吸附常数; $q_m$  为理论最大单分子层吸附量; $C_e$  为平衡时溶液浓度; $K_F$  和  $n_F$  为 Freundlich 模型常数,且只与温度有关; $A$ 、 $B$  和  $n_K$  均为 Koble-Corrigan 模型常数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附动力学研究

采用 Pseudo-first-order、Pseudo-second-order 和 Elovich 动力学方程对实验数据进行非线性拟合,结果见图 1 和表 1。

由图 1 可以看出,在浓度为 0.341 mmol/L 的 ACBK 溶液中,SP 对 ACBK 的平衡吸附量(0.018 mmol/g)远小于 PEI-SP 对 ACBK 的平衡吸附量(0.227 mmol/g),表明通过聚乙烯亚胺改

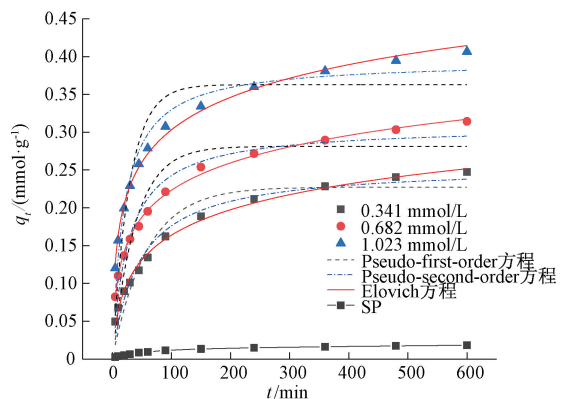


图 1 PEI-SP 吸附 ACBK 的动力学曲线  
Figure 1 Adsorption kinetic curves  
of ACBK on PEI-SP

表 1 PEI-SP 对 ACBK 的吸附动力学参数

Table 1 Kinetic parameters for the adsorption of ACBK on PEI-SP

| $C_0/$<br>(mmol·L <sup>-1</sup> ) | Pseudo-first-order 方程                 |                             |       |       | Pseudo-second-order 方程                |                             |       |       | Elovich 方程 |         |       |       |
|-----------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|-------|-------|---------------------------------------|-----------------------------|-------|-------|------------|---------|-------|-------|
|                                   | $q_{cal}/$<br>(mmol·g <sup>-1</sup> ) | $k_1/$<br>min <sup>-1</sup> | $R^2$ | SSE   | $q_{cal}/$<br>(mmol·g <sup>-1</sup> ) | $k_2/$<br>min <sup>-1</sup> | $R^2$ | SSE   | $\alpha$   | $\beta$ | $R^2$ | SSE   |
| 0.341                             | 0.227                                 | 0.017                       | 0.920 | 0.424 | 0.256                                 | 0.086                       | 0.968 | 0.168 | 0.013      | 20.02   | 0.994 | 0.033 |
| 0.682                             | 0.281                                 | 0.026                       | 0.862 | 0.931 | 0.308                                 | 0.120                       | 0.950 | 0.337 | 0.036      | 18.95   | 0.997 | 0.024 |
| 1.023                             | 0.363                                 | 0.035                       | 0.853 | 1.463 | 0.394                                 | 0.130                       | 0.957 | 0.427 | 0.079      | 15.99   | 0.996 | 0.042 |

性大大增加了沙柳对 ACBK 的吸附量。

通过比较表 1 中各模型拟合实验数据得到的相关系数 ( $R^2$ ) 和误差平方和 ( $SSE$ ) 可知, Elovich 模型的相关系数 ( $R^2>0.99$ ) 最高且  $SSE$  最小, 说明 Elovich 模型能更好地描述 PEI-SP 对 ACBK 的吸附过程, 表明 PEI-SP 对 ACBK 的吸附为非均相化学吸附过程<sup>[5]</sup>。

| 表 2 PEI-SP 吸附 ACBK 的粒子内扩散参数                                       |   |       |       |   |       |       |
|---|---|-------|-------|---|-------|-------|
| Table 2 Parameters of intra-particle diffusion for ACBK on PEI-SP |   |       |       |   |       |       |
| $C_0/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$                             | $k_{11}/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{0.5})$ | $C_1$ | $R_1$ | $K_{12}/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{0.5})$ | $C_2$ | $R_2$ |
| 0.341   | 0.017   | 0.227 | 0.920 | 0.086   | 0.256 | 0.968 |
| 0.682   | 0.026   | 0.281 | 0.862 | 0.120   | 0.308 | 0.950 |
| 1.023   | 0.035   | 0.363 | 0.853 | 0.130   | 0.394 | 0.957 |

为了进一步了解 PEI-SP 对 ACBK 的吸附过程, 采用 Boyd 动力学方程分析动力学数据研究吸附过程中的速率控制步骤。以  $Bt$  对时间  $t$  作图, 如图 2 所示, 不同浓度下  $Bt$  与  $t$  在一定程度上呈线性关系, 且直线均不通过原点, 说明膜扩散为吸附过程的主要速率控制步骤<sup>[11]</sup>。浓度为 0.314、0.682、1.023 mmol/L 的 ACBK 溶液的  $B$  值分别为 0.006 67、0.006 02、0.005 84  $\text{min}^{-1}$ 。通过  $D_{\text{eff}} = \frac{Br^2}{\pi^2}$  ( $r=178\text{ }\mu\text{m}$ ) 计算有效扩散系数  $D_{\text{eff}}$  分别为  $5.09\times 10^{-9}$ 、 $4.60\times 10^{-9}$ 、 $4.56\times 10^{-9}\text{ cm}^2/\text{s}$ , 比  $10^{-11}\text{ cm}^2/\text{s}$  的大 2 个数量级, 进一步说明了膜扩散为吸附过程的主要速率控制步骤<sup>[12]</sup>。

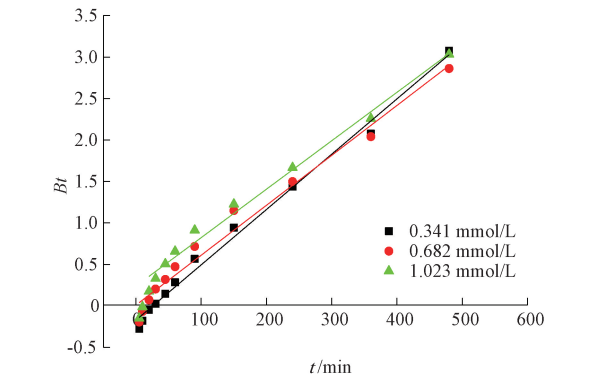


图 2 PEI-SP 吸附 ACBK 的  $Bt$ - $t$  图

Figure 2  $Bt$ - $t$  graph of ACBK on PEI-SP

2.2 吸附等温线研究

配置浓度为 0.226~1.194 mol/L 的 ACBK 溶液, 加入 PEI-SP 振荡 8 h 达到吸附平衡。如图 3 所示, PEI-SP 对 ACBK 的平衡吸附量随着溶液浓度的增加而增大, 并且相同浓度下平衡吸附量随着温度升高而增大。

采用 Langmuir、Freundlich、Koble-Corrigan 等

采用 Intra-particle diffusion 方程拟合实验数据, 结果如表 2 所示。由表 2 可以看出, 吸附速率 ( $k_u$ ) 随着溶液初始浓度的增加而增加, 而随着吸附的进行吸附速率降低 ( $k_{11}>k_{12}$ ), 这是因为吸附在 PEI-SP 表面的 ACBK 对吸附过程产生黏滞阻力, 边界层效应  $C$  增大。

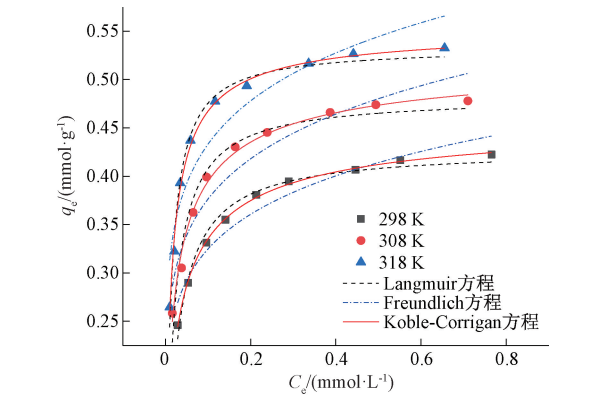


图 3 PEI-SP 对 ACBK 的吸附等温线

Figure 3 Adsorption isotherms of ACBK on PEI-SP  
温吸附方程对实验数据进行非线性拟合分析, 结果见表 3。

由表 3 可知, Koble-Corrigan 模型相关系数 ( $R^2>0.99$ ) 最大, 误差  $\chi^2$  最小, 说明 PEI-SP 对 ACBK 的吸附过程符合 Koble-Corrigan 模型, 且 Koble-Corrigan 模型 ( $n_k$  偏向于 1) 倾向于 Langmuir 模型吸附, 表明 PEI-SP 对 ACBK 的吸附主要以单分子层吸附为主, 同时也存在多分子层吸附<sup>[13]</sup>。 $q_m$  和  $K_L$  随温度的升高而增大表明该吸附过程是一个吸热过程; PEI-SP 在 298 K 对 ACBK 的饱和吸附量为 0.428 mmol/g。Zhang 等<sup>[14]</sup> 制备了 MIL-101-NH<sub>2</sub> 吸附材料, 对 ACBK 的最大吸附量可达到 0.443 mmol/g。Wang 等<sup>[15]</sup> 采用十六烷基三甲基溴化铵改性磁性松果壳生物炭对 ACBK 的吸附量最大为 0.058 mmol/g。由此可以看出 PEI-SP 对 ACBK 具有较高的吸附能力, 且易于从溶液中分离出来, 因此 PEI-SP 在去除水体中 ACBK 方面具有优异的潜力。

2.3 解析再生研究

选取 0.1 mmol/L NaOH 溶液作为脱附剂进

表 3 PEI-SP 吸附 ACBK 的吸附等温线拟合参数  
Table 3 Parameters of adsorption isotherm of ACBK on PEI-SP

| T/K | Langmuir 方程             |                         |       |               | Freundlich 方程                 |         |       |               | Koble-Corrigan 方程 |       |       |       |               |
|-----|-------------------------|-------------------------|-------|---------------|-------------------------------|---------|-------|---------------|-------------------|-------|-------|-------|---------------|
|     | $K_L/$                  | $q_m/$                  | $R^2$ | $\chi^2/10^2$ | $K_F/$                        | $1/n_F$ | $R^2$ | $\chi^2/10^2$ | $A$               | $B$   | $n_K$ | $R^2$ | $\chi^2/10^2$ |
|     | ( $L \cdot mmol^{-1}$ ) | ( $mmol \cdot g^{-1}$ ) |       |               | ( $(mmol \cdot g) \cdot$      |         |       |               |                   |       |       |       |               |
|     |                         |                         |       |               | ( $L \cdot mmol$ ) $^{1/n}$ ) |         |       |               |                   |       |       |       |               |
| 298 | 41.05                   | 0.428                   | 0.982 | 0.176         | 0.460                         | 0.150   | 0.945 | 0.506         | 5.739             | 12.32 | 0.681 | 0.999 | 0.035         |
| 308 | 54.88                   | 0.482                   | 0.964 | 0.560         | 0.533                         | 0.152   | 0.927 | 0.987         | 6.979             | 13.16 | 0.655 | 0.990 | 0.012         |
| 318 | 82.39                   | 0.533                   | 0.987 | 0.294         | 0.601                         | 0.142   | 0.899 | 2.029         | 18.38             | 33.13 | 0.793 | 0.995 | 0.016         |

行 3 次吸附再生实验,其吸附量分别为初始吸附量的 93.5%、90.6%、86.2%,可以看出 PEI-SP 对 ACBK 的吸附性能下降不明显,说明 PEI-SP 作为吸附剂具有良好的化学稳定性和重复利用性。

3 吸附机理讨论

3.1 吸附剂表面官能团的测定

采用 Boehm 滴定法测定吸附剂表面官能团<sup>[16]</sup>。与 SP 相比,PEI-SP 表面的羟基和羧基分别从 0.583 mmol/g 和 0.180 mmol/g 增加到了 0.737 mmol/g 和 0.348 mmol/g,这是因为氢氧化钠破坏纤维素和木质素结构形成了含氧官能团结构;胺基官能团从 0.160 mmol/g 增加到了 0.540 mmol/g,说明 PEI 成功接枝到 SP 上。

3.2 红外光谱分析

如图 4 所示,通过对比 SP 和 PEI-SP 的红外光谱可知,3 401 cm<sup>-1</sup> (—OH 和—NH) 和 1 057 cm<sup>-1</sup> (C—OH 和—C—O) 的吸收峰明显增强;1 422 cm<sup>-1</sup> 强吸收峰为 C—N 的胺基吸收峰<sup>[17]</sup>,说明 PEI 成功接枝到了沙柳表面。

与 PEI-SP 红外光谱对比,PEI-SP-ACBK 的红外光谱中,3 401 cm<sup>-1</sup> (—OH 和—NH)、1 422 cm<sup>-1</sup> (—C—N) 和 1 057 cm<sup>-1</sup> (C—OH 和—C—O) 的吸收峰偏移到了 3 412 cm<sup>-1</sup>、1 401 cm<sup>-1</sup> 和 1 035 cm<sup>-1</sup>;1 593 cm<sup>-1</sup> 和 1 504 cm<sup>-1</sup> 处对应的芳香环中碳碳双键的吸收峰分别偏移到了 1 594 cm<sup>-1</sup> 和 1 505 cm<sup>-1</sup>;1 035 cm<sup>-1</sup> 和 1 163 cm<sup>-1</sup> 的吸收峰为—SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的对称伸缩振动和不对称伸缩振动<sup>[18]</sup>。以上结果说明 ACBK 成功吸附在 PEI-SP 上。

3.3 pH 值对 PEI-SP 吸附 ACBK 性能的影响

吸附过程中溶液的 pH 值影响着吸附剂的表面性质,进而对吸附性能产生影响。从图 5 可以看出,pH 值从 2 升高到 11,PEI-SP 对 ACBK 的吸附量从 0.422 mmol/g 降低到了 0.080 mmol/g。

当溶液 pH<6.78 (等电点,pH 值为 6.78) 时,

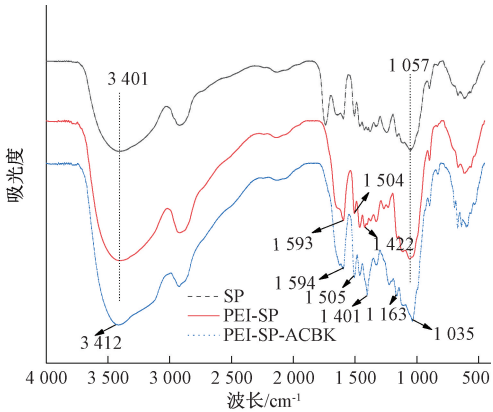


图 4 SP、PEI-SP 和 PEI-SP-ACBK 的红外光谱  
Figure 4 FTIR spectra of SP, PEI-SP and PEI-SP-ACBK

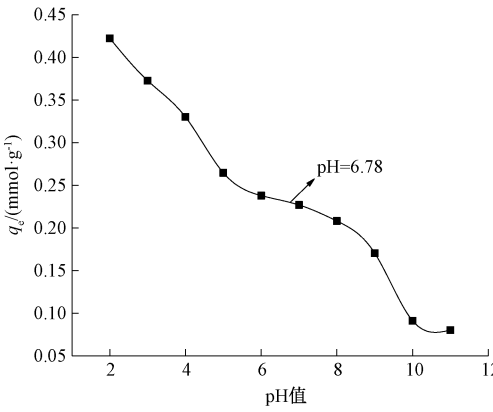


图 5 pH 值对 PEI-SP 吸附 ACBK 的影响  
Figure 5 Effect of pH on the adsorption of ACBK by PEI-SP

吸附剂表面由于—NH<sub>2</sub> 质子化为—NH<sub>3</sub><sup>+</sup> 显正电,ACBK 分子主要通过静电作用吸附在 PEI-SP 表面。

当溶液 pH = 6.78 时,吸附剂表面显中性,PEI-SP 对 ACBK 的平衡吸附量为 0.229 mmol/g,这是因为吸附剂表面的活性官能团 (—NH<sub>2</sub>、—OH 和—COOH) 与 ACBK 分子中的 N 和 O 之间的氢键作用,以及 ACBK 分子中磺酸基团连接的芳香环和 PEI-SP 表面的芳香环之间的  $\pi-\pi$  堆叠作用<sup>[19]</sup>。



当溶液  $\text{pH} > 6.78$  时, PEI-SP 中的  $-\text{NH}_3^+$ 、 $-\text{OH}$  和  $-\text{COOH}$  去质子化, 变为  $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{O}^-$  和  $-\text{COO}^-$ , PEI-SP 表面带负电, 与 ACBK 分子中的  $-\text{SO}_3^-$  官能团产生静电排斥作用, PEI-SP 对 ACBK 的吸附量仍不为 0, 进一步说明吸附过程中存在氢键和  $\pi-\pi$  堆叠作用。

碱性条件下静电排斥作用随着  $\text{pH}$  值增大而增强, 使原本通过静电吸引作用吸附在 PEI-SP 上

的 ACBK 分子脱附, 因此  $0.1\text{ mol/L}$  的  $\text{NaOH}$  溶液对吸附在 PEI-SP 的 ACBK 具有较好的解析效果。

### 3.4 吸附机理

结合 PEI-SP 吸附 ACBK 前后的红外光谱以及  $\text{pH}$  值对吸附性能的影响可知, PEI-SP 对 ACBK 的吸附机理主要为静电吸引作用、氢键和  $\pi-\pi$  堆叠作用。吸附机理如图 6 所示。

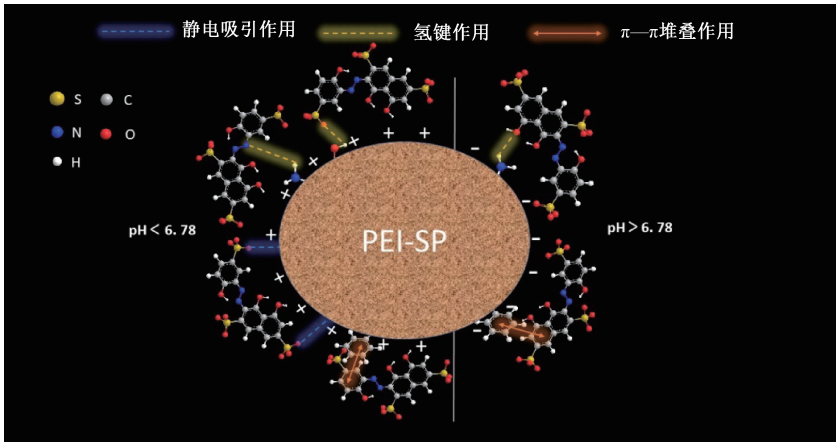


图 6 PEI-SP 吸附 ACBK 机理示意图

Figure 6 Schematic illustration of the adsorption mechanism of ACBK on PEI-SP

## 4 结论

本文研究结果表明, PEI 改性沙柳对水中的阴离子染料 ACBK 具有良好的去除能力。温度为  $298\text{ K}$  时 PEI-SP 对 ACBK 的最大吸附量为  $0.428\text{ mmol/g}$ , 且吸附量随着温度的升高而增大。吸附动力学和吸附等温线分别为 Elovich 模型和 Koble-Corrigan 模型。在吸附过程中, 膜扩散为主要控速步骤。吸附主要作用力有静电吸引作用、氢键和  $\pi-\pi$  堆叠作用。

## 参考文献:

[1] 白晓龙,冯启言,乔启成,等. 酸性染料废水处理技术研究现状[J]. 印染助剂,2020,37(3):16-19.

[2] 张中领,孙晓玲. 染料废水处理技术现状与发展[J]. 化工设计通讯,2017,43(3):205.

[3] 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.

[4] YAĞMUR H K, KAYA İ. Synthesis and characterization of magnetic  $\text{ZnCl}_2$ -activated carbon produced from coconut shell for the adsorption of methylene blue[J]. Journal of molecular structure, 2021, 1232: 130071.

[5] PÉREZ-RAMÍREZ E E, De La LUZ-ASUNCIÓN M,

MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ A L, et al. High adsorption of methylene blue from water onto graphenic materials: effect of degree of graphitization and analysis of kinetic models[J]. Environmental progress & sustainable energy, 2021, 40(4):1-12.

[6] DAI W, ZHANG J Y, XIAO Y L, et al. Dual function of modified palm leaf sheath fibers in adsorbing reactive yellow 3 and  $\text{Cr(VI)}$  from dyeing wastewater[J]. Journal of polymers and the environment, 2021, 29(12): 3854-3866.

[7] KANI A N, DOVI E, ARYEE A A, et al. Polyethyleneimine modified tiger nut residue for removal of congo red from solution[J]. Desalination and water treatment, 2021, 215: 209-221.

[8] 梅苏宁,杨建明,张前,等. 聚乙烯亚胺在新领域的应用研究进展[J]. 化工新型材料, 2017, 45(10): 30-32, 36.

[9] 张菲然,黄金田. 沙柳纳米纤维素的制备及表征[J]. 应用化工, 2018, 47(12): 2599-2601.

[10] 韩润平,房丽燕,李小钰,等. 聚乙烯亚胺负载四氧化三铁对刚果红的吸附性能[J]. 郑州大学学报(工学版), 2019, 40(2): 59-65.

[11] KAYA N H. Removal of congo red and rhodamine B dyes from aqueous solution using unmodified and  $\text{NH}_3/\text{HCl}$ -modified wood charcoal: a kinetic and thermodynamic study[J]. Fullerenes, nanotubes and carbon

- nanostructures, 2021, 29(3):183–195.
- [12] HAMEED B H, EL-KHAIRY M I. Equilibrium, kinetics and mechanism of malachite green adsorption on activated carbon prepared from bamboo by  $K_2CO_3$  activation and subsequent gasification with  $CO_2$  [J]. Journal of hazardous materials, 2008, 157(2/3):344–351.
- [13] ZHANG X T, MA C H, WEN K, et al. Adsorption of phosphate from aqueous solution by lanthanum modified macroporous chelating resin [J]. Korean journal of chemical engineering, 2020, 37(5):766–775.
- [14] ZHANG W, ZHANG R Z, YIN Y, et al. Superior selective adsorption of anionic organic dyes by MIL-101 analogs: regulation of adsorption driving forces by free amino groups in pore channels [J]. Journal of molecular liquids, 2020, 302:112616.
- [15] WANG H, WANG S, GAO Y H. Cetyl trimethyl ammonium bromide modified magnetic biochar from pine nut shells for efficient removal of acid chrome blue K [J]. Bioresource technology, 2020, 312:123564.
- [16] 白云, 李琴梅, 刘奕忍, 等. 石墨烯材料表面含氧官能团的表征研究 [J]. 分析仪器, 2020(4):83–88.
- [17] XING X, GAO B Y, ZHONG Q Q, et al. Sorption of nitrate onto amine-crosslinked wheat straw: characteristics, column sorption and desorption properties [J]. Journal of hazardous materials, 2011, 186(1):206–211.
- [18] MORIGUCHI T, YANO K, NAKAGAWA S, et al. Elucidation of adsorption mechanism of bone-staining agent alizarin red S on hydroxyapatite by FT-IR microspectroscopy [J]. Journal of colloid and interface science, 2003, 260(1):19–25.
- [19] CHEN W R, LI X K, PAN Z Q, et al. Efficient adsorption of Norfloxacin by Fe-MCM-41 molecular sieves: kinetic, isotherm and thermodynamic studies [J]. Chemical engineering journal, 2015, 281:397–403.

## Investigation into the Adsorption Mechanism of Acid Chrome Blue K in Aqueous Solution Using Polyethyleneimine Modified Salix

ZHANG Xiaoyu, GUO Hongbo, ZOU Weihua

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Polyethylenimine/Salix (PEI-SP) was prepared by epichlorohydrin crosslinking for application in the adsorption of acid chrome blue K (ACBK) from aqueous solution. The adsorption kinetic models and the adsorption isotherm models were used to fit the obtained experimental data, respectively. The results showed that the kinetic process was best predicted by the Elovich model, which indicated the adsorption process was an inhomogeneous chemisorption process and the adsorption rate was controlled by film diffusion. The equilibrium isotherm was best fitted with the Koble-Corrigan model, which indicated that the adsorption of ACBK by PEI-SP was mainly monolayer adsorption, while accompanied by multi-molecular layer adsorption. The maximum adsorption capacity of PEI-SP calculated by Langmuir model for ACBK was 0.428 mmol/g at 298 K. As could be seen from the influence of pH value on the adsorption capacity, the adsorption capacity of PEI-SP on ACBK gradually decreased with the increase of pH value. When  $pH < 6.78$ , ACBK was mainly adsorbed on the surface of PEI-SP by electrostatic attraction. Combining the results of the infrared analysis and the effects of pH values on the adsorption capacity, the adsorption mechanism of ACBK on PEI-SP were electrostatic interaction, hydrogen bonding, and  $\pi-\pi$  stacking interactions. The results of desorption and regeneration experiments showed that the adsorbent could retain its adsorption capacity after three cycles operations, showing excellent regenerability. It was implied that PEI-SP has a promising application in the removal of anionic dyes from wastewater.

**Keywords:** polyethylenimine/salix (PEI-SP); adsorption; acid chrome blue K; adsorption mechanism