

改性磁性木薯渣微球的制备及对 Pb(Ⅱ) 的吸附

谢新玲¹ 黄 婕¹ 张友全^{1*} 秦祖赠¹ 廖安平²

(1 广西大学化学化工学院广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室, 南宁 530004;

2 广西民族大学广西多糖材料与改性重点实验室培育基地, 南宁 530006)

摘 要 以固体废弃生物质木薯渣为原料, 首先采用乙二胺和二硫化碳对其进行化学改性, 然后反相乳液-交联聚合制备化学改性木薯渣磁性微球吸附剂。考察了 Pb(Ⅱ) 的初始浓度、吸附剂含量、吸附时间、pH 和吸附温度对 Pb(Ⅱ) 的吸附规律及动力学行为; 并通过扫描电镜和红外光谱对其进行表征。结果表明, 木薯渣被乙二胺和二硫化碳成功改性; 黄原酸酯木薯渣磁性微球(SCRM) 的分散性和球形度好。在本实验考察范围内, SCRM 对 Pb(Ⅱ) 吸附量可达 304mg/g; 动力学研究显示吸附过程符合 Langmuir 等温吸附模型和拟二级动力学模型, 吸附过程是一个受化学吸附机理控制的过程。

关键词 磁性微球, 木薯渣, 化学改性, 重金属, 吸附, 动力学

Preparation of modified magnetic cassava residue microsphere and its adsorption on Pb(Ⅱ)

Xie Xinling¹ Huang Jie¹ Zhang Youquan¹ Qin Zuzeng¹ Liao Anping²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering of Guangxi University, Guangxi Key Laboratory of Petrochemical Resource Processing and Process Intensification Technology, Nanning 530004;

2. Guangxi Key Laboratory Cultivation Base for Polysaccharide Materials and their Modification, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006)

Abstract The magnetic microspheres of cassava residue were prepared by inverse emulsion method used cassava residue modified by ethylenediamine and carbon disulfide as raw materials. The effect of Pb(Ⅱ) initial concentration, adsorbent dosage, adsorption time, pH and adsorption reaction temperature on the Pb(Ⅱ) adsorption property of microspheres was studied. And the magnetic microspheres of cassava residue and cassava residue were characterized by SEM and FT-IR, respectively. The results shown that xanthate cassava residue was synthesized successfully, and the magnetic microspheres of xanthate cassava residue had good dispersity and sphericity, the adsorption effect of Pb(Ⅱ) was obviously improved, and the adsorption capacity can reach 304mg/g. The adsorption process fitted to a pseudo-second-order kinetics and Langmuir isothermal adsorption model and the adsorption process was a process controlled by the chemical adsorption mechanism.

Key words magnetic microsphere, cassava residue, chemical modification, heavy metal, adsorption, kinetics

近些年来, 铅等重金属离子对水体的污染已经成为全球关注的焦点, 铅可经消化道、呼吸道和皮肤被人体吸收, 影响到人体心血管、消化、泌尿、生殖和发育等系统的正常运行, 严重者甚至致死。因此, 如何有效去除废水中重金属离子污染已成为迫在眉睫的课题^[1-2]。目前, 水体中重金属的去除方法主要有化学沉淀法、离子交换法、膜分离法和吸附法等。其中吸附法由于具有高效、成本低、操作方便等优点,

成为当前应用最多的方法之一^[3]。吸附法的关键在于选择吸附剂, 原料易得、吸附高效、可再生、不产生二次污染是吸附剂选择的关键因素, 因此以生物质为基质的重金属离子吸附剂引起业界高度关注^[4-5]。农林废弃物疏松多孔, 来源广泛, 其含有的多种功能基团对金属离子具有强大的亲和力, 因此, 相继出现了以甘蔗渣、玉米芯等生物质改性重金属离子吸附剂的相关报道^[6-7]。

基金项目: 国家自然科学基金(21766001); 广西自然科学基金项目(2018GXNSFAA281342); 广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室主任课题基金资助(2018Z009); 广西教育厅科研基金重点项目(KY2015ZD005)

作者简介: 谢新玲(1979-), 女, 副教授, 博士, 主要从事生物质改性方面的研究。

联系人: 张友全(1968-), 男, 教授, 博士, 硕士生导师, 主要从事生物质化学与工程技术研究。

木薯淀粉是广西主要的特色天然资源,木薯渣是木薯生产淀粉或者酒精后的残渣,其中富含大量淀粉、纤维素和半纤维素等有效成分,因表面粗糙、内部疏松多孔,可通过化学改性,引入与重金属离子螯合的官能团,增强对重金属等污染物的捕集能力^[8]。将改性木薯渣吸附剂与无机磁性粒子复合形成具有磁性的微球吸附剂,兼具了生物质高分子价廉和易降解,同时还具有磁响应性,可以通过外加磁场快速从废水中分离出来,但国内外未见相关报道。本课题组前期采用反相乳液制备了木薯渣磁性微球,考察了其对 Cu(II) 的吸附结果,发现反相乳液聚合法操作简单,微球呈球性好,与同类生物质相比吸附量和吸附速率都大大提高^[9]。因此,在前期研究的基础上,本研究以木薯渣为原料,首先采用乙二胺和二硫化碳对木薯渣依次进行化学改性,引入活性吸附功能基团;然后以反相乳液-交联共聚制备了化学改性木薯渣磁性微球,考察了该微球对废水中 Pb(II) 的吸附动力学和吸附等温线,研究结果可为木薯渣的资源化利用和处理重金属离子废水提供基础数据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

木薯渣(CR,工业级),广西明阳生化科技股份有限公司;丙烯酰胺(AM)、丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、过硫酸铵、亚硫酸钠、*N,N'*-亚甲基双丙稀酰胺,均为分析纯,西陇化工股份有限公司;失水山梨醇单脂肪酸(Span-80,化学纯),天津博迪化工股份有限公司;辛基酚聚氧乙烯醚(OP-4,工业级),西陇化工股份有限公司;纳米四氧化三铁(Fe_3O_4)、硝酸铅,均为分析纯,广东省光华科技股份有限公司;六次甲基四胺(分析纯)天津博迪化工股份有限公司;环氧氯丙烷(ECH)、乙二胺(EDA)、二硫化碳,均为分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

紫外分光光度计(UV-TU1900 型),日本岛津公司;扫描电镜(SEM,S-3400N 型),日本 Hitachi 公司;红外光谱仪(FT-IR,IS10 型),美国 Nicolet 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 木薯渣的预处理和化学改性

将干燥的木薯渣机械粉碎后过 50 目筛;然后称取过筛木薯渣 100g,氢氧化钠 80g,去离子水 2L 倒入烧杯中,80℃ 恒温机械搅拌反应 2h,反应液取出来离心洗涤至中性;把上述木薯渣和 27g 氢氧化钠、

18.8g 碳酸氢钠共同倒入烧杯中,加水至 1L,再加 75mL 冰醋酸,80℃ 机械搅拌反应 6h,取出离心洗涤至中性得到预处理后但未化学改性的木薯渣(PCR)。

将上述制得的 PCR 与 80g 氢氧化钠、1500mL 去离子水、400mL 无水乙醇、200mL 环氧氯丙烷混合到烧杯中,60℃ 下搅拌 3h 后,取出离心洗涤至中性;然后与 80g 氢氧化钠、900mL 去离子水、120mL 乙二胺混合,在 80℃ 下搅拌反应 6h 后,取出用去离子水离心至中性;处理完后把木薯渣倒在培养皿中,放入烘箱于 60℃ 下干燥至恒重,即得胺化木薯渣(ACR);将 ACR 与 8g NaOH 和 400mL 去离子水混合,缓慢加入 10mL CS_2 ,常温下搅拌 30min;然后在 30℃ 下机械搅拌反应 1h,升温至 40℃ 后反应 1h;反应完成后将产品抽滤洗涤至中性后干燥,粉碎得到黄原酸酯木薯渣(SCR)。

1.2.2 磁性木薯渣微球的制备

油相制备:称取 12.375g 的 Span-80、2.625g 的 OP-4 置于 250mL 的烧杯中,量取 150mL 液体石蜡倒入烧杯超声处理 15min;然后倒进放在超级恒温循环槽中装有搅拌器和氮气导管的三口烧瓶里,温度设为 10℃,转速为 350r/min。

水相制备:称取 0.8000g 的 PCR 或 SCR、0.8170g NaOH、6mL 去离子水于 50mL 烧杯中,置于冰水浴中磁力搅拌均匀后,加入 3mL 的甲基丙烯酸甲酯;搅拌 15min 后加入 3.75mL 的丙烯酸、1.00g 丙烯酰胺和 0.018g *N,N'*-亚甲基双丙稀酰胺;搅拌 10min 后,加入引发剂无水亚硫酸钠 0.0302g、过硫酸钠 0.0547g 和 0.4000g 四氧化三铁,快速搅拌均匀。

将水相倒入油相中,保持恒温循环槽温度为 10℃,并向三口烧瓶中不断的通入氮气恒温反应 0.5h,然后将恒温循环槽升温到 50℃ 后恒温反应 3h;反应结束后,将混合液从三口烧瓶倒出,用磁铁吸出样品,用无水乙醇、丙酮交替洗涤,然后放入烘箱内烘干,即为化学改性木薯渣磁性微球。当所用木薯渣为 PCR 时,制备出来的磁性微球即为未化学改性木薯渣磁性微球(PCRM);当所用木薯渣为 SCR 时,制备出来的磁性微球即为黄原酸酯木薯渣磁性微球(SCRM)。

1.2.3 对 Pb(II) 的吸附实验

准确称取 0.1g 上述制备的磁性微球和 100mL Pb(II) 浓度为 500mg/L 的溶液混合置于烧杯中,室温下搅拌吸附,每隔一段时间进行取样,稀释后用

UV-TU1900 型紫外分光光度计在 572nm 处测量吸光度,直至溶液中 Pb(II) 浓度不在变化,吸附量的计算如公式(1)所示。

$$Q = \frac{V(C_0 - C)}{m} \quad (1)$$

式中, Q 为吸附量, mg/g; C_0 和 C 分别为吸附前后的金属离子浓度, mg/mL; m 为磁性微球的重量, g; V 为溶液体积, mL。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 1 是化学改性前后木薯渣的 FT-IR 谱图。由图可知, CR、ACR、SCR 都在 3410cm^{-1} 出现 O—H 的特征吸收峰和在 2920cm^{-1} 出现了 C—H 的特征吸收峰; ACR 在波长 1164cm^{-1} 、 884cm^{-1} 处出现环氧基的特征吸收峰^[10], 在波长 1318cm^{-1} 出现胺基 C—N 伸缩振动吸收峰, 在 1462cm^{-1} 处出现非共轭的 C—N 吸收峰^[11]; SCR 在波长 1610cm^{-1} 处出现 C—S 变形振动吸收峰, 在波长 1376cm^{-1} 处出现 C—S 变形振动吸收峰。说明木薯渣已依次被乙二胺和二硫化碳成功改性。

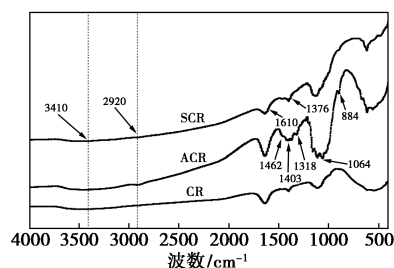


图 1 改性前后木薯渣的 FT-IR 谱图

2.2 SEM 分析

图 2 分别是 SCRM 和 PCRM 的 SEM 图。由图 2(a) 可以看出, PCRM 的球形度较好, 微球表面光滑, 但粒度大小不均一; 图 2(b) 显示, SCRM 球形规整, 分散均匀, 粒度均一, 并且其表面粗糙, 为吸附重金属离子提供了更大的接触面积。表明经化学改性后的黄原酸酯木薯渣微球表面结构发生了显著的改变, 覆盖率更多活性官能团, 更有利于吸附过程的进行。

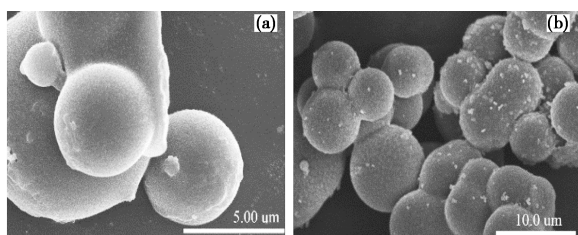


图 2 PCRM(a) 和 SCRM(b) 的 SEM 图

2.3 pH 对 Pb(II) 吸附量的影响

pH 是吸附过程的重要控制因素。图 3 显示了溶液的 pH 对 Pb(II) 吸附过程的影响。由图 3 可知, 当溶液的 pH 从 2 增加到 5.5 时, PCRM 和 SCRM 对 Pb(II) 的吸附量均逐渐增加, 这是由于随着酸性的减弱, 羟基、硫基质子化减弱, 提高了金属离子与吸附剂表面的 O 和 S 形成配合物, 氢离子与 Pb(II) 在吸附剂表面的竞争作用逐渐减弱, 从而提高了磁性微球对 Pb(II) 吸附量。当 pH=5.5 时, SCRM 和 PCRM 对 Pb(II) 均达到最大吸附量, 分别为 301 和 179mg/g, SCRM 的吸附量大于 PCRM。这是由于 Pb(II) 与功能团的配位优先顺序为 $\text{S} > \text{O}$ ^[12], 接枝改性后的木薯渣磁性微球不仅含有羟基还接枝上了硫基, 所以吸附量显著提高。随着溶液的 pH 继续增大, Pb(II) 溶液中的羟基逐渐增多, 导致 Pb(II) 优先与氢氧根反应, 微球对 Pb(II) 的吸附量减小。因此, 本实验选定 pH 为 5.5。

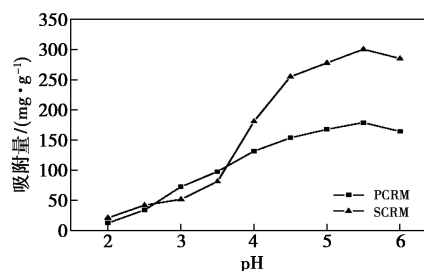


图 3 溶液 pH 对 Pb(II) 吸附量的影响曲线

2.4 吸附温度对 Pb(II) 吸附量的影响

图 4 是吸附温度对 Pb(II) 吸附量的影响曲线。由图可知, 随着温度的上升, SCRM 和 PCRM 对 Pb(II) 的吸附量均急剧上升。当温度为 30°C 时, SCRM 和 PCRM 对 Pb(II) 的吸附均达到最大吸附量, 分别为 295 和 183mg/g。然后温度继续升高, PCRM 和 SCRM 对 Pb(II) 的吸附量逐渐减少。其原因可能是当吸附温度从较低的温度升高时, Pb(II) 的布朗运动增大, 增加了 Pb(II) 和磁性微球的有效碰撞, 因而吸附量增大^[13]; 当温度继续升高,

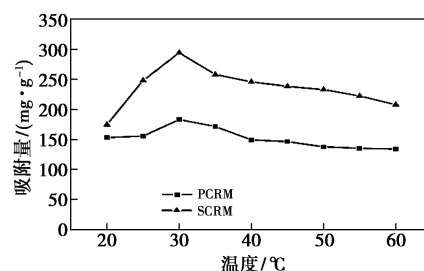


图 4 吸附温度对 Pb(II) 吸附量的影响曲线

布朗运动越来越剧烈,虽然促进了 Pb(II) 和磁性微球表面的有效碰撞,但也使得吸附在微球上的 Pb(II) 的解吸量增大,最终导致吸附量减少^[14]。因此,本实验选定吸附温度为 30℃。

2.5 吸附时间对 Pb(II) 吸附量的影响

图 5 是吸附时间对 Pb(II) 吸附量的影响规律。由图可知,SCRM 和 PCRM 在吸附初始阶段对 Pb(II) 的吸附量急剧增加,当吸附时间为 30min 时,SCRM 和 PCRM 对 Pb(II) 的吸附均达到最大值,分别为 304 和 181mg/g。然后随着时间的延长,吸附量的增加速率逐渐缓慢,最后基本达到平衡。其原因可能是在吸附初始阶段,微球上的吸附位点充足,可以迅速吸附上 Pb(II);但随着吸附的进行,微球上的吸附位点逐渐减少^[15],对 Pb(II) 的吸附速率也随之减慢,最后达到吸附饱和。由图可知,SCRM 对 Pb(II) 的吸附量要远远大于 PCRM 对 Pb(II) 的吸附量,说明在相同的吸附条件下,通过对木薯渣化学改性引入更多的功能活性基团,增加了对重金属离子的捕集能力和吸附位点,所以 SCRM 对 Pb(II) 的吸附性能显著提高。

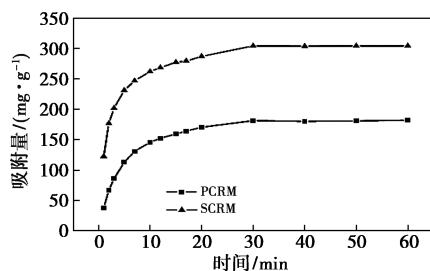


图 5 吸附时间对 Pb(II) 吸附量的影响曲线

由以上研究可知,在本实验考察范围内,SCRM 对 Pb(II) 的吸附量达 304mg/g,比 PCRM(181mg/g) 和文献报道的同类吸附剂对 Pb(II) 的吸附量(194mg/g)显著提高^[16],因此以 SCRM 为考察对象,来研究其对 Pb(II) 的吸附动力学和等温模型。

2.6 SCRM 对 Pb(II) 吸附动力学研究

吸附动力学模型通常用来研究吸附能力与吸附时间之间的关系(图 5)。为进一步研究 SCRM 对 Pb(II) 的吸附行为,预测吸附机理,考察了 SCRM 对 Pb(II) 吸附过程动力学。两种经典的动力学模型被用来描述吸附速率和吸附参数的关系,即准一级动力学模型和准二级动力学模型方程,分别见公式(2)和(3)^[17]。

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (3)$$

式中, q_e 为平衡吸附量,mg/g; q_t 为 t 时的吸附量,mg/g; k_1 为准一级动力学平衡常数, min^{-1} ; k_2 为准二级动力学平衡常数, min^{-1} ; t 为吸附时间,min。

分别用准一级动力学模型和准二级动力学模型对图 5 中的数据进行拟合分析,SCRM 对 Pb(II) 吸附的动力学拟合相关参数见表 1。由表 1 可知,准二级动力学模型拟合的相关系数($R^2 = 0.999$)比准一级动力学模型的相关系数($R^2 = 0.971$, 小于 0.99)大。因此 SCRM 对 Pb(II) 的吸附过程更符合准二级吸附动力学,说明 SCRM 对 Pb(II) 的吸附过程是一个受化学吸附机理控制的过程^[18],同类文献报道也有相似的结论^[19]。

表 1 两种动力学方程拟合的动力学参数和相关系数

吸附剂	SCRM
$C_0/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	500
准一级动力学	
$K_1/(\text{min}^{-1})$	0.105
$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	158
R^2	0.971
准二级动力学	
$K_2 \times 10^{-3}/[\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}]$	1.68
$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	316
R^2	0.999
$Q_{e(\text{exp})}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	310

2.7 SCRM 对 Pb(II) 吸附等温模型研究

吸附等温线方程描述等温条件下的吸附过程,考察了 Pb(II) 初始浓度在 10~500mg/L 下的吸附等温实验。两种经典的吸附等温模型 Langmuir 和 Freundlich 模型常被用于描述溶液中金属离子在颗粒表面的吸附过程^[20],预测吸附过程中的最大吸附量^[21],因此用这两种吸附等温模型对 SCRM 吸附 Pb(II) 的数据进行拟合,拟合公式如(4)、(5)所示,模型拟合相关参数如表 2 所示。

Langmuir 等温吸附模型:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad (4)$$

Freundlich 等温吸附模型:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{\log C_e}{n} \quad (5)$$

式中, q_e 为吸附平衡量,mg/g; C_e 为吸附平衡浓度,mg/L; q_m 为最大吸附能力,mg/g; K_L 为 Langmuir 常数,L/mg; K_F 为 Freundlich 常数; n 为无量纲常数。

由表 2 可知,Freundlich 模型拟合的相关系数

R^2 为 0.958, 小于 0.99, 说明该模型不能准确描述 SCRM 对 Pb(II) 的吸附过程。Langmuir 模型的拟合相关系数 R^2 为 0.996, 说明 SCRM 对 Pb(II) 的吸附过程与 Langmuir 吸附模型具有更好的相关性, 不是单纯的物理吸附, 而是以化学吸附主导的过程, 与上述动力学研究结果一致。

表 2 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型拟合相关参数

吸附剂	Langmuir			Freundlich		
	$q_m /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$K_L /$ ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	R^2	$K_F /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	n	R^2
SCRM	556	0.333	0.996	132.83	1.83	0.958

3 结论

本实验首先用乙二胺和二硫化碳对木薯渣进行化学改性, 然后采用反相乳液-交联聚合制备化学改性木薯渣磁性微球吸附剂。实验结果显示, 木薯渣被乙二胺和二硫化碳成功改性, 引入了新的功能基团; 经化学改性制备的 SCRM 的分散性和球形度好。在本实验考察范围内, SCRM 对 Pb(II) 的吸附量达 304 mg/g , 与同类文献相比 (194 mg/g), 吸附量显著提高。动力学和吸附等温线研究表明, 该吸附过程符合 Langmuir 等温吸附模型和拟二级动力学模型, 说明该吸附过程受化学吸附机理控制, 静电吸附起主导作用。

参考文献

- [1] Kurniawan T A, Chan G Y S, Lo W, et al. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals[J]. Science of The Total Environment, 2006, 366(2-3): 409-426.
- [2] Ma Y L, Lv L, Guo Y R, et al. Porous lignin based poly (acrylic acid)/organo-montmorillonite nanocomposites: swelling behaviors and rapid removal of Pb(II) ions[J]. Polymer, 2017, 128: 12-23.
- [3] Altmann J, Ruhl A S, Zietzschmann F, et al. Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment[J]. Water Research, 2014, 55: 185-193.
- [4] 赵二劳, 尹爱萍, 张秀玲, 等. 高粱秸秆生物炭对 Cr(VI) 的吸附热力学与动力学研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(11): 186-188.
- [5] Jiang H, Qin Y, Gadow S I, et al. The performance and kinetic characterization of the three metabolic reactions in the thermophilic hydrogen and acidic fermentation of cassava residue[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(5): 2868-2877.
- [6] 吴家前, 季剑锋, 林叶丹, 等. 胺基螯合蔗渣纤维素对模拟废水中 Cu^{2+} 的吸附[J]. 中国造纸学报, 2012, 27(4): 23-27.
- [7] Tan G Q, Yuan H Y, Liu Y, et al. Removal of lead from aqueous solution with native and chemically modified corncobs[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 174(1-3): 740-745.
- [8] Pingmuanglek P, Jakrawatana N, Gheewala S H. Supply chain analysis for cassava starch production: cleaner production opportunities and benefits[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 162: 1075-1084.
- [9] Xie X L, Xiong H W, Zhang Y Q, et al. Preparation magnetic cassava residue microspheres and its application for Cu(II) adsorption[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5: 2800-2806.
- [10] Hajlane A, Kaddami H, Joffe R. Chemical modification of regenerated cellulose fibres by cellulose nano-crystals: towards hierarchical structure for structural composites reinforcement[J]. Industrial Crops & Products, 2017, 100: 41-50.
- [11] 韩小茜, 马长鹏, 仵佩佩, 等. 功能化壳聚糖磁性微球的制备及其对 Cu(2+) 的吸附行为[J]. 化工新型材料, 2016(10): 88-90.
- [12] Wang L, Giammar D E. Effects of pH, dissolved oxygen, and aqueous ferrous iron on the adsorption of arsenic to lepidocrocite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 448: 331-338.
- [13] Dang H, Yuan X, Xiao Q, et al. Facile batch synthesis of porous vaterite microspheres for high efficient and fast removal of toxic heavy metal ions[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(5): 4505-4515.
- [14] Kołodyńska D, Krukowska-Bak J, Kazmierczak-Razna J, et al. Uptake of heavy metal ions from aqueous solutions by sorbents obtained from the spent ion exchange resins[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2017, 244: 127-136.
- [15] Liu X, Liu M, Zhang L. Co-adsorption and sequential adsorption of the co-existence four heavy metal ions and three fluoroquinolones on the functionalized ferromagnetic 3D NiFe_2O_4 porous hollow microsphere[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 511: 135-144.
- [16] Fakhre N A, Ibrahim B M. The use of new chemically modified cellulose for heavy metal ion adsorption[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 343: 324-331.
- [17] Lin Q, Gao M, Chang J, et al. Adsorption properties of crosslinking carboxymethyl cellulose grafting dimethyldiallylammonium chloride for cationic and anionic dyes[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 151: 283-294.
- [18] Cheng T W, Lee M L, Ko M S, et al. The heavy metal adsorption characteristics on metakaolin-based geopolymer[J]. Applied Clay Science, 2012, 56: 90-96.
- [19] Xie G R, Shang X Q, Liu R F, et al. Synthesis and characterization of a novel amino modified starch and its adsorption properties for Cd(II) ions from aqueous solution[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 84: 430-438.
- [20] Hu Q, Xiao Z, Xiong X, et al. Predicting heavy metals' adsorption edges and adsorption isotherms on MnO_2 with the parameters determined from Langmuir kinetics[J]. Journal of Environmental Sciences, 2015, 27: 207-216.
- [21] Shaker M A, Albishri H M. Dynamics and thermodynamics of toxic metals adsorption onto soil-extracted humic acid[J]. Chemosphere, 2014, 111: 587-595.