

微波法制备甘蔗渣/膨润土基高吸水树脂及性能研究

梁鸿霞 李 涛*

(攀枝花学院,攀枝花 617000)

摘 要 以甘蔗渣、膨润土为原料,丙烯酸和丙烯酰胺为单体, N,N -亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂,过硫酸钾(KSP)为引发剂,采用微波加热和水溶液聚合方法,合成甘蔗渣/膨润土复合高吸水性树脂。考察了单因素影响,并在此基础上进行了正交试验,确定了最佳合成条件为:膨润土用量为 6%,引发剂用量为 1%,交联剂用量为 0.02%,AM/AA=0.4,中和度为 60%,辐射功率为 390W,辐射时间为 3min。此时,吸水倍率为 442.6g/g,吸盐倍率为 101.9g/g。测定树脂的保水性能及重复使用性能,结果表明:常温情况下,树脂放置 12d,水分基本释放完;重复吸水测定结果显示,产品第 5 次使用时,吸水倍率为 283.8g/g,为第 1 次吸水倍率的 64.1%,说明产品具有较好的保水性与重复使用性。吸水动力学研究结果表明:吸水倍率与时间的方根呈线性关系。

关键词 高吸水性树脂,甘蔗渣,微波法

Study on property of bagasse/bentonite based super-absorbent resin prepared by microwave irradiation

Liang Hongxia Li Tao

(Panzhihua University, Panzhihua 617000)

Abstract With acrylic acid and acrylamide as monomers, N,N -methylene bisacrylamide (MBA) as crosslinking agent and potassium persulfate (KSP) as initiator, The bagasse/bentonite composite super-absorbent resin was synthesized by microwave heating. The optimum synthesis conditions were as follows: bentonite dosage was 6%, initiator dosage was 1%, crosslinking agent dosage was 0.02%, AM/AA = 0.4, neutralization degree was 60%, radiation power was 390W, radiation time was 3min. At this time, the water absorption rate was 442.6g/g, and the salt uptake rate was 101.9g/g. The water retention and reusability of the resin were determined. The results showed that the water content of the resin was basically released after 12d at room temperature. The repeated water absorption test showed that the water absorption rate was 283.8g/g, 64.1% of the first water absorption rate when the product was used for the fifth time. Which indicated that the product had better water retention and repetition. The study of water absorption kinetics showed that the water absorbency had a linear relationship with the root of time.

Key words super absorbent resin, bagasse, microwave method

高吸水性树脂是一类高分子强吸水性材料,大都含有氨基、羧基、磺酸基和羟基等亲水性的官能团,并且它是具有高分子交联网状的强吸水性聚合物。目前化学合成类高吸水树脂存在不易被生物降解、耐盐性差以及成本高等缺陷而导致其应用受限。随着研究的深入,近年来以天然高分子(如纤维素等)为基体进行高吸水树脂的复合研究越来越受到学者的重视^[1-2],出现淀粉系列和纤维素系列,但普遍认为纤维素类高吸水树脂较淀粉类高吸水树脂,具有吸水后形成的凝胶强度高、保水力强、良好的抗

霉能力、使用寿命长等优势^[3]。

甘蔗渣是天然纤维的一种,可再生、易降解、无污染,另外结合攀枝花市川西南、滇西北的特殊地理位置,甘蔗渣资源丰富。膨润土是一种以蒙脱石为主要成分的无机硅酸盐黏土矿物,具有较高的阳离子交换容量、膨胀性、吸附性和分散性^[4-5],将其引入到高吸水树脂的三维网格结构中,使网格多元化,增强其稳定性,同时增加了交联密度,使吸液倍率增加^[6-7]。微波辐射具有穿透能力强、受热均匀、反应速度快和清洁等特点。本研究采用微波加热和水溶

基金项目:国家自然科学基金(21607088);国家级大学生创新项目(20161136004)

作者简介:梁鸿霞(1979-),女,硕士,副教授,主要从事环境分析和功能材料的研究。

联系人:李涛。

液聚合法以甘蔗渣和膨润土为原料制备了复合性高吸水树脂,主要优化了制备条件,探讨了产品吸水速率的控制因素、保水性能及重复使用性能。

1 实验方法

1.1 试剂与仪器

丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM)、*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)、过硫酸钾(KSP),均为分析纯;膨润土(BT,化学纯);甘蔗渣,攀枝花米易糖厂。

微波反应器(WBFY-101 型),郑州科华仪器设备有限公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR, VERTEX-70 型),德国 Bruker 公司。

1.2 复合高吸水树脂的制备

1.2.1 甘蔗渣的预处理

甘蔗渣热水浸泡 4h,除去糖分和蜡,洗涤,晾干,粉碎,过 50 目筛;加 0.1mol/L 盐酸,85℃ 水浴加热 1h,除去酸溶性果胶,抽滤,水洗;然后按液料比 30:1(质量比)加入 4%(wt,质量分数,下同) NaOH 和 0.7% H_2O_2 混合液,85℃ 水浴加热反应 4h,脱除蔗渣中的木质素,抽滤;按液料比 30:1 加入冰乙酸,85℃ 水浴加热 1h,中和残余的 NaOH。最后用蒸馏水洗至中性,烘干,备用。

1.2.2 复合高吸水树脂的制备

称取预处理蔗渣 1g 放入 500mL 烧杯中,在控制 AA 和 AM 总量为 10g 的情况下,取适量的 AA,用 10% NaOH 溶液调中和度;冷却至室温后向其中加入 AM,搅匀后一同倒入烧杯中,之后依次投加膨润土、引发剂和交联剂(三者的投加量皆以与单体总用量的比例为标准)。搅拌均匀,放入微波反应器,设定好相应的功率以及时间,反应完成后,60℃ 烘干,研磨成粉末,备用。

1.3 复合型高吸水树脂的性能测定

1.3.1 吸(盐)水倍率的测定

称取 1g(m_1)产品,放入烧杯,倒入足量蒸馏水(或 0.9% 氯化钠溶液),浸泡产品 8h 以上,达吸水平衡后,将其倒在放好滤纸的分液漏斗上,待多余水分滤出后,称重记录为 m_2 ,按式(1)计算吸(盐)水倍率。

$$Q = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad (1)$$

式中, Q 为吸(盐)水倍率,g/g; m_1 为干树脂质量,g; m_2 为吸(盐)水后树脂的质量,g。

1.3.2 保水率的测定

称取 100g 充分吸水后的树脂,于表面皿上均匀

摊开,置于通风的室内,间隔一定的时间,测定树脂的质量(m_1),保水率可按式(2)计算。

$$B = \frac{m_1}{m_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, B 为保水率,%; m_1 为吸水树脂目前的质量,g; m_0 为树脂的初始质量,g。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

2.1.1 AM/AA 比例

在中和度 70%,引发剂 KSP 用量 1%,交联剂 MBA 用量 0.01%,膨润土用量 10%,微波辐射功率 520W,辐射时间 5min 的条件下,考察 AM/AA 对吸(盐)水倍率的影响,结果见图 1。

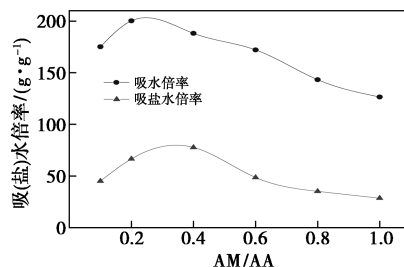


图 1 AM/AA 对吸(盐)水倍率的影响

由图可知,随着 AM/AA 增大,吸(盐)水倍率先增大后减小,吸水倍率在 AM/AA=0.2 处到达最高,大于 0.2 吸水倍率降低,最大吸水倍率为 200.3g/g;吸盐倍率在 AM/AA=0.4 处最高,大于 0.4 之后降低,最大吸盐倍率为 77.7g/g。AM/AA 较小时,吸(盐)水倍率低,原因是 AA 含量高会导致羧酸负离子含量过高,羧基之间发生自交联的均聚反应,此时可溶部分增加,产品流失多,表现为吸(盐)水倍率较低。随着 AM 含量的增加,具有高化学活性的酰胺基含量升高,加速了网状结构的形成,增大了结构内的空间,从而表现为树脂吸(盐)水倍率升高。而酰胺基含量过高使得网状结构过于密实,结构内部的空间反而减小,树脂吸(盐)水性迅速降低^[8-9]。吸水倍率和吸盐水倍率最大值不一致,原因是 AM 的增大,由于外部离子的存在降低了盐效应,更有利于吸盐水^[10]。因此,吸盐水的最大倍率出现在 AM/AA=0.4,而吸水倍率的最大值在 AM/AA=0.2。

2.1.2 膨润土用量

在中和度 70%,引发剂 KSP 用量 1%,交联剂 MBA 用量 0.01%,AM/AA 为 0.2,微波辐射功率 520W,辐射时间 5min 的条件下,考察膨润土用量

对吸(盐)水倍率的影响,结果见图 2。

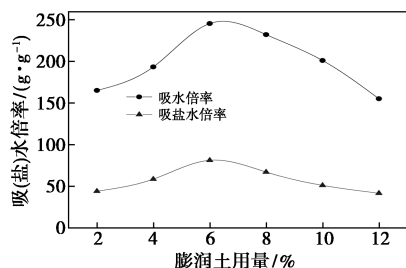


图 2 膨润土用量对吸(盐)水倍率的影响

由图可知,随着膨润土用量的增加,吸(盐)水倍率先增大后减小,在膨润土用量为 6% 处吸(盐)水倍率达到最大,之后减小,最大吸水倍率和吸盐倍率分别为 245.5g/g 和 81.2g/g。膨润土用量的增加使树脂的交联点增多,交联密度不断提高,树脂的吸(盐)水倍率增加。膨润土用量过大,形成了过于致密的高分子网络,使结构内部空间减小,吸(盐)水倍率下降^[11]。因此,选择膨润土用量为 6%。

2.1.3 丙烯酸中和度

在引发剂 KSP 用量 1%,交联剂 MBA 用量 0.01%,AM/AA 为 0.2,膨润土用量 6%,微波辐射功率 520W,辐射时间 5min 的条件下,考察中和度对吸(盐)水倍率的影响,结果见图 3。

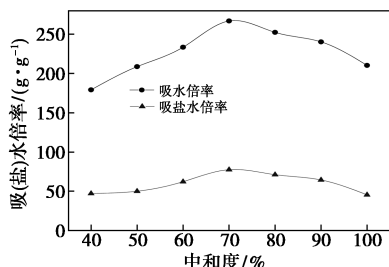


图 3 中和度对吸(盐)水倍率的影响

由图可知,随中和度升高,吸(盐)水倍率先增大后减小,在中和度为 70%,吸(盐)水倍率达到最大,吸盐倍率为 82.5g/g,吸水倍率为 266.7g/g。主要原因是当中和度较低时,丙烯酸的活性很强,此时共聚反应难以控制,会形成丙烯酸单体间的共聚,这会导致吸(盐)水倍率较低。而随着中和度的升高,形成较多比羧酸基团亲水性更高的羧酸钠基团,由于其发生离解,电荷密度提高了,网状结构内外侧形成渗透压使水分子从外向内扩散,最终表现为吸(盐)水倍率升高。当钠离子过多时,电荷之间的排斥作用成为主要影响因素,它阻碍了水分子进入网状结构,导致吸(盐)水倍率下降^[12-13]。因此中和度 70% 最佳。

2.1.4 引发剂 KSP 用量

在中和度 70%,交联剂 MBA 用量 0.01%,AM/AA 为 0.2,膨润土用量 6%,微波辐射功率 520W,辐射时间 5min 的条件下,考察引发剂 KSP 用量对吸(盐)水倍率的影响,结果见图 4。

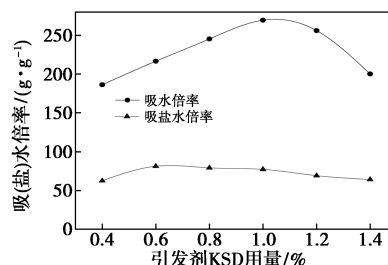


图 4 引发剂 KSP 用量对吸(盐)水倍率的影响

由图可见,吸(盐)水倍率随着引发剂 KSP 用量的增加,先增大后减小,在引发剂 KSP 用量 0.6% 时,吸盐水倍率达最大,为 82.7g/g,其后再增加引发剂 KSP 用量,吸盐水倍率变化不大。在引发剂 KSP 用量 1% 时,吸水倍率达最大,为 269.3g/g,之后吸水倍率减小。KSP 用量增加,导致体系内的自由基含量增加,增加了蔗渣纤维素大分子链上的接枝活性点,从而提高了单体的接枝效率,因此树脂的吸(盐)水倍率提高。当自由基含量过多时,短时间内反应过快,引起爆聚现象,导致聚合物分子链缩短,结构过于紧密,不利于吸水膨胀,吸(盐)水倍率下降^[14]。因此选取引发剂 KSP 用量为 1%。

2.1.5 交联剂 MBA 用量

在中和度 70%,引发剂 KSP 用量 1%,AM/AA 为 0.2,膨润土用量 6%,微波辐射功率 520W,辐射时间 5min 的条件下,考察交联剂 MBA 用量对吸(盐)水倍率的影响,结果见图 5。

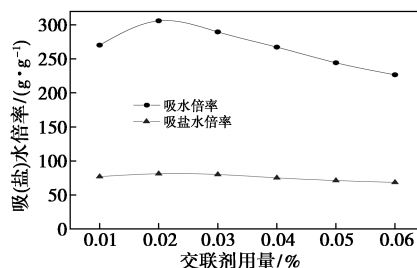


图 5 交联剂 MBA 用量对吸(盐)水倍率的影响

由图可知,随着交联剂 MBA 用量的增加,吸(盐)水倍率先增大后减小,在交联剂 MBA 用量 0.02% 时吸(盐)水倍率达最大,吸盐水倍率为 83.2g/g,吸水倍率为 305.8g/g。这是由于交联剂 MBA 用量较少时,交联密度小,形成的分子网格较

大,水溶性较大,不具有保水性。当网格链长在 $10^{-9} \sim 10^{-8} \text{ m}$ 范围内,树脂的吸液效果最好^[11]。当交联剂 MBA 用量过多,致使交联密度过大,使水分子难以进入内部结构,不易膨胀,吸(盐)水倍率降低。因此最佳交联剂 MBA 用量为 0.02%。

2.1.6 微波辐射功率

在中和度 70%,交联剂 MBA 用量 0.02%,引发剂 KSP 用量 1%,AM/AA 为 0.2,膨润土用量 6%,辐射时间 5min 的条件下,考察辐射功率对吸(盐)水倍率的影响,结果见图 6。

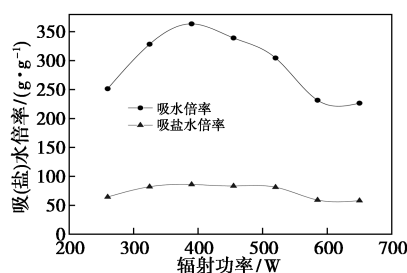


图 6 辐射功率对吸(盐)水倍率的影响

由图可见,随着辐射功率的升高,吸(盐)水倍率先增大后减小,在 390W 处测得最大吸水倍率 363.5g/g 和最大吸盐水倍率 86.1g/g。在辐射功率较低的情况下,微波强度较低,加热速度较慢,反应不充分,接枝率较低,吸(盐)水倍率低。辐射功率过大,反应速度过快,引起爆聚,交联密度过于紧密,聚合度降低,分子链短,吸(盐)水倍率降低。因此最佳辐射功率为 390W。

2.1.7 微波辐射时间

在中和度 70%,交联剂 MBA 用量 0.02%,引发剂 KSP 用量 1%,AM/AA 为 0.2,膨润土用量 6%,辐射功率 390W 的条件下,考察辐射时间对吸(盐)水倍率的影响,结果见图 7。

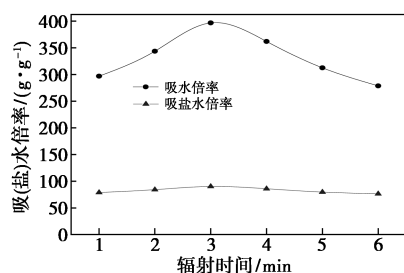


图 7 辐射时间对吸(盐)水倍率的影响

由图可知,随着辐射时间的增加,吸(盐)水倍率先增大后减小,在 3min 处测得最大吸(盐)水倍率,分别为 90.2g/g 和 396.5g/g。由于辐射时间的增加,反应程度增加,交联密度增大,三维网状结构逐

渐形成,结构内部空间增大,表现为吸(盐)水倍率的升高。但辐射时间过长,使得交联密度过大,导致形成的三维网状结构内部空间减小,表现为吸(盐)水倍率下降。因此,选取辐射时间为 3min。

2.2 正交试验

综合考虑单因素实验的结果,按照表 1 实验因素与水平进行正交试验,结果见表 2。

表 1 正交试验因素、水平表

水平	A 辐射时间/min	B 辐射功率/W	C AM/AA	D 中和度/%
1	2.5	325	0.2	60
2	3.0	390	0.3	70
3	3.5	455	0.4	80

表 2 正交试验结果

实验	A/min	B/W	C	D/%	吸水倍率/ (g·g ⁻¹)	吸盐水倍率/ (g·g ⁻¹)
实验 1	2.5	325	0.2	60	199.8	79.8
实验 2	2.5	390	0.3	70	304.1	84.1
实验 3	2.5	455	0.4	80	175.4	85.4
实验 4	3.0	325	0.3	80	242.2	72.2
实验 5	3.0	390	0.4	60	442.6	101.9
实验 6	3.0	455	0.2	70	327.0	87.0
实验 7	3.5	325	0.4	70	293.9	93.9
实验 8	3.5	390	0.3	80	278.6	78.6
实验 9	3.5	455	0.2	60	255.8	75.8
K1	679.3	735.9	805.4	898.2		
K2	1011.8	1025.3	802.1	925.0		
K3	828.3	758.2	911.9	696.2		
R	332.5	289.4	109.8	228.8		

从表 2 可知,4 个因素对吸(盐)水倍率的影响顺序是:A(微波辐射时间)>B(微波辐射功率)>D(中和度)>C(AM/AA),最佳配比方案为:A2B2C3D1,即当膨润土用量为 6%,引发剂用量为 1%,交联剂用量为 0.02%,AM/AA=0.4,中和度为 60%,辐射功率为 390W,辐射时间为 3min。此时,所得产品的吸水倍率和吸盐水倍率在实验域内均最高,分别为 442.6g/g 和 101.9g/g。以最佳配比方案所制复合高吸水树脂进行后续实验。

2.3 FT-IR 分析

预处理前后的甘蔗渣和复合高吸水树脂的 FT-IR 谱图见图 8。

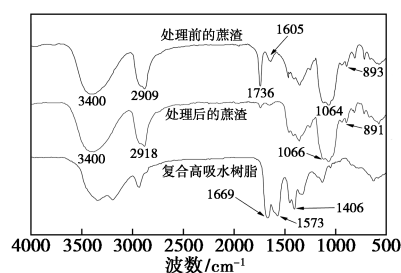


图 8 预处理前后的甘蔗渣和复合高吸水树脂的 FT-IR 谱图

由图可见,处理后的蔗渣较处理前蔗渣, 1605cm^{-1} 处木质素芳环骨架的特征吸收峰消失, 1736cm^{-1} 处半纤维素聚木糖羰基的特征吸收峰明显减弱,这说明预处理可明显降低蔗渣的木质素以及半纤维素。复合高吸水性树脂在 1669cm^{-1} 、 1573cm^{-1} 和 1406cm^{-1} 处出现吸收峰,其中 1669cm^{-1} 处为羰基伸缩振动峰; 1573cm^{-1} 处为酰胺基变形振动峰,而 1406cm^{-1} 处为 $\text{R}-\text{COO}-$ 基团和丙烯酰胺链节中的 $-\text{CH}$ 变形振动峰^[15]。说明有羧基和酰胺基接枝到了蔗渣纤维素上,形成了接枝共聚物。

2.4 复合高吸水树脂的性能分析

2.4.1 吸水性能分析

时间对复合高吸水树脂吸水性能的影响见图 9,并进一步考察时间的平方根与吸水倍率的关系,结果见图 10。

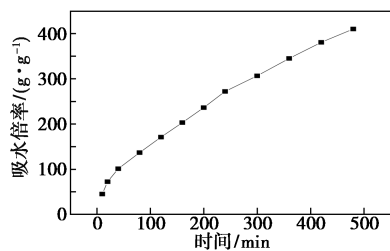


图 9 时间对复合高吸水树脂吸水性能的影响

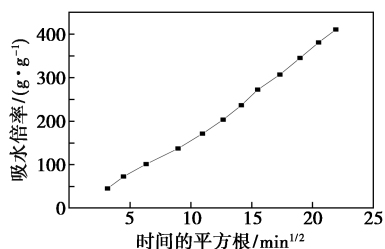


图 10 时间的平方根与吸水倍率的关系

由图 9—10 可知,时间与吸水倍率不成正比关系,而时间的平方根与吸水倍率接近正比关系。说明复合高吸水树脂的吸水速率主要受第一个过程控制,即水分子扩散到复合高吸水树脂的三维网状结构中,扩散速率是吸水速率的主要影响因素^[16]。

2.4.2 保水性能分析

称取 100g 充分吸水的复合高吸水树脂,在室温,通风的室内静置,按照 1.3.2 的方法测定保水率,结果见图 11。

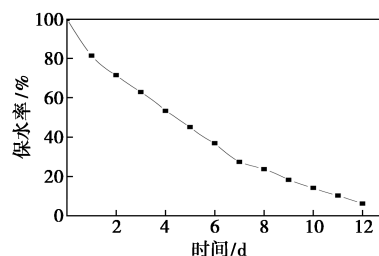


图 11 时间对复合高吸水树脂保水率的影响

由图可见,第 1 天水分流失最多,第 2—7 天之间较为均匀,第 7 天后失水率较低。主要是因为,吸水性树脂内所吸附的水可分为 3 类:结合水、非正常水和自由水,三者与树脂结合的紧密程度依次降低,首先失去的是自由水,之后失去的是非正常水,最后是结合水。自由水和非正常水失去后,会在粒子表面形成膜,失水速度下降。另一方面结合水与树脂的亲水基团之间形成配位键或氢键相,失水耗能很大,故速度变慢^[17]。

在室温条件下,放置 4 天后,复合高吸水树脂仍有 53.3% 的保水率。12 天后基本释放完水分,说明该复合高吸水树脂有一定的保水能力和均匀控释能力。

2.4.3 重复使用性能分析

称取 1g 复合高吸水树脂,按照 1.3.1 方法测定其重复吸水能力,结果见图 12。

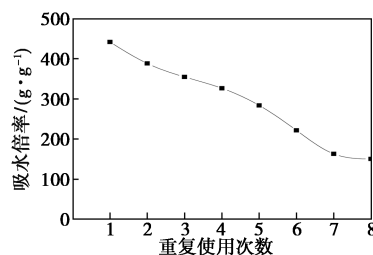


图 12 重复使用次数对复合高吸水树脂吸水倍率的影响

由图可见,随着重复使用次数的增加,复合高吸水树脂的吸水倍率降低,重复使用 5 次后,吸水倍率降到 283.8g/g ,为初次使用吸水倍率的 64.1% ,说明制得的复合高吸水树脂具有良好的稳定性。

3 结论

(1)制备甘蔗渣/膨润土基复合高吸水性树脂的最佳配比条件为:膨润土用量 6% ,引发剂用量 1% ,

交联剂用量 0.02%, AM/AA=0.4, 中和度 60%, 辐射功率 390W, 辐射时间 3min, 最佳产品的吸水倍率为 442.6g/g, 吸盐倍率为 101.9g/g。

(2) 制得的复合高吸水树脂的吸水速率主要受水分子向树脂内扩散过程影响; 树脂具有较高的吸(盐)水性能, 较强的保水能力及均匀控释能力, 同时重复使用效果较好。因此, 该树脂可大大提高保水控释效果, 降低成本。

参考文献

- [1] 唐晓璐. 高吸水树脂的发展及应用[J]. 山东化工, 2017, 46(14): 55-56.
- [2] 胡鹏, 贺龙, 刘强. 纤维素/膨润土复合高吸水性树脂的制备及农业应用[J]. 焦作大学学报, 2016, 30(3): 73-75.
- [3] Yu Y, Zhang Y, Xia S. Research advance of high water-absorptive resin[J]. New Chemical Materials, 2014(4): 113-115.
- [4] 程志强, 马琦, 康立娟, 等. 微波辐射合成聚丙烯酸钠/膨润土复合高吸水树脂结构及性能研究[J]. 中国塑料, 2012, 26(5): 58-63.
- [5] 唐宏科, 薛锋. P(AA-AM-VAC)/OMMT 复合高吸水性树脂的制备[J]. 精细化工, 2011, 28(8): 737-741.
- [6] Flory P J. Principles of polymer chemistry[M]. New York: Cornell University Press, 1953.
- [7] Clark A H. Direct analysis of experimental tie line data (two polymer-one solvent systems) using Flory-Huggins theory[J]. Carbohydrate Polymers, 2000, 42: 337-351.
- [8] 赵彦生, 李琼, 胡灯, 等. 改性聚天冬氨酸/聚丙烯酸复合吸水性树脂的制备与敏感性研究[J]. 精细化工, 2016, 33(6): 620-627.
- [9] 王斌, 王晓红, 董哲, 等. 淀粉接枝聚丙烯酸/丙烯酸酰胺高吸水树脂的微波合成进展[J]. 内蒙古民族大学学报(自然汉文版), 2016, 31(6): 478-483.
- [10] 刘书林, 王翠玲, 陈志安, 等. 高岭土复合耐盐型高吸水性树脂的合成[J]. 精细化工, 2012, 29(9): 836-849.
- [11] 王瑞. 小麦秸秆/膨润土基高吸水性树脂的制备及性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2013.
- [12] 贺龙强, 胡鹏, 刘中阳. 利用高岭土和玉米秸秆制备复合高吸水性树脂[J]. 江苏农业科学, 2017, 45(23): 296-298.
- [13] 舒静, 张卿源, 赵大颀. 微波辐射原位聚合法合成蒙脱土(MMT)/淀粉改性高吸水性树脂的研究[J]. 化工科技, 2017, 25(3): 30-35.
- [14] 李小燕. 麦秸制备耐盐型农用高吸水性树脂及其性能研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2006.
- [15] 李好娜, 曹奇领, 化全县, 等. 秸秆纤维素系高吸水树脂的研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(2): 131-134.
- [16] Zhang X, Zhuo R, Yang Y. Using mixed solvent to synthesize temperature sensitive poly(N-isopropylacrylamide) gel with rapid dynamics properties[J]. Biomaterials, 2002, 23(5): 1313-1318.
- [17] 梁猛, 张小舟, 马若芳, 等. 稻壳基高吸水性树脂的合成及性能研究[J]. 高师理科学刊, 2016, 36(2): 37-40.

收稿日期: 2018-08-28

(上接第 166 页)

- [13] Liu Z N, Liu Y M, Chen L, et al. Performance study of heavy metal ion adsorption onto microwave-activated banana peel[J]. Desalination & Water Treatment, 2014, 52(37): 7117-7124.
- [14] Suksabye P, Thiravetyan P. Cr(VI) adsorption from electroplating plating wastewater by chemically modified coir pith[J]. Journal of Environmental Management, 2012, 102(14): 1-8.
- [15] Zafarani H R, Bahrololoom M E, Noubactep C, et al. Green walnut shell as a new material for removal of Cr(VI) ions from aqueous solutions[J]. Desalination & Water Treatment, 2015, 55(2): 1-26.
- [16] Altun T, Pehlivan E. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by modified walnut shells[J]. Food Chemistry, 2012, 132(2): 693-700.
- [17] Gupta A, Balomajumder C. Simultaneous adsorption of Cr(VI) and phenol onto tea waste biomass from binary mixture: multicomponent adsorption, thermodynamic and kinetic study[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, 3(2): 785-796.
- [18] Mahmood-Ul-Hassan M, Suthor V, Rafique E, et al. Removal of Cd, Cr, and Pb from aqueous solution by unmodified and modified agricultural wastes[J]. Environmental Monitoring & Assessment, 2015, 187(2): 1-8.
- [19] Fethiye G, Elif Dincturk A, Erol P. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using modified red pine sawdust[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(3): 1201-1207.
- [20] Tejada Tovar C, Villabona Ortiz A, Ruiz Paternina E. Adsorption kinetics of Cr(VI) using chemically modified residual biomass in batch and continuous systems[J]. Rev Ion, 2015, 28(1): 29-41.

收稿日期: 2018-08-28