

酸改性甘蔗渣对电镀废水中 Cr(VI) 的吸附特性研究

刘雪梅 赵 蓓

(华东交通大学土木建筑学院,南昌 330013)

摘 要 研究了草酸和磷酸改性甘蔗渣对模拟废水中 Cr(VI) 的吸附效果,并通过扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱仪和比表面积测试等方法对 2 种改性甘蔗渣进行表征。表征结果显示,3 种吸附剂的比表面积表现为磷酸改性甘蔗渣>草酸改性甘蔗渣>普通甘蔗渣;2 种酸改性甘蔗渣较普通甘蔗渣的含氧官能团种类和数量大幅度增加,吸附能力提高。吸附实验结果表明,3 种吸附剂吸附量表现为草酸改性甘蔗渣>磷酸改性甘蔗渣>普通甘蔗渣。吸附热力学及动力学研究显示,Langmuir 等温吸附模型能更好地描述吸附过程,吸附过程遵循准二级动力学方程。

关键词 草酸,磷酸,改性,甘蔗渣,吸附, Cr(VI)

Adsorption characteristics of Cr(VI) in electroplating wastewater by acid modified bagasse

Liu Xuemei Zhao Bei

(School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330013)

Abstract The effect of oxalic acid and phosphate modified bagasse on the adsorption of Cr(VI) in simulated wastewater was studied. Two bagasses were characterized by SEM, FT-IR, and BET. The characterization results showed that the specific surface area of phosphate modified bagasse>oxalic acid modified bagasse>ordinary bagasse. The oxygen-containing functional groups type and number of two kinds of modified bagasse than that of ordinary bagasse, which greatly increased adsorption capacity. The results shown that the adsorption capacity was represented by oxalic acid modified bagasse-based>phosphate-modified bagasse-based>common bagasse. The results of adsorption thermodynamics and kinetics shown that the Langmuir isotherm adsorption model can better reflect the adsorption process and the adsorption process followed the pseudo-second order kinetic equation.

Key words oxalic acid, phosphoric acid, modification, bagasse, adsorption, Cr(VI)

电镀废水中的重金属元素铬对环境具有极大且持久的危害,因此对水体中 Cr(VI) 的污染治理迫在眉睫^[1-4]。学者利用农林废弃物或者对农林废弃物进行改性研究其对废水中 Cr(VI) 的吸附行为^[5-7],何忠明等^[8]以柚子皮为原料,吸附去除水中的六价铬和砷。研究表明,当水中 Cr(VI) 浓度较低时,水中六价铬去除率可达 91.87%。韦学玉等^[9]、张明明^[10]发现农作物和壳聚糖复合而成的材料对重金属有极好的吸附效果。

本研究以普通甘蔗渣(OB)为原料,经过酸改性分别制得草酸改性甘蔗渣(OMB)和磷酸改性蔗渣(PMB),通过对影响吸附效果的因素进行优化,结合扫描电子显微镜、比表面积测试、傅里叶变换红外光谱仪等对材料进行深入研究,为农林废弃物或副

产物应用于处理废水中重金属提供参考。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

广西甘蔗渣;重铬酸钾、硫酸、丙酮、二苯基炭酰二肼、氢氧化钠、草酸、磷酸、盐酸,均为分析纯。

紫外-可见分光光度计(L5S 型),上海精密仪器仪表有限公司;电子分析天平(AL204 型),梅特勒-托利多国际有限公司;pH 计(pHS-3E 型),上海精密仪器仪表有限公司;数字显示测速恒温摇床(SHZ-82A 型),湖南吴德仪器设备有限公司。

1.2 OMB 的制备

甘蔗经破碎机粉碎,过 100 目筛,用去离子水反复清洗,于 80℃干燥备用。准确称取经过预处理的

甘蔗渣 30g,置于 2L 大烧杯中,加入 1500mL 浓度为 1mol/L 的草酸溶液,混合均匀,浸泡 4h,过滤去除液体部分,用去离子水洗涤至中性,于 80℃ 干燥备用。

1.3 PMB 的制备

PMB 的制备过程与 OMB 相同,将草酸溶液换成磷酸溶液。

1.4 模拟废水的配制

称取于 120℃ 干燥 2h 的重铬酸钾 0.2829g,用蒸馏水溶解后,移入 1000mL 容量瓶,用蒸馏水稀释至标线,摇匀,配制成 Cr(VI) 质量浓度为 100mg/L 的模拟废水,实验所需其他质量浓度的水样均由该模拟废水稀释配制。

1.5 吸附实验

在 25℃ 条件下,将质量浓度不同的 Cr(VI) 溶液(50mL)移取到 250mL 锥形瓶中,用 0.1mol/L HCl 及 0.1mol/L NaOH 调节溶液 pH,加入一定量 OMB 和 PMB,以 120r/min 转速在恒温摇床中振荡一定时间,静置片刻后过滤,取上清液测定溶液中 Cr(VI) 含量。去除率及平衡吸附量的计算方法见式(1)~(2)。

$$\eta = \frac{\rho_0 - \rho_e}{\rho_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e) \times V}{m} \quad (2)$$

式中, η 为去除率,%; ρ_0 为吸附前废水中 Cr(VI) 质量浓度,mg/L; ρ_e 为吸附平衡时废水中 Cr(VI) 质量浓度,mg/L; q_e 为平衡吸附量,mg/g; m 为甘蔗渣质量,g; V 为废水体积,L。

1.6 分析方法

根据 GB 7467—1987《水质六价铬的测定——二苯炭酰二肼分光光度法》测定废水中 Cr(VI) 的含量。

2 结果与讨论

2.1 比表面积分析

3 种吸附剂比表面积分析结果见表 1。由表可知,OB、OMB 以及 PMB 的比表面积、总孔容、平均孔径存在差异。比表面积从大到小依次为 PMB>OMB>OB;总孔容表现为 PMB≈OMB>OB;平均孔径表现为 OMB>OB>PMB。原因是在酸性条件下,甘蔗渣组分与酸发生反应改变了孔隙结构,故酸改性甘蔗渣的比表面积增加、孔容增大、孔径发生改变。而磷酸造孔能力强于草酸,所以 PMB 的孔

隙结构比 OMB 的更发达。

表 1 吸附剂比表面积分析结果

样品名称	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
OB	0.8748	0.001564	7.15280
OMB	1.6463	0.004993	12.13037
PMB	4.5395	0.004647	4.09460

2.2 SEM 分析

图 1 为吸附剂的 SEM 图。由图可以看出:OB 呈柱状,主要为大孔结构,表面较为平整密实,只有少量的裂缝;OMB 表现为褶皱较多的多层状结构,且层面有大量的孔隙,孔隙结构发达并一直贯穿到其内部;PMB 结构松散,为片状结构,出现了大量排列整齐的孔隙。

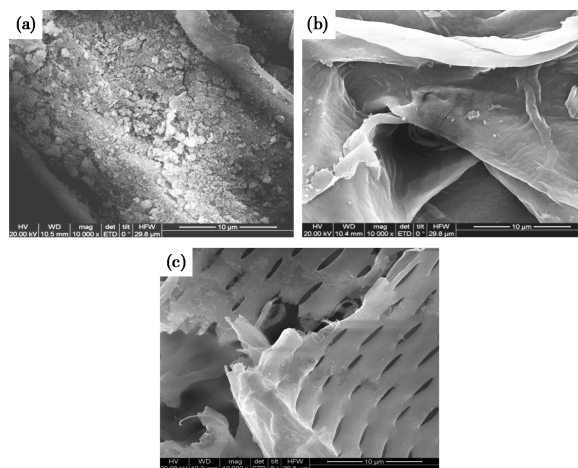


图 1 吸附剂的 SEM 图

[(a)OB;(b)OMB;(c)PMB]

2.3 FT-IR 分析

图 2 为吸附剂的 FT-IR 谱图。由 OB 的 FT-IR 谱图可以看出:3419 cm^{-1} 处为醇类的 O—H 伸缩振动吸收峰;2927 cm^{-1} 处为 C—H 的伸缩振动吸收峰;2374 cm^{-1} 和 2344 cm^{-1} 处为 P—H 的伸缩振动吸收峰;1735 cm^{-1} 处为 C=O 的伸缩振动吸收峰;1633 cm^{-1} 、1606 cm^{-1} 以及 1514 cm^{-1} 处为 N—H 的面内弯曲振动吸收峰;1426 cm^{-1} 处为 C—H 的伸缩振动吸收峰;1376 cm^{-1} 和 1328 cm^{-1} 处为纤维素和半纤维素中 C—H 的变形振动吸收峰;1248 cm^{-1} 和 1163 cm^{-1} 处为 C—O 的伸缩振动吸收峰;1052 cm^{-1} 处为 C—O—C 的叠加振动吸收峰;834 cm^{-1} 处为醛类的 C—H 弯(面外)曲振动吸收峰;605 cm^{-1} 处为—NH₂ 的面外振动吸收峰。

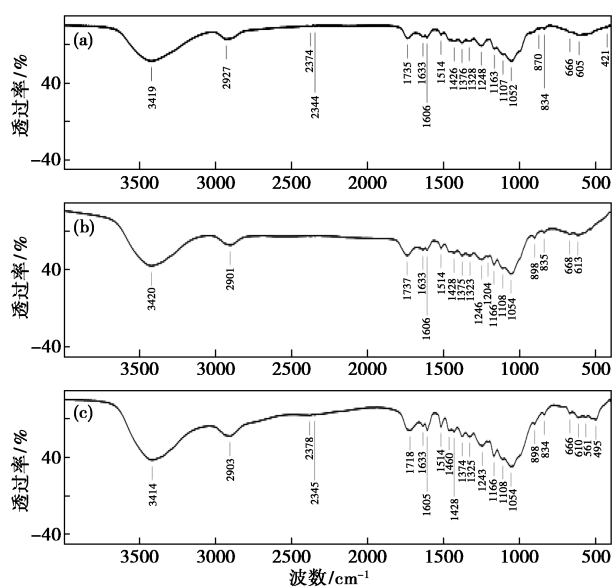


图2 吸附剂的 FT-IR 谱图

[(a)OB; (b)OMB; (c)PMB]

由 OMB 的 FT-IR 谱图可以看出:位于 2927cm^{-1} 处的 C—H 的伸缩振动吸收峰移至 2901cm^{-1} 处,吸收峰宽度变大;位于 1328cm^{-1} 处的纤维素和半纤维素中 C—H 的变形振动吸收峰移至 1323cm^{-1} 处,且吸收峰强度增强; 898cm^{-1} 处为醛类的 C—H 弯(面外)曲振动吸收峰,是新的吸收峰;位于 605cm^{-1} 处的 $-\text{NH}_2$ 的面外振动吸收峰移至 613cm^{-1} 处; 668cm^{-1} 处为 $-\text{NH}_2$ 的面外振动吸收峰,是新的吸收峰。

由 PMB 的 FT-IR 谱图可以看出:位于 3419cm^{-1} 处的醇类 O—H 伸缩振动吸收峰移至 3414cm^{-1} 处,且吸收峰宽度变大;位于 2927cm^{-1} 处的 C—H 的伸缩振动吸收峰移至 2903cm^{-1} 处,吸收峰宽度变宽;位于 1735cm^{-1} 处的 C=O 的伸缩振动吸收峰移至 1718cm^{-1} 处;位于 1426cm^{-1} 处的 C—H 的伸缩振动吸收峰移至 1460cm^{-1} 处; 1428cm^{-1} 处为 C—H 的伸缩振动吸收峰,是新的吸收峰; 1108cm^{-1} 处为 C—O 的伸缩振动吸收峰,是新的吸收峰; 898cm^{-1} 处为醛类的 C—H 弯(面外)曲振动吸收峰,是新的吸收峰;位于 605cm^{-1} 处的 $-\text{NH}_2$ 的面外振动吸收峰移至 610cm^{-1} 处; 666cm^{-1} 处为 $-\text{NH}_2$ 的面外振动吸收峰,是新的吸收峰。

由上述分析可知,与 OB 相比,OMB 和 PMB 的吸收峰位置均发生了偏移,出现了官能团,所以 OMB 和 PMB 通过氧化还原作用^[5-6]或络合作用^[11]对 Cr(VI)吸附效果大幅度增强。OMB 中新增的官能团种类和数量比 PMB 更多,因此 OMB 对 Cr(VI)

吸附效果最强。由于 OMB 吸附量大于 PMB 吸附量,因此酸改性甘蔗渣对 Cr(VI)吸附主要由官能团决定。

2.4 初始废水 pH 对 Cr(VI)去除率的影响

将 3 种吸附剂分别投加到 Cr(VI)质量浓度为 50mg/L 的模拟废水溶液(50mL)中,考察初始废水 pH 对 Cr(VI)去除率的影响(见图 3)。

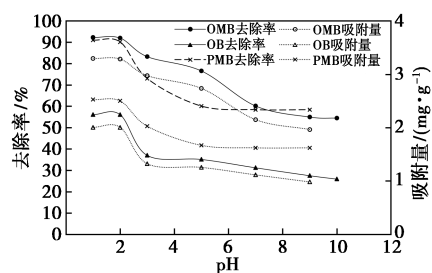


图3 初始废水 pH 对 Cr(VI)去除率的影响

由图 3 可知:初始废水 $\text{pH}=1\sim 2$ 时,3 种吸附剂对 Cr(VI)去除率变化幅度非常小; $\text{pH}=2\sim 10$ 时,3 种吸附剂对 Cr(VI)去除率均迅速下降。3 种吸附剂对 Cr(VI)的吸附量和去除率的变化趋势基本一致。初始废水 $\text{pH}=2$ 时,OMB 和 OB 对 Cr(VI)去除率最高,分别为 92.4% 和 56.1% ;初始废水 $\text{pH}=1$ 时,PMB 对 Cr(VI)去除率最高,为 91.0% 。与 OB 相比,PMB 和 OMB 对 Cr(VI)去除率明显提高。这是因为在 pH 不同条件下,金属铬在水溶液中以 Cr^{3+} 、 $\text{H}_2\text{CrO}_4(\text{aq})$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 HCrO_4^- 、 KCrO_4^- 、 CrO_4^{2-} 形态存在^[12-15]。酸性条件下铬离子的存在形态主要为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 HCrO_4^- ^[12-14,16-17], $\text{pH}=1$ 时 HCrO_4^- 占主导地位^[18-20], $\text{pH}=2\sim 6$ 时 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 占主导地位^[19];碱性条件下铬离子的存在形态主要为 CrO_4^{2-} ^[12-15,19]。当 pH 较小时,大量 H^+ 使得吸附剂官能团发生质子化反应,吸附剂中心带正电荷^[11];而随着 pH 的升高, OH^- 不断增加,官能团发生去质子化反应。因此在竞争吸附和静电排斥作用下,吸附效果下降。由于 PMB 及 OMB 含氧官能团和含炭官能团比 OB 增多,因此官能团质子化后携带更多正电荷,且含氧官能团会与 Cr(VI)发生氧化还原反应,使得金属铬由毒性高的价态转化为毒性低的价态,即 Cr(VI)转变为 Cr(III)。因此 PMB 和 OMB 对 Cr(VI)去除率较高。OMB 含炭官能团和含氧官能团比 PMB 增多,故 OMB 对 Cr(VI)去除率比 PMB 高。根据实验结果,确定 PMB 对 Cr(VI)吸附时,初始废水 $\text{pH}=1$ 最为适宜;OMB 对 Cr(VI)吸附时,初始废水 $\text{pH}=2$ 最为适宜。总

体来看,对 Cr(VI) 去除率从大到小依次为 $\text{OMB} > \text{PMB} > \text{OB}$ 。考虑到 GB 21900—2008《电镀污染物排放标准》对企业 Cr(VI) 排放限值为 0.2mg/L , 最终确定初始废水 $\text{pH} = 2$, 此时出水质量浓度为 0.1mg/L , 满足标准要求。

2.5 吸附剂添加量对 Cr(VI) 去除率的影响

将 3 种吸附剂分别投加到 Cr(VI) 质量浓度为 50mg/L 的模拟废水溶液 (50mL) 中, 考察吸附剂添加量对 Cr(VI) 吸附效果的影响 (见图 4)。

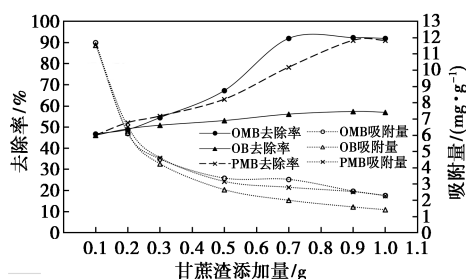


图 4 吸附剂添加量对 Cr(VI) 去除率的影响

由图 4 可知:随着吸附剂——甘蔗渣添加量的增加,吸附活性位点不断增加,PMB 对 Cr(VI) 去除率不断提高,最高达到 91% ;OMB 去除率最高达到 92.4% ;而 OB 对 Cr(VI) 去除率最高仅为 56.1% , 与 OB 相比,PMB 和 OMB 对 Cr(VI) 去除率显著提高。继续投加吸附剂, Cr(VI) 去除率基本不再发生变化。这是因为吸附剂较多时,吸附剂颗粒碰撞概率加大,或 Cr(VI) 与吸附剂表面的官能团反应时受到了阻力作用(活性位点排斥)^[21], 因此发生吸附抑制,导致吸附效果不佳^[22-23]。由于 PMB 和 OMB 比表面积及总孔容大于 OB,故在添加量相同时,PMB 和 OMB 所提供的活性位点远多于 OB,因此 PMB 和 OMB 对 Cr(VI) 的去除率更高。根据实验结果可知,PMB 对 Cr(VI) 吸附时,投加量 0.9g 最为适宜;OMB 对 Cr(VI) 吸附时,投加量 0.7g 最为适宜。总体来看,不同添加量下,吸附剂对 Cr(VI) 的去除率表现为 $\text{OMB} > \text{PMB} > \text{OB}$ 。

2.6 吸附时间对 Cr(VI) 去除率的影响

将 3 种吸附剂分别投加到 Cr(VI) 质量浓度为 50mg/L 的模拟废水溶液 (50mL) 中,考察吸附时间对 Cr(VI) 去除率的影响 (见图 5)。

由图 5 可知:随着吸附时间的延长,3 种吸附剂对 Cr(VI) 去除率都不断提高,吸附时间为 120min 时,OB、PMB、OMB 对 Cr(VI) 去除率均达到最大,分别为 56.1% 、 91% 、 92.4% ;此后随着吸附时间的延长, Cr(VI) 去除率基本不变。

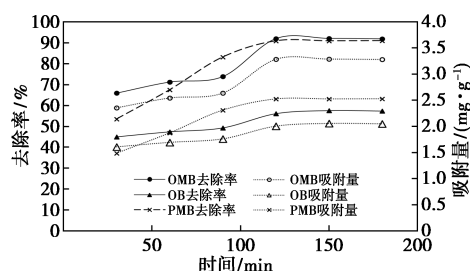


图 5 吸附时间对 Cr(VI) 去除率的影响

2.7 废水初始质量浓度对 Cr(VI) 去除率的影响

将 3 种吸附剂分别投加到 Cr(VI) 质量浓度为 50mg/L 的模拟废水溶液 (50mL) 中,考察废水初始质量浓度对 Cr(VI) 吸附效果的影响,结果见图 6。

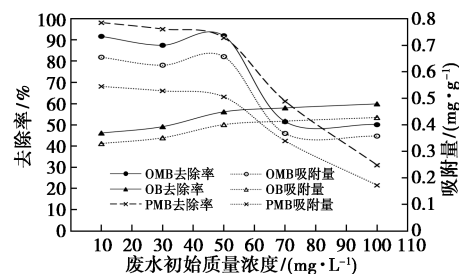


图 6 废水初始质量浓度对 Cr(VI) 去除率的影响

由图 6 可知:废水初始质量浓度为 $10 \sim 50\text{mg/L}$ 时,PMB 对 Cr(VI) 去除率变化幅度较小;当废水初始质量浓度在 $50 \sim 100\text{mg/L}$ 时,PMB 和 OMB 对 Cr(VI) 去除率迅速下降,而 OB 对 Cr(VI) 去除率随着废水初始质量浓度的增大在不断上升,但上升幅度较小。原因是 Cr(VI) 质量浓度较低时,吸附剂提供的活性位点数量远大于 Cr(VI) 的数量,故活性位点的数量随着 Cr(VI) 质量浓度的提高而增加,而当 Cr(VI) 质量浓度超过一定值时,此时活性位点数量小于 Cr(VI) 被吸附量,因此出现竞争吸附^[24]。总体来看,废水初始质量浓度不同时,吸附剂对 Cr(VI) 的去除率表现为 $\text{PMB} > \text{OMB} > \text{OB}$ 。

2.8 吸附等温线测定

在温度 25°C , 转速 120r/min 、吸附时间为 12h 条件下,向锥形瓶中分别加入 Cr(VI) 初始质量浓度为 10mg/L 、 30mg/L 、 50mg/L 、 70mg/L 和 100mg/L 的模拟废水各 50mL ,再分别投加 0.7g OMB 以及 0.9g PMB 进行吸附等温实验,OMB 和 PMB 对 Cr(VI) 的吸附等温曲线图见图 7。

在 OMB 和 PMB 对 Cr(VI) 的吸附过程中,吸附量与 Cr(VI) 初始质量浓度之间有一定的关系。随着 Cr(VI) 初始质量浓度的增大,吸附量不断变大。由曲线上点的切线的斜率随着 Cr(VI) 平衡质

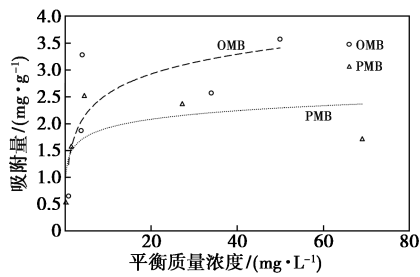


图 7 OMB 和 PMB 对 Cr(VI)的吸附等温曲线图

量浓度的增大而减小且最终趋于零可知,OMB 和 PMB 对 Cr(VI)的吸附速率不断减小,直至为零。换言之,OMB 和 PMB 对 Cr(VI)的吸附速率随着 Cr(VI)平衡质量浓度的增大而减小,但吸附效率下降的速率远小于吸附量上升的速率^[25]。综上所述,OMB 和 PMB 的吸附等温线为 I 型。

分别采用 Langmuir 等温吸附方程[见式(3)]和 Freundlich 等温吸附方程[见式(4)]对实验数据进行拟合,结果见表 2。

$$C_e/q_e = 1/(b \times q_m) + C_e/q_m \quad (3)$$

$$\ln q_e = \ln K + (1/n) \times \ln \rho_e \quad (4)$$

式中, q_e 为平衡吸附量,mg/g; q_m 为吸附剂的最大吸附量,mg/g; b 为 Langmuir 常数,L/mg; K 为 Freundlich 常数; $1/n$ 为吸附指数; ρ_e 为吸附平衡时废水中 Cr(VI)质量浓度,mg/L; C_e 为平衡吸附浓度,mg/L。

表 2 采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程拟合的参数

项目	OMB	PMB
Langmuir 等温吸附方程		
$q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	3.4317	1.7419
$b/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	0.3112	0.6829
R^2	0.9505	0.9817
Freundlich 等温吸附方程		
K	1.7995	1.3619
n	0.5151	0.3515
R^2	0.6159	0.5628

注: R 为相关系数,下同。

结合图 7 和表 2 可知,OMB 和 PMB 对 Cr(VI)的吸附过程与 Langmuir 等温吸附模型较吻合。Langmuir 等温吸附模型假设吸附材料的表面活性位点分布均匀,具有均匀的吸附能,并呈单分子层吸附,故由此推断,OMB 和 PMB 吸附 Cr(VI)过程中以单分子层吸附为主,且 OMB 和 PMB 表面活性位点分布均匀。

2.9 吸附动力学研究

在 25℃ 条件下,向锥形瓶中加入质量浓度 50mg/L 的 Cr(VI)模拟废水 50mL,并投加 0.7g OMB 和 0.6g PMB,进行吸附动力学实验,OMB 和 PMB 对 Cr(VI)的吸附动力学曲线图见图 8。

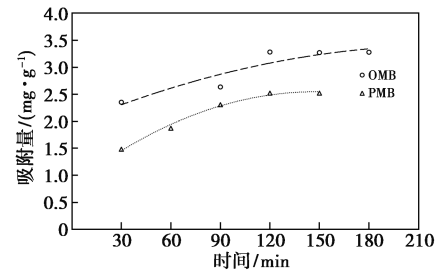


图 8 OMB 和 PMB 对 Cr(VI)的吸附动力学曲线图

由图 8 可知,OMB 和 PMB 对 Cr(VI)的吸附量随着吸附时间的延长而提高。由图中曲线上点的切线的斜率随着时间的延长而不断变小可知,OMB 和 PMB 对 Cr(VI)的吸附速率在不断减小,120min 后吸附速率基本为零,表明吸附达到了饱和^[25]。

采用准一级动力学模型[见式(5)]、准二级动力学模型[见式(6)]和颗粒内部扩散模型对实验数据进行拟合,结果见表 3。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

$$t/q_t = 1/(k_2 \times q_e^2) + t/q_e \quad (6)$$

$$q_t = k \times t^{0.5} \quad (7)$$

式中, q_e 为平衡吸附量,mg/g; q_t 为吸附时间为 t 时刻的吸附量,mg/g; k_1 为准一级吸附速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; t 为吸附时间,min; k 为颗粒内部扩散模型速率常数。

表 3 吸附动力学模型参数

项目	OMB	PMB
准一级动力学方程		
$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	2.8829	11.2346
k_1/min^{-1}	0.0422	0.0569
R^2	0.4952	0.8738
准二级动力学方程		
$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	7.57	3.1918
$k_2/[\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}]$	0.02203	0.00860
R^2	0.9794	0.9919
颗粒内部扩散方程		
k	0.1321	0.1659
R^2	0.8516	0.9514

由表 3 可知,准二级动力学模型能更准确地描述 OMB 和 PMB 吸附 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的动力学过程。物理吸附和化学吸附共同对 OMB 和 PMB 吸附 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的过程产生贡献。采用颗粒内部扩散模型进行拟合时,曲线不经过原点,表明在 OMB 和 PMB 吸附 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的过程中,颗粒内扩散不是唯一的控制步骤,因此推断还包含液膜扩散和表面吸附 2 个阶段。

3 结论

(1) 3 种吸附剂的比表面积从大到小依次为 $\text{PMB} > \text{OMB} > \text{OB}$; 与 OB 相比, PMB 和 OMB 的含氧官能团和含炭官能团增多。

(2) 3 种吸附剂对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附量表现为 $\text{OMB} > \text{PMB} > \text{OB}$ 。

(3) 由吸附等温曲线得知, OMB 和 PMB 的吸附等温线为 I 型, Langmuir 等温吸附模型能较好地描述吸附过程, 吸附以化学吸附为主。准二级动力学模型能较好地描述吸附动力学行为^[25]。

参考文献

- [1] 白春, 成浪, 罗霞娟, 等. 不同方式干燥的香蕉皮吸附六价铬性能研究[J]. 广东化工, 2016, 43(20): 26-27.
- [2] 丁绍兰, 常娥, 齐建敏. 废弃皮革制品屑对六价铬的吸附性能研究[J]. 中国皮革, 2012, 40(3): 1-3.
- [3] 张庆乐, 董建, 张丽青, 等. 草酸改性杨树叶对六价铬的吸附性能[J]. 环境工程, 2015, 33(5): 64-69.
- [4] 刘攀, 文永林, 汤琪. 生物吸附材料处理含六价铬废水的研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2016, 34(4): 215-221.
- [5] Park D, Lim S, Yun Y, et al. Reliable evidences that the removal mechanism of hexavalent chromium by natural biomaterials is adsorption-coupled reduction [J]. Chemosphere, 2007, 70(2): 298-305.
- [6] Muthusamy S, Venkatachalam S, Jeevamani P M K, et al. Biosorption of $\text{Cr}(\text{VI})$ and $\text{Zn}(\text{II})$ ions from aqueous solution onto the solid biodiesel waste residue: mechanistic, kinetic and thermodynamic studies[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21(1): 593-608.
- [7] Singha B, Das S K. Biosorption of $\text{Cr}(\text{VI})$ ions from aqueous solutions: kinetics, equilibrium, thermodynamics and desorption studies[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2011, 84(1): 221-232.
- [8] 何忠明, 王琼, 付宏渊, 等. 柚子皮吸附去除水中的六价铬和砷[J]. 环境工程, 2016, 34(S1): 299-302.
- [9] 韦学玉, 刘志刚, 万耀强, 等. 磁性壳聚糖纳米材料对水中 $\text{Cu}(\text{II})$ 吸附性能的研究[J]. 华东交通大学学报, 2017, 34(4): 129-136.
- [10] 张明明. 生物炭改性材料的制备及其对水体中六价铬的吸附机理研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2016.
- [11] 李江兵, 夏明, 丁纯梅, 等. 酸改性活性炭对废水中六价铬吸附效果的研究[J]. 环境与健康杂志, 2013, 30(1): 69-71.
- [12] 刘超, 杨永哲, 宛娜. 铝污泥吸附六价铬的特征和机理[J]. 环境工程学报, 2013, 7(1): 97-102.
- [13] 周晓倩, 郭华明, 赵凯. 改性天然菱铁矿去除水中六价铬[J]. 环境工程学报, 2015, 9(9): 4171-4177.
- [14] 谭秋菊, 张可方, 赵焱, 等. 活性氧化铝对六价铬的吸附研究[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(6): 130-133.
- [15] 郭方颖. 改性磁性氧化石墨烯材料制备及其对水中六价铬离子的吸附机理研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2016.
- [16] 刘中华, 范传芳, 张记市, 等. 啤酒糟及其生物炭吸附废水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ [J]. 齐鲁工业大学学报: 自然科学版, 2017, 30(4): 19-24.
- [17] Kwak H W, Kim M K, Lee J Y, et al. Preparation of bead-type biosorbent from water-soluble spirulina platensis extracts for chromium (VI) removal [J]. Algal Research, 2015, 3(7): 92-99.
- [18] 黄增尉, 周泽广. 交联壳聚糖处理电镀废水中铬 (VI) 的研究[J]. 广西民族大学学报: 自然科学版, 2006, 12(4): 100-103.
- [19] Gagrai M K, Das C, Golder A K. Reduction of $\text{Cr}(\text{VI})$ into $\text{Cr}(\text{III})$ by spirulina dead biomass in aqueous solution: kinetic studies[J]. Chemosphere, 2013, 93(7): 1366-1371.
- [20] Singha B, Das S K. Biosorption of $\text{Cr}(\text{VI})$ ions from aqueous solutions: kinetics, equilibrium, thermodynamics and desorption studies[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2011, 84(1): 221-232.
- [21] 张双杰, 邢宝林, 黄光许, 等. 柚子皮水热炭对六价铬的吸附[J]. 环境工程学报, 2017, 11(5): 2731-2737.
- [22] 鲁秀国, 段建菊, 黄林长, 等. 炭化核桃壳对废水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附[J]. 化工环保, 2016, 36(6): 611-616.
- [23] 鲁秀国, 段建菊, 黄林长, 等. 氮炭化核桃壳对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附特性与机理[J]. 环境工程学报, 2017, 11(6): 3446-3452.
- [24] 张双杰, 邢宝林, 黄光许, 等. 核桃壳水热炭对六价铬的吸附特性[J]. 化工进展, 2016, 35(3): 950-956.
- [25] Dong X, Ma L Q, Li Y. Characteristics and mechanisms of hexavalent chromium removal by biochar from sugar beet tailing[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 190(1/2/3): 909-915.

收稿日期: 2018-08-30

修稿日期: 2019-09-20