

DOI:10. 3880/j. issn. 1004 - 6933. 2019. 05. 018

盐酸改性浒苔对 Cr(VI) 的吸附性能研究

王有丽, 孙文寿, 孙文静

(青岛大学环境科学与工程学院, 山东 青岛 266071)

摘要:为利用浒苔处理含 Cr(VI) 废水, 对浒苔进行了盐酸改性, 通过间歇吸附试验研究了 pH 值、盐酸改性浒苔投加量、吸附时间及温度对盐酸改性浒苔吸附 Cr(VI) 的影响。结果表明: 使用盐酸改性浒苔作为吸附剂去除废水中 Cr(VI) 的方法是可行的, 酸性条件有利于 Cr(VI) 的吸附, 当 pH 值为 1、Cr(VI) 初始质量浓度为 100 mg/L 时, 去除率可达 99. 7%; 准二级动力学方程能更好地拟合试验数据, 颗粒内扩散阻力比外部传质阻力的影响更显著; 吸附等温线数据更符合 Langmuir 模型, 吸附吉布斯自由能为负值, 而吸附焓变为正值, 盐酸改性浒苔吸附剂对 Cr(VI) 的吸附是自发的吸热过程。

关键词:Cr(VI); 改性浒苔; 盐酸; 吸附性能

中图分类号:X703 **文献标志码:**A **文章编号:**1004 - 6933(2019)05 - 0108 - 06

Adsorption of Cr(VI) by hydrochloric acid modified *Enteromorpha prolifera* // WANG Youli, SUN Wenshou, SUN Wenjing(*College propertytest of Environmental Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China*)

Abstract: In order to treat wastewater containing Cr(VI) by *Enteromorpha prolifera*, hydrochloric acid was used to modify *Enteromorpha prolifera*. The effects of pH value, dosage of hydrochloric acid modified *Enteromorpha prolifera*, adsorption time and temperature on the adsorption of Cr(VI) by hydrochloric acid modified *Enteromorpha prolifera* were studied through batch adsorption tests. The results show that the method of remo VI ng Cr (VI) from wastewater by using hydrochloric acid modified *Enteromorpha prolifera* as adsorbent is feasible. The acidic condition is conducive to the adsorption of Cr(VI). When the initial mass concentration of Cr(VI) is 100 mg/L and the pH value is 1, the removal rate can reach 99. 7%. The quasi-second-order dynamic equation can better fit the experimental data. The effect of diffusion resistance in particles is more significant than that of external mass transfer resistance. The adsorption isotherm data are more consistent with Langmuir model. The Gibbs free energy of adsorption is negative while the enthalpy of adsorption is positive. The adsorption of Cr(VI) by hydrochloric acid modified *Enteromorpha prolifera* adsorbent is a spontaneous endothermic process.

Key words: Cr(VI); modified *Enteromorpha prolifera*; hydrochloric acid; adsorption property

铬是常见的一种重金属污染物, 主要来源于皮革鞣制、电镀、木材处理、钢铁和合金制造、采矿等工业活动^[1-3]。据统计, 我国每年排出的电镀废水在 4 亿 m³ 左右, 这些废水中的重金属离子以 Cr(VI) 为主^[4], 未经处理或处理不达标排放会对地表和地下水造成严重污染^[5]。目前已有很多处理含重金属废水的方法, 例如化学沉淀法、电解还原法、离子交换法、膜分离法、活性炭吸附法等, 然而这些方法存在成本高、能耗大、去除不够完全、容易造成二次污染等缺点^[6-7], 因此有必要寻找成本低且环保的处

理方法。藻类生长迅速、分布广泛, 藻粉比表面积大, 藻细胞壁的多糖和蛋白质等成分所含的胺基、羧基、羟基、磷酸根等官能团有利于吸附重金属, 是一类不错的重金属吸附材料。大型藻类作为替代性生物吸附剂受到越来越多的关注, 其对重金属的生物吸附成为一个重要的研究方向。

近年来, 大型海洋绿藻过量生长, 频繁造成“绿潮”, 已成为世界沿海范围内越来越普遍的现象。其中, 石莼属和浒苔属是世界沿海“绿潮”的常见种类。我国每年春夏季节在青岛等城市的海边浒苔

作者简介: 王有丽(1992—), 女, 硕士研究生, 研究方向为水体重金属污染控制。E-mail: 17806252386@163. com
通信作者: 孙文寿, 教授。E-mail: ws_sun@sohu. com

“绿潮”频繁发生,影响了海洋生态环境和沿海景观。如何合理处置和利用这些绿藻已成为一个亟待解决的问题。本文选用青岛海边的浒苔经盐酸改性处理得到浒苔吸附剂,通过试验研究盐酸改性浒苔吸附废水中 Cr(VI) 的性能及主要影响因素。

1 试验方法

1.1 吸附剂的制备

试验中用作吸附剂的浒苔取自青岛海边,先用现场海水洗净,去除沙子、土、杂质等。采回实验室后,再用自来水清洗,最后用蒸馏水冲洗干净,放入 60 ℃ 烘箱中干燥至恒重。为增加浒苔的比表面积,将浒苔破碎,过 100 目筛,获得尺寸小于 150 μm 的浒苔粉。为了去除杂质,增加浒苔的吸附位点,将浒苔粉放入 0.1 mol/L 的 HCl 溶液中,在室温下搅拌 4 h 后,用蒸馏水洗涤除去溶解的组分和游离酸,再在 60 ℃ 的烘箱中干燥,得到盐酸改性浒苔 (ATEP),储存在干燥器中备用。

1.2 Cr(VI) 溶液的配制

通过在蒸馏水中溶解准确称量的重铬酸钾 ($K_2Cr_2O_7$) 制备质量浓度为 1 000 mg/L 的 Cr(VI) 溶液,再采用蒸馏水稀释,得到所需不同质量浓度的 Cr(VI) 溶液。应用紫外分光光度计 (型号 UV-5200,上海元析仪器有限公司),采用二苯碳酰二肼分光光度法在 540 nm 处测定 Cr(VI) 的质量浓度。试验中使用的所有化学物质都是分析纯。

1.3 吸附试验

a. 盐酸改性对浒苔吸附 Cr(VI) 的影响试验。在 4 个 150 mL 锥形瓶中加入 50 mL 质量浓度为 100 mg/L、pH 值为 4.7 的 Cr(VI) 溶液,浒苔和盐酸改性浒苔投加量分别为 10 g/L 和 20 g/L,然后放入水浴恒温振荡器中振荡,控制温度为 303 K,振荡速度为 140 r/min,12 h 后取出适量放入离心机离心 10 min,然后取 1 mL 测定溶液中 Cr(VI) 的质量浓度。

b. 溶液 pH 值对盐酸改性浒苔吸附 Cr(VI) 的影响试验。分别取 50 mL 质量浓度为 100 mg/L 的 Cr(VI) 溶液于 6 个 150 mL 锥形瓶中,用盐酸和氢氧化钠将 6 个锥形瓶中的溶液 pH 值分别调节为 1、2、3、4、5、6。盐酸改性浒苔投加量为 10 g/L,控制温度为 303 K,振荡速度为 140 r/min,12 h 后测定溶液中 Cr(VI) 的质量浓度。

c. 盐酸改性浒苔投加量对吸附 Cr(VI) 的影响试验。在 8 个锥形瓶中加入 50 mL 质量浓度为 100 mg/L 的 Cr(VI) 溶液,盐酸改性浒苔投加量分别为 2 g/L、4 g/L、6 g/L、8 g/L、10 g/L、12 g/L 和 16 g/L,控制 pH 值为 1,温度为 303 K,振荡速度为

140 r/min,12 h 后测定溶液中 Cr(VI) 的质量浓度。

d. 吸附动力学试验。Cr(VI) 初始质量浓度 ρ_0 分别 220 mg/L 和 500 mg/L,盐酸改性浒苔投加量分别为 2 g/L 和 6 g/L,pH 值为 1,振荡速度为 140 r/min,依次在 0.16 h、0.5 h、1 h、2 h、4 h、6 h、8 h、10 h、11 h、12 h、13 h、14 h 后测定溶液中 Cr(VI) 的质量浓度。

e. 吸附等温线试验。温度分别为 303 K、313 K 和 323 K,pH 值为 1,盐酸改性浒苔投加量为 6 g/L,溶液 Cr(VI) 初始质量浓度 ρ_0 分别为 20 mg/L、60 mg/L、100 mg/L、140 mg/L、180 mg/L、220 mg/L、300 mg/L、400 mg/L 和 500 mg/L,振荡速度为 140 r/min,振荡 12 h 后测定溶液中 Cr(VI) 的质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

通过红外分析谱图上吸附特征峰的归属,可大致了解吸附剂的分子结构。图 1 是盐酸改性浒苔吸附 Cr(VI) 前后红外光谱图。由图 1 可以看出,吸附前红外光谱中,3 430 cm^{-1} 处吸收峰为宽峰且强度较大,归属于羟基 O—H 和氨基 N—H 的伸缩振动峰的叠加,说明其相对含量较高。在 2 923 cm^{-1} 和 609 cm^{-1} 处出现 C—H 伸缩振动吸收峰,1 641 cm^{-1} 处为 ($-COO^{-1}$) 的 C=O 伸缩振动峰或酰胺基的 N—H 变形振动峰,1 253 cm^{-1} 和 1 049 cm^{-1} 处为酮、醛、内酯和羧基的 C—O 伸缩振动峰,说明盐酸改性浒苔中,—OH、—NH、—COOH 及—CONRH 等基团含量较高,对吸附 Cr(VI) 有利。吸附后几乎所有波段的红外特征峰比吸附前明显变弱,可见主要是通过盐酸改性浒苔中—OH、—NH、—COOH 及—CONRH 等官能团的质子化而强化浒苔对 Cr(VI) 即对 $HCrO_4^{-}$ 、 $Cr_2O_7^{2-}$ 等的吸附。

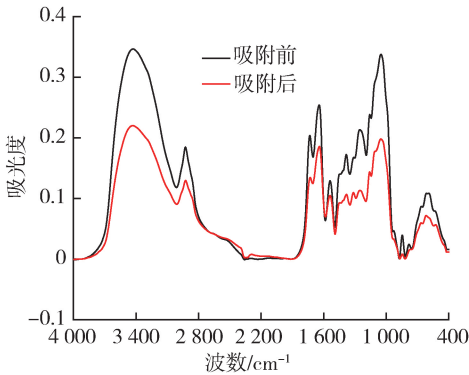


图 1 盐酸改性浒苔吸附 Cr(VI) 前后的红外光谱

2.2 盐酸改性对浒苔吸附 Cr(VI) 的影响

当投加量分别为 10 g/L 和 20 g/L 时,未改性浒苔与盐酸改性浒苔对 Cr(VI) 的去除率 η 分别为 22.69%、35.78% 和 60.38%、80.22%,可见通过盐

酸改性可以有效提高浒苔吸附 Cr(VI) 的能力。分析认为,盐酸可以洗掉浒苔本身吸附的部分钙、镁、钠等金属离子和一些干扰吸附的可溶性物质,增加藻类的吸附位点,提高其对 Cr(VI) 的吸附能力。因此后续试验均用盐酸改性后的浒苔。

2.3 pH 值对盐酸改性浒苔吸附 Cr(VI) 的影响

pH 值对盐酸改性浒苔吸附 Cr(VI) 的影响如图 2 所示。可以看出,平衡吸附量 q_e 随着 pH 值的增大而降低。当 pH 值从 1 变为 6 时,去除率从 99.7% 降低到 52.1%,酸性条件有利于 Cr(VI) 的吸附。含 Cr(VI) 的工业废水通常是酸性的^[8],因此可以不加酸直接处理含 Cr(VI) 废水。

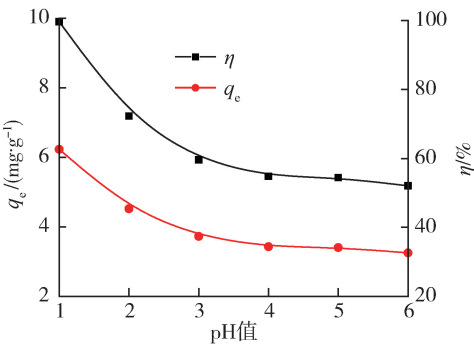


图 2 pH 值对盐酸改性浒苔吸附 Cr(VI) 的影响

在水溶液中, Cr(VI) 在不同 pH 值下以不同的形式存在,包括 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 CrO_4^{2-} 、 HCrO_4^- 和 H_2CrO_4 ^[9]。在 pH 值在 1~4 的范围内时, HCrO_4^- 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 是 Cr(VI) 主要的存在形式,且 HCrO_4^- 占主导地位^[10-12]。藻类细胞表面含有的官能团包括羧基、酚类、内酯类等^[13]。在酸性 pH 值条件下,吸附剂表面官能团因质子化而带正电荷,其与 Cr(VI) 阴离子的静电引力强化了 Cr(VI) 的吸附。在低 pH 值条件下,吸附剂表面带正电荷的位点多,从而更有利于对溶液中 Cr(VI) 阴离子的吸附^[14]。随着 pH 值的增大,溶液中 OH^- 的浓度增大, OH^- 与铬离子竞争以被改性浒苔吸附。此外,在较高的 pH 值下,生物质细胞壁的官能团会带负电荷,从而倾向于排斥 Cr(VI) 阴离子,导致去除率降低。

2.4 盐酸改性浒苔投加量对吸附 Cr(VI) 的影响

盐酸改性浒苔投加量 ω 对吸附 Cr(VI) 的影响如图 3 所示。可以看出, Cr(VI) 的去除率随着盐酸改性浒苔投加量的增加而增大,其原因是盐酸改性浒苔总的生物质比表面积增大以及吸附位点的增加。当盐酸改性浒苔投加量为 10 g/L、pH 值为 1 时,超过 90% 以上的 Cr(VI) 被去除。然而, Cr(VI) 的平衡吸附量 q_e 随着盐酸改性浒苔投加量的增大而降低。当盐酸改性浒苔投加量增大时,由于生物聚集体的形成,导致吸附位点重叠^[15],使得

单位吸附剂的吸附量下降。也就是说,在高的投加量下,盐酸改性浒苔的某些表面区域可能没有暴露成有效位点,导致平衡吸附量降低。

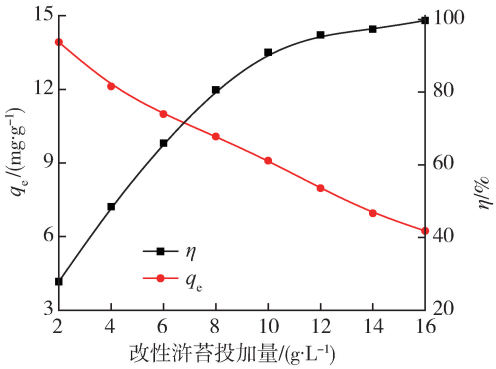


图 3 盐酸改性浒苔投加量对吸附 Cr(VI) 的影响

2.5 吸附动力学分析

盐酸改性浒苔吸附量 q_t 随时间 t 的变化如图 4 所示。

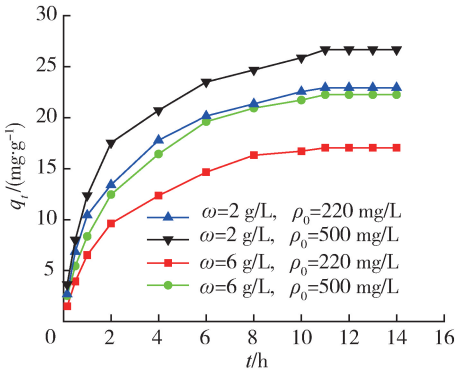


图 4 吸附量随时间的变化

从图 4 可以看出,吸附开始后约 2 h 内吸附速率较快,吸附量快速增大,之后吸附速率减缓,在 12 h 达到吸附平衡。在吸附开始时,吸附主要发生在盐酸改性浒苔的外表面,随着溶液中 Cr(VI) 质量浓度的逐渐减小,吸附质向吸附剂内部扩散,传质阻力逐渐增大,导致吸附速率逐渐减缓。到了吸附后期,吸附过程主要发生在吸附剂的内部,此时传质推动力也逐渐变小,最后吸附达到平衡。

采用准一级动力学和准二级动力学方程^[16]对动力学数据进行拟合,结果见表 1(表中 k_1 、 k_2 为吸附速率常数, $q_{e,\text{exp}}$ 、 $q_{e,\text{cal}}$ 分别为平衡吸附量的试验值和计算值, r^2 为动力学方程决定系数)。

从表 1 可以看出,准二级动力学方程拟合的决定系数均大于 0.99, t/q_t 与 t 在不同试验条件下都呈现出了良好的线性关系(图 5)。而准一级动力学方程对应的决定系数小于准二级动力学方程对应的决定系数,此外,准二级动力学方程可应用于吸附全过程,因此准二级动力学方程更适合描述盐酸改性浒苔吸附 Cr(VI) 的动力学过程。

表 1 盐酸改性浒苔吸附 Cr(VI) 的动力学参数

$\omega/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho_0/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$q_{\text{e,exp}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
			k_1/h^{-1}	$q_{\text{e,cal}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	r^2	$k_2/[\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{h})^{-1}]$	$q_{\text{e,cal}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	r^2
2	220	22.9	0.359	20.4	0.978	0.0249	25.7	0.999
2	500	26.7	0.317	21.0	0.989	0.0244	29.5	0.999
6	220	17.0	0.379	17.0	0.985	0.0241	19.9	0.999
6	500	22.2	0.354	20.9	0.996	0.0206	25.6	0.998

图 5 也反映了不同 Cr(VI) 初始质量浓度对去除率的影响。在相同的吸附时间下,当溶液中 Cr(VI) 初始质量浓度增大时, q_t 逐渐增大,相应地, t/q_t 则呈现出了相反的变化趋势。由于 Cr(VI) 的初始质量浓度增大,传质推动力增加,从而使更多的 Cr(VI) 吸附在盐酸改性浒苔上。因为质量浓度高时,吸附剂与吸附质的接触概率增大,平衡吸附量 q_e 也随溶液中 Cr(VI) 初始质量浓度的增大而增大。

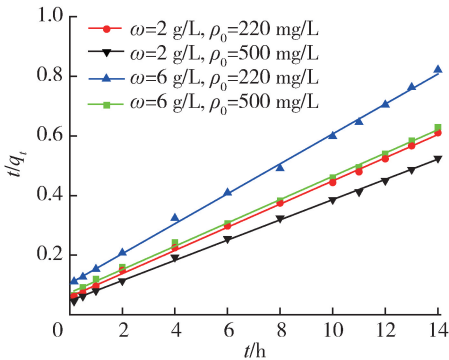


图 5 t/q_t 随时间 t 的变化

利用颗粒内扩散模型分析动力学数据,以 q_t 对 $t^{0.5}$ 作图,结果如图 6 所示, q_t 与 $t^{0.5}$ 呈现出多段线性关系。第一段 q_t 随时间 t 迅速上升,第二段上升变得缓慢,第三段为平衡状态。第一段和第二段分别为液体边界层传质过程和颗粒内扩散过程。第一段

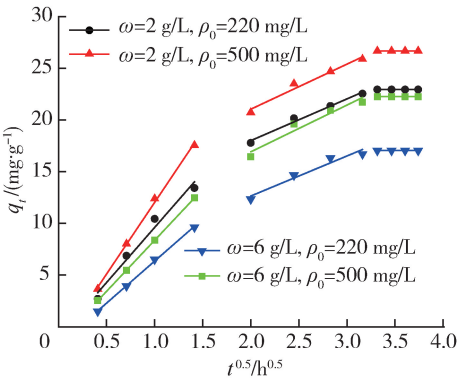


图 6 q_t 随时间 $t^{0.5}$ 的变化

q_t 迅速上升的原因是液相主体中的 Cr(VI) 通过液体边界层传质迅速聚集到盐酸改性浒苔的外表面。第二段 q_t 上升较缓,此阶段 Cr(VI) 在颗粒内扩散,并进行表面吸附,颗粒内扩散阻力的影响较大。第二段的截距与液相传质边界层的厚度成正比^[17]。

第一段和第二段线性拟合结果见表 2(表中 k_p 、 C 分别为线性拟合直线的斜率和截距),决定系数 r^2 均大于 0.94,说明该吸附过程能较好地符合颗粒内扩散模型。斜率 k_p 随着 Cr(VI) 初始质量浓度的增大而增大。随着 Cr(VI) 初始质量浓度的增大,传质推动力增大,从而促进了盐酸改性浒苔对 Cr(VI) 的吸附。对应于粒子内扩散的线段没有经过原点,意味着颗粒内扩散过程不是唯一的速率控制机制^[18]。在相同的条件下,第二段的斜率值明显小于第一段,且第二段对应的时间间隔比第一段的时间间隔也长,故颗粒内扩散阻力的影响比外部传质阻力的影响更大。

2.6 吸附等温线

盐酸改性浒苔吸附 Cr(VI) 过程的 C_e/q_e - C_e 关系如图 7 所示,不同温度下, C_e/q_e 与 C_e 都呈现良好的线性关系,说明吸附过程满足 Langmuir 等温吸附模型。

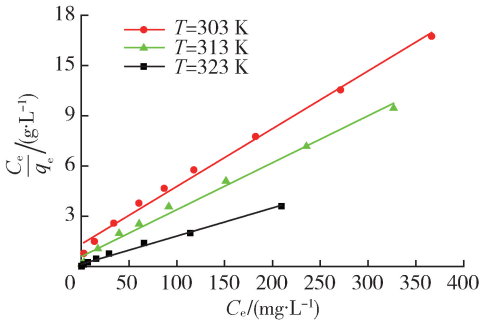


图 7 Langmuir 吸附等温线

通过直线的斜率和截距可以求出饱和吸附量 q_m 和 Langmuir 等温吸附模型常数 K_L ,不同温度下的 q_m 和 K_L 列于表 3。表 3 同时列出了 Freundlich 等温吸附模型常数 K_F 和吸附强度 $1/n$ 。可以看到,在不

表 2 盐酸改性浒苔吸附 Cr(VI) 的颗粒内扩散模型参数

$\omega/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho_0/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	第一段			第二段		
		$k_{p1}/[\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h}^{0.5})^{-1}]$	C_1	r^2	$k_{p2}/[\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h}^{0.5})^{-1}]$	C_2	r^2
2	220	10.6	-1.04	0.976	4.03	9.93	0.985
2	500	13.8	-1.82	0.998	4.36	12.3	0.972
6	220	8.13	-1.78	0.999	3.87	4.90	0.952
6	500	9.87	-1.51	1.000	4.52	7.87	0.942

表3 盐酸改性浒苔的等温吸附模型拟合参数

T/K	Langmuir 等温吸附模型			Freundlich 等温吸附模型		
	$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	r^2	K_F	$1/n$	r^2
303	0.02589	24.20	0.993	2.312	0.4103	0.969
313	0.04766	29.76	0.990	5.092	0.3182	0.956
323	0.12450	49.65	0.992	11.00	0.3111	0.957

同温度条件下,Langmuir 等温吸附模型拟合直线的决定系数 r^2 均大于 0.99,且均大于 Freundlich 等温吸附模型拟合直线的决定系数。

由表3可知,饱和吸附量 q_m 随着温度的升高而增大,当温度为 323 K 时, $q_m = 49.65 \text{ mg/g}$ 。 q_m 随温度的这种变化趋势可能是因为温度升高增加了盐酸改性浒苔吸附 Cr(Ⅵ) 的活性位点。Langmuir 等温吸附模型常数 K_L 也随温度的升高而增大,表明盐酸改性浒苔吸附剂与吸附质之间的吸引力随着温度的升高而增大^[13]。

为了与其他不同吸附剂材料进行对比,表4列举了部分材料对 Cr(Ⅵ) 的吸附情况,可以看出,盐酸改性浒苔比其他吸附剂有较高的吸附容量,表明盐酸改性浒苔可以作为 Cr(Ⅵ) 的一种有效吸附剂。

表4 盐酸改性浒苔与其他材料对 Cr(Ⅵ) 吸附容量的对比

吸附剂	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	数据来源
菠萝蜜叶	32.29	文献[19]
芒果叶	35.70	文献[20]
大蒜皮	9.22	文献[20]
椰子壳	8.73	文献[20]
香蕉皮	6.17	文献[21]
橡胶叶	22.97	文献[22]
印楝树叶	15.95	文献[23]
褐藻	66.66	文献[24]
红藻	45.80	文献[25]
石莼(绿藻)	27.60	文献[25]
浒苔	49.65	本文

2.7 热力学分析

由公式 $K_c = 1000MK_L$, 利用表3中的 Langmuir 等温吸附模型常数 K_L 及吸附质摩尔质量 M 可计算得到不同温度下的吸附平衡常数 K_c , 再由公式 $\Delta G^\circ = -RT \ln K_c$ 计算得 303 K、313 K 和 323 K 对应的吉布斯自由能 ΔG° 分别为 -18.16 kJ/mol 、 -20.35 kJ/mol 和 -23.58 kJ/mol , ΔG° 均小于 0, 表明盐酸改性浒苔吸附 Cr(Ⅵ) 的过程是自发性的^[26]。

对 $\ln K_c - 1/T$ 关系进行线性拟合,拟合直线的决定系 $r^2 = 0.979$,线性关系良好。根据拟合直线的斜率和截距计算得吸附焓变 $\Delta H^\circ = 63.77 \text{ kJ/mol}$ 、吸附熵变 $\Delta S^\circ = 269.7 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ 。 ΔH° 为正值表明吸附过程是吸热的,升高温度有利于 Cr(Ⅵ) 的吸附,这与试验结果一致; ΔS° 为正值表明由于溶质吸附导

致的熵的减少量小于因之前吸附到吸附剂表面的水分子的脱附导致的熵的增加量,固液界面的混乱度增加^[27-28]。

3 结 论

- a. 盐酸改性后的浒苔能更有效去除废水中的 Cr(Ⅵ)。
- b. 酸性条件有利于浒苔吸附 Cr(Ⅵ), pH 值为 1 时得到的去除率最高,可达 99.7%。
- c. 准二级动力学方程能更好地拟合试验数据,颗粒内扩散阻力比外部传质阻力的影响更显著。
- d. 盐酸改性浒苔对 Cr(Ⅵ) 的吸附平衡数据符合 Langmuir 等温吸附模型。温度为 323 K 时对应的饱和吸附量为 49.65 mg/g 。在温度为 303 ~ 323 K 条件下的吉布斯自由能 ΔG° 为负值,吸附焓变 ΔH° 为正值,表明盐酸改性浒苔吸附 Cr(Ⅵ) 属于自发的吸热过程。

参考文献:

[1] 许燕滨,冯爱坤,孙水裕. 特定污泥对铬(Ⅵ) 的吸附容量研究[J]. 水资源保护,2005,21(2):27-30. (XU Yanbin, FENG Aikun, SUN Shuiyu. Study on Cr(Ⅵ) adsorption capacity of specific sludge[J]. Water Resources Protection,2005,21(2):27-30. (in Chinese))

[2] SAHA R, NANDI R, SAHA B. Sources and toxicity of hexavalent chromium[J]. Journal of Coordination Chemistry,2011,64(10):1782-1806.

[3] KOTAS J, STASICKA Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation[J]. Environmental Pollution,2000,107(3):263-283.

[4] 吴文娟,李建宏,刘畅,等. 微囊藻水华的资源化利用: 吸附重金属离子 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 的实验研究[J]. 湖泊科学,2014,26(3):417-422. (WU Wenjuan, LI Jianhong, LIU Chang, et al. Reuse of *Microcystis* bloom: an experimental study on the adsorption of heavy metals Cu^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} by bloom biomass[J]. Journal of Lake Sciences,2014,26(3):417-422. (in Chinese))

[5] ERTUGAY N, BAYHAN Y K. Biosorption of Cr(Ⅵ) from aqueous solutions by biomass of *Agaricus bisporus* [J]. Journal of Hazardous Materials,2008,154(1/2/3):432.

[6] DAVE P N, CHOPDA L V. Application of iron oxide nanomaterials for the removal of heavy metals[J]. Journal of Nanotechnology,2014(1):1-14.

[7] JAVAID A, BAIJWA R, SHAFIQUE U, et al. Removal of

- heavy metals by adsorption on pleurotus ostreatus [J]. Biomass and Bioenergy, 2011, 35(5):1675-1682.
- [8] BARAL A, ENGELKEN R D. Chromium-based regulations and greening in metal finishing industries in the USA [J]. Environmental Science and Policy, 2002, 5(2):121-133.
- [9] AKRAM M, BHATTI H N, IQBAL M, et al. Biocomposite efficiency for Cr(VI) adsorption: kinetic, equilibrium and thermodynamics studies [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 5(1):400-411.
- [10] 鲁秀国, 钟璐, 孟锋. 花生壳对模拟废水中 Cr(VI) 的动态吸附特性研究 [J]. 水资源保护, 2013, 29(1):87-90. (LU Xiuguo, ZHONG Lu, MENG Feng. Experimental study on removing Cr(VI) from simulated wastewater by dynamic absorption with peanut shells [J]. Water Resources Protection, 2013, 29(1):87-90. (in Chinese))
- [11] WU Y, MING Z, YANG S, et al. Adsorption of hexavalent chromium onto Bamboo Charcoal grafted by Cu^{2+} -N-aminopropylsilane complexes: optimization, kinetic, and isotherm studies [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, 46(1):222-233.
- [12] 吴云海, 蒋力, 戴琦, 等. 煤质活性炭对 Cr(VI) 和 As(III) 的吸附及其影响因素 [J]. 水资源保护, 2012, 28(1):100-104. (WU Yunhai, JIANG Li, DAI Qi, et al. Investigation into adsorption of Cr(VI) and As(III) onto coaly activated carbon and its influencing factors [J]. Water Resources Protection, 2012, 28(1):100-104. (in Chinese))
- [13] LI Y H, DU Q, PENG X, et al. Physico-chemical characteristics and lead biosorption properties of *Enteromorpha prolifera* [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2011, 85(1):316-322.
- [14] BARAL S S, DAS N, ROY C G, et al. A preliminary study on the adsorptive removal of hexavalent chromium using seaweed, *Hydrilla verticillata* [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 171(1):358-369.
- [15] OGUNTININ G B. Biosorption of dye from textile wastewater effluent onto alkali treated dried sunflower seed hull and design of a batch adsorber [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, 3(4):2647-2661.
- [16] 汤贝贝, 张振华, 卢信, 等. Cu^{2+} 对凤眼莲根系吸附四环素的影响及机理 [J]. 水资源保护, 2018, 34(3):104-110. (TANG Beibei, ZHANG Zhenhua, LU Xin, et al. Effects of Cu^{2+} on adsorption of tetracycline on roots of *eichhornia crassipes* [J]. Water Resources Protection, 2018, 34(3):104-110. (in Chinese))
- [17] CRINI G, PEINDY H N, GIMBERT F, et al. Removal of C. I. basic green 4 (malachite green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: kinetic and equilibrium studies [J]. Separation and Purification Technology, 2007, 53(1):97-110.
- [18] SONG Y, DING S, CHEN S, et al. Removal of malachite green in aqueous solution by adsorption on sawdust [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2015, 32(12):2443-2448.
- [19] KUMAR R, BISHNOI N R, GARIMA, et al. Biosorption of chromium(VI) from aqueous solution and electroplating wastewater using fungal biomass [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 135(3):202-208.
- [20] NAG S, MONDAL A, BAR N, et al. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions and ANN modelling [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2017, 24(1/2/3):1-19.
- [21] ALI A, SAEED K, MABOOD F. Removal of chromium (VI) from aqueous medium using chemically modified banana peels as efficient low-cost adsorbent [J]. Alexandria Engineering Journal, 2016, 55(3):2933-2942.
- [22] NAG S, MONDAL A, MISHRA U, et al. Removal of chromium(VI) from aqueous solutions using rubber leaf powder: batch and column studies [J]. Desalination and Water Treatment, 2015, 57(36):1-16.
- [23] SINGHA B, DAS S K. Biosorption of Cr(VI) ions from aqueous solutions: kinetics, equilibrium, thermodynamics and desorption studies [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2011, 84(1):221-232.
- [24] JAVAKUMAR R, RAJASIMMAN M, KARTHIKEVAN C. Sorption and desorption of hexavalent chromium using a novel brown marine algae *sargassum myricostum* [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2015, 32(10):2031-2046.
- [25] MURPHY V, HUGHES H, MCLOUGHLIN P. Comparative study of chromium biosorption by red, green and brown seaweed biomass [J]. Chemosphere, 2008, 70(6):1128-1134.
- [26] ZHOU, X Y, ZHOU X. The unit problem in the thermodynamic calculation of adsorption using the Langmuir equation [J]. Chemical Engineering Communications, 2014, 201:1459-1467.
- [27] LIMA E C, ADEBAYO M A, MACHEDO F M. Kinetic and equilibrium models of adsorption [J]. Carbon Nanostructures, 2015:33-69.
- [28] MALKOC E, NUHOGLU Y. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Cr(VI) onto waste acorn of *Quercus ithaburensis* [J]. Chemical Engineering and Processing Process Intensification, 2007, 46(10):1020-1029.

(收稿日期: 2018-09-10 编辑: 熊水斌)

