王镇乾,曹威,刘淑坡. Cr(Ⅵ)和 Cr(Ⅲ)在改性秸秆吸附剂上的同步快速解吸方法及应用[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(6):1218–1224. WANG Zhen-qian, CAO Wei, LIU Shu-po. Synchronous rapid desorption of Cr(Ⅵ) and Cr(Ⅲ) on modified stalk adsorbent[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(6):1218–1224.

Cr(Ⅵ)和 Cr(Ⅲ)在改性秸秆吸附剂上的 同步快速解吸方法及应用

王镇乾,曹 威*,刘淑坡

(华侨大学土木工程学院,福建 厦门 361021)

摘 要:新型低成本吸附剂(改性玉米秸秆)去除重金属阴离子 Cr(Ⅵ)的机理复杂,涉及吸附和还原转化两部分。本文通过建立铬 在改性玉米秸秆上的解吸方法,将吸附的 Cr(Ⅵ)与 Cr(Ⅲ)同时转移至液相进行定量分析,从而应用于 Cr(Ⅵ)去除过程中吸附与形 态变化机理的定量描述。通过考察不同解吸液(HCl、H₃PO₄、NaCl)以及解吸液浓度、解吸时间、解吸温度等因素对总铬解吸效果的影 响,确定了对 Cr(Ⅵ)和 Cr(Ⅲ)均具有良好解吸效果的解吸方法,即:采用 2 mol·L⁻¹H₃PO₄ 为解吸液,在解吸液体积 20 mL、25 ℃条 件下,振荡 10 min,总铬回收率达 95%。并以此为基础,通过系列 Cr(Ⅵ)吸附-解吸实验,对吸附平衡后固-液两相中铬的形态分布 进行定量分析并探讨 Cr(Ⅵ)的吸附和形态变化机理。结果表明,改性秸秆吸附 Cr(Ⅵ)符合 Langmuir 等温方程,最大吸附去除容量 达 35.9 mg·g⁻¹;吸附过程中 Cr(Ⅲ)生成量随 Cr(Ⅵ)吸附去除量的增加而增加,两者呈正相关(*R*²=0.986);当达到饱和吸附后 Cr(Ⅲ)的生成量趋于稳定,约 3.7 mg·g⁻¹。

关键词:玉米秸秆;铬;吸附;解吸;形态转化;定量分析

中图分类号:X712 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2017)06-1218-07 doi:10.11654/jaes.2017-0147

Synchronous rapid desorption of Cr(VI) and Cr(III) on modified stalk adsorbent

WANG Zhen-qian, CAO Wei*, LIU Shu-po

(College of Civil Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361012, China)

Abstract: The removal mechanism of Cr(VI) by a novel low-cost adsorbent(modified corn stalk) is a complicated process that includes adsorption and reduction. In this study, a method for desorption of Cr on corn stalk was developed. The method can quantitatively describe the adsorption and speciation transformation during the absorption of Cr (VI) by transferring Cr(VI) and Cr(II) from the solid-phase to the liquid-phase. The experimental factors, such as different desorption solutions(HCl, H₃PO₄, NaCl), concentrations, contact time, and temperature were investigated and the optimal desorption condition was determined. The results showed that Cr(VI) and Cr(II) could be desorbed sufficiently and 95% of Cr was recovered by adding 20 mL 2 mol·L⁻¹ H₃PO₄ solution at 25 °C for a 10-min contact time. Based on the desorption method, the distribution of Cr(VI) and Cr(II) in solid and liquid phases was quantitatively analyzed to explore the mechanisms of adsorption capacity of Cr(VI) was 35.9 mg·g⁻¹. The amount of Cr(II) increased with the growth of absorbed Cr(VI) and there was a positive correlation between them (R^2 =0.986). The amount of Cr(II) tended to stabilize after the adsorption reached equilibrium at 3.7 mg·g⁻¹.

Keywords: corn stalk; chromium; adsorption; desorption; speciation transformation; quantitative analysis

收稿日期:2017-02-08

作者简介:王镇乾(1991一),男,湖北十堰人,硕士研究生,主要研究方向为吸附水处理技术。E-mail:chzqwang@163.com

^{*}通信作者:曹 威 E-mail:weicao@hqu.edu.cn

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金项目(51408239);华侨大学研究生科研创新能力培育计划资助项目

Project supported: The Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China(51408239); Cultivating Postgraduates' Innovative Ability in Scientific Research of Huaqiao University

铬广泛存在于电镀、皮革鞣制、金属冶炼等行业 排放的废水中[1-2],是典型的重金属污染物。水体中铬 主要以 Cr(Ⅵ)和 Cr(Ⅲ)两种形态存在。其中, Cr(Ⅵ) 具有致突变性,也更容易迁移,直接危害人体健康和 生态平衡间。目前常用于处理含铬废水的方法有还原 沉淀法、电解法、吸附法等码。去除效果优良、操作简单 的吸附法最具潜力^[5],而吸附剂是吸附法的关键,决定 了处理成本和污染物去除效果。自1986年以来,以农 业废弃物为代表的低成本生物质吸附剂受到各国研 究者的关注,如玉米秆、稻草秆、椰子壳16-7]。农业秸秆 中富含携带有大量羟基的纤维素,可直接或改性之后 吸附 Cr(Ⅵ)等重金属阴离子^[8-11]。我国是农业大国,秸 秆资源丰富,因此具有很好的应用前景。

近些年来,不少学者在研究木质纤维素材料吸附 去除 Cr(Ⅵ)时发现 Cr(Ⅲ)的生成^[9,12-15]。但目前,有关 Cr(Ⅱ)在秸秆表面的吸附-还原研究尚不完善,若要 阐明 Cr(Ⅵ) 在秸秆表面的去除机制, 深入探讨其吸 附-还原机理及动力学、物料平衡等问题,为今后开发 基于秸秆吸附剂的 Cr(M) 去除技术提供科学基础, 其重要前提在于建立固相吸附铬形态的定量分析方 法。迄今大多学者都通过 XPS(X 射线光电子能谱)等 手段对秸秆上铬的形态组成进行表征^[3,16],但只能得 到 Cr(Ⅲ)与 Cr(Ⅲ)的相对含量^[17],且误差较大。而将 秸秆上的 Cr(Ⅵ)和 Cr(Ⅲ)即时解吸至液相中能对铬 的形态进行更加准确的定量分析。然而,至今有关铬 在秸秆上解吸的研究只是利用不同解吸液来单方面 考察对 Cr(Ⅵ)或者 Cr(Ⅲ)的解吸效果,而且存在着 解吸率较低、解吸时间较长等问题,并未见对 Cr(Ⅵ) 和 Cr(Ⅲ)的同时解吸进行研究的报道[1,18-19]。

因此,本研究先利用 Cr(Ⅵ)和 Cr(Ⅲ)混合溶液 实施吸附过程,考察不同解吸液(HCl、H₃PO₄、NaCl)、 解吸液浓度、解吸时间、解吸温度等因素对 Cr(Ⅵ)以 及 Cr(Ⅲ)解吸效果的影响,建立快速有效的铬解吸 实验方法,同时给出了解吸动力学模型,对解吸机理 进行了相关探讨。并基于此方法,通过系列 Cr(VI)吸 附-解吸实验,对吸附平衡后铬在固-液两相的形态 分布进行定量分析,从而实现 Cr(Ⅱ)去除过程中吸 附与形态变化机理的定量描述。以期为秸秆吸附剂表 面铬的解吸以及形态转化定量分析提供新的参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

实验用玉米秸秆经自来水清洗后晾干,再经过粉

碎、筛洗,洗取粒径 0.2~0.9 mm(20~80 目)的秸秆粉 末烘干待用。改性秸秆吸附剂的制备采用本课题组前 期研究方法,即通过碱化玉米秸秆与环氧氯丙烷进行 交联反应后,再与三甲胺进行季铵化反应,最后依次 用乙醇、盐酸、超纯水洗涤后制得[20]。改性玉米秸秆以 纤维素为结构骨架,主要功能基团为季铵基和羟基。 表1为玉米秸秆和改性玉米秸秆主要元素组成。

实验所用试剂均为分析纯,1000 mg·L⁻¹ Cr(\mathbf{M}) 和 Cr(Ⅲ)母液分别由 K₂Cr₂O₇、CrCl₃·6H₂O 配制得到。

表1 玉米秸秆、改性玉米秸秆主要元素组成

Table 1	Composition(atom fraction) of corn stal	k and	the					
prepared adsorbents								

元素	玉米秸秆/%	改性玉米秸秆/ %
0	27.26	24.25
С	70.65	72.37
Ν	2.09	2.92
Cl	—	0.46

1.2 吸附-解吸实验

1.2.1 吸附实验

将 50 mL 浓度均为 50 mg·L⁻¹ 的 Cr(\II)和Cr(III) 混合液及 0.1 g 改性玉米秸秆置于 150 mL 锥形瓶中。 在 25 ℃、150 r·min⁻¹ 条件下恒温振荡 2 h 后过滤,测 定滤液中 Cr(Ⅵ)与 Cr(Ⅲ)的浓度。

1.2.2 解吸液种类及浓度对铬解吸的影响实验

对 HCl、H₃PO₄、NaCl 三种解吸液在 0.05、0.1、0.5、 1、2 mol·L⁻¹ 五个浓度下的解吸效果进行研究。将滤渣 洗涤后用 50 mL 一定浓度的解吸液冲入 150 mL 锥形 瓶中, 并在 25 ℃、150 r·min⁻¹ 条件下恒温振荡 30 \min ,过滤后测定滤液中的 Cr(\mathbf{M})与 Cr(\mathbf{II})的浓度。

总铬回收率以公式(1)计算:

$$\eta = \frac{C_{sCr}V_s}{(C_0 - C_e)V_0} \times 100\%$$
(1)

式中: C_0 、 C_e 分别为初始液和吸附平衡时的总铬浓度, $mg \cdot L^{-1}$; C_{sCr} 为解吸后滤液中总铬浓度, $mg \cdot L^{-1}$; $V_0 \setminus V_s$ 分 别为初始液体积和解吸液体积,mL。

1.2.3 解吸时间对铬解吸的影响实验

采用批处理法, 依次利用 0.5 mol·L⁻¹ HCl、0.5 mol·L⁻¹ NaCl、2 mol·L⁻¹ H₃PO₄ 作为解吸液,在解吸液 体积 50 mL、25 ℃、150 r·min⁻¹ 条件下,分别振荡 5、 30、60、600、1200、1800、2400、3000、3600 s(其中 5 s 时间点采用手动振荡的方式),过滤后测定滤液中的 Cr(Ⅵ)与Cr(Ⅲ)的浓度。分别采用伪一级动力学和

伪二级动力学模型^[21-23],对 Cr(Ⅱ)和 Cr(Ⅲ)的解吸结 果进行拟合。两种动力学模型分别见公式(2)和(3): 伪一级动力学模型线性形式:

$$\lg(Q_e - q_t) = \lg Q_e - \frac{k_{\rm pl}}{2.303} \cdot t \tag{2}$$

伪二级动力学模型线性形式:

$$\frac{1}{q_{t}} = \frac{1}{Q_{e}} + \frac{1}{k_{p2} \cdot Q_{e}^{2}} \cdot \frac{1}{t}$$
(3)

式中: Q_e 和 q_t 分别为解吸平衡时和t时刻的 Cr(\mathbf{V}]) 或 Cr(\mathbf{I})解吸量,mg; $k_{pl}(s^{-1})$ 、 $k_{p2}[(mg \cdot s)^{-1}]$ 为各自模型的相关参数。

1.2.4 解吸温度对 H₃PO₄ 解吸铬的影响实验

取 50 mL 2 mol·L⁻¹ H₃PO₄ 为解吸液,设置解吸温 度分别为 15、25、35、45、55 °C。于 150 r·min⁻¹ 条件下 恒温振荡 10 min,过滤后测定滤液中 Cr(\mathbb{N})与 Cr(\mathbb{II}) 的浓度。

1.2.5 解吸液体积对 H₃PO₄ 解吸铬的影响实验

分别加入 5、10、20、30、40、50 mL 2 mol·L⁻¹ H₃PO₄, 在 25 ℃、150 r·min⁻¹ 条件下恒温振荡 10 min,过滤后 测定滤液中的 Cr(\I)与 Cr(III)的浓度。

1.2.6 Cr(VI)吸附-还原定量描述

初始液分别为 10、20、40、60、80、100、120、150 mg・ L⁻¹ 的 Cr(VI)溶液 50 mL,其它操作条件同 1.2.1。

将滤渣用 20 mL 的 2 mol·L⁻¹ H₃PO₄ 冲入 150 mL 锥形瓶中,在 25 ℃、150 r·min⁻¹ 条件下恒温振荡 10 min,过滤后测定滤液中的 Cr(\I)和 Cr(III)浓度。

Cr(II)单位吸附量以公式(4)计算:

$$q_{e} = \frac{(C_{0}' - C_{e}')V_{0}}{m_{0}}$$
(4)

Langmuir 吸附等温线模型被广泛用来拟合吸附等温线^[24-26],其方程为公式(5):

$$q_e = \frac{q_{\rm m} b C_e'}{1 + b C_e'} \tag{5}$$

在液相吸附过程研究中常采用的吸附模型是 Freundlich 模型^[24-26],公式(6):

 $q_e = K_f C_e^{'1/n}$ (6) 式中: $q_m \pi b$ 分别为与吸附容量和吸附平衡相关的 常数; q_e 为吸附剂对 Cr(VI)的平衡吸附量,mg·g⁻¹; $C_0' \ C_e'$ 分别为初始和吸附平衡时液相中的 Cr(VI)浓 度,mg·L⁻¹; $K_f(mg·g^{-1})$ 和 n 则是 Freundlich 方程常数;

 V_0 为初始液体积, mL; m_0 为吸附剂加入量, g。

所有样品均设三个平行样,以平均值作图分析。 1.3 溶液 Cr(Ⅵ)与 Cr(Ⅲ)的测定

溶液中 Cr(N)浓度采用二苯碳酰二肼分光光

度法进行测定^[27],采用 V-1100D 型可见光分光光度 计(上海美谱达公司)。总铬浓度利用 ICP-OES(PE Optima 7000 DV,美国珀金埃尔默公司)进行测定。 Cr(Ⅲ)浓度即为总铬浓度与 Cr(Ⅵ)浓度之差。

2 结果与讨论

2.1 解吸液种类及浓度对铬解吸的影响

HCl、H₃PO₄、NaCl 三种解吸液在不同浓度下的解 吸效果如图1所示。由图1a看出,低浓度时,三者的 总铬回收率随解吸液浓度的增加而增加,最终均稳定 在 80%以上。尽管三种解吸液的总铬回收率变化基本 一致,但三者所解吸总铬的形态组成却有较大差别 (图 1b、图 1c)。NaCl 对 Cr(\mathbf{M})具有较好的解吸能力, 对 Cr(Ⅲ)却基本无法解吸。可能由于在中性条件下, 吸附剂表面的质子化程度较弱,即表面呈较强的负电 性,对 Cr(Ⅲ)阳离子的静电引力更强,而对 Cr(Ⅵ)阴 离子的吸引力较弱[15]。这与很多学者在研究生物质吸 附剂去除铬时,发现在强酸性条件下对 Cr(Ⅵ)的吸 附能力更强,而在偏中性条件下对 Cr(Ⅲ)的吸附能 力更强的机理类似^[13,17,28-30]。随着 HCl 浓度的增加, HCl对Cr(Ⅵ)解吸量迅速下降,而对Cr(Ⅲ)解吸量 却迅速上升。可能是因为 HCl 浓度的增加,导致 pH 降低,使得 Cr(Ⅵ)的氧化还原电位升高,从而被还原 为 Cr(Ⅲ)^[3]。这与 Park 等^[31]发现在强酸性条件下 Cr(VI)更易被秸秆表面的供电子基团还原的现象一 致。H₃PO₄对 Cr(\I)和 Cr(Ⅲ)都具有良好的解吸能 力,且随着 H₃PO₄ 浓度的升高两者的解吸量都趋于 稳定。

2.2 解吸时间对铬解吸的影响

为进一步确认三种解吸液的解吸效果,分别考察 了 0.5 mol·L⁻¹ HCl、0.5 mol·L⁻¹ NaCl、2 mol·L⁻¹ H₃PO₄ 的解吸效果随时间的变化情况。如图 2a 所示,三种解 吸液的初始解吸速率较快,在 60 s 时解吸基本平衡。 其中,H₃PO₄ 的总铬回收率明显高于其他两种溶液, 达到 95%。从解吸产物形态组成(图 2b、图 2c)来看, 三种解吸液对 Cr(Ⅵ)或 Cr(Ⅲ)也均在 60 s 时基本达 到解吸平衡。这与 Park 等^[16]、Gupta 等^[1,18]需要 1~12 小时甚至更长时间进行解吸相比,解吸时间明显缩 短。为了更深入地研究铬的解吸性能与机理,分 别对 Cr(Ⅵ)和 Cr(Ⅲ)的解吸结果进行动力学拟合, 拟合结果见表 2。由表 2 分析可知,相比于伪一级动 力学模型,伪二级动力学模型对三种溶液的Cr(Ⅵ)解 吸量拟合程度更高,相关系数 *R*² 均达 0.970 以上,同

时计算得 H₃PO₄、HCl、NaCl 对 Cr(VI)的最大解吸量 Q。分别为1.558、1.213、1.536 mg,也与实验结果基本 一致。由于伪二级动力学模型假设反应速率受化学过 程控制,这种反应过程涉及到吸附剂与吸附质之间的 电子共用或电子转移,说明解吸过程为化学过程,对 Cr(\])的解吸机理可能为离子交换^[20]。两种动力学模 型对 HCl 解吸 Cr(Ⅲ)的拟合程度较低,决定系数 R² 分别仅为 0.028 和 0.769。同时, 在解吸过程中, HCl 对 Cr(Ⅵ)解吸量逐渐下降,对 Cr(Ⅲ)的解吸量却逐







渐上升,表明在 HCl 解吸铬的过程中可能还伴随有 Cr(II)的还原,因此 HCl 作为解吸液不利于进行铬的 形态分析。解吸平衡后,H₃PO₄对 Cr(Ⅲ)的解吸量基 本稳定在 0.2 mg。而 NaCl 对 Cr(Ⅲ)始终无明显的解 吸能力。

综上可见, 三种解吸液中, 2 mol·L⁻¹的 H₃PO₄ 对 Cr(Ⅵ)和 Cr(Ⅲ)都具有较高且快速稳定的解吸能



 $0.5 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ NaCl}, 2 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$

图 2 HCl_xH₃PO₄, NaCl 在不同解吸时间下的总铬回收率(a), Cr(Ⅵ)解吸量(b)、Cr(Ⅲ)解吸量(c)

Figure 2 The recovery rate of chromium(a) & desorption amount of Cr(VI)(b) & desorption amount of Cr(III)(c) under different adsorption time of HCl & H₃PO₄ & NaCl

表 2 动力学方程拟合参数 Table 2 Fitting parameters of kinetics equations									
方程	参数	H ₃ PO ₄		HCl		NaCl			
		Cr(VI)	Cr(]]])	Cr(VI)	Cr(Ⅲ)	Cr(VI)			
伪一级动 力学方程	$Q_{ m e}/{ m mg}$	1.548	0.193	1.213	0.851	1.526			
	$k_{ m pl}/(m s^{-1})$	1.037	0.549	1.813	0.374	1.409			
伪二级动 力学方程	R^2	0.916	0.921	0.960	0.028	0.972			
	$Q_{ m e}/{ m mg}$	1.558	0.196	1.213	0.264	1.536			
	$k_{\rm p2}/({ m mg}\cdot{ m s})^{-1}$	1.144	3.587	4.459	1.987	1.889			
	R^2	0.988	0.906	0.970	0.769	0.998			

力。为了保证解吸更加充分,以下实验都采用2mol·L⁻¹ H₃PO₄作为解吸液,解吸时间为10min。

2.3 解吸温度对 H₃PO₄ 解吸铬的影响

图 3 为不同温度下 2 mol·L⁻¹ H₃PO₄ 对铬的解吸 效果。可见,随着温度的升高,虽然总铬回收率和 Cr (\I)解吸量略有下降,Cr(Ⅲ)解吸量略有增加,但变 化程度较小,说明温度对 H₃PO₄ 解吸铬的影响并不 大,因此设置解吸温度为 25 ℃。

2.4 解吸液体积对 H₃PO₄ 解吸铬的影响

图 4 显示,解吸液体积在 20 mL 以内,随着体积







农业环境科学学报 第36卷第6期

的增加,总铬回收率和 Cr(\I)解吸量增加迅速。当体 积增加到 20 mL 以上时,总铬回收率和 Cr(\II)的解吸 量就基本不再变化。而对于 Cr(Ⅲ),解吸体积为 5 mL 时即达到最大解吸量,故选用 20 mL 为解吸液体积。

2.5 Cr(VI)吸附-还原定量描述

基于上述建立的解吸方法,通过系列 Cr(VI)的 吸附-解吸实验,来对 Cr(VI)去除过程中的吸附和形 态转化进行定量描述。

在 25 ℃条件下,改性秸秆对 Cr(\mathbb{N})的吸附等温 线如图 5 所示,在低浓度范围内,吸附量增长极快,而 在高浓度时,增长速率明显下降。由表 3 可知,吸附过 程的 Langmuir 模型拟合结果优于 Freundlich 模型拟 合结果,Langmuir 模型拟合的相关系数 R^2 达到了 0.981,说明其对 Cr(\mathbb{N})的吸附为在均匀吸附剂表面 的单分子层吸附。根据 Langmuir 模型计算出吸附剂 对 Cr(\mathbb{N})的最大吸附量为 35.9 mg·g⁻¹。

如图 6 所示,随着初始 Cr(Ⅵ)浓度的增加,吸附 平衡后 Cr(Ⅲ)的生成量增加到 3.7 mg·g⁻¹ 左右就基 本稳定。对 Cr(Ⅲ)生成量与 Cr(Ⅵ)吸附量进行线性 拟合,结果见图 7。可以看出线性方程相关系数 *R*² 达



Figure 4 The recovery rate of chromium(a) & desorption amount of Cr(VI) and Cr(III)(b) under diffenert desorption amount of H_3PO_4

0.986,两者的相关性较好。结果表明,改性秸秆材料 去除 Cr(Ⅵ)的机理由吸附和还原两部分构成,且二 者之间呈正相关关系。Cr(Ⅵ)可能首先被改性玉米秸 秆表面的正电基团通过静电引力吸附到秸秆表面,接 着被相邻的电子供体还原为 Cr(Ⅲ),随后与表面基 团络合或者直接进入液相^[31-32]。

3 结论

(1)通过对解吸液种类、浓度、体积以及解吸时间

表 3 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合等温线参数 Table 3 Langmuir and Freundlich equation constants and correlation coefficients





图 5 Langmuir 和 Freundlich 模型对 Cr(\I) 吸附等温线的拟合 Figure 5 Fitting experimental adsorption isotherms of Cr(\I) with

Langmuir and Freundlich adsorption model



图 6 Cr(Ⅲ)生成量与初始 Cr(Ⅵ)浓度的关系

Figure 6 Relation between the amount of Cr($I\!I\!I$) and initial concentration of Cr($V\!I$)



Figure 7 Relation between the amount of Cr($I\!I\!I$) and the adsorption of Cr($V\!I$)

和温度的研究,建立了快速有效的 Cr(\mathbb{M})和 Cr(\mathbb{II}) 解吸方法,即:20 mL 2 mol·L⁻¹ H₃PO₄ 作为解吸液在温 度 25 ℃、解吸时间 10 min 条件下进行,总铬回收率 可达 95%。

(2)针对改性秸秆吸附剂去除 Cr(Ⅵ)过程进行 吸附-还原定量分析发现,其吸附等温线更符合 Lang-muir 等温模型,最大吸附量为 35.9 mg·g⁻¹;在吸附过 程中 Cr(Ⅲ)的生成量随 Cr(Ⅵ)吸附量的增大而增 加,当达到饱和吸附后,Cr(Ⅲ)生成量趋于稳定,达到 了此条件下的最大还原量,约 3.7 mg·g⁻¹。

(3)Cr(Ⅲ)生成量与 Cr(Ⅵ)吸附量呈线性相关, 相关系数 *R*² 达 0.986。通过对吸附平衡后固–液两相 铬的形态分布进行定量分析,明晰了改性秸秆材料去 除 Cr(Ⅵ)的机理由吸附和还原两部分构成,且二者 之间呈正相关关系。

参考文献:

- [1] Gupta V K, Rastogi A. Sorption and desorption studies of chromium(VI) from nonviable cyanobacterium *Nostoc muscorum* biomass[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 154(1):347–354.
- [2] Mohan D, Singh K, Singh V. Trivalent chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material and activated carbon fabric cloth[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 135(3):280–295.
- [3] Markiewicz B, Komorowicz I, Sajnóg A, et al. Chromium and its speciation in water samples by HPLC/ICP-MS—Technique establishing metrological traceability: A review since 2000[J]. *Talanta*, 2015, 132:814– 828.
- [4] Owlad M, Aroua M K, Daud W A W, et al. Removal of hexavalent chromium-contaminated water and wastewater: A review[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2009, 200(1):59-77.
- [5] Gupta V K, Rastogi A, Nayak A. Adsorption studies on the removal of hexavalent chromium from aqueous solution using a low cost fertilizer industry waste material[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010,

农业环境科学学报 第36卷第6期

342(1):135-141.

- [6] Srivastava H C P, Mathur R P, Mehrotra I. Removal of chromium from industrial effluents by adsorption on sawdust[J]. *Environmental Tech*nology Letters, 1986(7):55-63.
- [7] Mohan D, Jr C U P. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(2):762–811.
- [8] Suksabye P, Thiravetyan P, Nakbanpote W, et al. Chromium removal from electroplating wastewater by coir pith[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 141(3):637-644.
- [9] Malkoc E, Nuhoglu Y, Dundar M. Adsorption of Chromium(VI) on pomace—An olive oil industry waste: Batch and column studies[J]. *Journal* of Hazardous Materials, 2006, 138(1):142–151.
- [10] 柳 琴,郝林林,郑 彤,等.改性木屑对水中 Cr(VI)的吸附性能
 [J].环境工程学报, 2015, 9(3):1021-1026.
 LIU Qin, HAO Lin-lin, ZHENG Tong, et al. Adsorptive performance of chromium(VI) by modified sawdust[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(3):1021-1026.
- [11] Bhattacharya A, Naiya T, Mandal S, et al. Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr(VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 137:529–541.
- [12] Dupont L, Guillon E. Removal of hexavalent chromium with a lignocellulosic substrate extracted from wheat bran[J]. *Environmental Science* & *Technology*, 2003, 37(18):4235–4241.
- [13] Giuseppe C, Amedeo P, Giovanni T. Removal of toxic cations and Cr (VI) from aqueous solution by hazelnut shell[J]. Water Research, 2000, 34(11):2955–2962.
- [14] 李荣华,张增强,孟昭福,等.玉米秸秆对 Cr(VI)的生物吸附及热力学特征研究[J].环境科学学报,2009,29(7):1434-1441.
 LI Rong-hua, ZHANG Zeng-qiang, MENG Zhao-fu, et al. Biosorption of Cr(VI) by corn stalk biomass: Thermodynamics and mechanism[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009, 29(7):1434-1441.
- [15] Cao W, Dang Z, Yi X Y, et al. Removal of Chromium(VI) from electroplating wastewater using an anion exchanger derived from rice straw [J]. Environmental Technology, 2013, 34(1):7–14.
- [16] Park D, Yun Y, Park J M. Studies on hexavalent chromium biosorption by chemically-treated biomass of *Ecklonia* sp.[J]. *Chemosphere*, 2005, 60(10):1356–1364.
- [17] Deng S B, Bai R B. Removal of trivalent and hexavalent chromium with aminated polyacrylonitrile fibers: Performance and mechanisms[J]. Water Research, 2004, 38(9):2424–2432.
- [18] Gupta V K, Rastogi A. Biosorption of hexavalent chromium by raw and acid-treated green alga *Oedogonium hatei* from aqueous solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163(1): 396–402.
- [19] 黄美荣,李 舒. 重金属离子天然吸附剂的解吸与再生[J]. 化工环保, 2009, 29(5); 385-393.
 HUANG Mei-rong, LI Shu. Desorption and regeneration of natural adsorbents for heavy metal ions[J]. *Environment Protection of Chemical Industry*, 2009, 29(5); 385-393.
- [20] Cao W, Dang Z, Zhou X Q, et al. Removal of sulphate from aqueous so-

lution using modified rice straw: Preparation, characterization and adsorption performance[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 85(3):571– 577.

[21] 李振泽. 土对重金属离子的吸附解吸特性及其迁移修复机制研究 [D]. 杭州:浙江大学, 2009.

LI Zhen-ze. Mechanism of sorption, desorption, diffusion and remediation of heavy metals in soils[D]. Hangzhou; Zhejiang University, 2009.

[22] 许 超, 夏北城, 林 颖. EDTA 和柠檬酸对污染土壤中重金属的 解吸动力学及其形态的影响[J]. 水土保持学报, 2009, 23(4):146– 151.

XU Chao, XIA Bei–cheng, LIN Ying. Kinetics of heavy metals desorption by EDTA and citric in contaminated soil and their redistribution of fractions[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2009, 23(4):146– 151.

[23] 黄色燕, 刘云凤, 曹 威, 等. 改性稻草对 Cr(\I)的吸附动力学[J]. 环境化学, 2013, 32(2):240-248.

HUANG Se-yan, LIU Yun-feng, CAO Wei, et al. Adsorption kinetics of Cr(VI) onto modified rice straw[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(2):240–248.

- [24] Niu L, Deng S, Yu G, et al. Efficient removal of Cu(II), Pb(II), Cr(VI) and As(V) from aqueous solution using an aminated resin prepared by surface-initiated atom transfer radical polymerization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 165(3):751–757.
- [25] Tang Y K, Chen L, Wei X R, et al. Removal of lead ions from aqueous solution by the dried aquatic plant, *Lemna perpusilla* Torr[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 244/245:603-612.
- [26] Gupta V K, Ali I. Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash: A sugar industry waste[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 271(2):321–328.
- [27] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].四版.北京:中国 环境科学出版社.2002;346-349.
 State Environmental Protection Administration. Standard methods for the examination of water and waste water[M]. 4th Edition. Beijing: China Environmental Science Press, 2002;346-349.
- [28] Demirbaş A. Adsorption of Cr(III) and Cr(VI) ions from aqueous solutions on to modified lignin[J]. *Energy Sources*, 2005, 27(15):1449– 1455.
- [29] Abbas M, Nadeem R, Zafar M N, et al. Biosorption of chromium(III) and chromium(VI) by untreated and pretreated *Cassia fistula* biomass from aqueous solutions[J]. *Water*, *Air*, & *Soil Pollution*, 2008, 191(1): 139–148.
- [30] Elangovan R, Philip L, Chandraraj K. Biosorption of hexavalent and trivalent Chromium by palm flower(*Borassus aethiopum*)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 141(3):99–111.
- [31] 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.
- [32] Park D, Lim S, Yun Y, et al. Development of a new Cr(VI)-biosorbent from agricultural biowaste[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(18): 8810–8818.