

鲁秀国,段建菊,罗军,等.非粮生物质吸附重金属离子的研究进展[J].江苏农业科学,2016,44(6):11-14.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.06.003

非粮生物质吸附重金属离子的研究进展

鲁秀国,段建菊,罗军,黄明

(华东交通大学土木建筑学院,江西南昌 330013)

摘要:非粮生物质作为生物吸附剂极易交联产生活性基团,对废水中的重金属离子的吸附效果较好,本文着重综述了不同种类的非粮生物质作为天然或改性吸附剂对重金属离子的吸附研究,同时通过化学改性的方式来提高吸附剂对重金属离子的吸附性能,并对其未来的研究前景进行了探讨。

关键词:非粮生物质;重金属离子;吸附剂;化学改性;动力学

中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2016)06-0011-04

存在于水体中的大多数重金属都具有毒性、持久性和生物累积性等特点,因而处理这种环境污染的修复技术在治理领域中备受关注^[1]。重金属(如镉、镍、汞、锌等)在水体中不容易被分解,只可转移它的存在位置或者改变它的物化形态,同时它可以通过食物链进入到人体内,并产生生物放大或生物累积现象,最终造成环境污染和影响人体健康^[2]。采用传统的处理方法(离子交换法、膜处理技术法、化学沉淀法、电化学法和生物修复等)处理重金属废水具有成本较高、易产生二次污染等问题^[3-4]。因而寻找能够高效处理这类废水的技术引起了国内外学者的兴趣^[5-6]。吸附法工艺操作简便,对环境造成的二次污染小,且吸附剂可循环再生,对于深度处理低浓度重金属废水具有显著的优势。

非粮生物质具有价格低廉、来源广泛、易再生的优势,有独特的化学性质,是十分重要的生物质资源,如今已成为处理重金属废水的理想选择^[4,7]。因此,选择不同的非粮生物质并根据其自身的结构特性制备生物吸附剂来处理重金属废水,在经济方面不但能够缩减成本,而且能够合理使用资源,在环保方面能够实现“以废治废”的效果。

1 非粮生物质的种类及特点

非粮生物质主要包括米糠、稻壳、秸秆、锯末、花生壳、橘子皮、玉米芯、废茶叶、甘蔗渣和坚果壳等材料^[8],组成成分主要包括纤维素、半纤维素、木质素、脂类、单糖、淀粉和蛋白

质等,这些材料中大多含有多种活性基团,重金属离子可以通过与其表面的自由活性基团络合而被吸附^[9]。非粮生物质作为多孔性吸附剂材料,其孔隙率较高,比表面积较大,取材方便,来源广泛,机械强度较高,特定的化学性质使其对重金属离子的吸附效果较好^[7]。

2 非粮生物质的吸附机理和化学改性

2.1 吸附机理

非粮生物质作为吸附剂对金属离子的吸附机理目前尚不明晰,但一般认为包括物理吸附、化学吸附、表面沉降、螯合作用、共价结合、范德华力、离子交换、静电吸引和扩散等过程^[4,7,10-11]。非粮生物质含有丰富的纤维素、半纤维素和木质素等成分,它们可以提供多种活性官能团(羟基、羧基、氨基、巯基等),通过与吸附剂表面的自由活性基团与金属离子相互作用而达到去除重金属离子的效果^[12]。在不同的吸附环境条件下,非粮生物质对金属离子的吸附机理既可以是单独吸附,也可以是多个作用力共同吸附的结果。Sha等在研究硫化锰改性橘子皮吸附废水中的 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的试验中发现,其吸附机理是离子交换和络合共同作用^[13]。Feng等在研究氢氧化钠改性橘子皮吸附 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 试验中发现,其吸附机理只是单一的离子交换作用^[14]。

2.2 化学改性

改性的主要目的是通过使用化学试剂对非粮生物质进行预处理,降低木质纤维素的聚合度,使其表面的基团得到氧化还原而获得活化能,同时增加了官能团的电位和活性位点的数量,从而大大提高了吸附剂对重金属离子的吸附效果^[15]。常用的化学改性剂有碱性试剂($NaOH$ 、 Na_2CO_3 等)、酸性试剂(H_2SO_4 、 HCl 等)和氧化剂(H_2O_2)等。

收稿日期:2015-05-13

基金项目:国家自然科学基金(编号:51168013);国家科技支撑计划(编号:2014BAC04B03)。

作者简介:鲁秀国(1964—),男,博士,教授,主要从事水污染控制技术。E-mail:149862562@qq.com。

[82]沈又佳,陆作暉.种子纯度鉴定方法的研究——“赣化2号”杂交水稻种子纯度的芽鞘色鉴定法[J].种子,1985(3):17-18.

[83]富昊伟.利用芽鞘及不完全叶颜色差别鉴定特定杂交组合种子纯度[J].杂交水稻,2002,17(4):27-27.

[84]Dhulappanavar C V, Hiremath A K, Sathyavathi G P. Linkage between a basic gene for anthocyanin pigmentation and a complementary gene for purple septum[J]. Euphytica, 1975, 24:633-638.

[85]Dhulappanavar C V. Linkage studies in rice (*Oryza sativa* L.): flowering, growth habit and pigmentation [J]. Euphytica, 1979, 28: 435-443.

[86]Maekeawa M. Recent information on anthocyanin pigmentation [J]. Rice Genetics Newsletters, 1996, 13:25-26.

[87]席建民.水稻芽鞘紫线的发现与研究[J].中国农业科学, 1998, 31(1):96.

Altun 等采用柠檬酸对核桃壳表面进行酸化处理,研究改性吸附剂处理含铬废水,探究影响去除铬离子的因素。结果表明,经柠檬酸酸化后,降低了核桃壳的交联度,增加了羟基、羰基和羧基的数量,同时也增加了核桃壳表面的活性位点数目,当 pH 值为 2.0、温度为 120 ℃、吸附剂投加量为 0.1 g 时,120 min 吸附平衡后,铬离子的平衡吸附量为 0.596 mmol/g^[16]。Tan 等采用氢氧化钠对玉米芯进行皂化改性,制备成生物吸附剂用于处理含铅废水。经改性后,羟基和羧基的数量大大增加了,在 Pb²⁺ 的吸附过程中起重要作用,其平衡吸附量从最初的 0.078 3 mmol/g 增加至 0.209 5 mmol/g (43.4 mg/g)^[17]。黄色燕等以稻草为材料,采用氢氧化钠、环氧氯丙烷和三甲胺联合对其进行化学改性,研究其对 Cr(VI) 的吸附性能,发现稻草经改性后,季铵基被引入在吸附剂的表面,它会与铬离子之间产生静电引力进行络合,因而改善吸附性能^[18]。Gorgievski 等以稻壳为原料,将稻壳通过煮沸和甲醛处理后,制备成吸附剂对 Cr(VI) 离子进行吸附,经改性后增加了核桃壳表面的活性位点,当溶液的 pH 值为 2.0、吸附剂用量为 20 mg/L 时,改性稻壳对 Cr(VI) 的去除率达到最大^[19]。Dahiya 等采用经丝光改性后的槟榔壳用于处理含 Pb²⁺、Cu²⁺ 的废水,吸附达到平衡时,改性吸附剂对 Pb²⁺、Cu²⁺ 的饱和和吸附容量分别为 (18.33 ± 0.44) mg/g、(17.64 ± 0.31) mg/g^[20]。

3 非粮生物质作为吸附剂去除重金属离子

非粮生物质是一种具有多孔性的新型生物吸附剂材料,对处理重金属废水具有良好的应用前景。大多数的天然或改性吸附剂对重金属离子的吸附效果较好,广泛应用于 Cu、Cr、Pb、Ni、Zn、Cd 和 As 等重金属离子的去除。

3.1 去除铬

铬通常存在于纺织行业、皮革鞣制、电气及电子设备制造等行业产生的废水中^[21]。它通常以三价或六价的化合物存在于环境中,含铬化合物的价态决定了它的毒性,一般认为 Cr(VI) 的毒性是 Cr(III) 的 100 倍。有研究表明,许多天然的或经改性的玉米芯、甘蔗渣、花生壳和橘子皮等对废水中的 Cr(VI) 离子具有较好的去除效果,并在适宜的温度和 pH 值等条件下,Cr(VI) 的去除率在 82% ~ 100% 范围内^[22-25]。

梁龄予等研究了玉米芯对废水中 Cr(VI) 的吸附特性,同时对吸附前后的玉米芯进行扫描与能谱分析,探究了玉米芯作为吸附剂吸附废水中的 Cr(VI) 的吸附机理。结果表明,低 pH 值有利于玉米芯对 Cr(VI) 的吸附,最高去除率可达 94.35%,最大吸附量可达 23.944 mg/g,其吸附过程为物理吸附^[26]。Gustavo 等研究了将铁纳米粒子嵌入橘子皮内,制得改性吸附剂用于处理工业废水中以去除 Cr(VI),结果表明,橘子皮经改性后,Cr(VI) 的去除率为 71%,其平衡吸附量为 5.37 mg/g^[27]。

3.2 去除铜

铜及其化合物的来源主要是冶炼、金属加工和机械制造等行业所产生的废水,不经处理后排入水体中会造成污染。

Lu 等研究乙二胺改性锯末处理水溶液中的 Cu(II),当 pH 值为 6 ± 0.1、温度为 25 ℃、吸附时间为 120 min、吸附剂用量为 1.0 g/L 时,改性吸附剂对 Cu²⁺ 的吸附效果较好^[30]。

Pehlivan 等采用大麦秸秆为原料,用柠檬酸对其进行酸化改性制得改性吸附剂,经改性后,大麦秸秆表面的羧基对 Cu²⁺ 的吸附能力得到改善,Cu²⁺ 的去除率为 88.1%,平衡吸附量为 31.71 mg/g^[29]。Bozic 等用山毛榉、菩提树和杨树锯末吸附废水中的 Cu²⁺,并探究影响吸附效果的因素,研究发现,锯末对 Cu²⁺ 吸附动力学比较快,不到 20 min 就达到了吸附平衡,影响吸附效果的 2 个至关重要的因素是金属离子的初始浓度和溶液中木屑浓度,吸附剂吸附 Cu²⁺ 离子主要是质子进行离子交换,当 pH 值在 3.5 ~ 5 范围内时,3 种锯末混合物对 Cu²⁺ 的吸附容量最大为 8 mg/L,且去除率高于 80%^[30]。

3.3 去除铅

水体中的铅及其含铅化合物都是有毒的物质,当它与人体接触时能够通过皮肤、消化道和呼吸道等进入人体内,与多种器官进行亲和和积累在人体内而危害人体健康。

Saadat 等采用改性核桃壳对废水中的 Pb(II) 进行吸附,当溶液的 pH 值为 6.3,吸附剂的用量为 13.5 g/L,Pb²⁺ 初始浓度为 45.3 mg/L 时,Pb²⁺ 的去除率为 98.2%^[31]。Tasar 等研究了以花生壳为原料制成生物吸附剂处理废水中的 Pb(II),结果表明 Langmuir 吸附等温线能够更好地反映花生壳对 Pb(II) 的吸附过程,它属于自发进行的放热反应,其最大吸附量为 39 mg/g^[32]。Vázquez 等以板栗壳为原料,用酸性甲醛对其进行预处理,制备改性吸附剂用于处理废水中的 Pb²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺,结果表明,在选定的最佳条件下,Langmuir 等温线模型更好地描述了金属离子的吸附过程,改性吸附剂对金属阳离子的吸附选择顺序为 Pb²⁺ > Cu²⁺ > Zn²⁺,Pb²⁺ 的平衡吸附量为 8.5 mg/g,通过傅立叶红外光谱 (FTIR) 和 X 射线光谱表征发现,改性板栗壳中参与与金属离子络合的活性官能团包括羧基、羟基、醚、醇和氨基^[33]。

3.4 去除镉

镉及其化合物在水体中不易被微生物降解,具有很强的蓄积性和生物富集性,可以通过食物链的方式进入人体,导致人体骨质疏松以及诱发癌变等。

Niu 等采用甘蔗渣为原料,通过将其进行接枝共聚后制成改性吸附剂,研究改性吸附剂吸附水溶液中的 Cd(II)。结果表明 Langmuir 方程能够更好地描述对 Cd²⁺ 的吸附过程,其吸附行为满足伪二级动力学模型,最大吸附量为 14.28 mg/g^[34]。苏鹏等研究高锰酸钾改性银杏果壳处理含镉废水的吸附性能,经改性后,增加了银杏果壳的比表面积,同时其表面的羧基数量显著增加,活性官能团能更好地与 Cd²⁺ 进行配位结合,镉的去除率为 94.49%,吸附基本达到饱和状态^[35]。香蕉皮对废水中的 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 也具有较好的吸附效果,在适宜的条件下,当吸附剂的投加量分别为 40、30 g/L 时,Pb²⁺、Cd²⁺ 的去除率依次达到最大^[36]。

3.5 去除汞

随着工业的逐渐发展,由于电池、电子制造等行业在生产过程中会产生大量的含汞废水,排入环境中造成了严重的水体汞污染。

采用聚苯胺及其纳米复合材料对稻壳灰进行改性,得到改性吸附剂处理含 Hg(II) 的废水,当 pH 值为 9.0、吸附剂用量为 10 g/L、吸附平衡时间为 20 min、转速为 400 r/min 时,Hg²⁺ 的去除率为 95% 左右^[37]。Anirudhan 等以椰子壳为原

料,制备活性炭吸附剂来吸附废水中的 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} , 当 pH 值为 6.0 时,活性炭吸附剂对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 2 种金属离子具有较好的吸附效果,而当 pH 值为 7.0 时,活性炭只对 Hg^{2+} 有较好的吸附^[38]。

4 常用的非粮生物质吸附剂

吸附法是充分利用多孔性固体材料的吸附作用,将水体中的污染物质吸附在吸附剂的表面,从而达到去除污染物的目的^[39]。常用的非粮生物质吸附剂有米糠、稻壳、秸秆、锯末、花生壳、橘子皮、玉米芯、废茶叶、甘蔗渣和坚果壳等,其对重金属离子的去除效果见表 1。

表 1 非粮生物质对几种重金属离子的去除效果

非粮生物质	金属离子	吸附率或平衡吸附量	参考文献
柠檬酸改性核桃壳	Cr(Ⅵ)	0.596 mmol/g	[16]
玉米芯	Cr(Ⅵ)	94.35%、23.944 mg/g	[26]
铁纳米改性橘子皮	Cr(Ⅵ)	71%、5.37 mg/g	[27]
柠檬酸改性大麦秸秆	Cu(Ⅱ)	88.1%、31.71 mg/g	[29]
丝光改性槟榔壳	Cu(Ⅱ)	17.64 mg/g	[20]
氢氧化钠改性玉米芯	Pb(Ⅱ)	0.209 5 mmol/g	[17]
改性核桃壳	Pb(Ⅱ)	98.2%	[31]
花生壳	Pb(Ⅱ)	39 mg/g	[32]
甲醛改性板栗壳	Pb(Ⅱ)	8.5 mg/g	[33]
丝光改性槟榔壳	Pb(Ⅱ)	18.33 mg/g	[20]
接枝共聚改性甘蔗渣	Cd(Ⅱ)	14.28 mg/g	[34]
高锰酸钾改性银杏壳	Cd(Ⅱ)	94.49%	[35]
核桃壳	Ce(Ⅱ)	0.52 mg/g	[40]
核桃壳	Ce(Ⅱ)	0.5 mg/g	[41]
聚苯胺纳米改性稻壳灰	Hg(Ⅱ)	95%	[37]
芒果树锯末	Cu(Ⅱ)	80%	[42]
盐酸改性麦秆	Hg(Ⅱ)	4.7 mg/g	[43]
麦秆	Zn(Ⅱ)	3.25 mg/g	[19]
皂化改性莴笋叶渣	Zn(Ⅱ)	75.95%	[44]
柚子皮	Ni(Ⅱ)	46.13 mg/g	[45]
蔗渣	Ni(Ⅱ)	2 mg/g	[46]

5 结论与展望

用非粮生物质作为生物吸附剂具有取材方便、来源广泛、易再生、价格低廉、极易交联和对环境不造成二次污染等特点,用于处理废水中的重金属离子既经济又环保,因而激起了国内外学者对它的研究兴趣。然而,由于在研究过程中受到了一些环境因素和技术条件的限制,使得对重金属离子的去除效果不够完善。因此,为了体现非粮生物质吸附剂的高性能,可以从以下几个方面展开研究:

(1) 研究吸附过程中的吸附机理。吸附机理是研究吸附剂吸附重金属离子的主导方向,吸附过程复杂,其吸附机理尚不明晰,因而可以借助一些高端、先进的仪器(傅立叶红外光谱仪、能量散射 X 射线光谱、显微拉曼光谱、X 射线光电子能谱等)来分析其吸附机理。

(2) 优化不同非粮生物质的物理化学参数改善吸附效果。特别是改善溶液的 pH 值、反应温度、吸附剂投加量及吸附时间等因素,使其达到最优状态。

(3) 通过热解或改性方式来提高吸附性能。由于不同非粮生物质自身的化学结构不同,许多官能团被掩盖和封闭而

不具备化学活性,因此采用热解或改性方式来处理,以期得到更有利于重金属离子去除的效果。

(4) 吸附剂的再生和重金属的回收。关于非粮生物质再生利用的研究还比较少,应当加强通过解吸试验研究来探索吸附剂的再生能力,贵重重金属的回收方法和途径有待发掘。

参考文献:

- [1] 蔡蕊,宋黎明,庞长洸,等. 利用农业废弃物处理水体重金属污染的研究进展[J]. 中国给水排水,2014,30(24):61-65.
- [2] 李乐卓,王三反,常军霞,等. 中和共沉淀——铁氧体法处理含镍、铬废水的实验研究[J]. 环境污染与防治,2015,37(1):31-34,40.
- [3] Miretzky P, Cirelli A F. Cr(Ⅵ) and Cr(Ⅲ) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 180(1/2/3):1-19.
- [4] Bhatnagar A, Sillanpaa M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment: a review[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 157(2/3):277-296.
- [5] Choi H D, Jung W S, Cho J M, et al. Adsorption of Cr(Ⅵ) onto cationic surfactant-modified activated carbon[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(2/3):642-646.
- [6] Cronje K J, Chetty K, Carsky M. Optimization of chromium sorption potential using developed activated carbon from sugarcane bagasse with chemical activation by zinc chloride[J]. Desalination, 2011, 275(1/2/3):276-284.
- [7] Farooq U, Kozinski J A, Khan M A, et al. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents: a review of the recent literature[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(14):5043-5053.
- [8] 柏松. 农林废弃物在重金属废水吸附处理中的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(1):94-98.
- [9] Hashem A, Akasha R A, Ghith A, et al. Adsorbent based on agricultural wastes for heavy metal and dye removal: a review[J]. Energy Edu Sci Technol, 2007, 19(2):69-86.
- [10] Anna K. Analysis of temperature-dependent biosorption of Cu^{2+} ions on sunflower hulls: Kinetics, equilibrium and mechanism of the process[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 192:13-20.
- [11] Montazer-Rahmati M M, Rabbani P, Abdolali A, et al. Kinetics and equilibrium studies on biosorption of cadmium, lead, and nickel ions from aqueous solutions by intact and chemically modified brown algae[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 185(1):401-407.
- [12] 王秀莉, 尚玉俊, 宋丹丹. 新型吸附剂处理重金属废水的研究进展[J]. 工业水处理, 2014, 34(7):5-9.
- [13] Liang S, Guo X E, Tian Q H. Adsorption of Pb^{2+} and Zn^{2+} from aqueous solutions by sulfured orange peel[J]. Desalination, 2011, 275(1/2/3):212-216.
- [14] Feng N C, Guo X Y. Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(5):1224-1231.
- [15] Inyang M, Gao B, Ding W Ch, et al. Enhanced lead sorption by biochar derived from anaerobically digested sugarcane bagasse[J]. Separation Science and Technology, 2011, 46(12):1950-1956.

- [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] Tan G, 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(1/2/3): 740 – 745.
- [18] 黄色燕, 刘云凤, 曹威, 等. 改性稻草对 Cr(VI) 的吸附动力学[J]. 环境化学, 2013, 32(2): 240 – 248.
- [19] Gorgievski M, Bozic D, Stankovic V, et al. Kinetics, equilibrium and mechanism of Cu²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ ions biosorption using wheat straw[J]. Ecological Engineering, 2013, 58: 113 – 122.
- [20] Dahiya S, Tripathi R M, Hegde A G. Biosorption of Lead and copper from aqueous solutions by pre – treated crab and arca shell biomass[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(1): 179 – 187.
- [21] Parvathi K, Nagendran R. Bioadsorption of chromium from effluent generated in chrome – electroplating unit using *Saccharomyces cerevisiae*[J]. Separation Science and Technology, 2007, 42: 625 – 638.
- [22] Acar F N, Malkoc E. The removal of chromium(VI) from aqueous solutions by *Fagus orientalis* L. [J]. Bioresource Technology, 2004, 94(1): 13 – 15.
- [23] Farajzadeh M A, Monji A B. Adsorption characteristics of wheat bran towards heavy metal cations [J]. Separation and Purification Technology, 2004, 38(3): 197 – 207.
- [24] Sarin V, Pant K K. Removal of Chromium from industrial waste by using eucalyptus bark[J]. Bioresource Technology, 2006, 97(1): 15 – 20.
- [25] Garg U K, Kaur M P, Garg V K, et al. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 140(1/2): 60 – 68.
- [26] 梁龄予, 王耀晶, 闫颖, 等. 玉米芯吸附水中 Cr(VI) 的特性及 SEM – EDS 表征分析[J]. 生态环境学报, 2015, 24(2): 305 – 309.
- [27] Gustavo L T, Carlos E D, Patricia B H. Removal of hexavalent chromium in aquatic solutions by iron nan – oparticles embedded in orange peel pith [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 173: 480 – 485.
- [28] Lu X, Yi X H, Bo H Z. Kinetics and equilibrium adsorption of copper(II) and nickel(II) ions from aqueous solution using sawdust xanthate modified with ethanediamine[J]. Science Direct, 2014, 24(3): 868 – 875.
- [29] Pehlivan E, Altun T, Parlayici S. Modified barley straw as a potential biosorbent for removal of copper ions from aqueous solution [J]. Food Chemistry, 2012, 135(4): 2229 – 2234.
- [30] Bozic D, Stankovic V, Gorgievski M, et al. Adsorption of heavy metal ions by sawdust of deciduous trees [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 171(1/2/3): 684 – 692.
- [31] Saadat S, Karimi – Jashni A. Optimization of Pb(II) adsorption onto modified walnut shells using factorial design and simplex methodologies [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 173(3): 743 – 749.
- [32] Tasar S, Kaya F, Ahmet Ö. Biosorption of lead(II) ions from aqueous solution by peanut shells; equilibrium, thermodynamic and kinetic studies [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014, 2(2): 1018 – 1026.
- [33] Vázquez G, Calvo M, Sonia Freire M, et al. Chestnut shell as heavy metal adsorbent; optimization study of lead, copper and zinc cations removal [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 172(2/3): 1402 – 1414.
- [34] Niu X C, Zheng L C, Zhou J M, et al. Synthesis of an adsorbent from sugarcane bagass by graft copolymerization and its utilization to remove Cd(II) ions from aqueous solution [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014, 45(5): 2557 – 2564.
- [35] 苏鹏, 伍钧, 杨刚, 等. 改性白果壳对水溶液中重金属离子的吸附研究[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(6): 1218 – 1225.
- [36] Anwar J, Shafique U, Salman M, et al. Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peels of banana [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(6): 1752 – 1755.
- [37] Ghorbani M, Lashkenari M S, Eisazadeh H. Application of polyamine nanocomposite coated on rice husk ash for removal of Hg(II) from aqueous media [J]. Synthetic Metals, 2011, 161(13/14): 1430 – 1433.
- [38] Anirudhan T S, Sreekumari S S. Adsorptive removal of heavy metal ions from industrial effluents using activated carbon derived from waste coconut buttons [J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, 23(12): 1989 – 1998.
- [39] Cao W, Dang Z, Ya X Y, et al. Removal of chromium(VI) from electroplating wastewater using an anion exchanger derived from rice straw [J]. Environmental Technology, 2013, 34(1/2/3/4): 7 – 14.
- [40] Ding D H, Lei Z F, Yang Y N, et al. Selective removal of Cesium from aqueous solutions with nickel(II) hexacyanoferrate(III) functionalized agricultural residue – walnut shell [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 270: 187 – 195.
- [41] Ding D H, Zhao Y X, Sheng J, et al. Adsorption of cesium from aqueous solution using agricultural residue—walnut shell; equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies [J]. Water Research, 2013, 47(7): 2563 – 2571.
- [42] Sahare A B. Removal of copper(II) and nickel(II) using *Mangifera indica* (mango) bark [J]. Research Journal of Chemistry and Environment, 2012, 16(1): 28 – 31.
- [43] Wang D J, Chen H, Xu H, et al. Preparation of wheat straw matrix – g – polyacrylonitrile – based adsorbent by SET – LRP and its applications for heavy metal ion removal [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, 2(7): 1843 – 1848.
- [44] 陈莉, 司慧, 杨焕, 等. 皂化改性莴笋叶渣对 Zn²⁺ 吸附作用研究 [J]. 北方园艺, 2014(12): 1 – 6.
- [45] Torab – Mostaei M, Asadollahzadeh M, Hemmati A, et al. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies for biosorption of cadmium and nickel on grapefruit peel [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2013, 44(2): 295 – 302.
- [46] Alomá I, Martín – Lara M A, Rodríguez I L, et al. Removal of nickel(II) ions from aqueous solutions by biosorption on sugarcane bagasse [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2012, 43(2): 275 – 281.