

刘雪梅,马 闯,吴 凡,等. 甘蔗渣生物质炭表征及对废水中 Cr(VI) 的吸附特性[J]. 江苏农业科学,2019,47(16):312–316.
doi:10.15889/j.issn.1002–1302.2019.16.067

甘蔗渣生物质炭表征及对废水中 Cr(VI) 的吸附特性

刘雪梅,马 闯,吴 凡,赵 蓓

(华东交通大学土木建筑学院,江西南昌 330013)

摘要:以甘蔗渣为原料,在普通空气下炭化,制得炭化甘蔗渣,采用扫描电镜分析(SEM)、红外光谱分析(FTIR)、比表面积和孔容分析(BET)等方法对炭化前后甘蔗渣进行表征,研究甘蔗渣生物炭对废水中 Cr(VI) 的吸附效果。表征结果显示,炭化前甘蔗渣孔隙结构较少,结构较平整;炭化后甘蔗渣出现大量孔隙,比表面积大大增加。炭化后的甘蔗渣化学结构发生了变化,产生新的官能团,吸附效果大大提高。试验结果表明,炭化后甘蔗渣吸附废水中 Cr(VI) 的最佳工艺条件:吸附温度为 25 ℃,初始废水 pH 值为 2,炭化后甘蔗渣加入量为 14 g/L,吸附时间为 120 min,转速为 120 r/min,在此条件下处理初始浓度为 50 mg/L 的废水时,去除率达到 97.7%,最大吸附量为 5.013 mg/g。吸附热力学结果显示,Langmuir 等温吸附模型能更好地反应吸附过程。吸附动力学结果表明,该吸附过程遵循拟二级动力学方程。

关键词:甘蔗渣;空气;炭化;废水;吸附;Cr(VI);污染治理

中图分类号: O657.32;X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002–1302(2019)16–0312–05

随着工业化水平不断提高,产生了大量对环境造成严重污染的重金属,其中铬(Cr)是一种典型的重金属元素,主要通过铬盐生产行业、电镀等人类活动进入环境当中^[1–2],对环境危害极大。因此,水体中 Cr(VI) 的污染治理已迫在眉睫^[1–3]。许多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^[4–6]。何忠明等以柚

子皮为原料研究发现,当水中 Cr(VI) 浓度较低时,水中 Cr(VI) 去除率可达 91.87%^[7]。韦学玉等研究发现,农作物和壳聚糖复合而成的材料对重金属有极大的吸附效果^[8–9]。

本研究以甘蔗渣为原料,经过高温空气氛围下炭化后制备炭化甘蔗渣,通过对影响吸附 Cr(VI) 效果的因素进行优化,并初步探讨吸附机制,结合扫描电镜分析(SEM)、比表面积和孔容分析(BET)、红外光谱分析(FTIR)等对材料进行更深一步的研究,以期在农林废弃物对 Cr(VI) 废水处理领域中提供參考。

1 材料与方法

1.1 试验材料、试剂、仪器

试验材料:甘蔗渣。

试验试剂:重铬酸钾(江西赣仪科技有限公司)、硫酸(长

收稿日期:2018–03–29

基金项目:江西省科技支撑计划(编号:20161BBF60060);江西省自然科学基金(编号:20151BAB207009)。

作者简介:刘雪梅(1978—),女,江西吉安人,博士,副教授,主要从事环境监测和固体废物处理与处置的研究。E-mail:lyumu@ecjtu.edu.cn。

通信作者:马 闯,硕士研究生,主要从事改性农林废弃物对重金属的吸附研究。E-mail:1668571841@qq.com。

[J]. Marine Chemistry, 2006, 98(1):1–17.

[2] 陈慧茹,董亚玲,王 琦,等. 重金属污染土壤中 Cd、Cr、Pb 元素向水稻的迁移累积研究[J]. 中国农学通报, 2015, 31(12):236–241.

[3] 杨惟薇,刘 敏,曹美珠,等. 不同玉米品种对重金属铅镉的富集和转运能力[J]. 生态与农村环境学报, 2014, 30(6):774–779.

[4] 袁忠华. 水田土壤中铜, 锌的迁移活性及其控制技术初步研究[D]. 长春:吉林农业大学, 2015.

[5] Tu C L, He T B, Liu C Q, et al. Effects of land use and parent materials on trace elements accumulation in topsoil[J]. Journal of Environmental Quality, 2013, 42(1):103–110.

[6] 周传艳,陈 训,周国逸,等. 不同土地利用方式及开垦时间对岩溶山区土壤养分空间分布的影响[J]. 应用与环境生物学报, 2011, 17(1):63–68.

[7] 环境保护部. 土壤环境质量标准:15618—2008[S]. 2008.

[8] 刘元生,何腾兵,罗海波,等. 贵阳市乌当区耕地土壤重金属污染

现状及其评价[J]. 重庆环境科学, 2003, 25(10):42–45, 93.

[9] 张晓东,刘志刚. 热沙来提·买买提. 不同种植年限对新疆绿洲农田土壤理化性质的影响[J]. 水土保持研究, 2016, 23(3):13–18.

[10] 田秀平,张之一. 不同耕作制下白浆土 pH 变化规律研究[J]. 东北农业大学学报, 2015, 46(3):37–40.

[11] 武永锋,刘丛强,涂成龙. 贵阳城市土壤重金属元素形态分析[J]. 矿物学报, 2008, 28(2):177–180.

[12] 杨永忠. 贵州环境异常元素地球化学研究[J]. 贵州地质, 1999, 16(1):66–72.

[13] 赵志鹏,邢 丹,刘鸿雁,等. 典型黄壤和石灰土对 Cd 的吸附解吸特性[J]. 贵州农业科学, 2015, 43(6):83–86.

[14] 宋春然,何锦林,谭 红,等. 贵州省农业土壤重金属污染的初步评价[J]. 贵州农业科学, 2005, 33(2):13–16.

[15] 程 芳,程金平,桑恒春,等. 大金山岛土壤重金属污染评价及相关性分析[J]. 环境科学, 2013, 34(3):1062–1066.

城化工有限公司)、丙酮(南昌勇前贸易有限公司)、二苯基炭酰二肼(江西赣仪科技有限公司)、氢氧化钠(南昌勇前贸易有限公司)、磷酸(长城化工有限公司)及盐酸(长城化工有限公司),均为分析纯。

试验仪器:L5S 型紫外可见分光光度计、AL204 型电子分析天平、pHS-3E 型 pH 计、SHZ-82A 数显测速恒温摇床、50 mL 比色管、1 cm 比色皿、容量瓶、移液管等。

试验地点为华东交通大学实验室。试验时间是 2018 年 12 月。

1.2 甘蔗渣生物质炭的制备

甘蔗经破碎机粉碎,过 100 目筛,以去离子水反复清洗,80 ℃ 干燥备用。将处理好的甘蔗渣置于坩埚中,放入箱式气氛炉中,在普通空气下进行炭化,从室温以 5 ℃/min 升到 600 ℃,在 600 ℃ 条件下烘 1 h 后冷却至室温取出,即为甘蔗渣生物质炭,放入干燥皿中备用。

1.3 模拟废水的配制

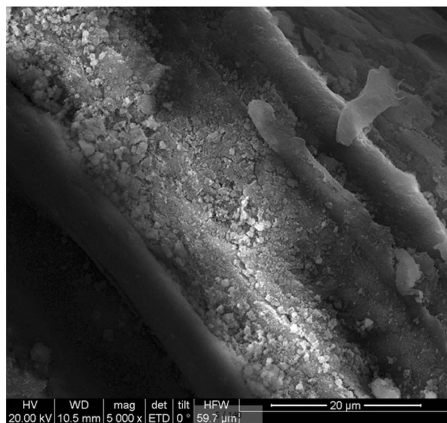
称取于 120 ℃ 条件下干燥 2 h 的重铬酸钾 0.282 9 g,用蒸馏水溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至标线,摇匀。配制成 Cr(VI)浓度为 100 mg/L 的模拟废水,试验所需其他质量浓度的水样均由此模拟废水稀释配制。

1.4 试验方法

在 25 ℃ 时,移取不同浓度的 Cr(VI)溶液 50 mL 于 250 mL 锥形瓶中,以 0.1 mol/L HCl 及 0.1 mol/L NaOH 调节溶液 pH 值,加入一定量的甘蔗渣和甘蔗渣生物质炭,以 120 r/min 在恒温摇床中振荡一定的时间,静置片刻后过滤,取上清液测定溶液中 Cr(VI)的含量。

采用公式(1)和公式(2)计算 Cr(VI)的去除率(η)和平衡吸附量(q_e ,mg/g)。

$$\eta = (\rho_0 - \rho_e) / \rho_0 \times 100\%; \quad (1)$$



a. 炭化前

$$q_e = (\rho_0 - \rho_e) V / m. \quad (2)$$

式中: ρ_0 为吸附前废水中 Cr(VI)的质量浓度,mg/L; ρ_e 为吸附平衡时废水中 Cr(VI)的质量浓度,mg/L; m 为甘蔗渣的质量,g; V 为废水的体积,L。

1.5 分析方法

根据 GB 7467—87《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》测定废水中 Cr(VI)的含量。

2 结果与分析

2.1 比表面积分析

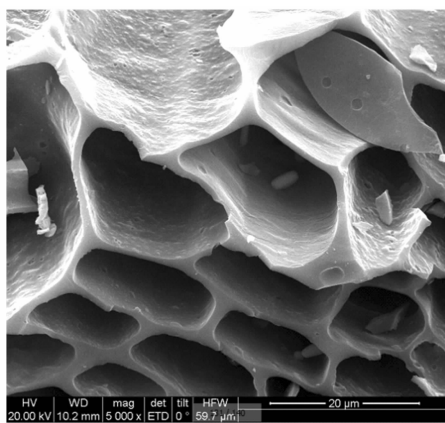
如表 1 所示,普通甘蔗渣和炭化甘蔗渣的 BET 比表面积、总孔容、孔径大小均存在差别,炭化甘蔗渣的 BET 比表面积远大于普通甘蔗渣的 BET 比表面积,炭化甘蔗渣的总孔容大于普通甘蔗渣的总孔容,但孔径小于普通甘蔗渣的孔径,这可能是因为甘蔗渣在高温条件下空气氛围中炭化后改变了普通甘蔗渣的孔隙结构。

表 1 普通甘蔗渣和甘蔗渣生物质炭的比表面积分析

样品种类	BET 比表面积 (m ² /g)	总孔容 (cm ³ /g)	平均孔径 (nm)
普通甘蔗渣	0.874 8	0.001 564	7.152 80
炭化甘蔗渣	162.286 9	0.090 561	2.232 12

2.2 电镜分析

由图 1 可知,炭化前的甘蔗渣为柱状,主要为大孔结构,表面较为平整密实,只有少量的裂缝。炭化后甘蔗渣表面为蜂窝状结构,形成了大量的中孔,且每个蜂窝有大量孔隙,孔隙一直贯穿到底部,大大增加了比表面积。这可能是因为 600 ℃ 炭化时,甘蔗渣与氧气发生反应,或者高温对甘蔗渣有一定的造孔作用,比表面积增大,有利于吸附反应的进行。



b. 炭化后

图 1 甘蔗渣扫描电子显微镜图

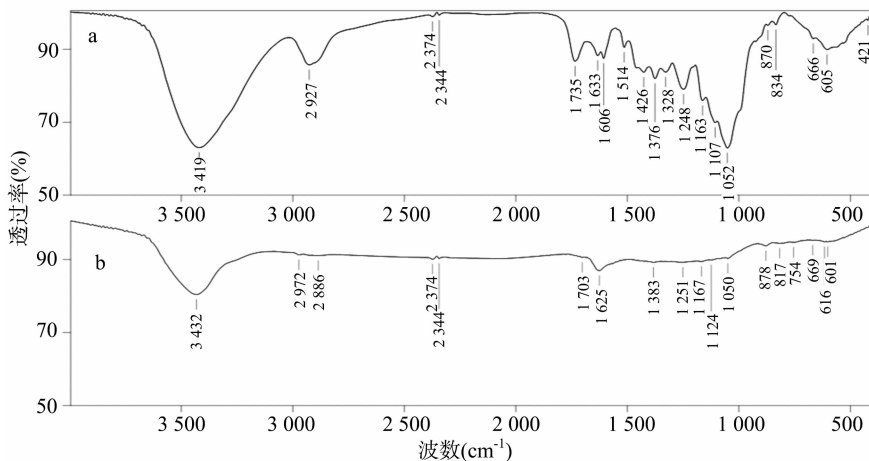
2.3 红外光谱分析

由图 2 可知,炭化前甘蔗渣在 3 419 cm⁻¹ 处存在醇类的 O—H 伸缩振动吸收峰;2 927 cm⁻¹ 处为 C—H 的伸缩振动吸收峰;2 374 cm⁻¹ 和 2 344 cm⁻¹ 处为 P—H 的伸缩振动吸收峰;1 735 cm⁻¹ 处吸收峰为 C=O 键的伸缩振动;1 633 cm⁻¹ 和 1 606 cm⁻¹ 以及 1 514 cm⁻¹ 处的吸收峰为 N—H 键的面内弯曲振动;1 426 cm⁻¹ 处的吸收峰为 C—H 键的伸缩振动;1 376 cm⁻¹ 和 1 328 cm⁻¹ 处是纤维素和半纤维素中 C—H 的

变形振动吸收峰;1 248 cm⁻¹ 和 1 163 cm⁻¹ 处的吸收峰为 C—O 键的伸缩振动;1 052 cm⁻¹ 处的吸收峰为 C—O—C 的叠加振动吸收峰;834 cm⁻¹ 处存在醛类的 C—H 面外弯曲振动吸收峰;605 cm⁻¹ 处的吸收峰为—NH₂ 的面外振动。炭化后甘蔗渣在 3 419 cm⁻¹ 处的醇类 O—H 伸缩振动吸收峰移至 3 432 cm⁻¹ 处;2 927 cm⁻¹ 处为 C—H 的伸缩振动吸收峰移至 2 972 cm⁻¹ 处;2 886 cm⁻¹ 处为新增的 C—H 的伸缩振动吸收峰;1 633 cm⁻¹ 处的 N—H 键的面内弯曲振动吸收峰移至

1 625 cm^{-1} 处;1 376 cm^{-1} 和 1 328 cm^{-1} 处的纤维素和半纤维素中 C—H 的变形振动吸收峰减少为 1 个,移至 1 383 cm^{-1} 处;1 248 cm^{-1} 处 C—O 键的伸缩振动吸收峰移至 1 251 cm^{-1} 处;1 163 cm^{-1} 处 C—O 键的伸缩振动吸收峰移至 1 167 cm^{-1} 处;1 124 cm^{-1} 处新增 C—O 键的伸缩振动吸收峰;834 cm^{-1} 处醛类的 C—H 面外弯曲振动吸收峰移至 817 cm^{-1} 处;878 cm^{-1} 处新增醛类的 C—H 面外弯曲振动吸收峰;

754 cm^{-1} 处新增—NH₂ 面外振动吸收峰;605 cm^{-1} 处—NH₂ 的面外振动吸收峰移至 601 cm^{-1} 处;616 cm^{-1} 处为新增的—NH₂ 的面外振动吸收峰。由此可见,甘蔗渣生物质炭较普通甘蔗渣吸收峰位置发生了偏移,新增了含氧官能团,可通过氧化还原^[4-5]、络合作用^[10]大大增加对废水中 Cr(VI) 的吸附效果。



a.炭化前甘蔗渣的红外光谱图; b.炭化后甘蔗渣的红外光谱图

图2 甘蔗渣红外光谱图

2.4 各因素对吸附效果的影响

2.4.1 初始废水 pH 值对吸附效果的影响 在吸附温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 、甘蔗渣加入量为 0.7 g (即 14 g/L)、吸附时间为 120 min、转速为 120 r/min 的条件下,研究初始废水 pH 值对 Cr(VI) 去除率的影响。由图 3 可知,pH 值在 1~2 时,随着初始废水 pH 值的升高,炭化前后的甘蔗渣对 Cr(VI) 去除率都逐渐上升;pH 值在 2~10 时,炭化前后的甘蔗渣对 Cr(VI) 的去除率都迅速下降,最后去除率基本保持不变。初始废水 pH 值为 2.0 时,甘蔗渣对 Cr(VI) 的去除率最高,炭化后甘蔗渣对 Cr(VI) 的去除率达到 97.7%,炭化前甘蔗渣对 Cr(VI) 的去除率为 56.1%,甘蔗渣炭化后较炭化前对 Cr(VI) 的去除率有明显的提高。这是因为在不同 pH 值条件下,金属铬在水溶液中以 Cr^{3+} 、 H_2CrO_4 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 HCrO_4^- 、 KCrO_4^- 、 CrO_4^{2-} 等不同形态存在^[11-14]。酸性条件下铬离子的主要存在形态为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 HCrO_4^- [11-13,15-16],pH 值为 1 时 HCrO_4^- 占主导地位^[6,17-18],pH 值为 2~6 时 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 占主导地位^[18];碱性条件下铬离子的主要存在形态为 CrO_4^{2-} [11-14,18]。当 pH 值较低时,存在大量的 H^+ 使吸附剂官能团发生质子化反应,吸附剂中心带正电荷^[10];而随着 pH 值的升高, 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 2 种作用下,吸附效果降低。结合本试验,初始废水 pH 值为 2 最为适宜。

2.4.2 甘蔗渣添加量对吸附效果的影响 在初始废水 pH 值为 2、吸附温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 、吸附时间为 120 min、转速为 120 r/min 的条件下,研究甘蔗渣添加量对 Cr(VI) 去除率的影响。由图 4 可知,随着甘蔗渣添加量的增加,吸附活性位点不断增加,炭化后甘蔗渣对 Cr(VI) 的去除率不断增高,最高达到 97.7%,炭化前最大为 56.1%,炭化后甘蔗渣较炭化前

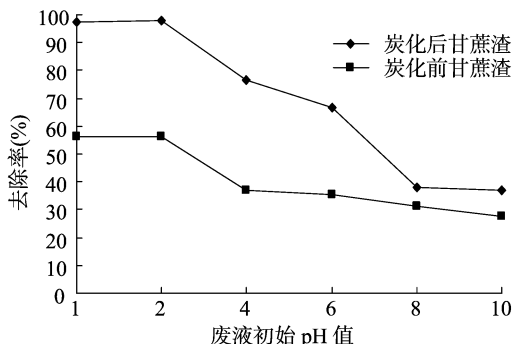


图3 初始废水 pH 值对 Cr(VI) 去除率的影响

对 Cr(VI) 的去除率有明显的提高。随着吸附剂用量的增大,吸附效果不再发生变化。由于吸附剂较多时,吸附剂发生颗粒黏附,碰撞概率加大,或者 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)^[19],因此发生了吸附抑制,导致效果不佳^[20],综合考虑,本试验甘蔗渣生物质炭的添加量为 0.7 g (即 14 g/L) 较为适宜。

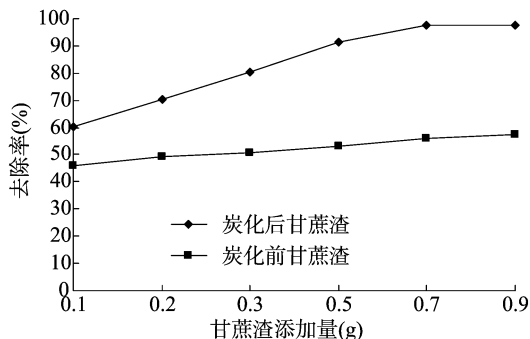


图4 甘蔗渣添加量对 Cr(VI) 去除率的影响

2.4.3 吸附时间对吸附效果的影响 在吸附温度为 25 ℃、初始废水 pH 值为 2、甘蔗渣添加量为 0.7 g (即 14 g/L)、转速为 120 r/min 的条件下,研究吸附时间对 Cr(VI) 去除率的影响。由图 5 可知,随着吸附时间的延长,炭化前后甘蔗渣对 Cr(VI) 的去除率都不断提高,当吸附时间达到 120 min 时,炭化后甘蔗渣对 Cr(VI) 的去除率达到最大,为 97.7%,炭化前为 56.1%,此后吸附效果基本不变。因此本试验吸附时间为 120 min 最适宜。

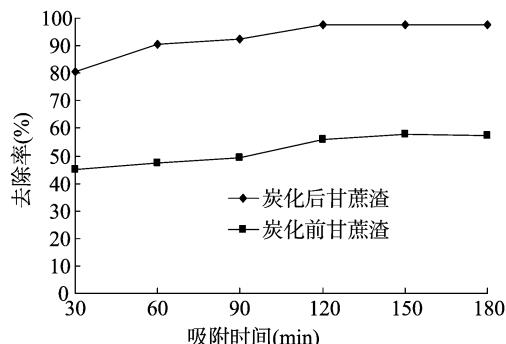


图5 吸附时间对 Cr(VI)去除率的影响

2.4.4 模拟废水初始浓度对吸附效果的影响 在吸附温度为 25 ℃、初始废水 pH 值为 2、甘蔗渣加入量为 0.7 g (即 14 g/L)、吸附时间为 120 min、转速为 120 r/min 的条件下,研究废水初始浓度对 Cr(VI) 去除率的影响。由图 6 可知,当废水初始浓度为 10 ~ 50 mg/L 时,炭化后甘蔗渣对 Cr(VI) 去除率的影响很小,当废水初始浓度为 50 ~ 100 mg/L 时,炭化后甘蔗渣对 Cr(VI) 的去除率迅速减小,因为 Cr(VI) 浓度较小时,吸附剂提供的活性位点数量远大于 Cr(VI) 的数量,随着 Cr(VI) 浓度增大时,炭化后甘蔗渣炭对 Cr(VI) 的去除率也增大,而当 Cr(VI) 浓度超过一定界限时,活性位点数小于 Cr(VI) 的数量,出现竞争吸附^[21],因此本试验模拟废水初始浓度选为 50 mg/L。

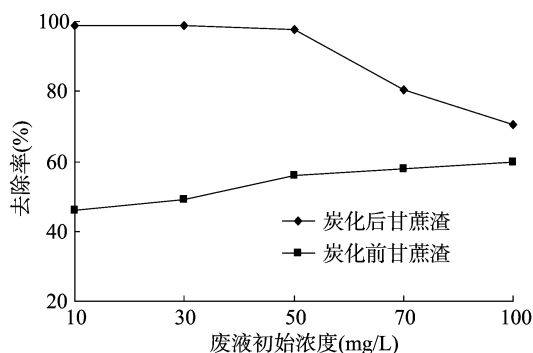


图6 模拟废水初始浓度对 Cr(VI)去除率的影响

2.5 吸附等温线

分别移取 50 mL Cr(VI) 浓度依次为 10、30、50、70、100 mg/L 的水样于锥形瓶中,分别添加 0.7 g 炭化后甘蔗渣,废水 pH 值调为 2,在吸附温度为 25 ℃,转速为 120 r/min,吸附时间为 12 h 的条件下进行等温试验,并采用 Langmuir 等温方程和 Freundlich 等温吸附方程对试验数据进行拟合。由图 7 和图 8 可知,Langmuir 等温吸附方程为 $y = 0.1995x + 0.1930$,其中 $r^2 = 0.9885$; Freundlich 等温吸附方程为 $y = 2.6953x - 1.9668$,其中 $r^2 = 0.7685$,可知 Langmuir 等温吸附方程线性

相关性更好,因此炭化后甘蔗渣吸附 Cr(VI) 的吸附等温线与 Langmuir 等温吸附模型拟合得相对较好。表明此吸附过程属于单分子层吸附,为 I 型,主要为化学吸附^[22]。

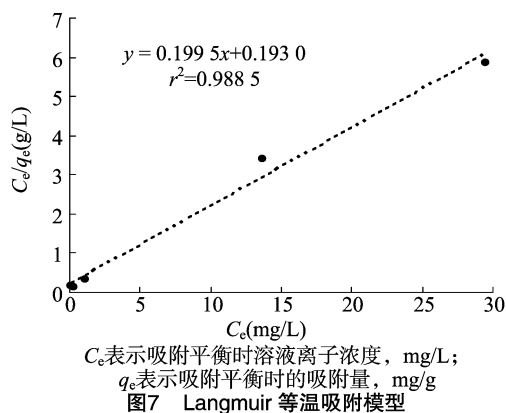


图7 Langmuir 等温吸附模型

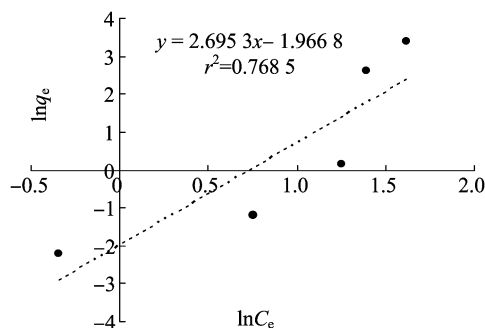


图8 Freundlich 等温吸附模型

2.6 吸附动力学

在废水 pH 值为 2,炭化后甘蔗渣添加量为 0.7 g,转速为 120 r/min,吸附温度为 25 ℃的条件下进行吸附动力学试验,并对数据进行动力学方程拟合。由图 9、图 10、图 11 可知,拟一级动力学模型方程为 $y = -0.0412x + 0.8911$, $r^2 = 0.8413$;拟二级动力学模型方程为 $y = 0.2729x + 2.2453$, $r^2 = 0.9994$;颗粒内部扩散模型方程为 $y = 0.0762x + 2.5564$, $r^2 = 0.8821$ 。因此拟二级动力学模型方程线性相关性更好,表明拟二级动力学模型更符合炭化后甘蔗渣吸附 Cr(VI) 的动力学过程,在吸附速率这一层面上,Cr(VI) 浓度能够产生较大的影响^[23]。

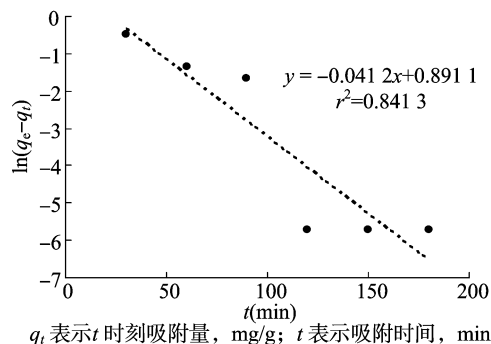


图9 拟一级动力学模型

3 结论

(1) 炭化后甘蔗渣为蜂窝状结构,形成了大量的孔隙,大

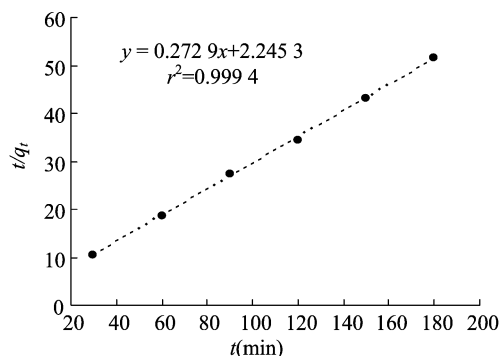


图10 拟二级动力学模型

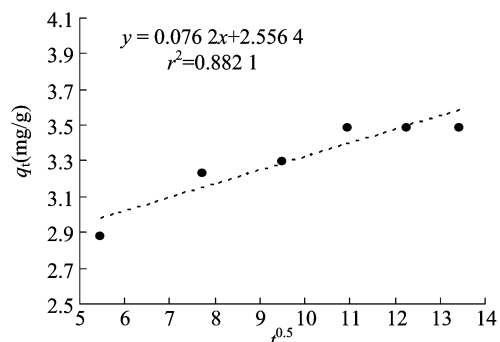


图11 颗粒内部扩散模型

大增加了比表面积。产生了更多的官能团,对 Cr(VI)有较强的吸附作用。

(2)炭化后甘蔗渣吸附废水中 Cr(VI)的最佳工艺条件:吸附温度为 25 ℃、初始废水 pH 值为 2、炭化后甘蔗渣添加量为 0.7 g、吸附时间为 120 min、转速为 120 r/min,在此条件下处理初始浓度为 50 mg/L 的废水时,去除率达到 97.7%。

(3)甘蔗渣生物质炭的吸附等温线为 I 型,Langmuir 等温吸附模型能较好地拟合出吸附过程,吸附中以化学吸附为主。

(4)拟二级动力学模型能较好地拟合出炭化后甘蔗渣吸附 Cr(VI)的动力学过程。

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):26-27,31.
- [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,2012,41(3):1-3,12.
- [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):64-69,94.
- [4]Park D, Lim S R, Yun Y S, 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.

- [5]Muthusamy S, Venkatachalam S, Jeevamani P K, et al. Biosorption of Cr(VI) and Zn(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.
- [6]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.
- [7]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(增刊1):299-302.
- [8]韦学玉,刘志刚,万耀强,等. 磁性壳聚糖纳米材料对水中 Cu(II)吸附性能的研究[J]. 华东交通大学学报,2017,34(4):129-136.
- [9]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.
- [10]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.
- [11]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.
- [12]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.
- [13]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):130-133,139.
- [14]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.
- [15]刘中华,范传芳,张记市,等. 啤酒糟及其生物炭吸附废水中 Cr(VI)[J]. 齐鲁工业大学学报(自然科学版),2017,31(4):19-24.
- [16]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(7):92-99.
- [17]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.
- [18]Gagrai M K, Das C, Golder A K. Reduction of Cr(VI) into Cr(III) by *Spirulina* dead biomass in aqueous solution: kinetic studies[J]. Chemosphere, 2013, 93(7):1366-1371.
- [19]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.
- [20]鲁秀国,段建菊,黄林长,等. 炭化核桃壳对废水中 Cr(VI)的吸附[J]. 化工环保,2016,36(6):611-616.
- [21]鲁秀国,段建菊,黄林长,等. 氮炭化核桃壳对 Cr(VI)的吸附特性与机理[J]. 环境工程学报,2017,11(6):3446-3452.
- [22]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.
- [23]李芬芳,陈 庆,戴友芝. KMnO₄ 改性甘蔗渣对水中 Pb²⁺ 的吸附[J]. 工业水处理,2016,36(8):44-47.