

壳聚糖-稀土-生物炭对水体Cr(VI)的吸附性能分析

孟 阳, 魏太庆, 艾 丹, 王 博, 范志平

(辽宁石油化工大学 环境与安全工程学院, 辽宁 抚顺 113001)

摘 要: 以玉米秸秆为生物炭原料,通过壳聚糖和稀土对其改性,分别制备了壳聚糖-氯化镧-生物炭复合材料(CBC-La)和壳聚糖-氯化铈-生物炭复合材料(CBC-Ce)。采用XRF、FT-IR和XRD对CBC-La和CBC-Ce的结构与性能进行分析,探究了不同吸附条件下对水体Cr(VI)的吸附性能。结果表明,Langmuir方程能够很好地模拟等温吸附行为,准一级动力学方程的拟合度较高,CBC-La和CBC-Ce的平衡吸附量理论值分别为21.08、19.16 mg/g,表现出良好的吸附效果。解吸实验结果表明,CBC-La和CBC-Ce具有重复使用的可能性;吸附机制主要包括静电作用、氢键作用和离子交换。实验证明,壳聚糖-稀土-生物炭复合材料对去除水体Cr(VI)具有良好的应用前景。

关键词: 生物炭; 氯化镧; 氯化铈; 壳聚糖; 六价铬; 吸附

中图分类号: TE992.1

文献标志码: A

doi:10.12422/j.issn.1672-6952.2023.03.003

Adsorption Performance of Chitosan-Rare Earth-Biochar Composite for Cr(VI) in Water

Meng Yang, Wei Taiqing, Ai Dan, Wang Bo, Fan Zhiping

(School of Environmental and Safety Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun Liaoning 113001, China)

Abstract: Using corn straw as raw material of biochar and modified with chitosan and rare earth, chitosan-lanthanum chloride-biochar composites and chitosan-cerium chloride-biochar composites were prepared respectively. The structure and performance of CBC-La and CBC-Ce were analyzed by XRF, FT-IR and XRD. The adsorption properties of Cr(VI) in water under different adsorption conditions were investigated. The experimental results show that the Langmuir equation can simulate the isothermal adsorption behavior well, and the quasi-first-order kinetic equation has a higher fitting degree. The theoretical equilibrium adsorption capacity are 21.08 mg/g and 19.16 mg/g, which is close to the actual value. The desorption experiments show that CBC-La and CBC-Ce had the possibility of reuse. The adsorption mechanism mainly includes electrostatic adsorption, complexation and ion exchange. The experimental results show that the chitosan-rare earth-biochar composite material has a good application prospect in the removal of Cr(VI) from water.

Keywords: Biochar; Lanthanum chloride; Cerium chloride; Chitosan; Cr(VI); Adsorb

重金属类物质是水体污染的主要成因^[1]。其中,Cr(VI)具有致癌性,即使在较低的浓度下也存有较高毒性,对人类健康以及生态环境产生不利影响^[2]。因此,Cr(VI)对水体造成的污染更是引发社会各界的关注,含Cr(VI)废水控制的研究已成为热点方向。目前,去除Cr(VI)的方法主要包括化学沉淀、氧化还原、离子交换、生物法和吸附法等^[3]。与其他方法相比,吸附法具有易操作、能耗少等特点,被认

为是一种简单有效且广泛应用的处理方法^[4]。

在吸附法中,吸附剂是去除污染物的关键。目前主要的吸附剂有天然黏土矿物、硅胶材料、沸石、活性炭等^[5],这些吸附剂均具有较为良好的吸附性能。但是,由于使用成本普遍较高,使其难以被广泛应用。因此,开发一种经济且高效的新型吸附剂,对去除水体重金属污染物具有重要意义。生物炭是以生物质为原料,在部分缺氧或完全缺氧的条

收稿日期:2021-10-27 修回日期:2021-12-16

基金项目:国家自然科学基金项目(41977074)。

作者简介:孟阳(1996-),男,硕士研究生,从事环境修复材料制备方面的研究;E-mail:my18642362370@163.com。

通信联系人:范志平(1970-),男,博士,教授,从事环境科学与工程、环境生态工程方面的研究;E-mail:fanzhiping125@126.com。

件下,经低温($<700\text{ }^{\circ}\text{C}$)裂解炭化而成的固态物质^[6],具有一定的表面活性,且具有比表面积大和富含官能团等优点^[7-8]。然而,生物炭表面官能团的类型对吸附重金属离子产生影响^[9]。

壳聚糖是一种天然的生物高分子线性多糖,由于其富含官能团(如氨基和羟基),显示出很高的重金属吸附潜力^[10]。王丽丽等^[11]通过壳聚糖修饰引入氨基官能团,有效促进了对重金属的去除。近年来,稀土材料在环境保护中逐渐成为研究热点^[12]。李彬等^[13]以分子筛为载体制备了负载稀土镧的复合吸附剂,在处理弱酸性含铬废水的实验中,表现出较好的吸附性能。因此,本文以玉米秸秆为生物炭原料,通过壳聚糖和稀土(LaCl_3 、 CeCl_3)将其改性,制备了经济、环保的壳聚糖-稀土-生物炭复合材料(CBC-La、CBC-Ce),探讨了改性生物炭对水体Cr(VI)的吸附效应,评估了其用于去除水体污染物Cr(VI)的应用前景。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

氯化镧(LaCl_3)、氯化铈(CeCl_3)、二苯碳酰二肼($\text{Cl}_3\text{H}_4\text{N}_4\text{O}$),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl),分析纯,沈阳东兴化学试剂厂;重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$),分析纯,天津大茂化学试剂厂。

202-1A型电热恒温干燥箱,上海丙林电子科技有限公司;CHA-SA型气浴恒温振荡器,江苏新春兰科学仪器公司;HX-01型无油真空泵、85-2A型恒温磁力搅拌器,金坛市科仪仪器有限公司;FA-1004型电子天平,欧莱博科技公司;UV-1780型紫外可见光光度计,上海元析仪器有限公司;KBF11Q型气氛炉,郑州鑫涵仪器设备有限公司;WP-UP-LH-10型理化分析性超纯水机,盐城市凯特实验仪器公司;D8 Advance型X射线衍射仪、S8 Tiger型X射线荧光仪,布鲁克集团公司;IS50 FT-IR型傅里叶变换红外光谱仪,赛默飞世尔科技公司。

1.2 复合材料吸附剂的配制方法

将洗净的玉米植物秸秆放置于 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烘箱内烘干,干燥完全后,使用粉碎机粉碎,粉末过100目分样筛。将1 g壳聚糖溶解在100 mL的 CH_3COOH 溶液中,同样方法制备两份。将1 g生物炭和1 g LaCl_3 加入壳聚糖溶液中,另外,将1 g生物炭和1 g CeCl_3 加入另一份壳聚糖溶液中,在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下搅拌30 min。搅拌结束后,向两份溶液中分别加入15 mL的戊二醛,然后逐滴加入 NaOH ,直至pH达到9.00,继续搅拌60 min。过滤液体,样品烘干后得

复合材料吸附剂,分别记为CBC-La和CBC-Ce。

1.3 材料的表征方法与数据处理

采用X射线衍射仪(XRD)测定样品的晶体结构;采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)测定样品的表面官能团;采用X射线荧光仪(XRF)测定样品表面的化学组分。

1.4 实验设计

1.4.1 吸附动力学和等温线实验 分别采用浓度为2 mol/L的 NaOH 和 HCl 溶液,将质量浓度为100 mg/L的Cr(VI)溶液的pH调节至4.27。在温度为 $26\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、转速为250 r/min的条件下振荡,分别在15、30、60、120、240、360、480 min时取样。量取25.0 mL质量浓度分别为70、100、120、160、200 mg/L的Cr(VI)溶液,分别加入装有0.05 g CBC-La和CBC-Ce的离心管中。在温度为 $26\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、转速为250 r/min的条件下,振荡8 h。

1.4.2 溶液pH影响实验 采用浓度为2 mol/L的 NaOH 和 HCl 调节pH为3.16、4.23、5.67、7.68、10.51,在温度为 $26\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下,振荡8 h后测定吸光度。

1.4.3 离子强度实验 配制70、100、120、160、200 mol/L的Cr(VI)溶液,分别加入0.1、1.0 mol/L的 KCl 溶液。在 $26\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、250 r/min的条件下振荡8 h。

1.4.4 共存阴离子实验 向25.0 mL质量浓度为100 mg/L的Cr(VI)溶液中分别加入 NaCl 、 Na_2SO_4 和 KNO_3 后,再将溶液加入分别装有0.05 g的CBC-La和CBC-Ce的离心管中。在 $26\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、250 r/min的条件下振荡8 h。

1.4.5 解吸实验 将等温吸附体系中得到的吸附Cr(VI)的生物炭洗净干燥后备用。加入100.0 mL浓度为4 mol/L的 NaOH 溶液,在 $26\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、250 r/min的条件下振荡4 h。

2 结果与分析

2.1 材料的表征

2.1.1 XRF分析 图1为CBC-La和CBC-Ce的XRF谱图。从图1(a)可以看出,CBC-La表面Si的质量分数最大(41.6%),其次是La(33.0%)和Na(7.7%),这表明壳聚糖和 LaCl_3 已经成功负载到生物炭的表面。从图1(b)可以看出,壳聚糖和 CeCl_3 也成功负载到了生物炭的表面^[14]。

2.1.2 FT-IR分析 图2为CBC-La和CBC-Ce的FT-IR谱图。从图2可以看出,3 460、3 470 cm^{-1} 处的吸收峰分别为CBC-La和CBC-Ce表面—OH的伸缩振动;2 192、2 927 cm^{-1} 处的吸收峰为壳聚糖所含亚甲基的振动峰^[15];1 568、1 560

cm^{-1} 处的吸收峰为羧基伸缩振动^[16]。另外, 468~778 cm^{-1} 和 468~782 cm^{-1} 处的吸收峰分别来源于

La—O 和 Ce—O 的伸缩振动^[17]。由此可以判定, CBC 表面成功负载了壳聚糖和稀土元素。

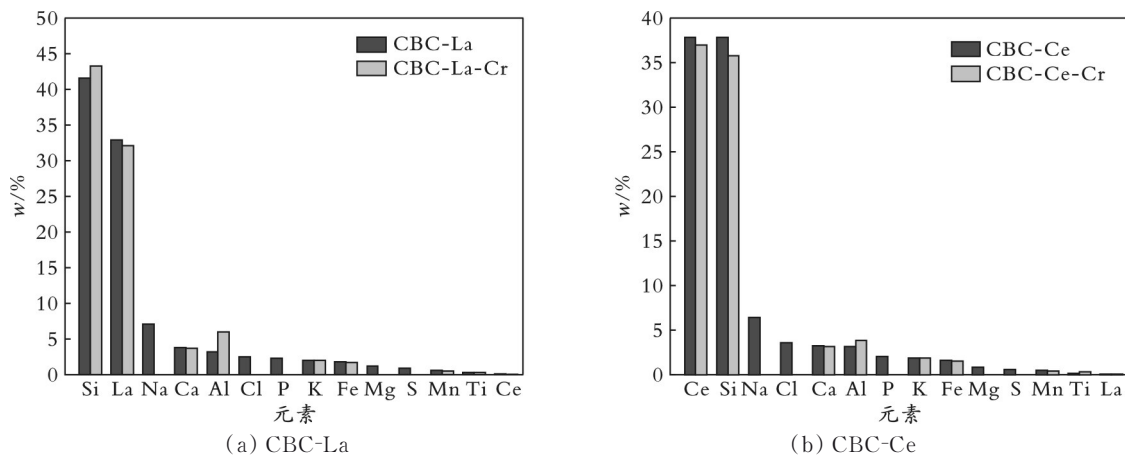


图1 CBC-La和CBC-Ce的XRF谱图

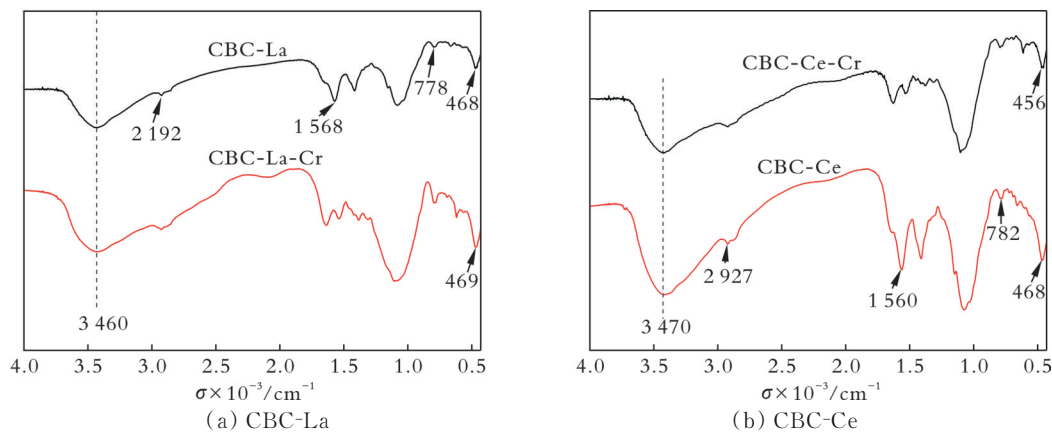


图2 CBC-La和CBC-Ce的FT-IR谱图

2.1.3 XRD分析 图3为CBC-La和CBC-Ce吸附前后的XRD谱图。

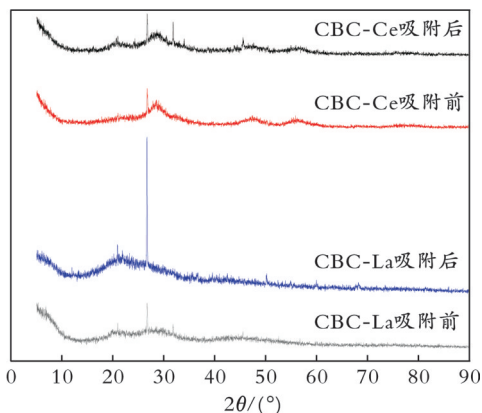


图3 CBC-La和CBC-Ce吸附前后的XRD谱图

从图3可以看出, CBC-La和CBC-Ce在 $20.0^\circ \sim 50.0^\circ$ 均存在峰值, 在 2θ 为 26.8° 和 31.6° 时分别形成了CBC-La和CBC-Ce的特征峰, 表明形成了新的矿物相^[18]; CBC-La和CBC-Ce吸附前峰值较为稳定, 而在吸附Cr(VI)后峰值发生了明显的变化, 生物炭与Cr(VI)之间的化学作用增强。

2.2 改性生物炭的吸附性能

2.2.1 吸附动力学 选用准一级、准二级动力学模型探讨了CBC-La和CBC-Ce对Cr(VI)的吸附过程, 具体表达式如下:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (1)$$

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

式中, q_t 为 t 时刻CBC-La和CBC-Ce对Cr(VI)的吸附量, mg/g ; q_e 为平衡时CBC-La和CBC-Ce对Cr(VI)的吸附量, mg/g ; k_1 、 k_2 分别为准一级、准二级模型的速率常数, min^{-1} 。

图4为CBC-La和CBC-Ce对Cr(VI)的吸附量随时间的变化和动力学方程模型拟合曲线, 相关动力学拟合参数见表1。吸附动力学表明, CBC-La和CBC-Ce对Cr(VI)吸附过程可以分为快速吸附阶段和平衡吸附阶段^[19]。从图4可以看出, 前30 min为快速吸附阶段, CBC-La和CBC-Ce吸附量分别达到18.4 mg/g 和17.8 mg/g , 30 min后吸附速率明显减小, 吸附过程进入平衡阶段。这两个阶段可以分别解释为: 在快速吸附阶段, CBC-La和CBC-Ce与Cr

(VI)溶液界面吸附质浓度较大,形成较大的动态吸附梯度^[20]。因此,Cr(VI)迅速占据 CBC-La 和 CBC-Ce 的表面吸附位点,在吸附过程中,随着浓度梯度的降低,对 Cr(VI)的吸附速率也逐渐降低,直至达到吸附平衡。通过准一级动力学、准二级动力学拟合 CBC-La 和 CBC-Ce 对 Cr(VI)吸附的结果可以看

出,准二级动力学的拟合曲线能够更好地描述 CBC-La 和 CBC-Ce 对 Cr(VI)的吸附过程,其 R^2 分别为 0.990 4 和 0.990 7。准二级动力学主要反映化学吸附作用,表明浓度梯度较大时,吸附剂表面的官能团和金属离子之间化学键的形成是主要影响因素^[21]。

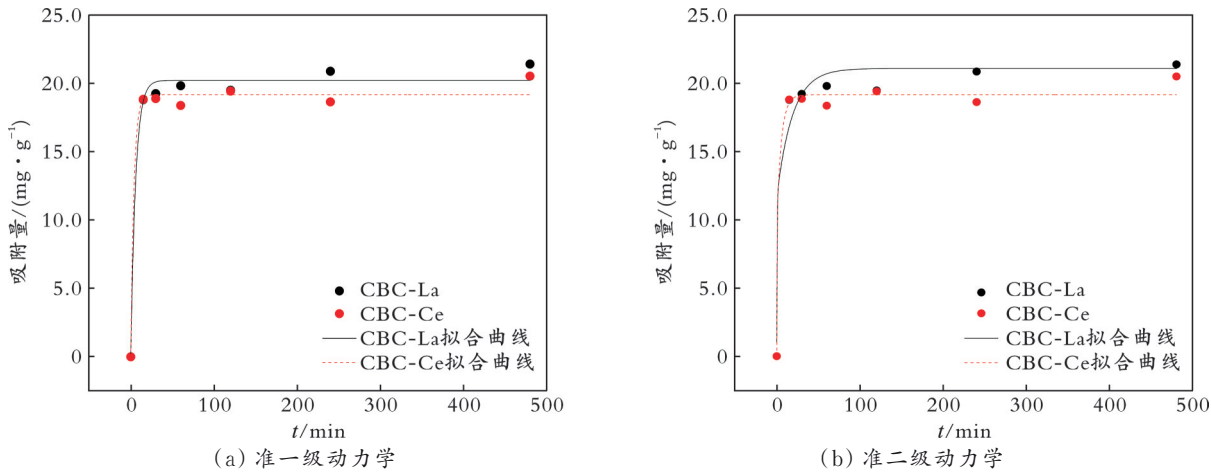


图4 CBC-La和CBC-Ce对Cr(VI)的吸附量随时间的变化和动力学方程模型拟合曲线

表1 Cr(VI)吸附的动力学拟合参数

吸附剂	$q_{e,exp}/$ (mg·g ⁻¹)	准一级吸附动力学模型			准二级吸附动力学模型		
		$q_t/(mg·g^{-1})$	k_1/min^{-1}	R^2	$q_t/(mg·g^{-1})$	k_2/min^{-1}	R^2
CBC-La	21.387 4	21.087 3	0.177 1	0.970 4	20.199 3	0.442 5	0.990 4
CBC-Ce	20.504 7	19.167 9	0.265 6	0.981 2	19.152 3	0.363 1	0.990 7

2.2.2 吸附等温线 选择 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型来进一步解释 CBC-La 和 CBC-Ce 与 Cr(VI)之间的相互作用,具体表达式如下:

$$q_e = q_m K_L c_e / (1 + K_L c_e) \tag{3}$$

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \tag{4}$$

式中, q_m 为理论饱和吸附量, mg/g; c_e 为吸附平衡后

吸附物质的质量浓度, mg/L; K_L 为 Langmuir 吸附常数, L/mg; K_F 为 Freundlich 吸附常数, L/mg; n 为 Freundlich 平衡常数。

图 5 为 Langmuir 和 Freundlich 模型对 CBC-La 和 CBC-Ce 的等温吸附模型拟合曲线,拟合参数见表 2。

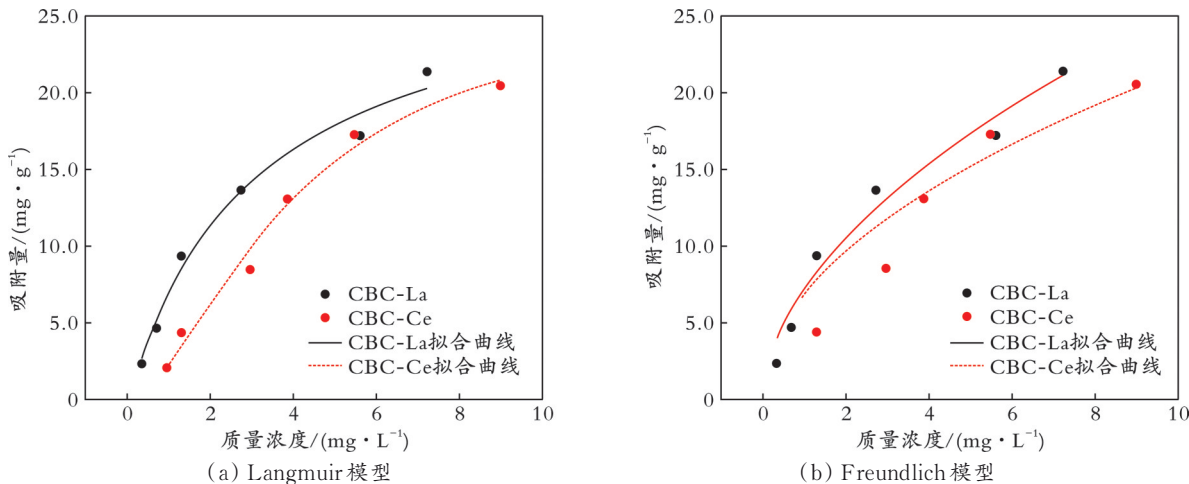


图5 Langmuir和Freundlich模型对CBC-La和CBC-Ce的等温吸附模型拟合曲线

从图 5 及表 2 可以看出, Langmuir 模型能够较好地模拟 CBC-La 和 CBC-Ce 对 Cr(VI) 的吸附过程, 该吸附过程主要以单分子层吸附为主^[22]; CBC-La 和

CBC-Ce 表面大部分吸附位点是均匀分布的; CBC-La 和 CBC-Ce 最大饱和吸附量分别为 28.32 mg/g 和 26.32 mg/g, R^2 均大于 0.980 0; Freundlich 模型的拟

合数值与实验数值差别较大。从图 5 还可以看出,随着溶液质量浓度的增加,CBC-La 和 CBC-Ce 对 Cr

(VI) 的吸附量随之也逐渐增加,再次表明浓度梯度是吸附的驱动力,高浓度有利于对 Cr(VI) 的吸附。

表 2 Cr(VI) 吸附等温线拟合参数

吸附剂	Langmuir 等温吸附模型			Freundlich 等温吸附模型		
	$Q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	$K_F/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	n	R^2
CBC-La	28.32	0.321 3	0.982 5	18.690 4	0.549 4	0.968 8
CBC-Ce	26.32	0.096 6	0.986 9	15.372 1	0.490 4	0.827 5

2.3 pH 对改性生物炭吸附效果的影响

图 6 为 pH 对改性生物炭吸附效果的影响。

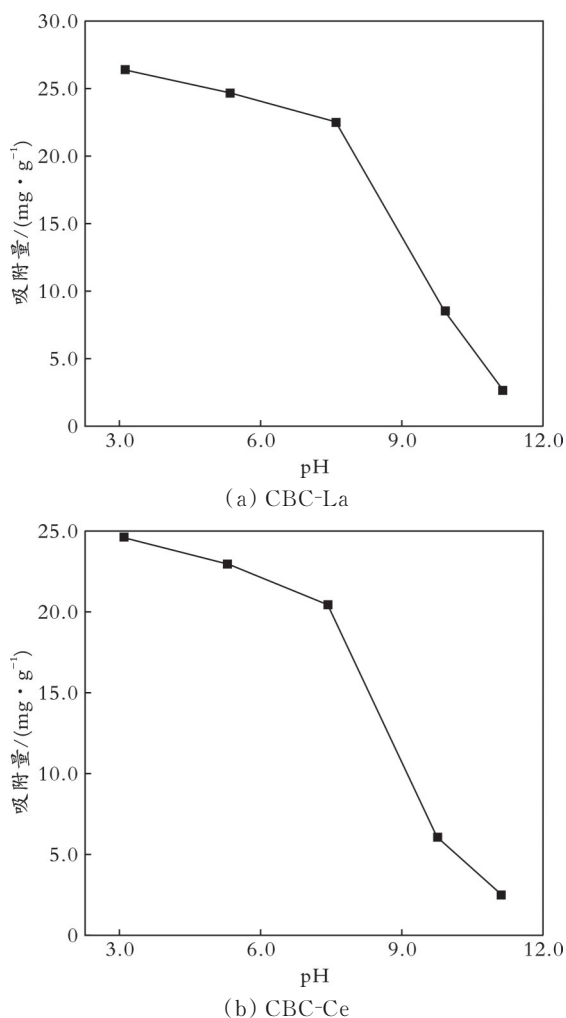


图 6 pH 对改性生物炭吸附效果的影响

从图 6 可以看出,当 pH 为 3.16 时,CBC-La 和 CBC-Ce 对 Cr(VI) 的吸附量最大,分别为 26.73 mg/g 和 24.91 mg/g ,表现出理想的吸附效果;随着 pH 由 3.16 增加到 10.51,CBC-La 和 CBC-Ce 对 Cr(VI) 的吸附量都明显降低。其原因是:pH 对溶液中铬盐的存在形式产生影响;当溶液 pH 小于 3.00 时,Cr(VI) 主要以 HCrO_4^- 的形式存在^[23-24];当 pH 大于 3.00 时,Cr(VI) 主要以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 CrO_4^{2-} 的形式存在,在酸性条件下促使 CBC-La 和 CBC-Ce 与离子交换更多的

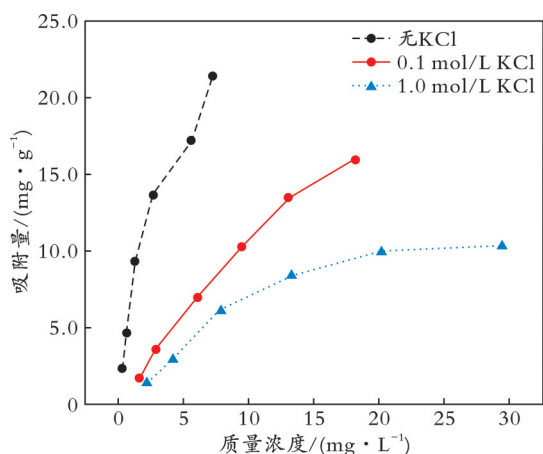
氢氧化物并释放到溶液中^[25],因此加速 CBC-La 和 CBC-Ce 对 Cr(VI) 的吸附。当 pH 为 6.00~10.00 时,Cr(VI) 主要以 CrO_4^{2-} 的形式存在,CBC-La 和 CBC-Ce 表面的一 OH 基团逐渐减少,同时与 HCrO_4^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 CrO_4^{2-} 产生竞争吸附位点^[26];此外,高浓度的 OH^- 溶液抑制 CBC-La 和 CBC-Ce 表面的一 OH 与 CrO_4^{2-} 之间的交换,从而导致其对 Cr(VI) 的吸附量降低。

2.4 离子强度对 Cr(VI) 吸附的影响

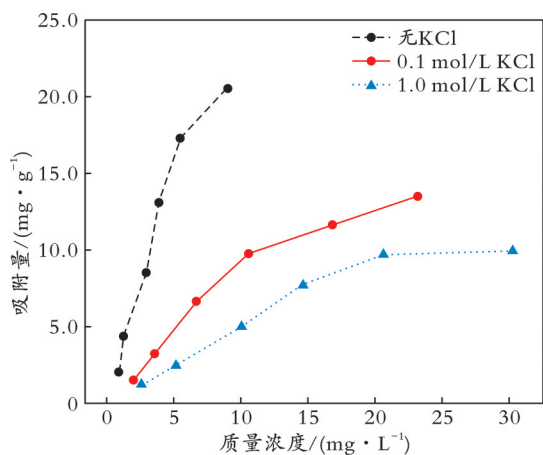
在吸附过程中,水体中的其他盐类浓度对吸附剂的性能会有一定程度的影响。水解过程中产生的离子可能会与金属离子竞争吸附位点,从而降低吸附效率。本文通过 KCl 浓度探讨离子强度对 CBC-La 和 CBC-Ce 吸附 Cr(VI) 的影响,结果见图 7。从图 7 可以看出,当溶液中 KCl 浓度从 0 增加到 1.0 mol/L 时,CBC-La 对 Cr(VI) 的最大吸附量从 21.38 mg/g 下降到 9.90 mg/g ;CBC-Ce 对 Cr(VI) 的最大吸附量从 20.50 mg/g 下降到 9.90 mg/g 。由此可见,随着溶液中 KCl 浓度不断升高,CBC-La 和 CBC-Ce 对 Cr(VI) 的吸附量也在逐渐降低。其主要原因是: K^+ 和 Cl^- 同属于单价离子,在低浓度的溶液中产生的竞争吸附较弱;当 KCl 浓度逐渐升高时,溶液中 K^+ 和 Cl^- 会大量存在于生物炭与 Cr(VI) 之间,从而减弱两者之间的静电引力,同时, K^+ 可能会占据生物炭表面的活性吸附位点,从而降低吸附性能^[27-28]。以上结果表明,静电吸附对 CBC-La 和 CBC-Ce 吸附 Cr(VI) 具有重要的影响。

2.5 共存阴离子对 Cr(VI) 吸附的影响

在天然水体中含有许多的电解质,为了探究共存阴离子对改性生物炭吸附 Cr(VI) 的影响,选取了具有代表性的阴离子(Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^-)进行了探究^[29]。图 8 为共存阴离子对 Cr(VI) 吸附的影响。从图 8 可以看出, Cl^- 对 Cr(VI) 的吸附影响最小, NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的影响较大。但是,总体上三种阴离子对吸附 Cr(VI) 的影响不明显,表明这三种阴离子的吸附位点与铬离子的吸附位点不同。



(a) CBC-La



(b) CBC-Ce

图7 离子强度对Cr(VI)吸附的影响

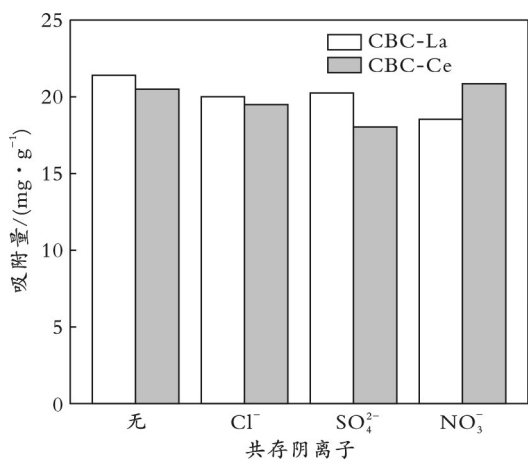


图8 共存阴离子对Cr(VI)吸附的影响

2.6 改性生物炭的循环次数对Cr(VI)吸附的影响

图9为改性生物炭的循环次数对Cr(VI)吸附的影响。从图9可以看出,第一次循环后,CBC-La和CBC-Ce对Cr(VI)的去除率分别下降到79.1%和73.6%;第二次循环后,CBC-La和CBC-Ce对Cr(VI)的去除率分别下降到75.6%和72.6%;第三次循环后,CBC-La和CBC-Ce对Cr(VI)的去除率分别下降到64.9%和60.4%,三次循环后仍然保持了较高的去除性。经统计学分析,两种材料的重复利用性能无显著性差异。由此说明,CBC-La和CBC-Ce对去除Cr(VI)方面具有重复使用的可能性。解吸过程中吸附量下降的原因可能是:材料在清洗过程中存在损耗;Cr(VI)与生物炭之间存在较强的化学键,其中一部分吸附位点难以再生^[30]。

(VI)的去除率分别下降到75.6%和72.6%;第三次循环后,CBC-La和CBC-Ce对Cr(VI)的去除率分别下降到64.9%和60.4%,三次循环后仍然保持了较高的去除性。经统计学分析,两种材料的重复利用性能无显著性差异。由此说明,CBC-La和CBC-Ce对去除Cr(VI)方面具有重复使用的可能性。解吸过程中吸附量下降的原因可能是:材料在清洗过程中存在损耗;Cr(VI)与生物炭之间存在较强的化学键,其中一部分吸附位点难以再生^[30]。

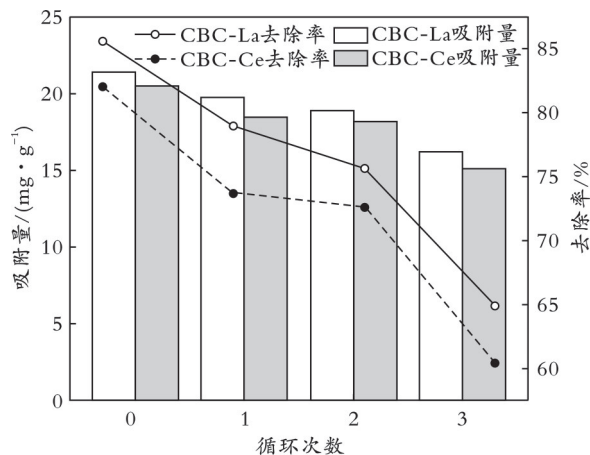


图9 改性生物炭的循环次数对Cr(VI)吸附的影响

3 结 论

(1)采用水热碳化法制备壳聚糖-氯化镧-生物炭复合材料(CBC-La)和壳聚糖-氯化铈-生物炭复合材料(CBC-Ce)用以去除水中Cr(VI),其中CBC-La对Cr(VI)最大饱和吸附量为28.32 mg/g,表现出良好的吸附效果,为Cr(VI)污染水体治理提供了新思路。

(2)等温线数据表明,吸附过程更符合Langmuir模型,并且与单个分子层的吸附具有更高的相关性。吸附动力学数据遵循准二级动力学模型,表明吸附过程以化学吸附为主。CBC-La和CBC-Ce对Cr(VI)的吸附机制主要包括静电作用、氢键作用和离子交换。

(3)CBC-La和CBC-Ce具有离子抑制作用,如果应用于大规模污水净化,离子抑制作用会显著增加,因此应探索改性材料以提高选择性。

(4)CBC-La和CBC-Ce主要用于修复水中Cr(VI),还应探索更多的应用领域。因此,在CBC-La和CBC-Ce的基础上开发更多的改性材料,探索对更多残留药物的吸附。

参 考 文 献

- [1] 何家钦.我国水体重金属污染现状与治理方法研究[J].中国金属通报,2018(4):242-244.
- [2] 王耀,梅向阳,段正洋,等.生物炭及其复合材料吸附重金属离子的研究进展[J].材料导报,2017,31(19):135-143.

- [3] 蔡华敏, 韩巍, 蒋鑫, 等. 水中铬(VI)离子的去除研究进展[J]. 山东化工, 2020, 49(3): 53-54.
- [4] 李斗, 赵由才, 宋立岩, 等. 六价铬细菌还原的分子机制研究进展[J]. 环境科学, 2014, 35(4): 1602-1612.
- [5] 牛耀岚, 吴曼菲, 胡湛波. 吸附法处理水体重金属污染的研究进展[J]. 华北水利水电大学学报(自然科学版), 2019, 40(2): 46-51.
- [6] 李音, 单胜道, 杨瑞芹, 等. 低温水热法制备竹生物炭及其对有机物的吸附性能[J]. 农业工程学报, 2016, 32(24): 240-247.
- [7] 王重庆, 王晖, 江小燕, 等. 生物炭吸附重金属离子的研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(1): 692-706.
- [8] Kumar S, Masto R E, Ram L C, et al. Biochar preparation from *Parthenium hysterophorus* and its potential use in soil application[J]. *Ecological Engineering*, 2013, 55: 67-72.
- [9] 赵洁, 贺宇宏, 张晓明, 等. 酸碱改性对生物炭吸附Cr(VI)性能的影响[J]. 环境工程, 2020, 38(6): 28-34.
- [10] Zhou Y M, Gao B, Zimmerman A R, et al. Sorption of heavy metals on chitosan-modified biochars and its biological effects[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 231: 512-518.
- [11] 王丽丽, 刘醒醒, 张慧佳, 等. 氨基壳聚糖吸附材料对重金属和抗生素吸附性能研究[J]. 应用化工, 2021, 50(6): 1482-1486.
- [12] 周谨. 稀土在废水处理中的应用进展[J]. 化工环保, 2009, 29(4): 335-338.
- [13] 李彬, 宁平, 金建琼, 等. 稀土吸附剂处理含铬微污染水研究[J]. 水处理技术, 2006(4): 43-45.
- [14] Wang B, Li F, Wang L. Enhanced hexavalent chromium (Cr(VI)) removal from aqueous solution by Fe-Mn oxide-modified cattail biochar: Adsorption characteristics and mechanism[J]. *Chemistry and Ecology*, 2020, 36(2): 138-154.
- [15] Zhang M, Liu Y, Li T, et al. Chitosan modification of magnetic biochar produced from *Eichhornia crassipes* for enhanced sorption of Cr(VI) from aqueous solution[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(58): 46955-46964.
- [16] Zhang H, Xiao R, Li R, et al. Enhanced aqueous Cr(VI) removal using chitosan-modified magnetic biochars derived from bamboo residues[J]. *Chemosphere*, 2020, 261: 127694.
- [17] Xu Y, Bai T, Yan Y, et al. Enhanced removal of hexavalent chromium by different acid-modified biochar derived from corn straw: Behavior and mechanism[J]. *Water Science & Technology*, 2020, 81(10): 2270-2280.
- [18] Peng Z, Liu X, Chen H, et al. Characterization of ultraviolet-modified biochar from different feedstocks for enhanced removal of hexavalent chromium from water[J]. *Water Science and Technology*, 2019, 79(9): 1705-1716.
- [19] 张宏, 朱振亚, 姜英宇, 等. 壳聚糖和FeS改性生物炭吸附四环素: 吸附机制与位能分布[J]. 环境科学学报, 2020, 40(12): 4306-4317.
- [20] 张继义, 韩雪, 武英香, 等. 炭化小麦秸秆对水中氨氮吸附性能的研究[J]. 安全与环境学报, 2012, 12(1): 32-36.
- [21] Hydari S, Sharifard H, Nabavinia M, et al. A comparative investigation on removal performances of commercial activated carbon, chitosan biosorbent and chitosan/activated carbon composite for cadmium[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 193-194: 276-282.
- [22] Hoang L P, Van H T, Nguyen L H, et al. Removal of Cr(VI) from aqueous solution using magnetic modified biochar derived from raw corncob[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(47): 18663-18672.
- [23] Gan C, Liu Y, Tan X, et al. Effect of porous zinc-biochar nanocomposites on Cr(VI) adsorption from aqueous solution[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(44): 3517-35115.
- [24] Selvi K, Pattabhi S, Kadirvelu K. Removal of Cr(VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon[J]. *Bioresource Technology*, 2001, 80: 87-89.
- [25] 臧运波. 重金属Cr(VI)、Cu(II)在类水滑石和皂土上的吸附行为[D]. 济南: 山东大学, 2007.
- [26] 李刘刚. 改性农林废弃物生物炭吸附Cr(VI)的性能及机理研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2018.
- [27] Shen Y S, Wang S L, Tzou Y M, et al. Removal of hexavalent Cr by coconut coir and derived chars—The effect of surface functionality[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 104: 165-172.
- [28] 甘超. 改性生物炭的表征特性及其对Cr(VI)的吸附性能研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2016.
- [29] 任婧. 铁/生物炭复合材料的制备及对水中磷的吸附性能的研究[D]. 天津: 天津大学, 2016.
- [30] Jiang L, Liu S, Liu Y, et al. Enhanced adsorption of hexavalent chromium by a biochar derived from ramie biomass (*Boehmeria nivea* (L.) Gaud.) modified with β -cyclodextrin/poly (L-glutamic acid) [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2017, 24(30): 23528-23537.

(编辑 宋官龙)