文章编号：1004-0609(2015)-05-1362-08

改性生物质材料对 Cr(Ⅵ)的吸附性能

揭诗琪[1]，乔丽媛[1]，李明明[1]，柳若霖[1]，冯雨晴[1]，朱建裕[1,2]，覃文庆[1,2]

(1. 中南大学 资源加工与生物工程学院，长沙 410083；
2. 中南大学 生物冶金教育部重点实验室，长沙 410083)

摘要：在 N,N-二甲基甲酰胺中，以次磷酸钠作为催化剂，采用柠檬酸对泡桐皮、芦苇、花生叶 3 种生物质材料进行化学改性，制备得到生物吸附剂，并研究 Cr(Ⅵ)溶液 pH 值、初始溶液 Cr(Ⅵ)浓度、吸附时间等因素对水溶液中 Cr(Ⅵ)吸附率的影响。采用红外光谱分析仪对吸附材料的分子结构及其化学键进行表征。结果表明：3 种改性生物质材料在 pH 值为 2、Cr(Ⅵ)初始浓度为 30 mg/L 时，吸附性能较好，吸附平衡时间为 120 min。可以用准二级动力学方程很好地描述生物质材料吸附过程。改性后的泡桐皮、芦苇、花生叶对 Cr(Ⅵ)的最大吸附率分别为 96.78%、91.85%和 89.63%，其中改性后泡桐皮具有最大的吸附量。

关键字：泡桐皮；芦苇；花生叶；Cr(Ⅵ)；化学改性；重金属；生物质吸附
中图分类号：X703.1 **文献标志码**：A

Adsorption properties of Cr(Ⅵ) by modified biomass materials

JIE Shi-qi[1], QIAO Li-yuan[1], LI Ming-ming[1], LIU Ruo-lin[1], FENG Yu-qing[1], ZHU Jian-yu[1,2], QIN Wen-qing[1,2]

(1. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Key Laboratory of Biometallurgy, Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Paulownia peel, reed and peanut leaf were chemically modified with citric acid by using sodium hypophosphite monohydrate ($NaH_2PO_2·H_2O$) as a catalyst in N,N-dimethylformamide (DMF) to obtain biosorbents. The effects of pH of Cr(Ⅵ) solution, initial concentration of Cr(Ⅵ), adsorption time on the adsorption efficiency of Cr(Ⅵ) in aqueous solution were investigated. Fourier transform infrared spectroscopy were used to characterize the molecular structure and its chemical bond of the adsorbent. The results show that, when pH value is 2 and the initial concentration of Cr(Ⅵ) is 30mg/L, three biomass materials have superior adsorptive properties. The adsorption processes achieves equilibrium within 120 min and are found to be well described by the pseudo-second order adsorption kinetics. The maximum adsorption efficiencies of Cr(Ⅵ) by modified paulownia peel, reed and peanut leaf are 96.78%, 91.85% and 89.63%, respectively. Among these biosorbents, the modified paulownia peel has the highest adsorption quantity.
Key words: paulownia peel; reed; peanut leaf; Cr(Ⅵ); chemical modification; heavy metal; biomass adsorption

随着全球人口急剧增长和现代工业的快速发展，人们对水资源的需求大幅增加，但与此同时，河流的污染也日趋严重。其中，重金属污染问题已经成为水资源污染最严重的问题之一[1]。通过调查，重金属污染主要来自于各种工业产生和排放的废物。仅 2012 年金属制品业、有色金属冶炼和加工业，皮革及其制品和制鞋业，化学化工业几大行业，重金属排放总量就达到 377.1 t[2]，对全国各流域水质造成了重大污染。

基金项目：国家自然科学基金资助项目(51174239)；中南大学大学生创新训练项目(LC12122)
收稿日期：2014-09-22；**修订日期**：2015-01-22
通信作者：朱建裕，副教授，博士；电话：0731-88836944；E-mail：zhujy@mail.csu.edu.cn

从环境学角度所指的重金属污染主要是铅、铬、镉、汞和砷这 5 种具有显著生物毒性的重金属污染，也指锌、铜、锡和镍这些具有一般毒性的重金属污染[3]。重金属污染具有持久性、隐秘性、毒性大等特点，并且不容易被生物所降解，可通过生物富集作用对生态系统和人类健康造成巨大的威胁[4]。

在治理重金属污染废水方面，常常采用一些物理化学方法，如化学沉淀法[5]、吸附法[6]、电渗析[7]、膜过滤[8]和离子交换法[9]等。这些方法虽然易操作，效果好，但是成本高，易造成二次污染，并且无法处理低金属浓度的污染废水[10]。近年来，人们已经将目光转移到环境友好型的污水治理研究上，利用各种生物质材料对重金属废水进行吸附处理。例如，采用改性玉米芯吸附放射性污水中的 U(VI)，并且证明了该吸附过程是自发过程，温度越高，自发性越强[11]。平菇粉末也可以被用作生物吸附剂以去除废水中过量的 Cu^{2+}、Ni^{2+}、Zn^{2+}、Cr^{6+}，吸附量可以达到 10 mg/g 以上[12]。平常属于农弃产品的花生壳同样可以去除污水中的 Cu^{2+}和 Cr^{3+}，而且吸附效果明显，吸附量高达 25 mg/g 以上[13]。之前的研究已经证明了生物质材料在重金属污染废水处理上的巨大潜力。由于大部分生物质材料都含有大量的纤维素、多糖和氨基酸等，这为重金属的吸附提供了大量的活性位点。同时，我国是农业大国，每年产生的农产品废弃物如甘蔗渣、花生壳、玉米和水稻秸秆等高达上亿吨。这些废弃物大部分被直接丢弃，少量被用作家畜饲料，或者生产沼气，更有一些被焚烧，对环境和生产、生活带来极大影响[14]。在国外，大量的农业废弃物也被积累下来，然后，人们通过对其进行简单处理如碱浸泡[15]和超声[16]等以提高其吸附能力，将其作为一种廉价的高效吸附剂用以替代传统的昂贵的吸附剂。这种方法已经广泛地用于染料废水的处理中。如 RABINDRA 等[17]用氢氧化钙和盐酸使橘子废料(一种橘子汁产物)改性, 对一些金属进行吸附,其中对 Pb^{2+}具有很强的吸附性, 吸附效率达到 90%以上。

在以前的研究中，关于柑橘皮[18]、甘蔗渣[19]、玉米芯[11]等生物质的改性吸附试验已经取得了一定的效果，但是对泡桐皮、芦苇和花生叶这 3 种农业废弃物的改性吸附研究却没有得到足够的关注。本实验中采用这 3 种生物质材料对金属铬进行吸附，希望这些在工农业上没有得到充分利用的废弃物能够发挥出更大的作用，实现“变废为宝”。泡桐是我国特有树种，具有极强的繁殖性，生长速度很快，但是长时间生长之后，树干中间容易形成中空，导致外层树皮松动易脱落。而多数掉落的泡桐皮被废弃，没有得到二次利用[20]。芦苇生长在浅水或低湿地中，在我国分布广泛，具有较强的适应性和抗逆性。虽然，目前芦苇的用途非常广泛，但是由于其生长繁殖迅速，仍有大量的芦苇没有得到有效利用。花生作为一种粮食作物，在我国的南北方被大量种植。但是人们都将目光放在了果实−花生上，却忽视了花生叶的利用。大量的花生叶被废弃在田地里，需要人们重新对其开发利用[21]。这 3 种农废产品中都含有大量的纤维素、半纤维素和木质素，它们可提供足够的活性基团与金属离子结合，例如氨基、酰胺基、羧基、羟基等。

因此，本文作者利用次磷酸钠的催化效果，通过柠檬酸及 N,N-二甲基甲酰胺对泡桐皮、芦苇、花生叶这 3 种生物质材料进行化学改性。相比传统的酯化改性[22]，在添加了次磷酸钠和 N,N-二甲基甲酰胺之后，改性反应可以在较短时间内高效完成，并且获得更多的活性吸附基团。本文作者考察了 pH 值、初始溶液中 Cr(VI)浓度、吸附时间对改性前后生物质吸附效果的影响，并分析其吸附动力学，旨在对含铬等重金属污染水质的治理提供理论和实践基础。

1　实验

1.1　试剂与仪器

主要试剂如下：浓硫酸、浓磷酸、次磷酸钠、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、柠檬酸、氨水 、二苯碳酰二肼、无水乙醇、重铬酸钾、丙酮、氢氧化钠，以上试剂都为分析纯。

主要仪器如下：离心机(上海安亭科学仪器厂生产)、双层恒温摇床(哈尔滨东明医疗仪器厂生产)、电子天平(湘仪天平仪器设备有限公司生产)、pH 计(PHS-3C，上海精制雷磁生产)、电热恒温鼓风干燥箱(上海一恒科技生产)、循环水多用真空泵(郑州杜甫仪器厂生产)、酶标仪 Epoch (美国 BioTek 生产)、傅里叶变换红外−拉曼光谱仪(NEXUS 670，美国 Tliermo Nicolet 公司生产)。

1.2　改性材料制备

将来自长沙市郊区农地的泡桐皮(PP)、芦苇(RE)、花生叶(PL) 3 种生物质材料剪碎，置于烧杯中加蒸馏水，磁力高速搅拌 3 h，以去除杂质和灰尘。使用循环水多用真空泵抽滤材料，直至洗净，弃去滤液，风干，再于 100 ℃下烘干至恒量，粉碎后过孔径 147 μm 筛，保存筛下物于锥形瓶中，分别编号，备用。

将 1 g柠檬酸溶解到25 mL N,N-二甲基甲酰胺中，

然后加 5 g 处理后的生物质材料，加入 1 g 次磷酸钠于三颈烧瓶中，140 ℃下反应 2 h，反应完毕后用酒精和蒸馏水洗若干次，直至没有泡沫，以此将未反应的柠檬酸和 N,N-二甲基甲酰胺去除，后放于烘干箱 60 ℃下干燥 12 h，得到改性后泡桐皮(EPP)、改性后芦苇(ERE)、改性后花生叶(EPL)，收于锥形瓶，标记，以备使用。

1.3 因素吸附实验

于 250 mL 锥形瓶中加入 0.1 g 改性前后的生物质材料和 20 mL 一定浓度的含 Cr(Ⅵ)浓液，利用 NaOH 和 HCl 调节混合溶液 pH，密封瓶口以防止溶液体积发生改变。置于摇床中恒温(30 ℃)反应一定时间。取样经过滤后，用酶标仪测定滤液吸光度，计算其中 Cr(Ⅵ)的浓度。利用式(1)和式(2)分别计算吸附率(R_x)和吸附量(q)：

$$R_x = \frac{\rho_0 - \rho_e}{\rho_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q = \frac{\rho_0 - \rho_e}{m} V \quad (2)$$

式中：ρ_0 为 Cr(Ⅵ)的初始质量浓度，mg/L；ρ_e 为吸附后 Cr(Ⅵ)的平衡质量浓度，mg/L；V 为溶液体积，L；m 为所用生物质吸附剂质量，mg。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂的表征

图 1 所示为改性前后生物质的红外光谱图。由图 1(a)可知，在 3700~3100 cm^{-1} 范围内的宽峰说明 PP 和 EPP 中存在大量的羟基(—OH)；在 2917 cm^{-1} 附近的峰主要是来自甲基与亚甲基中 C—H 键的伸缩振动，在 1740~1720 cm^{-1} 范围内的峰来自酯基的—C═O；1600~1450 cm^{-1} 的峰来自苯环骨架振动，1200~700 cm^{-1} 主要是多糖的吸收峰区；在 1057 cm^{-1} 附近的强峰来自碳水化物中 C—O—C 的伸缩振动。对比酯化前后泡桐皮材料，在 663.6 cm^{-1} 处来自—OH 面外弯曲振动弱吸收峰消失，2919 cm^{-1} 处 C—H 伸缩振动吸收增强但是幅度不大，1735 cm^{-1} 处酯羰基伸缩振动增强，1596 cm^{-1} 处芳香环不饱和碳键吸收峰增强，1426 cm^{-1} 和 1375 cm^{-1} 处 C—H 弯曲振动吸收峰增强，1245 cm^{-1} 处 C—O 伸缩振动增强，；由图 1(b)可知，在 3334 cm^{-1} 附近的宽峰来自羟基(—OH)，2916 cm^{-1} 附近的峰来自甲基和亚甲基的 C—H，1107 cm^{-1} 附近的峰是醚键 C—O—C 伸缩振动引起的。芦苇材料经酯化后，3407 cm^{-1} 处弱吸收峰消失，3334 cm^{-1} 处羟基 O—H 键伸缩振动明显减弱，说明酯化后芦苇材料羟基减少，2145 cm^{-1} 处 C≡C 弱吸收峰消失，1729 cm^{-1} 处酯羰基未伸展开，2917 cm^{-1} 处甲基吸收强度有少量增加；由图 1(c)可知，3330 cm^{-1} 附近的峰说明材料含有大量羟基，2917 cm^{-1} 附近的峰来自甲基和亚甲基的 C—H 伸缩振动，1623 cm^{-1} 附近的峰是 C═O 伸缩振动引起的。花生叶材料经酯化后，3380 cm^{-1} 附近的峰迁移到

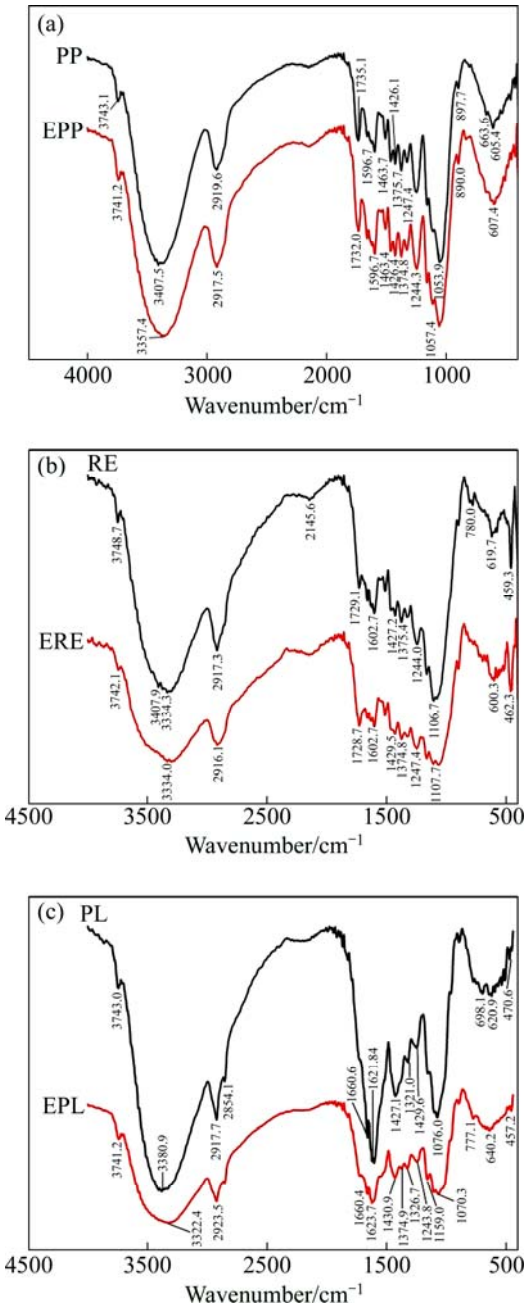
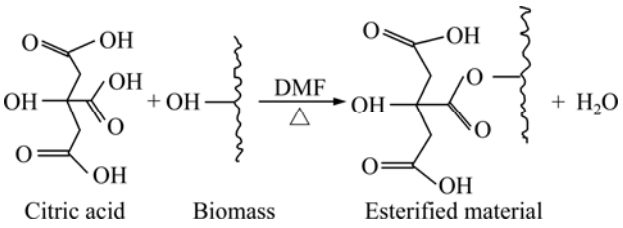


图 1 改性前后生物质的红外光谱

Fig. 1 FTIR spectra of biomess materials before and after modification (3): (a) PP and EPP; (b) RE and ERE; (c) PL and EPL

3324 cm^{-1}，并且吸收峰减弱，说明酯化后材料羟基减少，2917 cm^{-1} 处甲基吸收峰减弱，1620 cm^{-1} 附近的C═O 吸收强度减弱，1430 cm^{-1} 处 C—H 弯曲振动吸收峰减弱。综上所述，经过快速化学改性，各种材料上的羟基和羧基等官能团发生了变化。红外光谱图显示，材料的羟基减少，甲基、酯羰基含量有所增多，表明改性造成了材料表面的纤维素分子断裂，暴露出更多甲基，并且酯化反应带来了酯羰基不同程度的增多，这对吸附有一定的促进作用。生物质材料与柠檬酸之间发生的酯化反应过程如下：



(3)

2.2　pH 值对吸附的影响

图 2 所示为溶液 pH 值对 3 种改性材料吸附效果的影响。从图 3 可以看出：无论是未改性生物质材料，还是改性后的生物质材料，在 pH 为 1~5 范围内，随着溶液的 pH 值升高，吸附剂对 Cr(VI)离子吸附率均有下降。而在 pH 为 5~7 范围内，未改性生物质材料的吸附率随 pH 值上升基本保持平衡，改性生物质材料的吸附率继续随 pH 上升而下降。pH 为 1 时，吸附率最高，均接近 100%。pH=2 时，吸附剂材料 Cr(VI)离子吸附率大部分超过 80%。pH 为 2~3 时，吸附率快速下降；而改性前材料在 pH 值为 4~7 时，Cr(VI)离子吸附率下降速率减缓，并进入平衡。产生上述现象的主要原因是吸附剂表面质子化程度随 pH 的升高而发生了变化。Cr(VI)通常以 $HCr_2O_7^-$、$Cr_2O_7^{2-}$和 CrO_4^{2-}阴离子形态存在，并且在不同 pH 值中，存在形式各有不同。此外，不同 pH 值时，生物质吸附剂表面基团会发生不同程度的质子化，使其带有不同量的正电荷。在 pH＜3 时，吸附剂表面大量基团如羟基和羧基，发生质子化使得吸附剂表面带有大量正电荷吸引阴离子。随着 pH 值的增加，质子化程度减弱，则吸附剂对负价态的阴离子吸附能力减弱[23]。所以，随着 pH 值的增加，吸附剂对 Cr(VI)离子的吸附率逐渐减小。如图 2 所示，吸附 Cr(VI)离子最佳反应 pH 值为 1。但由于电镀厂、钢铁厂所排酸性含铬废水的 pH 值为 2~4[24]，故将后续吸附反应体系 pH 值设定为 2，以减少添加酸的经济成本，来验证快速酯化改性法的效果。

2.3　Cr(VI)初始浓度对吸附的影响

图 3 所示为溶液中 Cr(VI)初始浓度对生物质材料吸附效果的影响。由图 3 可以看出 PP、EPP、RE、ERE、PL、EPL 6 种吸附剂在不同初始 Cr(VI)浓度溶液中对 Cr(VI)吸附率的变化。PP、EPP、RE、ERE 这 4 种吸附剂受 Cr(VI)浓度的影响相似，当 Cr(VI)浓度处于 5~30 mg/L 之间时，吸附率随着 Cr(VI)浓度增加而增加。此时的生物质材料吸附没有达到饱和，材料表面还有活性位点能够吸附更多的铬。在 30 m/L 时，达到最高吸附率，其中 EPP 吸附剂的最高吸附率达到 97.04%，其他几种吸附剂的最高吸附率也在 80%以上。当 Cr(VI)浓度处于 30~40 mg/L 之间时，这 4 种吸附剂的吸附率均有所下降，说明生物质材料的吸附已经达到饱和，无法再吸附更多的铬。然而 PL 和 EPL 吸附剂的吸附率在 Cr(VI)浓度为 5~40 mg/L 的范围内时，随着 Cr(VI)浓度的增加而逐渐增加，说明花生叶材料表面存在的吸附活性基团较多。在实验中，Cr(VI)浓度为 40 mg/L 时，PL 和 EPL 吸附剂对 Cr(VI)吸附

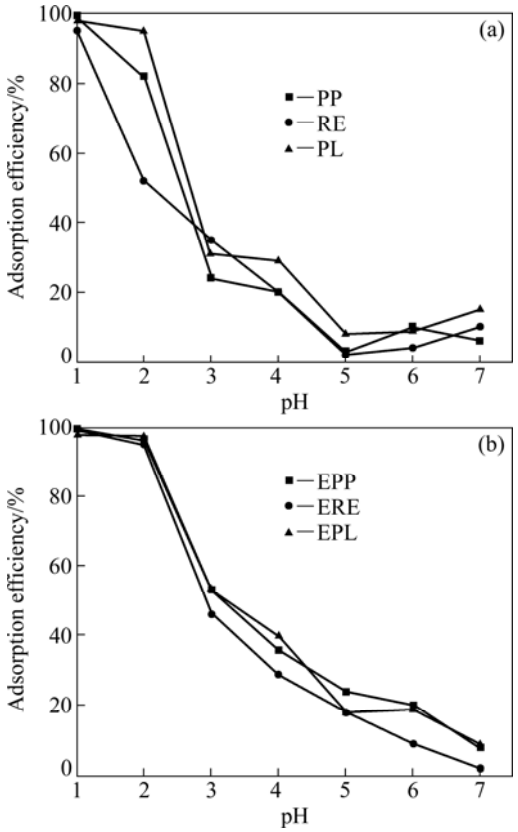


图 2　Cr(VI)初始浓度为 30 mg/L、吸附时间为 2 h 时 pH 值对吸附的影响

Fig. 2　Effect of pH value on adsorption at initial concentration of 30 mg/L and absorption equilibrium time of 2 h: (a) Biomass without modification; (b) Biomass with modification

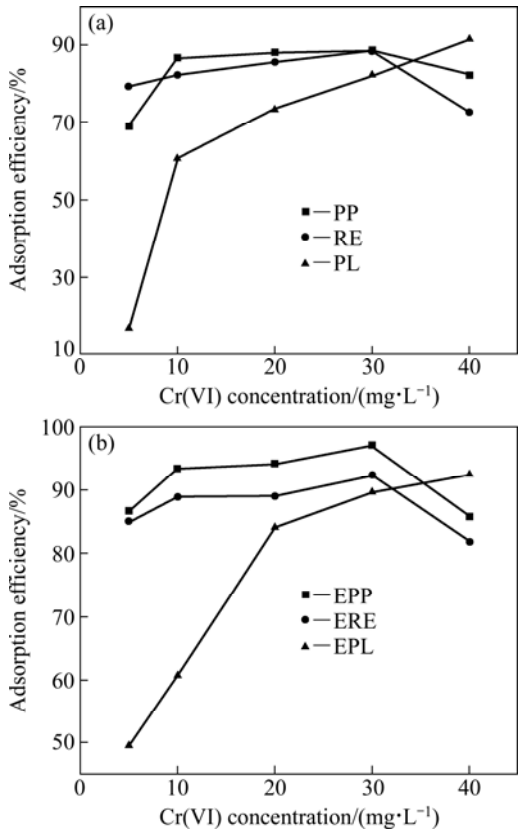


图 3 Cr(VI)初始浓度对吸附的影响

Fig. 3 Effect of Cr(VI) initial concentration on adsorption: (a) Biomass without modification; (b) Biomass with modification

率分别达到 91.48%和 92.40%，这对今后高浓度铬污染水源治理有一定的指导意义。

此外，由图可知，经过本实验方法柠檬酸酯化改性的材料对 Cr(VI)吸附率均高于未改性材料的，改性后材料吸附率比未改性材料的提高了 10%以上。这说明经过快速酯化处理后，生物质材料产生了更多的吸附活性基团如羧基和酯基，加大了材料吸附 Cr(VI)的能力。此外，泡桐皮的吸附性能高于芦苇的，并在低浓度条件下高于花生叶的。

2.4 吸附动力学研究

图 4 所示为吸附时间对吸附 Cr(VI)效果的影响。其他条件：温度 30 ℃；pH 值 2；Cr(VI)初始浓度 30 mg/L。由图 4 可看出，所有材料对 Cr(VI)的吸附量都随着时间的增加而变大，且在时间达到 120 min 左右时，吸附达到平衡状态，吸附量基本上达到最大值。其中吸附效果最差的 RE，在 160 min 时，其吸附量达为 4.44 mg/g，吸附率为 74.04%。而其他吸附剂对 Cr(VI)的吸附量都稳定在 5 mg/g 以上，其中 EPP 的吸附量为 5.81 mg/g，Cr(VI)吸附率高达 96.78%，与 PP 吸附效果相较提高了 10%。在 40 min 之前属于快速吸附阶段，这反映了生物质材料表面可供吸附的活性位点的多少。比较后可以发现，生物质材料经过快速酯化改性后，吸附剂表面活性位点数量均有较大提升。随着反应时间的延长，吸附剂的表面活性位点和材料内部的孔隙逐渐被 Cr(VI)离子填充，导致溶液中剩余 Cr(VI)离子不能再继续连接至吸附剂上，从而逐渐达到了动态吸附平衡。并且时间越长，Cr(VI)离子越易形成多聚物，则加大了继续吸附的难度。因此，生物质改性材料对 Cr(VI)的吸附属于一个快速吸附过程，在 120 min 时间内即可达到吸附平衡。

在生物质动力吸附学中，常采用准一级动力学方程和准二级动力学方程对实验数据进行模拟。准一级、准二级动力学方程表达式分别为[25]

$$\ln\left(1-\frac{q_t}{q_e}\right)=-K_1t \tag{4}$$

$$\frac{t}{q_t}=\frac{1}{K_2q_e^{\ 2}}+\frac{1}{q_e}t \tag{5}$$

式中：q_e 为吸附剂吸附重金属离子的最大量，mg/g；q_t 为 t 时间的吸附量，mg/g；K_1 为动力学一级反应速率常数，min^{-1}；K_2 为动力学二级反应速率常数，

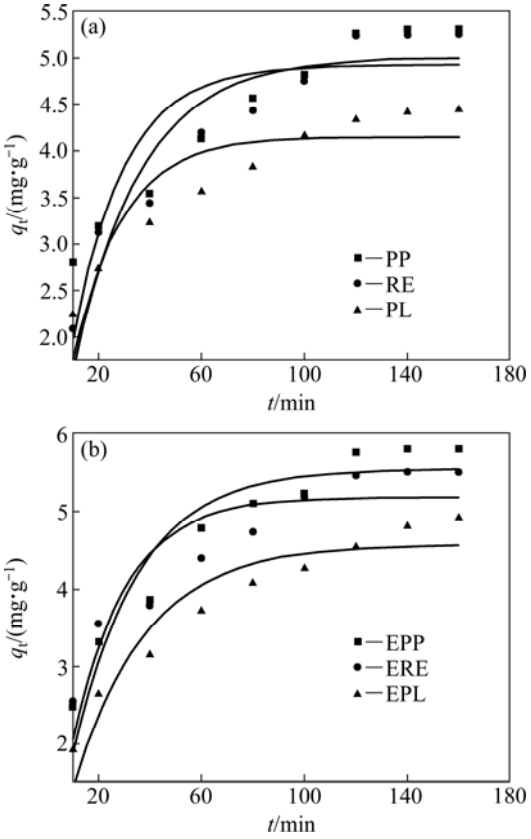


图 4 吸附时间对吸附 Cr(VI)的影响

Fig. 4 Effect of adsorption time on Cr(VI) adsorption: (a) Biomass without modification; (b) Biomass with modification

$g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$；$t$ 为时间，min。利用式(4)对实验数据进行模拟分析，以 q_t 对 t 作图(见图 4)，得到准一级动力学方程模拟结果及其相关参数(见表 1)。利用式(5)进行准二级动力学模拟，以 t/q_t 对 t 作图(见图 5)，得到关于准二级动力学模拟参数，如表 2 所列。

由表 1 可知，所有 6 种吸附剂关于准一级动力学方程的拟合相关度均小于 0.99，而在表 2 中，关于准二级动力模型，所有吸附剂的拟合相关度都大于 0.99，并且通过计算得到的 q_e 值与实验中所得的 q_e 值更加接近，所以可以认为这几种材料吸附 Cr(Ⅵ)的过程更加符合准二级动力学模型。说明吸附过程受化学吸附机理的控制，化学键的形成是吸附过程的关键，涉及到吸附剂与吸附质之间的电子共用或电子转移[26]。在之前的研究中，LI 等[27]通过凤眼莲粉末对废水中 Cu^{2+} 和 Cr^{3+} 进行去除，其动力学模型同样更符合准二级动力学方程，相关度均大于 0.99。此外，李青竹等[28]通过麦糟酯化改性后对水溶液中 Pb^{2+} 进行吸附，其实验数据显示，在 3 种实验温度下，此吸附过程与准一级动力学方程的拟合度比准二级动力学方程的小，准二级方程的参数 R^2 达到 0.99 以上。这些结果与本实验中的数据相符，说明准二级动力学方程更真实、全面地反映生物质材料对水溶液中重金属的吸附过程。

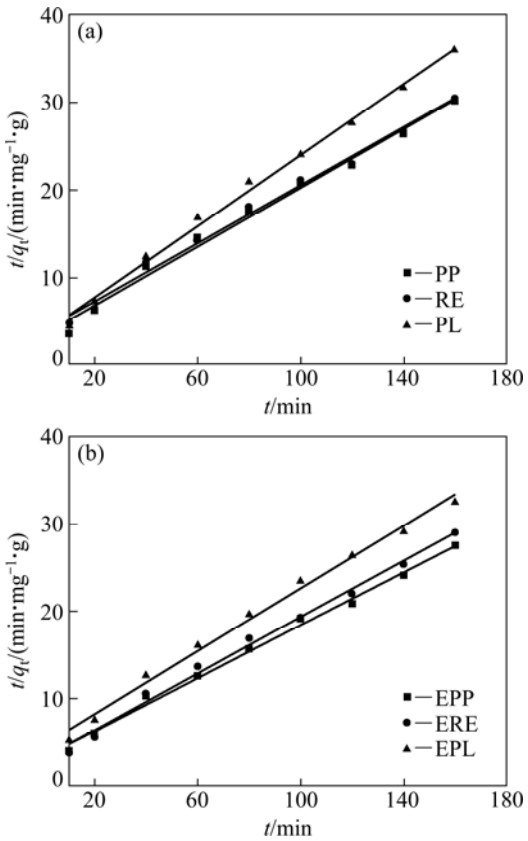


图 5　准二级吸附动力学模拟

Fig. 5　Simulated results of pseudo second-order kinetics: (a) Biomass without modification; (b) Biomass with modification

表 1　Cr(VI)吸附的准一级动力学参数

Table 1　Pseudo first-order kinetics parameters of Cr(VI) adsorption

Biosorbent	Kinetics parameters of pseudo first-order		
	K_1/min^{-1}	q_e/(mg·g^{-1})	R^2
PP	0.050	4.926	0.681
EPP	0.040	5.558	0.881
RE	0.039	5.012	0.869
ERE	0.049	5.188	0.801
PL	0.053	4.148	0.795
EPL	0.036	4.576	0.878

表 2　Cr(VI)吸附的准二级动力学参数

Table 2　Pseudo second-order kinetics parameters of Cr(VI) adsorption

Biosorbent	Kinetics parameters of pseudo second-order		
	K_2/(g·mg^{-1}·min^{-1})	q_e/(mg·g^{-1})	R^2
PP	0.0088	5.892	0.991
EPP	0.0069	6.610	0.994
RE	0.0070	6.033	0.991
ERE	0.0084	6.177	0.992
PL	0.0116	4.903	0.995
EPL	0.0070	5.575	0.991

通过比较各种材料的 Cr(VI)最大吸附量(q_e 值)可知，EPP 具有最大的吸附量，6.61 mg/g，而 EPL 是改性材料中吸附性能最差的。3 种经过改性的生物质的吸附量相比于改性前材料的吸附量都得到了提升，说明本实验中改性方法可以有效地增加生物质材料吸附 Cr(Ⅵ)的量。

3　结论

1) 在次磷酸钠的催化条件下，利用柠檬酸及 N,N-二甲基甲酰胺对泡桐皮、芦苇、花生叶 3 种生物质材料进行快速酯化改性获得成功，并且 EPP 具有最大的吸附量，EPL 的吸附性能最差。改性后材料在各种条件下对 Cr(Ⅵ)的吸附率得到了提高，这对今后的铬污染水源的治理具有一定的指导意义。

2) 在 pH 为 1~5 的范围内，吸附剂对铬的吸附效果随着 pH 值变大而减弱。在 pH 为 5~7 范围内，改性前材料的吸附率随 pH 值上升而改性后材料的吸附率

继续随 pH 值上升而下降。出于实际成本与安全考虑，选择 2.0 为最佳酸性工业铬污染水源处理 pH 值。

3) 在一定范围内，Cr(VI)的初始浓度会影响材料的吸附效果，其中泡桐皮和芦苇吸附剂在 Cr(VI)浓度为 30 mg/L 时具有最大吸附率，EPP 的最大值可以达到 97.04%。而花生叶材料在 Cr(VI)浓度 40 mg/L 时具有最大吸附率 92.40%。

4) 随着时间的增加，材料对 Cr(VI)的吸附量增多，在 120 min 左右，吸附达到平衡状态，并且吸附动力曲线符合准二级动力学模型。

REFERENCES

[1] SRIVASTAVA N K, MAJUMDER C B. Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 151(1): 1−8.

[2] 陈 斌. 2012 年环境统计年报-废水[R]. 北京: 中华人民共和国环境保护部, 2012.
CHEN Bin. Annual report of environment statistics, 2012-Wastewater[R]. Beijing: Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China, 2012.

[3] 田 野, 孟令蝶, 吴 敏. 纤维素基吸附剂-绿色, 经济的水处理材料[J]. 环境科学, 2011, 30(1): 326−330.
TIAN Ye, MENG Ling-die, WU Min. Cellulose-based adsorbent-green, economic water treatment material[J]. Environment Science, 2011, 30(1): 326−330.

[4] 李祥平, 齐剑英, 陈永亨. 广州市主要饮用水源中重金属健康风险的初步评价[J]. 环境科学学报, 2011, 31(3): 547−553.
LI Xiang-ping, QI Jian-yin, CHEN Yong-heng. The preliminary evaluation of heavy metal health risk of drinking water source in Guangzhou city[J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, 31(3): 547−553.

[5] 李 姣. 化学沉淀法处理电镀废水的实验研究[D]. 长沙：湖南大学, 2010: 1−41.
LI Jiao. The research of electroplating wastewater treated by chemical precipitation[D]. Changsha: Hunan University, 2010: 1−41.

[6] YADAV S, SRIVASTAVA V, BANERJEE S. Adsorption characteristics of modified sand for the removal of hexavalent chromiumions from aqueous solutions: kinetic， thermodynamic and equilibrium studies[J]. Catena, 2012, 100: 120−127.

[7] 邓永光, 叶恒朋, 黎贵亮, 杜冬云, 张丽云. 电渗析法处理含铬废水的研究[J]. 工业安全与环保, 2013, 1: 35−37.
DENG Yong-guang, YE Heng-peng, LI Gui-liang, DU Dong-yun, ZHANG Li-yun. Study on treatment of chrome wastewater by electrodialysis process[J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2013, 1: 35−37.

[8] JEOUNG Y S，ALFONS V. Membrane choice for wastewater treatment using external cross flow tubular membrane filtration[J]. Desalination, 2009, 249(1): 197−204.

[9] YILMAZ E A, BONCUKCUOGLU R, YILMAZ T M. Adsorption of boron from boron-containing wastewaters by ion exchange in a continuous reactor[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, B117: 221−226.

[10] 郭学益, 公琪琪, 梁 沙, 田庆华, 肖彩梅. 改性柿子生物吸附剂对铜和铅的吸附性能[J].中国有色金属学报, 2012, 22(2): 599−603.
GUO Xue-yi, GONG Qi-qi, LIANG Sha, XIAO Cai-mei. Adsorption properties of modified persimmon biosorbent on Cu^{2+} and Pb^{2+}[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(2): 599−603.

[11] 李小燕, 刘义保, 花 明, 李金轩, 高 柏. 改性玉米芯吸附溶液中 U(VI) 的热力学特征[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(4): 1165−1172.
LI Xiao-yan, LIU Yi-bao, HUA Ming, LI Jin-xuan, GAO Bo. Adsorption thermodynamic characteristics of U(VI) on modified corncob in aqueous solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(4): 1165−1172.

[12] JAVAID A, BAJWA R, SHAFIQUE U, ANWAR J. Removal of heavy metals by adsorption on Pleurotus ostreatus[J]. Biomass and Bioenergy, 2011, 35(5): 1675−1682.

[13] WITEK K A，SZAFRAN R G，MODELSKI S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent[J]. Desalination, 2011, 265: 126−134.

[14] 刘振东, 李贵春, 杨晓梅. 我国农业废弃物资源化利用现状与发展趋势分析[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(26): 13068−13070.
LIU Zhen-dong, LI Gui-chun, YANG Xiao-mei. Status and development trend of resource utilization ways of agricultural residues in China[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2012, 40(26): 13068−13070.

[15] HU Jian-long, HE Xu-wen, WANG Chun-rong , LI Jing-wen, ZHANG Chun-hui. Cadmium adsorption characteristic of alkali modified sewage sludge[J]. Bioresource Technology, 2012, 121: 25−30.

[16] JING Guo-hua, ZHOU Zuo-ming, SONG Lei, DONG Mei-xia. Ultrasound enhanced adsorption and desorption of chromium (VI) on activated carbon and polymeric resin[J]. Desalination, 2011, 279: 423−427.

[17] RABINDRA P D, KEDAR N G, KATSUTOSHI I. Adsorptive separation of heavy metals from an aquatic environment using orange waste[J]. Hydrometallurgy, 2005, 79(3): 182−190.

[18] 郭学益, 梁 莎, 肖彩梅, 田庆华. $MgCl_2$ 改性橘子皮对水溶液中镉镍的吸附性能[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2011, 42(7): 1841−1846.
GUO Xue-yi, LIANG Sha, XIAO Cai-mei, TIAN Qing-hua.

Adsorption of Cd^{2+} and Ni^{2+} from aqueous solutions by $MgCl_2$ modified orange peel[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2011, 42(7): 1841−1846.

[19] 王丽艳, 余军霞，何正艳，徐志高，张越非，池汝安. 改性甘蔗渣填充柱对铅离子的吸附[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(7): 1921−1926.
WANG Li-yan, YU Jun-xia, HE Zheng-yan, XU Zhi-gao, ZHANG Yue-fei, CHI Ru-an. Dynamic adsorption of lead ion on modified bagasse fixed bed[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(7): 1921−1926.

[20] 邢雅丽, 毕良武, 赵振东, 韩路路, 夏田娟. 泡桐植物资源分布及化学成分研究进展[J]. 林业化学与工业, 2013, 33(6): 135−140.
XING Ya-li, BI Liang-wu, ZHAO Zhen-dong, HAN Lu-lu, XIA Tian-juan. Research progress in plant resources and chemistry of paulownia[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2013, 33(6): 135−140.

[21] 裴剑慧, 马荣山. 我国花生资源的开发利用[J]. 中国食物与营养, 2006, 2: 24−26.
PEI Jian-hui, MA Rong-shan. Exploitation actualities of peanut resource in China[J]. Food and Nutrition in China, 2006, 2: 24−26.

[22] MARSHALL W E, WARTELLE L H, BOLER, D E, JOHN M M, TOLES C A. Enhanced metal adsorption by soybean hulls modified with citric acid[J]. Bioresource Technology, 1999, 69: 263−268.

[23] 宋娟娟. 农业有机废物吸附废水中 Cr(VI)、Cu^{2+}的研究[D]. 长沙：湖南大学, 2010: 1−68.
SONG Juan-juan. The research on the agricultural organic waste to adsorb Cr(VI)、Cu^{2+} from wastewater[D]. Changsha: Hunan University, 2010: 1−68.

[24] 杭小帅, 王火焰, 周健民. 电镀厂下游水体中重金属的分布特征及其风险评价[J]. 环境科学, 2008, 29(10): 2736−2742.
HANG Xiao-shuai, WANG Huo-yan, ZHOU Jian-min. Heavy metals distribution characteristics and risk assessment of water below an electroplating factory[J]. Environment Science, 2008, 29(10): 2736−2742.

[25] 杨月红, 舒敦涛, 宁　平. 微波场诱导改性磷石膏吸附Cu^{2+}，Zn^{2+}，Pb^{2+}和Cd^{2+}的动力学与热力学研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2013, 44(5): 2157−2164.
YANG Yue-hong, SHU Dun-tao, NING Ping. Kinetics and thermodynamics of Cu^{2+}，Zn^{2+}，Pb^{2+} and Cd^{2+} adsorption onto microwave-preconditioned phosphogypsum[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2013, 44(5): 2157−2164.

[26] 冯其明, 王　倩, 刘　琨, 欧乐明, 张国范, 卢毅屏. 纤蛇纹石吸附 Cu(Ⅱ)的动力学及热力学研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2011, 42(11): 3225−3231.
FENG Qi-ming, WANG Qian, LIU Kun, OU Le-ming, ZHANG Guo-fan, LU Yi-ping. Adsorption kinetics and thermodynamics of copper (Ⅱ) on chrysotile[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2011, 42(11): 3225−3231.

[27] LI Xiao-sen, LIU Song-lin, NA Zhong-yuan, LU Dian-nan, LIU Zheng. Adsorption, concentration, and recovery of aqueous heavy metal ions with the root powder of Eichhornia crassipes[J]. Ecological Engineering, 2013, 60: 160−166.

[28] 李青竹, 覃文庆, 柴立元, 王庆伟. 酯化改性麦糟对 Pb(Ⅱ)的吸附特性[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(4): 1152−1159.
LI Qing-zhu, QIN Wen-qing, CHAI Li-yuan, WANG Qing-wei. Characteristics of Pb(Ⅱ) adsorption on esterified spent grain[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(4): 1152−1159.

(编辑　龙怀中)