

Ru 和 CeO₂ 之间界面调控对 催化湿式氧化 DMF 活性的影响

李明泉, 王筠松*, 王振豪, 郭耘, 郭杨龙
(华东理工大学工业催化研究所, 上海 200237)

摘要:利用水热法制备了不同形貌(棒状、八面体)的 CeO₂, 研究了 CeO₂ 的不同晶面对催化湿式氧化 DMF 活性的影响。结果表明, 在 180℃、2.5 MPa O₂ 条件下反应 5 h, CeO₂-R(纳米棒)的 DMF 转化率和 COD 去除率分别达到 96.79% 和 70.24%, 远高于 CeO₂-O(纳米八面体)的 48.97% 和 39.27%。相同反应条件下, Ru/CeO₂-R 的 DMF 转化率和 COD 去除率均可达到 100%, 远高于 Ru/CeO₂-O 的 74.51% 和 66.62%。对催化剂进行 XRD、TEM、H₂-TPR 和 XPS 等表征, 结果表明, 不同形貌的 CeO₂ 载体所暴露的晶面不同, 催化剂的催化活性与载体所暴露的不同晶面有关。

关键词:稀土氧化物; 催化湿式氧化; DMF; 晶面效应; 钌基催化剂

中图分类号: TQ426.94

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)03-0181-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.03.039

Effect of regulation of interface between Ru and CeO₂ on catalytic activity in catalytic wet oxidation of DMF

LI Ming-quan, WANG Yun-song*, WANG Zhen-hao, GUO Yun, GUO Yang-long
(Research Institute of Industrial Catalysis, East China University of Science and Technology,
Shanghai 200237, China)

Abstract: CeO₂ carriers with different morphologies (rod and octahedron) are prepared by hydrothermal method. The effects of different crystal planes of CeO₂ on its activity in catalytic wet oxidation of DMF are studied. The results show that the conversion of DMF and the removal rate of COD can reach 96.79% and 70.24%, respectively when the reaction has been performed over CeO₂-R at 180℃ and 2.5 MPa O₂ for 5 h, which are much higher than the 48.97% and 39.27% over CeO₂-O. Under the same reaction conditions, both the conversion of DMF and the removal rate of COD over Ru/CeO₂-R can reach 100%, much higher than 74.51% and 66.62% over Ru/CeO₂-O. The catalysts are characterized by XRD, TEM, H₂-TPR and XPS. The results indicate that the carriers with different morphologies expose different crystal planes, and the catalytic activity of the catalysts is related to the different crystal planes exposed by the carriers.

Key words: rare earth oxides; catalytic wet oxidation; DMF; crystal plane effect; Ru-based catalyst

随着化学工业的发展, 水质恶化越来越受到人们广泛地关注。制药厂、印染厂以及石油化工厂等排放的废水中通常含有一些有毒、有害、难降解的有机物^[1-3], 破坏环境的同时对人类健康造成较大的伤害。因此, 迫切需求稳定高效的有机废水处理技术。

目前, 有机废水处理技术主要有生物法、物理法和化学法^[4-6]。物理法和生物法虽然操作简单, 但不宜处理成分复杂的有机物和毒性较大的废水。而化学法尤其是催化湿式氧化(CWAO)法以空气或氧气为氧化剂, 在催化剂的作用下将大分子的有机物降解为二氧化碳、水和可生物降解的小分子物质, 从而避免了二次污染。选用合适的催化剂可以降低反应的温度、改变反应的路径、提高目标有机物的降解

效率、缩短反应时间, 进而降低投资和运行的成本。因此, 利用催化湿式氧化法处理有毒的高浓度工业废水受到众多研究者的青睐。

通过催化湿式氧化法降解的有机物主要包括一些含苯类的有机物、含氮的有机物以及一些有机酸等^[7-9]。N,N-二甲基甲酰胺(DMF)是一种较为典型的含氮有机物, 由于具有较好的溶解能力被广泛的用作溶剂, 对环境和人类身体健康产生严重危害。工业废水中 DMF 的含量较高, 难生物降解, 较之生物法和物理法, 催化湿式氧化法是一种环境友好型的降解方法。

笔者采用不同形貌的 CeO₂ 作为载体, 研究了形貌和界面组成对催化湿式氧化 DMF 活性的影响。并通过多种表征手段研究催化剂的物理化学性质。

收稿日期: 2019-05-13; 修回日期: 2020-01-09

作者简介: 李明泉(1992-), 男, 硕士研究生, 研究方向为催化湿式氧化催化剂的研究, limingquandjys@126.com; 王筠松(1962-), 男, 本科, 高级工程师, 主要从事工业实用性催化剂和精细化工产品的开发与研究, 通讯联系人, 021-64253703, yswang@ecust.edu.cn。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

硝酸亚铈六水合物、*N,N*-二甲基甲酰胺、氢氧化钠、磷酸钠,均为分析纯。

高温高压反应釜、高效液相色谱、X 射线衍射仪、比表面积分析仪、全自动化学吸附仪、JEM-2100 透射电镜、X 射线光电子能谱仪。

1.2 不同形貌 CeO₂ 载体的制备

采用水热法制备 CeO₂ 纳米棒和八面体。将一定量的 Ce(NO₃)₃·6H₂O 和 NaOH 分别溶解于去离子水中。混合、搅拌后移至晶化釜中,晶化 24 h (100℃),得到氧化铈纳米棒前驱体。然后将所得固体产物用去离子水和乙醇离心洗涤数次直至 pH=7,置于烘箱中干燥 8 h,最后在 400℃ 下焙烧 4 h,得到 CeO₂ 纳米棒,标记为 CeO₂-R。

将 Ce(NO₃)₃·6H₂O 和 Na₃PO₄ 分别溶解在去离子水中。除 170℃ 下晶化 10 h 外,其余步骤同上。得到 CeO₂ 纳米八面体样品,标记为 CeO₂-O。

1.3 Ru/CeO₂ 催化剂的制备

采用等体积浸渍法将载体加入一定体积的 Ru 前驱体溶液中,充分超声搅拌后静置 24 h,放入 120℃ 烘箱干燥 12 h,将其放入 H₂ 炉中 350℃ 还原 3 h,得到目标催化剂。理论质量分数为 3%。

1.4 催化剂活性评价

利用 250 mL 的高温高压间歇反应釜对催化剂活性进行评价。将 0.2 g 催化剂和 100 mL DMF 溶液(1 g/L)加入到反应釜中,密封后将其置于电加热装置内,加热之前,反应釜中通入 N₂ 排空空气。转速为 800 r/min。当釜内温度升至 180℃ 后,通入 O₂ 至釜内压力为 2.5 MPa,此时记作反应零点。反应 5 h 后停止反应。在反应过程中,每隔 1 h 从釜内取样,过滤后用高效液相色谱分析反应过程中 DMF 的浓度。最后通过 6B-2000 多参数水质分析仪对反应后的样品进行 COD 测试。

1.5 催化剂表征

利用 Bruker D8 Focus 型 X 射线衍射仪(XRD)对催化剂进行表征,采用 Cu 靶 K α 射线($\lambda = 0.154\ 06\ \text{\AA}$),工作电流为 40 mA,工作电压为 40 kV,扫描速度为 6°/min,扫描范围为 10~80°。

程序升温还原(H₂-TPR)采用全自动化学吸附仪进行测定。操作步骤:50 mg 样品加入 U 型石英反应管中,通入 10% 的 H₂/Ar 混合气(40 mL/min),基线稳定后以升温速率 10°/min 升温至 550℃,信

号谱图由 TCD 检测器记录。

利用 JEM-2100 型透射电镜(TEM)对催化剂进行表征,点分辨率为 0.23 nm,线分辨率为 0.14 nm。

利用 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)对催化剂进行表征,所得谱图需对 C 1s 峰进行校正。

2 结果与讨论

2.1 催化剂催化活性评价

首先考察了非催化氧化条件下,反应过程中 DMF 转化率、COD 去除率的变化情况,结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,在非催化氧化条件下,180℃ 反应 5 h 后 DMF 的转化率、COD 的去除率分别只有 36.48% 和 26.18%;仅有一小部分 DMF 被 O₂ 氧化分解,同时产生了大量的有机中间产物,所以 COD 值变化较小。

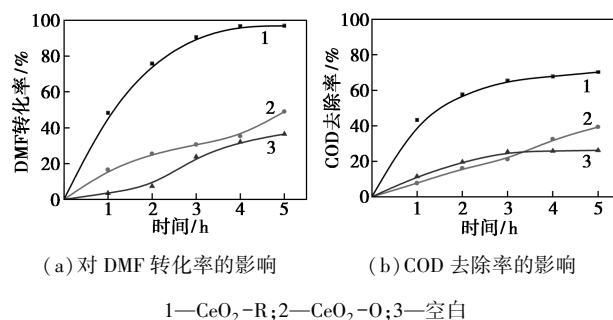


图 1 不同形貌 CeO₂ 载体对 DMF 转化率、COD 去除率的影响

CeO₂ 的加入能显著促进 DMF 的降解,提高 DMF 的转化率和 COD 去除率。反应 5 h 后,CeO₂-R 的 DMF 转化率和 COD 去除率分别达到 96.79% 和 70.24%,明显高于 CeO₂-O 的 DMF 转化率和 COD 去除率。

Ru 负载后,DMF 的转化率显著提高,如图 2 所示。由图 2 可以看出,反应 5 h 后,Ru/CeO₂-R 的

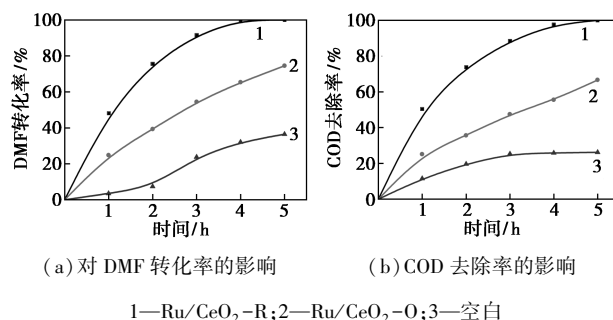


图 2 Ru/CeO₂ 对 DMF 转化率和 COD 去除率的影响

DMF 转化率达到 100%, COD 的去除率也从 70.24% 增加到 100%, 远高于 Ru/CeO₂-O 的活性。因此, 对于 Ru/CeO₂ 催化剂, CeO₂ 的形貌会显著影响 DMF 的矿化程度。同时, CeO₂ 将 DMF 降解成其他的有机中间产物, 而 Ru 进一步将这些有机中间产物完全氧化。

2.2 催化剂表征

2.2.1 透射电镜(TEM)分析

氧化铈载体的 TEM 图如图 3 所示。由图 3 可以看出, CeO₂-R 为纳米棒状结构, CeO₂-O 为纳米八面体结构。由 HRTEM 观测到 CeO₂-R 的晶面间距为 0.19、0.27 nm, 主要暴露 (110) 和 (100) 晶面; CeO₂-O 的晶面间距为 0.31 nm, 主要暴露 (111) 晶面。由图 3(e)、图 3(f) 可以看出, Ru 颗粒为形状不规则的多面体结构, 晶面间距为 0.21 nm, 暴露 101 晶面。

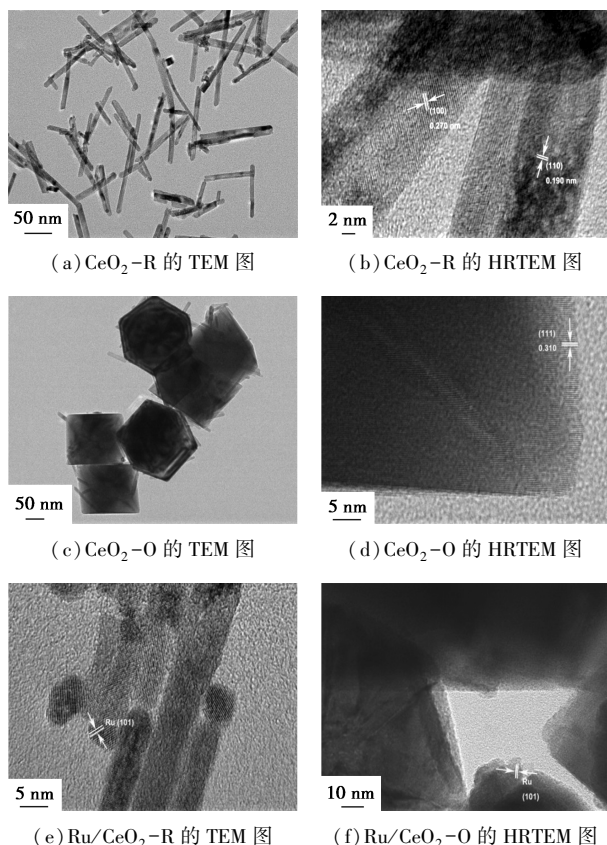


图 3 CeO₂-R、CeO₂-O、Ru/CeO₂-R 和 Ru/CeO₂-O 的 TEM、HRTEM 图

2.2.2 X-射线光电子能谱(XPS)

Ru/CeO₂ 的 Ce 3d、O 1s 和 Ru 3p 的 XPS 谱图如图 4 所示。由图 4(a) 可以看出, Ce 3d 的峰被拟合成 10 个小峰, 表明 Ce 是以 Ce³⁺ 和 Ce⁴⁺ 共存的形式存在于催化剂中, 而 Ce³⁺ 与氧空穴的形成又有着

紧密的联系^[10]。

由图 4(b) 可以看出, Ru/CeO₂-R 和 Ru/CeO₂-O 催化剂有 3 种形式的氧物种, 位于结合能 529.0~530.0、530.0~531.8 eV 以及 533~534 eV 处, 分别归属于晶格氧(O_{latt})、表面活性氧(O_{sur})^[11] 以及化学吸附氧(O_{adds})^[12]。各物种的质量分数通过对应物种的峰面积计算得到, Ru/CeO₂-O 催化剂中 Ce³⁺ 和表面活性氧的质量分数分别为 35.73% 和 17.43%。而在 Ru/CeO₂-R 催化剂中 Ce³⁺ 和表面活性氧的质量分数分别增大到 44.04% 和 38.06%。表面活性氧主要包括晶格缺陷导致的氧空穴、低配位的表面氧离子以及具有弱配位键的氧物种, 且在氧化反应中起着决定性的作用, 其质量分数越高催化剂的催化活性越大。因此 Ru/CeO₂-R 催化剂具有高的反应活性。

由图 4(c) 可以看出, Ru 3p_{3/2} 对应的结合能分别为 462.4 eV 和 463.3 eV, 归属于 Ru⁰ 和 Ru⁴⁺^[13-14]。此外, 对催化剂表面的 Ru⁴⁺/Ru 比例进行计算, Ru/CeO₂-R 催化剂的 Ru⁴⁺ 相对质量分数为 94.71%, Ru/CeO₂-O 催化剂的 Ru⁴⁺ 相对质量分数为 56.44%。Ru⁴⁺ 被认为是催化湿式氧化的活性物种^[14]。CeO₂ 载体暴露晶面不同, 影响表面几何形状或电子结构和组成, Ru 负载到不同的晶面上时, 会影响 Ru 的化学状态, 从而影响催化剂的反应活性。

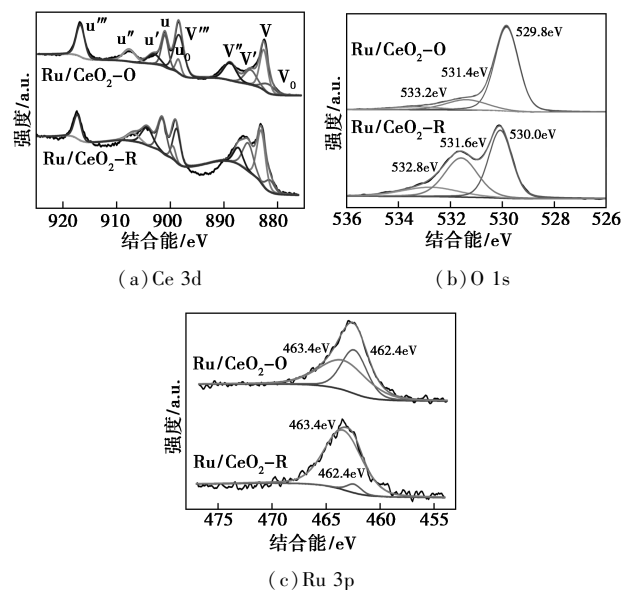
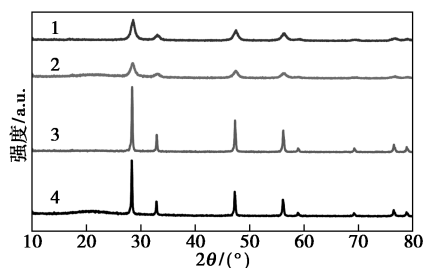


图 4 Ru/CeO₂-R 和 Ru/CeO₂-O 光电子能谱图

2.2.3 X-射线衍射(XRD)

为探究催化剂的晶形结构及相组成, 对不同形貌 CeO₂ 和对应的 Ru/CeO₂ 催化剂进行了 XRD 表

征,如图 5 所示。



1—Ru/CeO₂-R;2—CeO₂-R;3—Ru/CeO₂-O;4—CeO₂-O

图 5 不同形貌 CeO₂ 和对应的
负载 Ru 催化剂的 XRD 图

从图 5 中可以看出,2 种不同形貌的二氧化铈均可以在 $2\theta=28.57、33.10、47.53、56.38^\circ$ 附近处明显观察到衍射峰^[15-16],符合立方萤石结构 CeO₂ (JCPDS 34-0394) 的特征衍射峰。通过谢乐公式求得 CeO₂-R 的平均粒径 (9 nm) 小于 CeO₂-O (56.3 nm),如表 1 所示。负载贵金属 Ru 后,XRD 谱图中并没有出现新的衍射峰,这是由于 Ru 高度分散在氧化铈表面或低于 XRD 检测限所致。

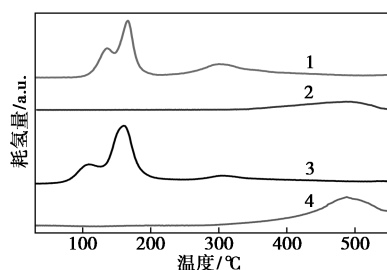
表 1 催化剂的物理化学特性

催化剂	BET/(m ² ·g ⁻¹)	a/nm	D/nm	COD 去除率/%
CeO ₂ -R	101.53	5.41	9.00	70.24
CeO ₂ -O	12.04	5.41	56.30	39.27
Ru/CeO ₂ -R	89.32	5.41	9.60	100.00
Ru/CeO ₂ -O	7.28	5.41	56.70	66.62

注:a 为晶格参数;D 为晶粒尺寸。

2.2.4 程序升温还原(H₂-TPR)分析

不同形貌 CeO₂ 和对应的负载 Ru 催化剂的 H₂-TPR 谱图如图 6 所示。



1—Ru/CeO₂-O;2—CeO₂-O;3—Ru/CeO₂-R;4—CeO₂-R

图 6 不同形貌 CeO₂ 和对应的
负载 Ru 催化剂的 H₂-TPR 谱图

由图 6 可以看出,对于 CeO₂ 载体,在 480°C 左右出现的还原峰归属为 CeO₂ 表面晶格氧的还原^[17]。通过耗氢量的计算可知,2 种载体的耗氢量

大小依次为: CeO₂-R (410 μmol/g) > CeO₂-O (32 μmol/g),说明 CeO₂-R 具有较强的氧化还原能力。

当负载 Ru 以后,在 50~150°C 出现小还原峰,归属于 RuO₂ 的还原^[18];150~200°C 出现强还原峰,归属于 RuO_x 与部分 Ce 共还原^[19-20]。Ru/CeO₂ 催化剂在 310°C 附近有 1 个宽峰,归属于距离 Ru 物种较远的 CeO₂ 表面氧的还原。对比 CeO₂,该还原峰温度显著降低,表明 Ru 的引入加强了 CeO₂ 表面氧的氧化还原能力。Ru/CeO₂-R 催化剂的还原峰温度较 Ru/CeO₂-O 催化剂还原温度向低温偏移,表明 Ru 与 CeO₂-R 载体存在非常强的相互作用,Ru 在载体表面分散的更加均匀。Ru/CeO₂-R 和 Ru/CeO₂-O 的耗氢量分别是对应载体的 1.21 和 8.7 倍。表明负载 Ru 会形成金属氢化物 CeH_{2+xx}。早期研究表明^[21-22],在 Ce-Ru 界面很容易形成 CeH_{2+xx} 氢化物。因此,催化剂暴露的不同晶面会影响 Ru-Ce 之间的相互作用,形成不同成分的金属氢化物,表现不同的电子性质。

3 结论

制备了 2 种不同形貌的 CeO₂ 载体(棒状和八面体),CeO₂ 载体形貌显著影响 Ru/CeO₂ 催化活性。CeO₂-R 暴露(110)和(100)晶面,有最低的氧空穴形成能、最强的还原能力和最高的表面氧迁移率。在 453 K、2.5 MPa O₂ 下,CeO₂-R 和 Ru/CeO₂-R 对 DMF 降解有着优异的活性,CeO₂-R 的 DMF 转化率和 COD 去除率分别为 96.79%和 70.24%,Ru/CeO₂-R 的 DMF 转化率和 COD 去除率均达到 100%,远远高于 CeO₂-O 和 Ru/CeO₂-O。一系列表征结果表明,不同的晶面会影响载体与 Ru 颗粒的界面性质(表面组成和电子结构),进而影响到 Ru 的化学状态。

参考文献

- [1] Pintar A, Besson M, Gallezot P. Catalytic wet air oxidation of Kraft bleaching plant effluents in the presence of titania and zirconia supported ruthenium[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 30 (1/2): 123-139.
- [2] Rodríguez A, Ovejero G, Romero M D, et al. Catalytic wet air oxidation of textile industrial wastewater using metal supported on carbon nanofibers[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2008, 46 (2): 163-172.
- [3] Wang G W, Wang D, Xu X C, et al. Wet air oxidation of pretreatment of pharmaceutical wastewater by Cu²⁺ and

- [P_xW_mO_y]^{q-} co-catalyst, system[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 217-218: 366-373.
- [4] Dong Y M, He K, Yin L, *et al.* Catalytic degradation of nitrobenzene and aniline in presence of ozone by magnesium from natural mineral [J]. *Catalysis Letters*, 2007, 119(3-4): 222-227.
- [5] Matatov-meytal Y I, Sheintuch M. Catalytic abatement of water pollutants[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1998, 37(2): 309-326.
- [6] MacGlashan J D, Bixby J L, King C J. Separation of phenols from dilute aqueous solution by use of trioctyl phosphine oxide as extractant[J]. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 1985, 1(3): 1-25.
- [7] Li N, Descorme C, Besson M. Catalytic wet air oxidation of 2-chlorophenol over Ru loaded Ce_xZr_{1-x}O₂ solid solutions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 76(1-2): 92-100.
- [8] Barbier J, Jacques, Oliviero L, *et al.* Catalytic wet air oxidation of ammonia over M/CeO₂ catalysts in the treatment of nitrogen-containing pollutants[J]. *Catalysis Today*, 2002, 75(1-4): 29-34.
- [9] Manole C C, Julcour-Lebigue C, Wilhelm A M, *et al.* Catalytic oxidation of 4-hydroxybenzoic acid on activated carbon in batch autoclave and fixed-bed Reactors [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(25): 8388-8396.
- [10] Chen Y, Zheng H, Guo Z, *et al.* Pd catalysts supported on MnCeO_x mixed oxides and their catalytic application in solvent-free aerobic oxidation of benzyl alcohol; Support composition and structure sensitivity[J]. *Journal of Catalysis*, 2011, 283: 34-44.
- [11] Wang J, Zhu W, He X, *et al.* Catalytic wet air oxidation of acetic acid over different Ruthenium catalysts[J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9(13): 2163-2167.
- [12] Yu D Q, Liu Y, Wu Z B. Low-temperature catalytic oxidation of toluene over mesoporous MnO_x-CeO₂/TiO₂ prepared by sol-gel method[J]. *Catalysis Communication*, 2010, 11: 788-791.
- [13] Song Aiyang, Lu Gongxuan. Enhancement of Pt-Ru catalytic activity for catalytic wet air oxidation of methylamine via tuning the Ru surface chemical state and dispersion by Pt addition[J]. *RSC Advances*, 2014, 4: 15325-15331.
- [14] Wang Yamin, Sun Wenjing, *et al.* Extended study of ammonia conversion to N₂ using a Ru/0.2TiZrO₄ catalyst via catalytic wet air oxidation[J]. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 6144-6151.
- [15] Yang S, Zhu W, Wang J, *et al.* Catalytic wet air oxidation of phenol over CeO₂-TiO₂ catalyst in the batch reactor and the packed-bed reactor[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153(3): 1248-1253.
- [16] Yang S, Zhu W, Jiang Z, *et al.* The surface properties and the activities in catalytic wet air oxidation over CeO₂-TiO₂ catalysts[J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252(24): 8499-8505.
- [17] Trovarelli A. Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials[J]. *Catalysis Reviews*, 1996, 38(4): 439-520.
- [18] Hosokawa S, Kanai H, Utani K, *et al.* State of Ru on CeO₂ and its catalytic activity in the wet oxidation of acetic acid[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 45(3): 181-187.
- [19] Sun G, Xu A, He Y, *et al.* Ruthenium catalysts supported on high-surface-area zirconia for the catalytic wet oxidation of *N,N*-dimethyl formamide[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 156(1-3): 335-341.
- [20] Keav S, Delos Monteros A E, Barbier J, *et al.* Wet air oxidation of phenol over Pt and Ru catalysts supported on cerium-based oxides: Resistance to fouling and kinetic modelling[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 150-151(14): 402-410.
- [21] Walker A P, Rayment T, Lambert R M, *et al.* Structure and reactivity of ammonia synthesis catalysts derived from CeRu₂ precursors; A study by in Situ X-ray absorption spectroscopy [J]. *J Catal*, 1990, 125(1): 67-76.
- [22] Walker A P, Lambert R M. Properties of the ruthenium(0001)/cerium-hydrogen interface; A model system for transition-metal/rare-earth hydride catalysts[J]. *The J Phy Chem*, 1992, 96(5): 2265-2271. ■
- (上接第 180 页)
- [11] Zhang Sisi, Wen Guohua, Fu Yuan, *et al.* Performance of carboxymethyl starch super absorbent resin's removing heavy metal ions[J]. *Journal of Functional Materials and Devices*, 2013, 19(1): 26-30.
- [12] Pu Shengyan, Wang Kexin, Ma Hui, *et al.* Adsorption properties of magnetic chitosan hydrogel microspheres to Pb(II) from aqueous solutions[J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(4): 1364-1370.
- [13] Yu Xianglin, Hu Zhengjie, Cheng Dongbing, *et al.* The absorbency and adsorption of the superabsorbent resin in salt solutions of heavy metal ions [J]. *Journal of Hubei University (Natural Science)*, 2011, 33(4): 528-532.
- [14] Lan G, Zhang M, Liu Y, *et al.* Synthesis and swelling behavior of super-absorbent soluble starch-g-poly(AM-co-NaAMC14S) through graft copolymerization and hydrolysis [J]. *Starch-Stärke*, 2019, 71(5-6): 0038-9056.
- [15] Liu Kangkai, Gao Baojiao, Guo Haopeng. Synthesis and micellar behavior of cation-type surface active monomer AMC-(14)AB[J]. *Chinese Journal of Colloid and Polymer*, 2006, 24(3): 10-12, 15.
- [16] Zhang M, Lan G, Qiu H, *et al.* Preparation of ion exchange resin using soluble starch and acrylamide by graft polymerization and hydrolysis[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 26(4): 3803-3813.
- [17] Haiyan Q, Songsong X. Synthesis and properties of CMC-g-P(AM-co-NaAMC14S) superabsorbent resin[J]. *Fine Chemicals*, 2018, 35(9): 1609-1614.
- [18] Liang F, Song Y, Huang C, *et al.* Synthesis of novel lignin-based ion-exchange resin and its utilization in heavy metals removal[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(3): 1267-1274.
- [19] Zhang K, Yang S. Effect of pH on fumaric acid adsorption onto IRA900 ion exchange resin [J]. *Separation Science and Technology*, 2015, 50(1): 56-63.
- [20] Zhang L, Zeng Y, Cheng Z. Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan; A review[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 214: 175-191.
- [21] Zewail T M, Yousef N S. Kinetic study of heavy metal ions removal by ion exchange in batch conical air spouted bed[J]. *Alexandria Engineering Journal*, 2015, 54(1): 83-90.
- [22] De Luna M D G, Flores E D, Cenia M C B, *et al.* Removal of copper ions from aqueous solution by adlai shell (Coix lacryma-jobi L.) adsorbents[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 192: 841-844. ■