

单宁-聚乙烯亚胺吸附剂对水中 Cr(VI) 的吸附性能研究

蒋文艳¹, 莫磊兴¹, 王天顺¹, 廖洁¹, 陈伟¹, 王彦力¹, 邢钊浩^{2*}

(1. 广西农业科学院农产品质量安全与检测技术研究所, 广西南宁 530007;
2. 广西农业科学院种质库, 广西南宁 530007)

摘要:通过批量吸附实验对单宁-聚乙烯亚胺(TAP)吸附 Cr(VI)的性能进行研究。结果表明,TAP对 Cr(VI)的吸附受 pH 影响显著,当温度为 60℃、溶液初始质量浓度为 200 mg/L、pH 为 3 时,其吸附量为 73.96 mg/g。TAP 对 Cr(VI)的吸附行为符合 Langmuir 等温吸附模型和准二级动力学模型,吸附过程为吸热反应。利用 SEM、FT-IR 和 XPS 对吸附前后的 TAP 进行表征,结果表明,该吸附剂对 Cr(VI)的吸附机制主要以化学还原与螯合作用为主,吸附剂上的—OH 和—NH₂ 基团参与了反应。

关键词:单宁;聚乙烯亚胺;Cr(VI);吸附机理

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)08-0133-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.08.027

Adsorption properties of tannin-polyethylenimine adsorbent to Cr(VI) in aqueous solution

JIANG Wen-yan¹, MO Lei-xing¹, WANG Tian-shun¹, LIAO Jie¹, CHEN Wei¹,
WANG Yan-li¹, XING Yi-hao^{2*}

(1. Agro-Products Quality Safety and Testing Technology Research Institute, Guangxi Academy of Agricultural Sciences, Nanning 530007, China; 2. Germplasm Bank, Guangxi Academy of Agricultural Sciences, Nanning 530007, China)

Abstract: Tannin-polyethylenimine (TAP), a new adsorbent, is prepared. The adsorption properties of TAP to Cr(VI) in aqueous solution is investigated through batch adsorption experiments. Results show that the adsorption behavior of TAP to Cr(VI) is significantly affected by pH value. The adsorption capacity of TAP to Cr(VI) reaches 73.96 mg·g⁻¹ when the temperature remains at 60℃, initial concentration of Cr(VI) in the solution is 200 mg·L⁻¹ and pH = 3.0. The adsorption behavior accords with Langmuir model and pseudo-second-order model, and thermodynamic analyses implies that the adsorption of Cr(VI) by TAP is an endothermic reaction. SEM, FT-IR and XPS are utilized to characterize TAP before and after adsorbing Cr(VI). It is shown that the adsorption mechanism of Cr(VI) by TAP exhibits mainly chemical reduction and chelation, and the —OH and —NH₂ groups on TAP involve in the adsorption process.

Key words: tannin; polyethylenimine; Cr(VI); adsorption mechanism

自然环境中 Cr 通常以 Cr(III) 和 Cr(VI) 形式存在,由于 Cr(VI) 毒性比 Cr(III) 高且易在水中迁移被人体吸收富集,对人体呼吸道及消化道有刺激、致癌和诱变作用,是国际公认的致癌物^[1-2]。目前对含 Cr(VI) 废水的处理技术主要包括电化学还原法、离子交换法、膜分离法以及吸附法等^[3]。由于吸附法操作简便、成本低、处理效率高,因而成为近年来处理重金属废水的常用方法之一^[4-5]。然而部分吸附剂因吸附容量小、速率慢制约其实际应用,因

此开发较多活性基团的吸附剂成为目前学者的研究热点。

单宁是一种具有大量酚羟基的化合物,主要存在于植物的叶、花、果实及树皮中。由于酚羟基能与金属离子发生静电结合和络合反应,从而使得金属离子能从水体中去除。因此,单宁可作为一种去除重金属的材料。然而单宁具有水溶性,必须对其进行功能化改性或将其固定在非水溶性基质上才能用作水处理材料。据报道,胶原纤维、活性炭和 SiO₂

收稿日期:2020-09-09;修回日期:2021-06-11

基金项目:广西自然科学基金(2020GXNSFAA259051);广西农业科学院科技发展基金项目(桂农科 2020YM98,桂农科 2020YM21);广西农业科学院基本科研业务专项团队项目(桂农科 2015YT92)

作者简介:蒋文艳(1991-),女,硕士,助理研究员,研究方向为环境功能材料研发和水污染控制,duanmuzheng2010@163.com;邢钊浩(1991-),男,硕士,助理研究员,研究方向为农产品保鲜材料及技术研究,通讯联系人,yh_xing@126.com。

等非水溶性基质已被用于固定化单宁^[6-8], 含氨基的化合物如己二胺、四乙烯五胺以及 *N*-氨基胍等材料也已被用于功能化单宁^[9-11]。

聚乙烯亚胺(PEI)是一种水溶性聚胺, 含有大量的伯胺、仲胺和叔胺, 对部分重金属离子具有很强的螯合作用^[12]。将 PEI 直接用于水处理会导致其流失且较难回收利用, 限制了 PEI 在实际废水中的使用^[13]。因此对 PEI 进行改性或接枝在不溶于水的基质上才能使其更好地适用于废水处理领域。

笔者利用单宁和聚乙烯亚胺合成一种不溶于水的吸附剂, 以 Cr(VI) 为目标污染物, 系统研究了吸附剂质量、pH、吸附时间、初始质量浓度、温度对单宁-聚乙烯亚胺吸附性能的影响, 进一步探讨单宁-聚乙烯亚胺对 Cr(VI) 的吸附去除机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: 单宁(M.W.1701, 98%)、聚乙烯亚胺(M.W.600, 99%)、重铬酸钾、盐酸、氢氧化钠等, 均为分析纯; 实验用水均为二次去离子水。

仪器: BP310S 型电子天平、S400-K 型多参数测试仪、Sigma3-18K 型高速冷冻离心机、HJ-4B 型多头磁力搅拌器、OLS200 型恒温水浴摇床、DGX-9243B-2 型鼓风干燥箱、原子吸收光谱仪(AA900T, PE, 美国)、扫描电镜(SEM, Hitachi S4800, 日本)、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Thermo-Fisher Nicolet iS50, 美国)、X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo-Fisher ESCALAB250Xi, 美国)。

1.2 吸附剂的制备

准确称取 0.51 g 单宁溶解于 50 mL 去离子水中, 搅拌 30 min 后逐滴加入聚乙烯亚胺溶液, 使得单宁与聚乙烯亚胺的摩尔比为 1.5:3。继续搅拌 24 h 后离心收集固体样品, 用去离子水清洗 5 遍, 去除未反应完全的聚乙烯亚胺。将收集的固体样品置于 65℃ 烘箱中烘干备用。

1.3 吸附剂的表征

利用 SEM-S4800 型扫描电镜观察样品表面形态; 利用 Thermo-Fisher Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪测定样品红外光谱, 采用溴化钾压片法, 扫描波数为 500~4 000 cm^{-1} ; 利用 Thermo-Fisher ESCALAB250Xi 型 X 射线光电子能谱仪分析样品的元素结合能。

1.4 吸附实验

在 150 mL 烧瓶中加入一定量的吸附剂和 50 mL 不同初始质量浓度的 Cr(VI) 溶液, 调节溶液 pH, 在一定温度条件下水浴震荡。吸附试验结束后, 对混合液进行过滤, 用原子吸收光谱仪分析滤液中 Cr(VI) 的浓度, 取平均值进行数据分析。吸附剂对 Cr(VI) 的去除率(%) 和对 Cr(VI) 的吸附量(q , mg/g) 的计算式为:

$$\eta(\%) = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

$$q = [(C_0 - C_t)/m] \times V \quad (2)$$

式中: V 为溶液的体积, L; C_0 为 Cr(VI) 的初始质量浓度, mg/L; C_t 为吸附 t 时刻 Cr(VI) 的质量浓度, mg/L; m 为吸附剂质量, g。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂质量对吸附性能的影响

在实验温度为 30℃、Cr(VI) 溶液初始质量浓度为 20 mg/L、溶液体积为 50 mL、pH=5.0、吸附时间为 120 min 的条件下, 考察吸附剂质量对 Cr(VI) 去除率的影响, 结果如图 1 所示。

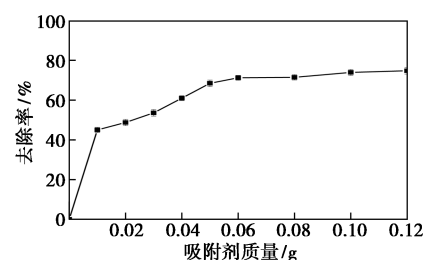


图 1 吸附剂质量对吸附性能的影响

从图 1 中可以看出, 随着吸附剂质量从 0.01 g 增加到 0.06 g, 吸附剂对 Cr(VI) 的去除率迅速提高。当吸附剂质量为 0.06 g 时, 对 Cr(VI) 的去除率为 71.3%。这是因为随着吸附剂质量的增加, Cr(VI) 吸附活性位点也随之增加, 因此提高了吸附剂对 Cr(VI) 的去除率。当吸附剂质量从 0.06 g 增加到 0.12 g, Cr(VI) 的去除率仅从 71.3% 增加到 74.8%。因此, 选择 0.06 g 为合适的吸附剂质量。

2.2 溶液 pH 对吸附性能的影响

在实验温度为 30℃、Cr(VI) 溶液初始质量浓度为 20 mg/L、溶液体积为 50 mL、吸附剂质量为 0.06 g、吸附时间为 120 min 的条件下, 考察溶液 pH 对 Cr(VI) 去除率的影响, 结果如图 2 所示。

由于 pH 会影响溶液中金属离子的形态, 所以 pH 对金属离子的去除率影响很大。当 pH<2 时,

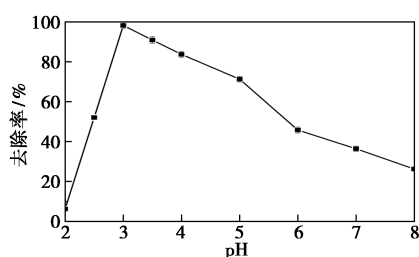


图2 溶液 pH 对吸附性能的影响

Cr(VI) 主要以 H_2CrO_4 的形式存在, 故 TAP 对 Cr(VI) 的去除率小; 当 pH 在 2.5~5 的范围内, 溶液中大量的 H^+ 会使 TAP 表面质子化, TAP 上的 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 与大量的 H^+ 相结合形成带正电的 $-\text{NH}^{+3}$ 、 $-\text{OH}^{+2}$, 此时溶液中的 Cr(VI) 主要以 HCrO_4^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 存在^[14], 因此会通过静电作用吸附在 TAP 表面, 从而使得 TAP 对 Cr(VI) 的吸附性能保持较高水平。当 pH=3 时, TAP 对 Cr(VI) 的去除率最高为 98.2%; 而当溶液 pH \geq 6.0 时, TAP 质子化程度减弱, 带正电的 $-\text{NH}^{+3}$ 、 $-\text{OH}^{+2}$ 快速减少, 此时 Cr(VI) 在溶液中的存在形式主要为 CrO_4^{2-} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 抑制了 TAP 对 Cr(VI) 的吸附, 去除率显著降低^[15]。因此, 在后续实验中将溶液初始 pH 调为 3.0。

2.3 吸附时间对吸附性能的影响

在实验温度为 30℃、Cr(VI) 溶液初始质量浓度为 60 mg/L、溶液体积为 50 mL、吸附剂质量为 0.06 g、pH=3.0 的条件下, 考察吸附时间对 Cr(VI) 去除率的影响, 结果如图 3 所示。

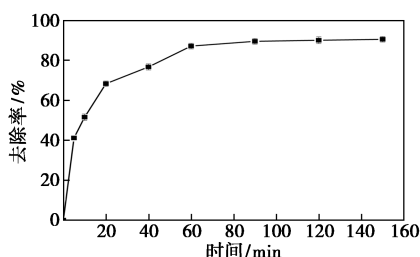
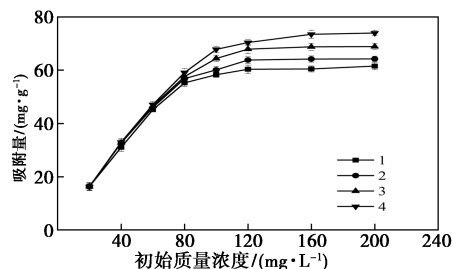


图3 吸附时间对吸附性能的影响

从图 3 中可以看出, 随着吸附时间从 0 增加到 60 min, TAP 对 Cr(VI) 的去除率迅速增加, 当吸附时间为 60 min 时, TAP 对 Cr(VI) 的去除率达到 87.1%; 当吸附时间超过 60 min 后, 吸附剂对 Cr(VI) 的去除率趋于平衡, 这是因为吸附位点逐渐达到饱和, 因此随着时间的继续增加, Cr(VI) 的去除率几乎不变。所以, 选择最佳吸附时间为 60 min。

2.4 初始质量浓度和温度对吸附性能的影响

在 Cr(VI) 溶液初始质量浓度为 20~200 mg/L、溶液体积为 50 mL、吸附剂质量为 0.06 g、pH=3.0 的条件下, 考察实验温度和初始质量浓度对 Cr(VI) 去除率的影响, 结果如图 4 所示。



1—30℃; 2—40℃; 3—50℃; 4—60℃

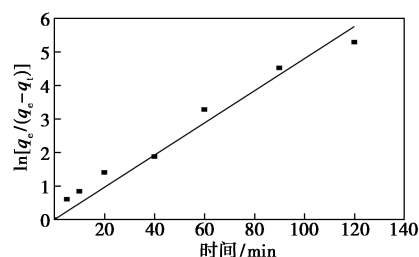
图4 初始质量浓度和温度对吸附性能的影响

由图 4 可知, 溶液初始质量浓度对 TAP 吸附 Cr(VI) 有显著影响。在 30℃ 时, 随着 Cr(VI) 溶液初始质量浓度从 20 mg/L 增加到 120 mg/L, Cr(VI) 的吸附量从 16.36 mg/g 迅速增加到 60.35 mg/g。这是因为 Cr(VI) 初始质量浓度越高, Cr(VI) 质量浓度梯度越大, 传质速率越高, 从而提高了 TAP 对 Cr(VI) 的吸附量。在 Cr(VI) 溶液初始质量浓度为 200 mg/L 时, 随着温度从 30℃ 升高到 60℃, TAP 对 Cr(VI) 的吸附量从 31.54 mg/g 升高到 73.96 mg/g, 说明 TAP 对 Cr(VI) 的吸附是一个吸热过程。

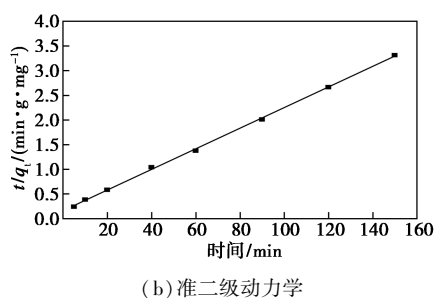
2.5 吸附动力学和热力学

2.5.1 吸附动力学研究

为了更好地描述 TAP 对 Cr(VI) 的吸附动力学行为, 对 2.3 中的实验数据采用准一级动力学模型和准二级动力学模型进行线性拟合, 其拟合曲线如图 5 所示, 吸附动力学参数如表 1 所示。由表 1 可知, 准二级动力学方程的线性相关系数 $R^2=0.9992$, 其线性拟合所得的吸附量为 47.87 mg/g, 与实验所得最大吸附量 45.24 mg/g 相差不大, 表明 TAP 对 Cr(VI) 的吸附行为符合准二级动力学模型, 主要以化学吸附为主^[16]。



(a) 准一级动力学



(b) 准二级动力学

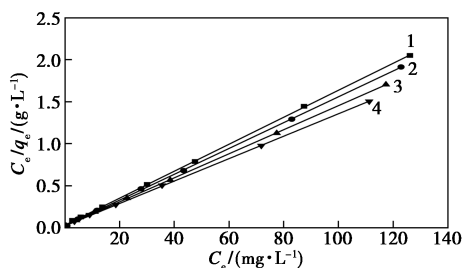
图 5 准一级动力学准二级动力学方程拟合曲线

表 1 TAP 对 Cr(VI) 的吸附动力学参数

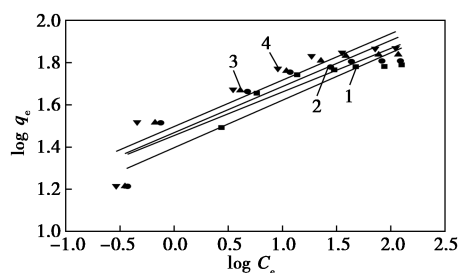
质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	准一级动力学模型		准二级动力学模型		
	k ₁ / min ⁻¹	R ²	k ₂ /[g· (mg·min) ⁻¹]	R ²	q _e / (mg·g ⁻¹)
60	0.04797	0.9846	0.0027	0.9992	47.87

2.5.2 等温吸附研究

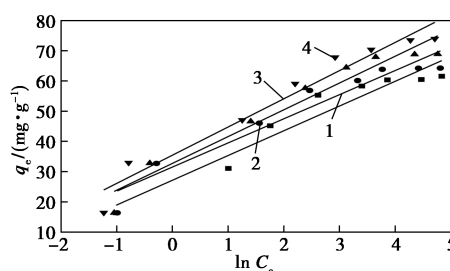
采用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 吸附等温模型对 TAP 吸附 Cr(VI) 的平衡数据进行拟合,其拟合曲线如图 6 所示,线性拟合参数如表 2 所示。从表 2 可知,不同温度下的 Langmuir 吸附等温方程线性拟合的 R² 均高于 Freundlich 和 Temkin 吸附等温方程,且在 30、40、50、60℃ 所得的吸附量分别为 61.54、64.25、68.88、73.96 mg/g,与 Langmuir 吸附等温方程线性拟合所得的吸附量(62.31、65.06、69.88、74.96 mg/g)相差不大,说明 TAP 对水溶液中 Cr(VI) 的吸附行为更符合 Langmuir 吸附等温模型,且为单分子层吸附。



(a) Langmuir



(b) Freundlich



(c) Temkin

1—30℃;2—40℃;3—50℃;4—60℃

图 6 不同温度下的 Langmuir、Freundlich、Temkin 等温吸附方程拟合曲线

表 2 不同温度下的吸附等温线性拟合参数

等温线 模型	参数	温度/℃			
		30	40	50	60
Langmuir	q _m /(mg·g ⁻¹)	62.31	65.06	69.88	74.96
	K _L /(L·mg ⁻¹)	0.5143	0.6930	0.6540	0.6014
	R ²	0.9998	0.9998	0.9998	0.9997
Freundlich	K _F /[mg·g ⁻¹ · (1/mg) ^{1/n}]	24.94	28.47	29.38	31.40
	n	4.45	4.84	4.58	4.55
	R ²	0.8668	0.8096	0.8248	0.8291
Temkin	K _T /(L·mg ⁻¹)	27.51	51.67	40.08	44.56
	B ₁	8.19	7.98	8.86	9.33
	R ²	0.9194	0.9208	0.9358	0.9440

2.5.3 吸附热力学研究

TAP 对 Cr(VI) 的吸附热力学数据如表 3 所示。由表 3 可知,ΔG 均小于 0,表明 TAP 对 Cr(VI) 吸附是自发进行的。ΔG 的绝对值随着温度的升高而不断增大,表明吸附过程的自发趋势随着温度升高增大。ΔH=15.14 kJ/mol,表明 TAP 对 Cr(VI) 吸附属于吸热反应,温度升高有利于吸附反应的进行。ΔS=68.58 J/(mol·K),表明在吸附剂对 Cr(VI) 的吸附过程中固液界面的无序性和混乱度增加,高温促进 TAP 与 Cr(VI) 之间发生化学吸附^[17]。

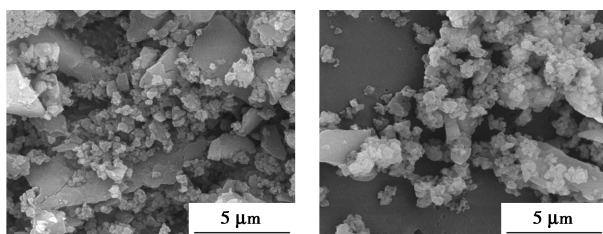
表 3 TAP 对 Cr(VI) 的吸附热力学参数

质量 参数 浓度/ (mg·L ⁻¹)	ΔG/(kJ·mol ⁻¹)				ΔH/ (kJ· mol ⁻¹)	ΔS/[J· (mol· K) ⁻¹]
	303.15 K	313.15 K	323.15 K	333.15 K		
数值 60	-5.63	-6.38	-7.03	-7.70	15.14	68.58

2.6 TAP 的结构表征和吸附机理

TAP 吸附 Cr(VI) 前后的 SEM 图如图 7 所示。

由图7中可以看出,吸附Cr(VI)前,TAP结构松散、表面粗糙,分布着大量小颗粒。吸附Cr(VI)后,TAP表面分布着大量白色的小颗粒,表明TAP与Cr(VI)发生了反应。

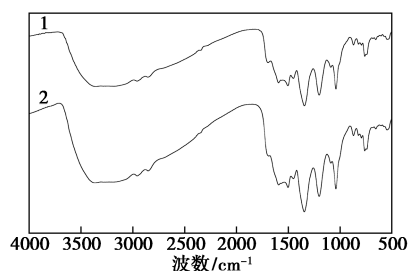


(a) 吸附Cr(VI)前

(b) 吸附Cr(VI)后

图7 TAP吸附Cr(VI)前后的SEM图

TAP吸附Cr(VI)前后的FT-IR图谱如图8所示。当TAP未吸附Cr(VI)时,3352 cm⁻¹处出现—OH的伸缩振动吸收峰,在1452 cm⁻¹处为—CH的伸缩振动,在1345 cm⁻¹处为—CH的弯曲变形振动吸收峰,在1203 cm⁻¹处出现的峰是由C—O—C振动产生,1060 cm⁻¹附近出现的吸收峰是—C=O的伸缩振动吸收峰。TAP在1697 cm⁻¹处有C—N键的特征吸收峰,1505 cm⁻¹处有—NH₂的弯曲振动吸收峰。当TAP吸附Cr(VI)后,1697 cm⁻¹处的C—N键的特征吸收峰消失,1505 cm⁻¹处—NH₂的弯曲振动吸收峰迁移至1503 cm⁻¹,说明在吸附过程中,TAP上的N原子以C—N和—NH₂基团参与了反应。

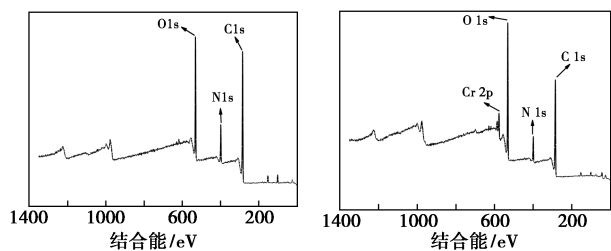


1—吸附前;2—吸附后

图8 TAP吸附Cr(VI)前后的FT-IR图

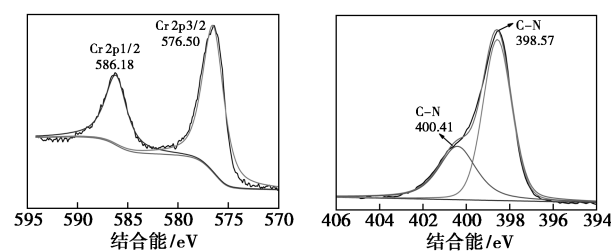
TAP吸附Cr(VI)前后的XPS谱图如图9所示。由图9(a)可知,TAP上只有C、O、N 3种元素的特征信号峰。吸附Cr(VI)后,在图9(b)上可明显观察到Cr(III)特征信号峰,其结合能峰位于586.18 eV(Cr2p1/2)和576.50 eV(Cr2p3/2)[如图9(c)所示]。由图9(d)中可以看出,位于398.57 eV和400.41 eV处的结合能峰分别对应于C—N和N—H基团。由图9(e)中可以看出,在吸附Cr(VI)后,其结合能峰迁移到399.12 eV和

401.01 eV,由此可得,在吸附过程中TAP上的N原子以C—N和N—H基团参与了反应。其原因是TAP上的—OH基团对有毒氧化剂具有很强的还原性,当其与Cr(VI)接触时,能将有毒的Cr(VI)还原为相对友好的Cr(III),并通过与吸附剂上的C—N和—NH₂基团发生螯合作用,将Cr(III)吸附在TAP上。因此,TAP对Cr(VI)的去除是化学还原与螯合作用共同作用的结果。



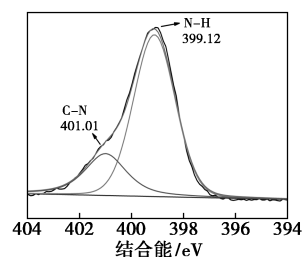
(a) 吸附Cr(VI)前的全谱图

(b) 吸附Cr(VI)后的全谱图



(c) Cr2p谱图

(d) 吸附Cr(VI)前的N1s谱图



(e) 吸附Cr(VI)后的N1s谱图

图9 TAP吸附Cr(VI)前后XPS能谱图及高分辨谱图

3 结论

TAP对Cr(VI)具有良好的吸附效果,在温度为60℃、Cr(VI)溶液初始质量浓度为200 mg/L、pH为3的条件下,TAP对Cr(VI)的最大吸附量为73.96 mg/g。TAP吸附Cr(VI)的过程符合Langmuir等温吸附模型和准二级动力学吸附模型,吸附过程为吸热反应。TAP对Cr(VI)的吸附机制主要以化学还原和螯合作用为主。

参考文献

- [1] Wen T, Fan Q, Tan X, et al. A core-shell structure of polyaniline

- coated protonic titanate nanobelt composites for both Cr(VI) and humic acid removal[J]. Polymer Chemistry, 2016, 7: 785-794.
- [2] Niu H, Zheng Y, Wang S, *et al.* Stable hierarchical microspheres of 1D Fe-gallic acid MOFs for fast and efficient Cr(VI) elimination by a combination of reduction, metal substitution and coprecipitation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5: 16600-16604.
- [3] 李山, 杜梅先. 活性炭表面改性及其对 Cr(VI) 的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2012, 67(7): 2367-2372.
- [4] Fu F L, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review[J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92: 407-418.
- [5] 周鹏, 袁花, 彭平英, 等. 球形聚合单宁-纤维素树脂的制备及吸附性能[J]. 化工学报, 2018, 69(7): 3076-3082.
- [6] Liu F, Wang Z, Li G. Adsorption of Ag⁺ by persimmon tannins immobilized on collagen fiber[J]. Desalination and Water Treatment, 2013, 52: 7172-7179.
- [7] Huang X, Liao X, Shi B. Tannin-immobilized mesoporous silica bead (BT-SiO₂) as an effective adsorbent of Cr(III) in aqueous solutions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 173: 33-39.
- [8] Ma Y, Liu W J, Zhang N, *et al.* Polyethylenimine modified biochar adsorbent for hexavalent chromium removal from the aqueous solution[J]. Bioresource Technology, 2014, 169: 403-408.
- [9] Liu Q, Liu Q, Li U B, *et al.* Green synthesis of tannin-hexamethylenediamine based adsorbents for efficient removal of Cr(VI) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 352: 27-35.
- [10] Gurung M, Adhikari B B, Alam S, *et al.* Persimmon tannin-based new sorption material for resource recycling and recovery of precious metals[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 228: 405-414.
- [11] Gurung M, Adhikari B B, Morisada S, *et al.* N-aminoguanidine modified persimmon tannin: A new sustainable material for selective adsorption, preconcentration and recovery of precious metals from acidic chloride solution [J]. Bioresource Technology, 2013, 129: 108-117.
- [12] Yu J, Luo X G, Liu B, *et al.* Bayberry tannin immobilized bovine serum albumin nanospheres: Characterization, irradiation stability and selective removal uranyl ion from radioactive wastewater[J]. Journal of Material Chemistry A, 2018, 6: 15359-15370.
- [13] 韩润平, 房丽燕, 李小钰, 等. 聚乙烯亚胺负载四氧化三铁对刚果红的吸附性能[J]. 郑州大学学报(工学版), 2019, 40: 59-65.
- [14] 李章良, 崔芳芳, 杨茜麟, 等. 花生壳活性炭对水溶液中 Cr(VI) 的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2014, 8(9): 3776-3778.
- [15] 揭诗琪, 乔丽媛, 李明明, 等. 改性生物质材料对 Cr(VI) 的吸附性能[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(5): 1362-1369.
- [16] 龚铸, 黎明泊, 夏璐. 螯合改性蔗渣纤维素对 Cr³⁺、Zn²⁺、Cd²⁺ 的吸附平衡与动力学研究[J]. 化工技术与开发, 2018, 47(3): 1-4.
- [17] Jia Y H, Ding L, Ren P Y, *et al.* Performances and mechanism of methyl orange and congo red adsorbed on the magnetic ion-exchange resin [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2020, 65: 725-736. ■

(上接第 132 页)

去除水中 Cr(VI) 的性能均高于 algCa 裸珠, 这是基于 algCa/TiO₂ 是通过将 Cr(VI) 吸附在其表面进而促进光催化还原 Cr(VI), 制备的 algCa/TiO₂ 具有良好的循环稳定性。algCa/TiO₂ 吸附-光催化的协同作用去除水中 Cr(VI) 为粉体催化剂的高效经济循环利用提供了技术支持。

参考文献

- [1] 赵际洋, 程青, 黄继忠, 等. 磁性多孔炭材料的制备及其 Cr(VI) 吸附行为研究[J]. 现代化工, 2019, 39(7): 1838-1842.
- [2] Ghasemi Z, Sourinejad I, Kazemian H. Kinetics and thermodynamic studies of Cr(VI) adsorption using environmental friendly multi-functional zeolites synthesized from coal fly ash under mild conditions[J]. Chemical Engineering Communications, 2019, 207(6): 1-18.
- [3] Arslanoglu H, Kaya S, Tumen F. Cr(VI) adsorption on low-cost activated carbon developed from grape marc-vinasse mixture[J]. Particulate Science and Technology, 2019, 203(1): 1-14.
- [4] 韩小茜, 刘文华, 李臻, 等. 功能化壳聚糖磁性微球的制备及其对 Cr³⁺、Ni²⁺ 的吸附[J]. 现代化工, 2017, 37(4): 63-66.
- [5] Aziz H, Adlan M, Ariffin S. Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr(III) removal from water in Malaysia: Post treatment by high quality limestone[J]. Bioresource Technology, 2018, 99(6): 1578-1583.
- [6] Li M, Hu Q, Shan H, *et al.* Fabrication of copper phthalocyanine/reduced graphene oxide nanocomposites for efficient photocatalytic reduction of hexavalent chromium [J]. Chemosphere, 2021, 263: 12850-12860.
- [7] Mugunthan E, Saidutta M, Jagadeeshbabu P. Photocatalytic degradation of diclofenac using TiO₂-SnO₂ mixed oxide catalysts[J]. Environmental Technology, 2019, 40(7): 929-941.
- [8] 柴雍, 王鸿儒, 姚一军, 等. 海藻酸钠改性材料的研究进展[J]. 现代化工, 2018, 38(7): 57-63.
- [9] Kimling M, Caruso A. Sol-gel synthesis of hierarchically porous TiO₂ beads using calcium alginate beads as sacrificial templates [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(9): 4073-4082.
- [10] 谢琪琪, 刘永军, 刘羽, 等. PVA-SA 活细胞固定化载体性能表征及喹啉生物降解特性[J]. 水处理技术, 2018, 44(3): 49-57.
- [11] Gopalakannan V, Viswanathan N. Synthesis of magnetic alginate hybrid beads for efficient chromium (VI) removal [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 72: 862-867.
- [12] Li J, Peng T, Zhang Y, *et al.* Polyaniline modified SnO₂ nanoparticles for efficient photocatalytic reduction of aqueous Cr(VI) under visible light [J]. Separation and Purification Technology, 2018, 201(7): 120-129.
- [13] 李翠霞, 金海洋, 谭高伟, 等. rGO/TiO₂ 复合光催化剂的制备及光催化性能[J]. 中国环境科学, 2017, 37(2): 570-576. ■