

DTPA/Sn⁴⁺ 阳离子复合淀粉微球的制备及工艺优化

苏秀霞¹, 麻倩倩^{1*}, 张婧², 常瑞琪¹

(1. 陕西科技大学化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 2. 咸阳职业技术学院, 陕西 咸阳 712000)

摘要:为探索新的制革废水处理方法, 选择可溶性淀粉为原料, 采用乳液聚合法制备表面和内部聚集大量活性基团的DTPA/Sn⁴⁺阳离子复合淀粉微球(CSM)。利用单因素优化出CSM的最佳合成条件, 对其进行SEM、FT-IR和TGA表征, 并利用模拟含Cr(VI)废水进行静态吸附实验。结果表明, 最佳工艺合成条件为: $n(\text{DTPA}) : n(\text{SnCl}_4) = 1.1 : 1.0$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{NaHSO}_3$ 质量为0.6 g、 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBAA)质量为0.6 g、复合乳化剂质量分数为51%、反应温度为60℃; 常温条件下, pH为3、吸附时间为120 min、Cr(VI)初始质量浓度为200 mg/L时达到最佳饱和吸附, 此时Cr(VI)吸附量为39.58 mg/g; 模拟Cr(VI)质量浓度为40 mg/L的皮革废水的Cr(VI)去除率高达99.9%。

关键词:复合微球; Cr(VI); 吸附; 废水

中图分类号: O636.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)05-0127-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.05.026

Preparation of DTPA/Sn⁴⁺ cationic composite starch microsphere and process optimization

SU Xiu-xia¹, MA Qian-qian^{1*}, ZHANG Jing², CHANG Rui-qi¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China; 2. Xianyang Vocational Technical College, Xianyang 712000, China)

Abstract: To explore a new method for treating with tanning wastewater, DTPA/Sn⁴⁺ cationic starch microsphere (CSM) with a large number of active groups aggregating on their surface and inside is prepared via emulsion polymerization method with soluble starch as raw material. The optimal synthesis conditions for CSM are obtained by single factor. SEM, FTIR and TGA are employed to characterize CSM, and the static adsorption experiment for CSM is performed by using the simulated Cr(VI)-containing wastewater. Results show that the best synthesis conditions for CSM are as follows: the mass ratio of DTPA to SnCl₄ is 1.1 : 1.0, the dosage of K₂S₂O₈/NaHSO₃ is 0.6 g, the dosage of MBAA is 0.6 g, the dosage of composite emulsifier is 51%, and temperature is at 60℃. At normal temperature, the optimal saturated adsorption of Cr(VI) by CSM is achieved within 120 min when pH is 3, and Cr(VI) concentration is 200 mg·L⁻¹. Under this situation, the adsorption capacity of Cr(VI) is 39.58 mg·g⁻¹, and the removal rate of Cr(VI) can reach 99.9% for a simulated tanning wastewater with an initial Cr(VI) concentration of 40 mg·L⁻¹.

Key words: composite microsphere; Cr(VI); adsorption; wastewater

随着制革业的蓬勃发展, 制革产生的含铬废水已成为铬污染的主要来源^[1-2]。铬在废水中主要以Cr(VI)和Cr(III)的形式存在, 其中Cr(VI)以铬酸根阴离子形式存在, 具有溶解度高、迁移能力强特点, 其毒性是Cr(III)的500倍, 是环境的重要污染物^[3-5]。同时Cr(VI)在动植物及人体内能够蓄积, 一旦进入体内, 容易在人体的各个器官积累, 引发肾脏、肝脏、神经和心血管系统疾病, 从而对人体造成严重的危害^[6-8]。在我国制革发达的地区, 已出现Cr(VI)污染导致畸形儿的现象。为了减轻Cr(VI)的毒性暴露对人类健康的影响, 世界卫生组织已经严格规定饮用水中Cr(VI)的最大允许质量浓度为

0.05 mg/L^[9-10], 铬废物的利用和处置也已经成为许多国家关注的问题。因此, 研究绿色、环保、高效去除含Cr(VI)废水的方法对清洁制革、保护环境有非常重要的意义。

笔者采用淀粉(St)、二乙烯三胺五乙酸(DTPA)、SnCl₄为主要原料, 首先将DTPA与Sn⁴⁺配位生成一种带正电稳定的螯合物; 再通过螯合物中DTPA上未反应的羟基自由基反应将带正电的螯合物引入淀粉分子链上; 最后通过交联反应形成DTPA/Sn⁴⁺阳离子复合淀粉微球(CSM), 通过微球所带正电与废水中CrO₄²⁻、Cr₂O₇²⁻电性引力作用^[11], 可以有效地净化含Cr(VI)废水。

收稿日期: 2022-05-30; 修回日期: 2023-03-11

基金项目: 陕西省教育厅项目(21JK0971); 科技厅一般项目(2022GY-170)

作者简介: 苏秀霞(1964-), 女, 硕士, 教授, 研究方向为无机复合材料的设计、制备与应用, suxiuxia@sust.edu.cn; 麻倩倩(1996-), 女, 硕士研究生, 研究方向为无机复合材料制备、废水处理, 通讯联系人, 1176856032@qq.com。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

可溶性淀粉 (St), 西安顺达化学仪器有限公司生产; 二乙烯三胺五乙酸 (DTPA)、重铬酸钾 ($K_2Cr_2O_7$)、过硫酸钾 ($K_2S_2O_8$)、湖北威德利化学厂生产; 四氯化锡 ($SnCl_4$)、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺 (MBAA)、山东德盛有限公司生产; 亚硫酸氢钠 ($NaHSO_3$)、司班 80 (Span-80)、二苯碳酰二肼 ($C_{13}H_{14}N_4O$)、吐温 20 (Tween-20) 及其他试剂, 河南康业化工有限公司生产, 以上试剂均为分析纯。

SHA-BA 型水浴恒温振荡器, 济南东仪实验室设备厂生产; DZF-2AS 型恒温鼓风干燥箱, 青岛拓科仪器有限公司生产; Cary100 UV-Vis 紫外-可见分光光度计, 美国安捷伦公司生产; 80-2 型台式高

速离心机, 四川蜀科仪器有限公司生产; Verios-460 型扫描电子显微镜, 美国 FEI 公司生产; vector-22 型傅里叶变换红外光谱仪, 德国 Bruker 公司生产; STA7200RV 型热重分析仪, 株式会社日立制作所生产。

1.2 CSM 制备与表征

1.2.1 CSM 的合成原理

借鉴淀粉微球的合成思路, 利用反相乳液聚合^[12-13], 选择淀粉、二乙烯三胺五乙酸与 $SnCl_4$ 为主要原料, 首先将 DTPA 与 Sn^{4+} 配位生成一种带正电稳定的螯合物, 在引发剂和交联剂的作用下, 体系内自由基聚合, 最终经过分子缠绕形成带正电的 DTPA/ Sn^{4+} 阳离子复合淀粉微球 (CSM), 从而达到对阴离子的有效吸附。CSM 的反应机理如图 1 所示。

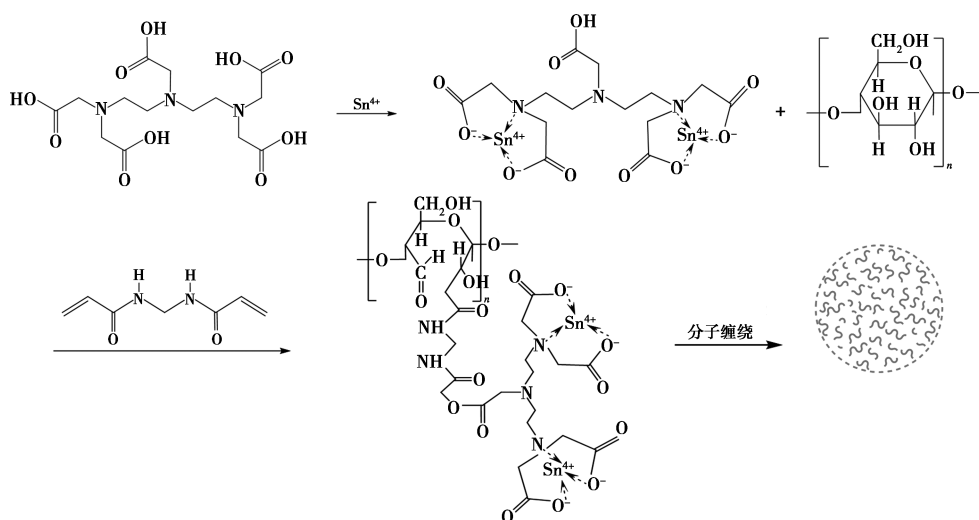


图 1 CSM 的反应机理

1.2.2 CSM 的制备

称取 1.5 g St 并加入三口烧瓶中, 在 $60^\circ C$ 下搅拌溶解 20 min。称取 2.0 g $SnCl_4$, 加入 2 mL 浓盐酸、2.463 g DTPA, 加水搅拌溶解备用。依次在三口烧瓶中缓慢加入 0.6 g $K_2S_2O_8$ 、0.6 g MBAA 和上述配好的溶液搅拌均匀, 交联反应 1 h。称取 Span-80 和 Tween-20 各 3.0 g 和 1.0 g, 加入 100 mL 液体石蜡搅拌均匀后在高速搅拌下滴入烧瓶中, 此时溶液被分散成许多油包水 (W/O) 的小液滴, 使反应物在小液滴内乳化 30 min, 再加入 0.6 g $NaHSO_3$ 持续反应 3 h 后得到粗产品。用乙酸乙酯和蒸馏水对粗产品进行连续洗涤, 直至清洗干净残留物, 经干燥、研磨、装袋, 所得的白色粉末即为 DTPA/ Sn^{4+} 阳离子复合淀粉微球 (CSM)。

1.2.3 CSM 的表征

通过扫描式电子显微镜 (SEM)、傅里叶红外光谱分析仪 (FT-IR)、热重分析仪 (TGA) 对合成的 DTPA/ Sn^{4+} 阳离子复合淀粉微球进行外观形态、化学键、官能团以及热稳定性进行表征, 分析其是否符合预期设想结构。

1.3 单因素探索实验

以 CSM 对 Cr(VI) 的去除率和吸附量为标准, 分别对以下 5 个因素进行探索实验:

(1) $n(DTPA) : n(SnCl_4)$ 的取值为 0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3。

(2) $K_2S_2O_8/NaHSO_3$ 质量分别为 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2 g。

(3) MBAA 的质量分别为 0.2、0.4、0.6、0.8、

1.0、1.2 g。

(4) 复合乳化剂质量分数分别为 17%、34%、51%、68%、85%、102% (以体系总质量 11.8 g 为基准)。

(5) 反应温度分别为 50、55、60、65、70、75℃。

1.4 Cr(VI) 吸附条件探讨

CSM 对 Cr(VI) 吸附基于“静电吸附”原理,如图 2 所示。根据二苯碳酰二肼分光光度法^[14],得出 Cr(VI) 的标准曲线方程为:

$$A = 0.6209C + 0.0035, R^2 = 0.9991 \quad (1)$$

式中: C 为 Cr(VI) 的质量浓度; A 为吸光度。

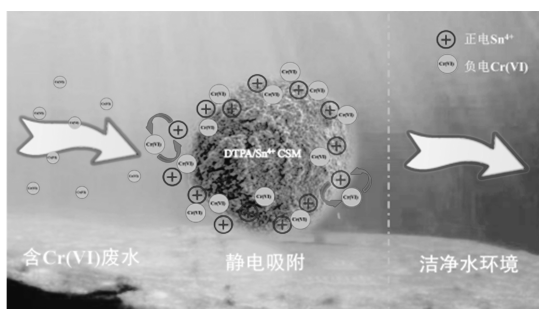


图2 CSM对Cr(VI)吸附机理

配制一定质量浓度的 Cr(VI) 溶液,精确量取 100 mL 于 250 mL 的锥形瓶中,加入 0.5 g CSM,调节 Cr(VI) 溶液的 pH,置于 25℃ 水浴恒温振荡器一段时间后,进行抽滤;在 $\lambda = 540 \text{ nm}$ 处测量滤液的吸光度^[15],并且计算残余质量浓度,分别计算 CSM 对 Cr(VI) 去除率和吸附量^[16-18]:

$$E = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100\% \quad (2)$$

$$Q_t = [(C_0 - C_t) \times V] / m \quad (3)$$

式中: E 为去除率,%; Q_t 为 CSM 对 Cr(VI) 的吸附量,mg/g; C_0 为吸附前 Cr(VI) 的质量浓度,mg/L; C_t 为吸附后 Cr(VI) 的质量浓度,mg/L; V 为 Cr(VI) 溶液的体积,L; m 为 CSM 的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 CSM 的表征

2.1.1 SEM 分析

St 和 CSM 的 SEM 图如图 3 所示。从图 3 中可以看出,淀粉微球具有规则的形状和平滑的外表面,而制备的 CSM 总体呈球形,表面负载着大量粗糙、不规则的物质,其相比于淀粉表面粗糙了许多。这是因为 DTPA/Sn⁴⁺ 配合物在交联剂的作用下与可溶性淀粉发生自由基聚合反应,通过分子缠绕形成具有空间立体结构 DTPA/Sn⁴⁺ 复合淀粉微球,经过改

性后的微球达到了增大其比表面积的目的,吸附点随之增多,这为更好地吸附 Cr(VI) 奠定了良好的基础。

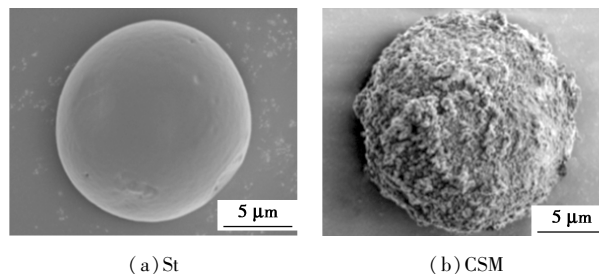
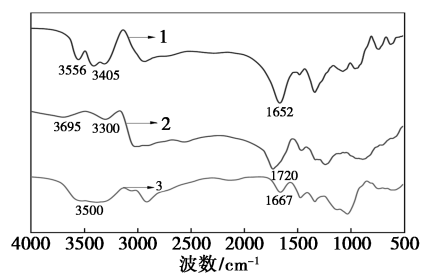


图3 St和CSM的SEM图

图3 St和CSM的SEM图

2.1.2 FT-IR 分析

St, DTPA 以及 CSM 的红外谱图如图 4 所示。由图 4 可知,St, DTPA 以及合成的 CSM 在 3 700 ~ 3 100 cm^{-1} 间都有宽且强的—OH 伸缩振动吸收峰,说明—OH 在交联前后均存在,但生成的 CSM 在 3 500 cm^{-1} 左右—OH 吸收峰较 St 宽,表明经过交联反应产生的 CSM 的—OH 的氢键缔合作用减弱;对比 St, DTPA 谱线可知,CSM 在 1 667 cm^{-1} 出现了 1 个新峰,此吸收峰属于酰胺键的主要特征,这是由于加入 DTPA/Sn⁴⁺ 螯合物后体系交联产生了酰胺基。根据合成的机理说明淀粉与 MBAA 发生了交联反应,从而也间接性地表示了 CSM 的成功合成。



1—St; 2—DTPA; 3—CSM

图4 St、DTPA 以及 CSM 的红外谱图

2.1.3 TGA 分析

CSM 的 TGA 测试曲线如图 5 所示。由图 5 可知,CSM 的热分解主要分 3 个失重区:第 1 个失重区分布在 25 ~ 210℃,CSM 质量损失约 9.0%,这是由于温度上升初期,CSM 中富含的大量羧基和羟基等亲水基团容易捕捉到空气中的水分,这些水分受热之后蒸发会造成 CSM 出现失重;第 2 个失重区主要在 230 ~ 335℃,在 262℃ 时发生热降解,失重速率达到最大值,质量损失值为 31.5%,该阶段 CSM 发生急剧分解,CSM 分子中的糖苷键断裂,淀粉分子发

生了分解;第 3 个失重区在 335~600℃,当温度达到 600℃时,CSM 质量仍有 34.8%。通过上述分析发现,CSM 的分解温度在 230℃以上,说明其热稳定性良好,可以在室温条件下正常使用。

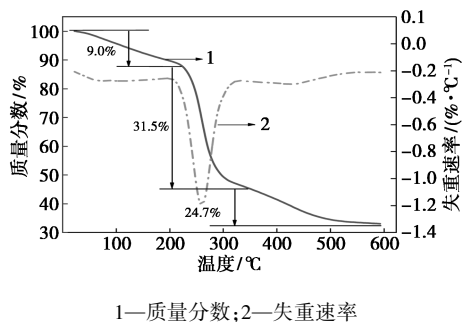
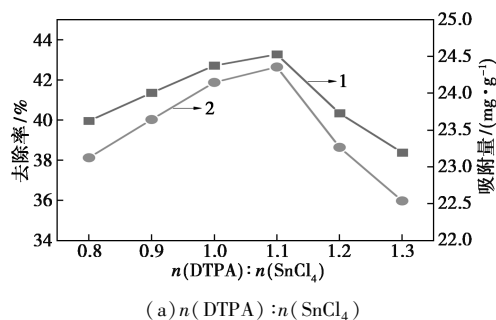


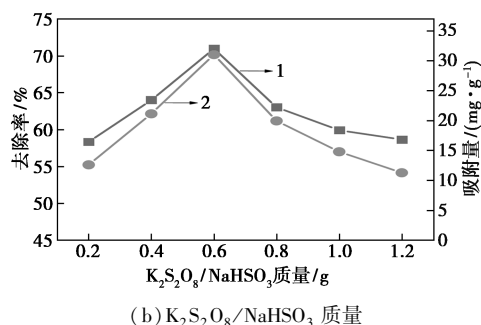
图 5 CSM 的 TG-DTG 曲线

2.2 单因素优化结果

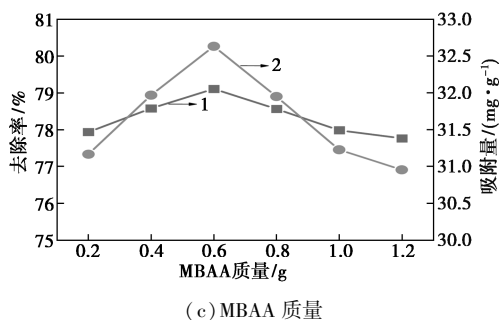
固定其他条件不变制备 CSM,分别考察 $n(\text{DTPA}) : n(\text{SnCl}_4)$ 、引发剂 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{NaHSO}_3$ 、交联剂 MBAA、复合乳化剂 [$m(\text{Span}-80) : m(\text{Tween}-20) = 3 : 1$] 的用量以及反应温度对 CSM 吸附质量浓度为 100 mg/L Cr(VI) 的影响,结果如图 6 所示。



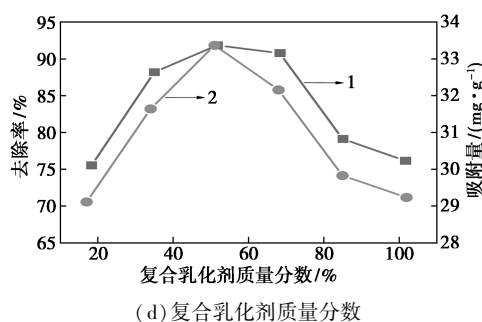
(a) $n(\text{DTPA}) : n(\text{SnCl}_4)$



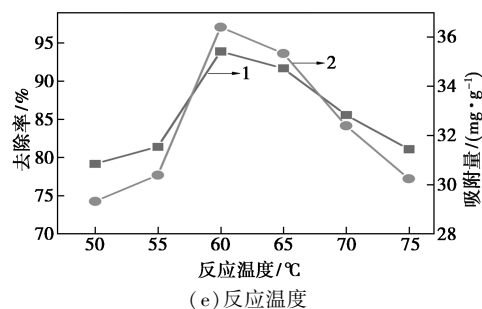
(b) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{NaHSO}_3$ 质量



(c) MBAA 质量



(d) 复合乳化剂质量分数



(e) 反应温度

1—吸附量;2—去除率

图 6 不同制备条件对 CSM 吸附性能的影响

由图 6(a) 可见,随着 $n(\text{DTPA})/n(\text{SnCl}_4)$ 的增加,CSM 对 Cr(VI) 的吸附量和去除率先增加后减小。在 $n(\text{DTPA})/n(\text{SnCl}_4) = 1.1$ 时,吸附效果最好,去除率为 42.63%,吸附量为 24.53 mg/g。这是因为随着 $n(\text{DTPA})/n(\text{SnCl}_4)$ 的增加,体系中 DTPA 浓度升高,与 SnCl_4 螯合越充分,与淀粉的交联也更加充分,反应生成的分子链不断增长,聚合物分子链缠绕形成具有空间网络结构的 CSM,CSM 上固定了大量的 Sn^{4+} ,使得 CSM 微球所带正电荷增加,从而提高了对带负电的 Cr(VI) 的吸附性。而当 $n(\text{DTPA})/n(\text{SnCl}_4)$ 超过 1.1 时,DTPA 浓度增加,与 SnCl_4 的配合达到饱和,占据了微球的吸附空间,从而导致去除率降低,吸附量减小。因此,优选 $n(\text{DTPA})/n(\text{SnCl}_4) = 1.1$ 。

选择 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{NaHSO}_3$ 质量比 1:1 的复合引发剂,探讨引发剂在 CSM 制备中作用。由图 6(b) 可见,当引发剂用量增加时,体系内自由基数量随之增多,DTPA 与 Sn^{4+} 的螯合物和体系中可溶性淀粉的交联反应进行的更加充分,合成的带 Sn^{4+} 的 CSM 数量就会更多,在静电引力的作用下,吸附的 Cr(VI) 的量逐步增加,当引发剂质量为 0.6 g 时达到最大,去除 Cr(VI) 的效果最好。当引发剂质量超过 0.6 g 时,自由基数目过多,自由基之间发生反应消耗过量的活性基团,St 与 DTPA/ Sn^{4+} 配合物的反应效果不佳,使得 CSM 吸附性能减弱。因此优选 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{NaHSO}_3$ 引发剂的质量为 0.6 g。

从图6(c)中可以看出,CSM对Cr(VI)的吸附效果随着交联剂MBAA质量的增加而先增加后减少。当MBAA质量为0.6g时,吸附效果最佳。在适当的MBAA质量下,MBAA可以通过C=C双键将St和DTPA与Sn⁴⁺的配合物连接,起到“桥联”作用,延长分子链的长度,再通过空间缠绕形成大小一致、形貌规则、空隙结构丰富的CSM微球。但过量的MBAA不但自身会占据微球的空隙,而且会因MBAA无法洗脱而引起微球之间相互粘连,导致反应后的产物形状不规则或微球粒径过大;过少的MBAA会使St和DTPA与Sn⁴⁺的配合物无法成功交联,不能生成预想的淀粉微球,过多过少的MBAA都不利于CSM的制备,只有MBAA的质量为0.6g时,制备的CSM对Cr(VI)的吸附效果最佳。

从图6(d)中可以看出,在乳化剂质量分数为51%时,吸附效果最佳,去除率为91.84%,吸附量为34.37mg/g。当复合乳化剂质量分数小于51%时,乳化效果不佳,无法形成稳定的W/O乳液体系且形成的微球大小形状不一,微球粒径总体较大,比表面积较小,对Cr(VI)的去除效果不佳,而过量的复合乳化剂则会导致体系油相过多,微球之间相互粘连,导致后续纯化处理困难,影响CSM产品质量,导致CSM无法更好地吸附Cr(VI)。只有当复合乳化剂质量分数为51%,CSM才能达到最好的吸附效果。

从图6(e)中可以看出,在60℃条件下,CSM对Cr(VI)吸附能力最强。当CSM的制备温度较低时,体系自由基的产生速率太慢,St与DTPA/Sn⁴⁺配合物的反应不完全,合成的CSM所带Sn⁴⁺的量不多,因而对阴离子型污染物Cr(VI)的去除效果不佳。随着温度的逐渐升高,W/O的小乳滴内反应活跃,生成的CSM微球数量增加,CSM所带的正电也增加,对Cr(VI)的静电吸附也随之变强。当温度持续增加时,过高的温度使分子间发生无序交联,导致形成粒径大小不一的不规则球体,吸附效果也不佳,因此选择反应温度为60℃。

2.3 不同吸附条件对Cr(VI)吸附量的影响

室温下加入0.5gCSM于100mL的Cr(VI)溶液进行吸附实验。

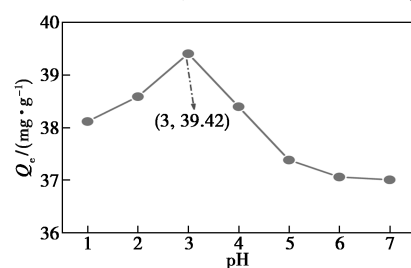
(1)用盐酸和氢氧化钠调节体系pH,测定pH对Cr(VI)吸附量影响。

(2)配置不同质量浓度梯度的Cr(VI)溶液,测定Cr(VI)初始质量浓度对吸附量的影响。

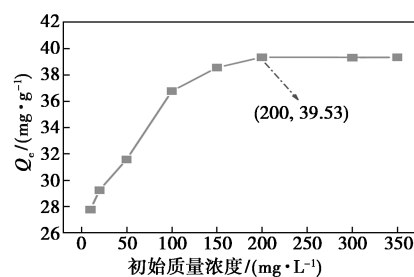
(3)改变CSM与Cr(VI)的接触时间,测定时间

对Cr(VI)吸附量影响。

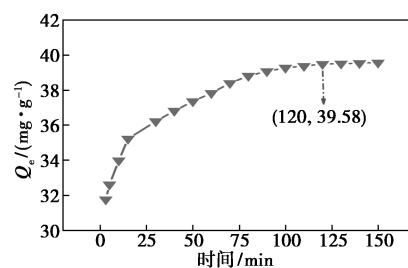
不同吸附条件对Cr(VI)吸附量的影响如图7所示。由图7可知,当pH为2~4时,CSM对Cr(VI)的吸附量较大,当pH=3时,CSM对Cr(VI)的吸附效果最优。在不同溶液pH条件下,Cr(VI)的存在形态不同^[19]。此时,溶液中Cr(VI)以Cr₂O₇²⁻、CrO₄²⁻形式存在,通过静电引力作用被CSM吸附。pH小于3时,Cr(VI)在强酸介质中为迁移性较低的H₂CrO₄,导致Cr(VI)和带电CSM无法更好的相互吸引,因此去除Cr(VI)的效果不理想。当pH超过3时,溶液内—OH的浓度增加,与Cr(VI)竞争吸附位点,从而降低了对Cr(VI)的吸收能力;在Cr(VI)浓度差的作用下,Cr(VI)吸附量随着溶液初始质量浓度增大而增大,当初始质量浓度为200mg/L时,随着Cr(VI)浓度的增大,吸附量变化不大,因为此时CSM的吸附位点被完全占据,吸附逐渐达到动态饱和,此时吸附量为39.53mg/g;吸附时间在0~120min内,吸附量随着时间变化明显,当吸附时间为120min时,吸附剂上的吸附位接近饱和,达到吸附平衡状态,吸附量为39.58mg/g。



(a) pH



(b) 初始质量浓度



(c) 时间

图7 不同吸附条件对Cr(VI)吸附量的影响

2.4 模拟皮革废水的吸附实验

制革废水是污染物浓度高、组分复杂的一种工业废水,混合着各种硫化物、铬、氨氮、悬浮物等^[20],其中 Cr(VI) 质量浓度一般约为 40 mg/L^[21]。模拟配置包含 40 mg/L Cr(VI) 的复杂溶液,利用 CSM 对其进行静态吸附实验,结果如表 1 所示。

表 1 模拟皮革废水吸附结果

CSM 质量/g	pH	时间/min	Cr(VI) 质量浓度/(mg·L ⁻¹)		去除率/%
			吸附前	吸附后	
0.1	3	120	40	0.1	99.9

在 CSM 质量为 0.1 g 时,Cr(VI) 去除率为 99.9%,吸附后的 Cr(VI) 仅为 0.1 mg/L,能够使废水中 Cr(VI) 的质量浓度达到污水排放综合标准(GB 8978—1996)中最高允许排放 Cr(VI) 的质量浓度(0.5 mg/L)的要求^[22-23]。

3 结论

(1) 通过单因素实验优化得到的最佳生产工艺为:在 60℃ 条件下,以质量为 1.5 g 的 St 为基准,取 DTPA 2.463 g、SnCl₄ 2.0 g、K₂S₂O₈/NaHSO₃ 0.6 g、MBAA 0.6 g、乳化剂质量分数为 51%、反应时间为 3 h,此条件下 Cr(VI) 的去除率达 98.01%。

(2) 通过 SEM、FT-IR、TGA 对 CSM 的官能团结构、形貌、性能进行表征,结构表明:St 与 MBAA 发生了交联聚合,CSM 成功合成;最佳工艺条件下合成的 CSM 形状规整且呈球形,表面粗糙多孔,比表面积增加,可以很好地吸附 Cr(VI);热稳定性良好,可满足常温使用。

(3) 在常温条件下,当溶液 pH=3、吸附时间为 120 min、Cr(VI) 初始质量浓度为 200 mg/L 时达到最佳饱和吸附,此时吸附量为 39.58 mg/g;对模拟 Cr(VI) 质量浓度为 40 mg/L 的皮革废水中 Cr(VI) 的去除率高达 99.9%,能达到对含 Cr(VI) 废水的高效去除。

参考文献

- [1] 杨浩.聚(丙烯酸—丙烯酸钠)复合膨润土改性及其性能研究[D].天津:河北工业大学,2015.
- [2] 李靖,王瑜,余艳,等.AlgCa/TiO₂ 凝珠吸附-紫外光催化协同去除水中 Cr(VI) 的研究[J].现代化工,2021,41(8):128-132,138.
- [3] 李燕,康新平,乔艳辉,等.废白土榴莲壳黏土生物炭的制备及其对 Cr(VI) 的吸附[J].精细化工,2022,39(1):178-186.
- [4] 苏秀霞,胡金龙,张婧,等.腐植酸/淀粉复合微球的制备及工艺优化[J].精细化工,2019,36(12):2385-2392,2430.
- [5] 冯辉霞,杨洋,李全珍,等.硅藻土复合磁性壳聚糖对铬(VI) 离子吸附性能[J].精细化工,2018,35(4):668-675.
- [6] Chourey K, Thompson M R, Morrell-Falvey J, et al. Global molecular and morphological effects of 24-hour chromium(VI) exposure on shewanella oneidensis MR-1[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2006, 72(9):6331-6344.
- [7] 王家宏,常娥,丁绍兰,等.吸附法去除水中六价铬的研究进展[J].环境科学与技术,2012,35(2):67-72.
- [8] 王彩云,刘恋,李创,等.MWCNTs 改性凹凸棒土对水中 Cr(VI) 的吸附研究[J].中国环境科学,2017,37(6):2179-2186.
- [9] Sun Q, Li H, Zheng S, et al. Characterizations of nano-TiO₂/diatomite composites and their photocatalytic reduction of aqueous Cr(VI)[J]. Applied Surface Science, 2014, 311:369-376.
- [10] Won K H, Heechang W, Hwa K E, et al. Water-resistant lignin/poly(vinyl alcohol) blend fibers for removal of hexavalent chromium[J]. Fibers & Polymers, 2018, 19(6):1175-1183.
- [11] Jacob J J, Varalakshmi R, Gargi S, et al. Removal of Cr(III) and Ni(II) from tannery effluent using calcium carbonate coated bacterial magnetosomes[J]. Npj Clean Water, 2018, 1(1):1-10.
- [12] Zheng J, Wang Y N, Feng Z S, et al. Preparation of cationic starch microspheres and study on their absorption to anionic-type substance[J]. Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research, 2015, 71(10):1545-1553.
- [13] 苏秀霞,赵阳,李仲谨,等.阴离子淀粉微球的合成及其对 Cu²⁺ 吸附性能的研究[J].食品科技,2009,34(7):198-201.
- [14] 胡金龙.腐植酸/淀粉/β-环糊精复合微球的制备及性能研究[D].西安:陕西科技大学,2020.
- [15] Guo Y H, Li S C, Wang G S, et al. Waterborne polyurethane/poly(n-butyl acrylate-styrene) hybrid emulsions: Particle formation, film properties, and application[J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 74(1):248-256.
- [16] 廖艺芬.二苯碳酰二肼分光光度法测定水中六价铬影响因素研究[J].环境科学与管理,2021,46(9):119-122.
- [17] 王璐,许岩.二苯碳酰二肼分光光度法测定海水中六价铬含量[J].水产养殖,2021,42(10):16-1.
- [18] 苏秀霞,胡金龙,张婧,等.腐植酸/淀粉复合微球的制备及工艺优化[J].精细化工,2019,36(12):2385-2392,2430.
- [19] 刘若妍,邹丽霞,曹小红,等.粉煤灰合成纳米 Y 沸石及其吸附 Cr(VI) 动力学的研究[J].现代化工,2021,41(11):173-178.
- [20] 梅艳.制革废水水质处理技术简述[J].绿色科技,2020,(8):70-71,82.
- [21] 王立璇.制革工业废水及其处理现状[J].生物化工,2017,3(5):105-108.
- [22] Pan R, Bu J P, Ren G Y, et al. Mechanism of removal of hexavalent chromium from aqueous solution by Fe-modified biochar and its application[J]. Applied Sciences, 2022, 12(3):1238.
- [23] 胡巧开,余中山.花生油饼对 Cr(VI) 的吸附研究[J].上海化工,2018,43(3):12-16. ■