

淀粉基吸附剂对污水中重金属离子 吸附研究的最新进展

王俊丽, 扶雄, 杨连生, 罗志刚, 黄强
(华南理工大学轻工与食品学院, 广东 广州 510640)

摘要: 淀粉及其衍生物因具有卓越的吸附能力、可再生和生物降解, 越来越受到人们的关注。就影响淀粉基吸附剂对金属离子的吸附过程、吸附能力等因素进行了介绍, 找出其最佳吸附条件、吸附等温线和最大吸附容量。并对淀粉基吸附剂与其他低成本吸附剂做了比较, 指出淀粉吸附剂具有许多商业化优势, 必将成为重金属污水处理的主要材料。

关键词: 吸附剂; 金属离子; 不溶性淀粉接枝共聚物; 交联淀粉

中图分类号: TQ424.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)S1-0103-05

Recent developments of adsorption of metal ions in wastewater by starch-based adsorbents

WANG Jun-li, FU Xiong, YANG Lian-sheng, LUO Zhi-gang, HUANG Qiang

(College of Light Industry and Food Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Starch and its derivatives have attracted much attention due to their properties of renewable, biodegradable and excellent adsorption capability. In this paper, the adsorption process of metal ions by starch-based adsorbents and the influencing factors on adsorption capability are introduced, and the optimum conditions of adsorption, adsorption isotherm and maximum adsorption capacities were found out. The advantages and shortcomings were found by comparing starch-based adsorbents with other low-cost adsorbents. It was pointed out that the starch-based adsorbents would be main materials to adsorb metal ions in wastewater because of their many commercial advantages.

Key words: adsorbents; metal ion; water-insoluble starch graft copolymers; crosslinked starch

近年来重金属污染越来越受到人们的关注, 重金属有毒且不可生物降解, 如在生物体内积累, 可导致各种疾病和机体紊乱。此外, 由于资源的日渐短缺, 金属离子的回收再利用也越来越重要。在污水中螯合有毒金属是保护环境和回收金属的较好方法, 但现今的螯合树脂大多数来源于石油工业, 且价格昂贵, 同时这些树脂是不能生物降解的, 必将造成二次污染。因此, 寻找可再生和可降解材料是目前研究的焦点, 淀粉及其衍生物具有以下优点: ①可再生性及可生物降解性; ②葡萄糖单元中羟基高亲水性; ③具有大量高化学反应性功能基团; ④聚合物的可变形结构。而多聚物卓越的吸附性能主要依赖于此^[1], 因此淀粉及其衍生物具有卓越的吸附性能。

1 淀粉基吸附剂吸附重金属离子的过程

淀粉是高分子多聚物, 在实际应用中由于受原

淀粉性质的局限, 用于吸附重金属离子的淀粉一般要进行变性处理。由于淀粉及其衍生物的复杂性和特殊性, 如配位化学基的多样性, 表面积小, 多孔性弱等, 使得淀粉基吸附剂的吸附机制不同于其他的传统吸附剂。它包含许多不同的相互作用, 因此淀粉基吸附剂对污水中金属离子的吸附机制是极为复杂的, 此外, 化学结构、pH、离子浓度也增加其复杂性。从一些研究来看, 它们的吸附作用可包括离子交换、络合、螯合、静电作用、羟基结合、物理吸附等。其中离子交换和络合对于淀粉基吸附剂吸附金属离子起主要作用。Kim 等^[2]在研究用交联羧甲基玉米淀粉从水溶液中移出重金属离子的过程发现, 吸附过程应是一 COO^- 和 Cu^{2+} 的相互作用, 即为 Na^+ 与 Cu^{2+} 间的离子交换, 但它们对应改变的摩尔比是 4.0:5.3, 而不是理论比 1:2。考虑到淀粉颗粒的多孔结构, 一些自由的金属离子可以保留在颗粒内部。

收稿日期: 2005-11-14; 修回日期: 2006-05-15

基金项目: 广东省科技攻关项目(2005B20401006)和广东省自然科学基金博士启动基金项目(5300170)

作者简介: 王俊丽(1979-), 女, 硕士生, 020-88370565, wli_728@eyou; 扶雄(1971-), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要从事淀粉资源科学与工程方面的研究, 020-87114664, lxfu@scut.edu.cn。

多糖基吸附剂对固体污染物的吸附主要有 3 步:①污染物从溶液到吸附表面;②颗粒表面吸附;③污染物在吸附颗粒内部运输^[1]。同样淀粉基吸附剂对重金属离子的吸附主要分为 3 步:①溶质通过包围在颗粒表面的液膜在溶液中分散;②溶质通过颗粒分散到吸附活性位置;③溶质吸附在活性位置上。在整个过程中,第 3 步是瞬间完成的,不考虑其动力学因素,影响吸附速率的过程是外部传质过程和粒子内分散过程,即①、②步^[3-4]。Chan 和 Wu^[5]在研究水溶液中 Cu^{2+} 离子与水不溶性两性淀粉的动力学吸附变化中发现,吸附过程发生在 2 个阶段:初期的外部质量传送和长期的颗粒内分散。在外部质量传送过程中,分散系数(D_1)在重金属离子浓度低($1 \times 10^{-3} \sim 4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)和浓度高($6 \times 10^{-3} \sim 10 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)的情况下随最初浓度的增加而增大;在颗粒内的分散过程中,分散系数(D_2)在低浓度($1 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)范围内随初浓度的增加而增大,在高浓度($4 \times 10^{-3} \sim 10 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)范围内随初浓度的增加而减小。不过在这 2 个阶段,低浓度范围是吸热的,高浓度范围是放热的。在高浓度范围内,外部质量传送比颗粒内分散的分散系数更依赖于浓度。而低浓度范围内,它们对浓度的依赖基本相同。Chan 和 Ferng^[4]研究发现,在水溶液中水不溶性阳离子淀粉合成聚合体吸附 Cr(VI) 离子的大传质过程与水不溶性两性淀粉对 Cu^{2+} 离子的吸附过程基本相同:在上述 2 个阶段离子分散速率都依赖于浓度,外部质量传送和颗粒内分散分别

是吸热和放热过程。不同之处为 2 个阶段离子分散速率都随 Cr(VI) 离子初浓度的增加而降低。

2 淀粉吸附剂对金属离子的吸附

淀粉基吸附剂中较多采用交联淀粉。交联淀粉不溶酸碱和其他有机溶剂,对高温和低 pH 具有很好的抵抗性,最主要的是交联后的淀粉仍保持它们原有的特性,这些特性对于吸附污水中的重金属离子是尤为重要的。交联减少了淀粉晶体数量,晶体数量严重地影响着吸附性能,因为它控制着可达到的吸附部位。交联淀粉还可以加快动力学,增加操作简单性和引起扩散性能。一般情况下,淀粉吸附剂可通过接枝各种官能团到交联淀粉的网络结构或骨架上来提高它们的吸附能力,增加吸附位置的密度。在颗粒表面的新官能团可使得表面极性和亲水性增加,从而增强对极性吸着物的吸附能力和提高对目标污染物的吸附选择性和敏感性^[1]。

2.1 不溶性淀粉接枝共聚物

傅正生等^[6]将淀粉与偶氮化合物接枝共聚,制得了不溶性树脂,用其对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 分别进行吸附,在这 5 种金属离子中吸附效率最高的是 Cu^{2+} (93%),最低的是 Pb^{2+} (50%)。对不同金属离子吸附最佳 pH 在 5.5 ~ 6.5、吸附时间为 5 h 时,吸附量达到最大。在室温下,用 0.1 mol/L HNO_3 溶液使得该不溶性树脂解吸,从而可以反复利用。同时经酸洗后可以回收金属。表 1 为 2 种不溶性淀粉接枝共聚物对金属离子的吸附情况。

表 1 2 种不溶性淀粉接枝共聚物对金属离子的吸附

吸附剂	金属离子	最佳 pH	达到平衡的吸附时间/h	吸附等温线	最大吸附能力 (Q_m)/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	参考文献
淀粉接枝聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(St-g-PDM)	Cu^{2+}	5.5			81.9	[7]
	Pb^{2+}				416.1	[7]
	Cd^{2+}				63.8	[7]
	Zn^{2+}				151.4	[7]
不溶性淀粉接枝共聚物(二乙氨基乙烷异丁酸盐,接枝率为 60%)	Cu^{2+}	7.0	2	Langmuir	135.7	[8]
	Pb^{2+}	6.0	2	Langmuir	432.6	[8]

淀粉接枝聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯共聚物(St-g-PDM)吸附 Cu^{2+} 的最佳条件为:慢速搅拌(60 ~ 80 r/min),温度控制在 40℃左右,共聚物颗粒直径为 0.20 ~ 0.25 mm,溶液 pH 为 5.5^[7]。不溶性淀粉接枝共聚物的接枝率越高,则对 Cu^{2+} 离子和 Pb^{2+} 离子的吸附能力就越强。这是因为:具有高接枝率的淀粉接枝聚合物有较多的叔氨基,叔氨基由

于较强的配位作用增强了对 Cu^{2+} 离子和 Pb^{2+} 离子的吸附^[8]。

2.2 交联阳离子淀粉和阴离子淀粉

Kim 等^[2]研究了用交联羧甲基玉米淀粉(取代度 DS 为 0.022 ~ 0.081)从水溶液中移出重金属离子。 POCl_3 的用量为 1% (v/w , 淀粉干基质量),先交联再羧甲基化。金属离子与羧甲基相互作用,羧

甲基取代度越高其吸附能力就越强。当加入质量分数为 1% 的交联羧甲基淀粉 (DS 0.081, pH 6.0) 时, 水中的 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Hg^{2+} 离子 (质量浓度为 200 mg/L) 几乎被完全吸附, 在 pH 为 8 时吸附 $Cu(II)$ 离子, 其质量浓度从 203 mg/L 减少到 44 mg/L, 吸附时间是 10 min。交联羧甲基玉米淀粉可以用弱酸 (pH 2.0) 从复合物中洗去金属离子得到回收。

表 2 3 种交联淀粉对金属离子的吸附

金属离子	吸附剂	最佳 pH	吸附热力学	达到平衡的吸附时间/min	吸附等温线	最大吸附能力/ $mg \cdot g^{-1}$	参考文献
$Cr(VI)$ 离子	CCS1	< 4	放热	几分钟	Langmuir	31.75	[9]
	CCS2	< 4	放热	几分钟	Langmuir	64.52	[9]
	CCS3	< 4	放热	几分钟	Langmuir	97.08	[9]
Cu^{2+}	酰化淀粉			10	Langmuir	33.02	[10]
	氧化淀粉			10	Langmuir	79.68	[10]
Pb^{2+}	酰化淀粉			10	Langmuir	110.54	[10]
	氧化淀粉			10	Langmuir	48.23	[10]
Cd^{2+}	酰化淀粉			10	Langmuir	5.28	[10]
	氧化淀粉			10	Langmuir	6.24	[10]
Zn^{2+}	酰化淀粉			10	Langmuir	13.39	[10]
	氧化淀粉			10	Langmuir	37.05	[10]

Kweon 等^[10]用琥珀酸酰化淀粉和氧化淀粉吸附二价离子。这 2 种淀粉的制备方法为: 在碱性条件下 (pH 10) 将玉米淀粉经琥珀酸酐酰化 (DS 0.03 ~ 0.07), 或在 2,2,6,6-四甲基哌啶- N -氧化物 (TEMPO) 和溴化物存在的条件下被次氯酸钠氧化 (DS 0.13 ~ 0.29)。他们研究了这 2 种淀粉对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附性能。琥珀酸酰化淀粉随着其 DS 的增加对这 4 种金属离子吸附能力均增大。氧化淀粉对 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附能力随 DS 的增大而增加, 而对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附能力基本保持不变。氧化淀粉对 4 种金属离子的吸附达到最大值时的吸附时间为 5 min, 吸附量随着吸附时间的增加而减少, 在 10 min 时达到吸附平衡。此外, 这 2 种淀粉的吸附能力随金属离子浓度的增加而增大。对它们进行 pH 影响的实验研究发现, 吸附能力随 pH (1 ~ 7) 的增加而增大。

2.3 交联两性淀粉

作为吸附剂的交联两性淀粉基本上都是经淀粉与 3-氯-2-羟丙基三甲胺氯 (65% 水溶液)、环氧氯丙烷和氯乙酸 (分析纯) 制备而成, 所得交联两性淀粉具有价格低、吸附性能好的特点。

在表 3 中, CAS1、CAS2 和 CAS3 阳离子 DS 为 0.3, 阴离子 DS 分别为 0.12、0.20 和 0.33; CAS1 (A)、CAS2 (A) 和 CAS3 (A) 阳离子 DS 为 0.3, 阴离子

表 2 是 3 种交联淀粉对金属离子的吸附情况。CCS1、CCS2 和 CCS3 是 3 种不同阳离子含量的季铵基交联阳离子淀粉, 阳离子质量分数分别是 0.61%、1.52% 和 2.18%, 其吸附能力随阳离子含量的增加而增大。由增加吸附剂量的实验得知: 增加阳离子的量比增加吸附剂的量对于提高吸附能力要有效得多。

DS 分别为 0.19、0.23 和 0.29。NCCAS 为羧甲基化淀粉在碱性水溶液中与 3-氯-2-羟基三甲胺氯化铵反应得到的两性淀粉, 吸附能力是在 Cu^{2+} 的初始质量浓度为 0.3 g/L 时的值; NCACCS 为阳离子化淀粉在碱性水溶液中与一氯醋酸反应得到的两性淀粉, 吸附能力是在 $Cr(VI)$ 离子初始质量浓度为 0.22 g/L、 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 离子初始质量浓度为 0.33 g/L 时的值; CCCAS 为羧甲基化交联淀粉在碱性水溶液中与 3-氯-2-羟基三甲胺氯化铵反应得到的两性淀粉, 吸附能力是在 Cd^{2+} 的初始质量浓度为 0.30 g/L 时的值。

Xu 等^[11-12, 14-15]用 3-氯-2-羟丙基三甲胺氯 (65% 水溶液)、环氧氯丙烷和氯乙酸制备出的交联两性淀粉 (CAS) 对水溶液中 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 $Cr(VI)$ 离子的吸附性能及影响因素进行了研究和分析, 发现其对前 3 种金属离子的吸附作用主要是利用交联两性淀粉中的 $-COO^-$ 与 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 离子进行结合。吸附能力依赖于溶液 pH , Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 离子的浓度、交联两性淀粉阴离子 DS 和交联两性淀粉的量。他们在实验室制备了 3 种交联两性淀粉 CAS1、CAS2 和 CAS3, 它们对金属离子吸附的最佳 pH 是不同的 (如表 3 所示)。CAS 对这 3 种离子吸附能力随 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 离子初浓度的增加而增加。CAS 对前 3 种离子的吸附能力随阴

表 3 几种交联两性淀粉对金属离子的吸附

金属离子	吸附剂	最佳 pH	吸附热力学	达到吸附平衡的时间	吸附等温线	最大吸附能力/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	参考文献
Pb^{2+}	CAS1	4~5	吸热		Langmuir	21.01	[11]
	CAS2	4~5	吸热		Langmuir	62.11	[11]
	CAS3	4~5	吸热		Langmuir	156.25	[11]
Cu^{2+}	CAS1	6	吸热	1 h	Freundlich	29.60	[12]
	CAS2	6	吸热	1 h	Freundlich	57.80	[12]
	CAS3	6	吸热	1 h	Freundlich	84.40	[12]
	NCCCAS	7		35 min		116.48(非 Q_m)	[13]
Zn^{2+}	CAS1	4~6	吸热	2 min	Langmuir	9.67	[14]
	CAS2	4~6	吸热	2 min	Langmuir	26.88	[14]
	CAS3	4~6	吸热	2 min	Langmuir	42.74	[14]
Cr(VI)离子	CAS1(A)	2.5	放热	1 h	Langmuir	28.78	[15]
	CAS2(A)	2.5	放热	1 h	Langmuir	27.90	[15]
	CAS3(A)	2.5	放热	1 h	Langmuir	23.30	[15]
	NCACCS	6		35 min		118.04(非 Q_m)	[13]
Cd^{2+}	CCCAS	7		35 min		86.40(非 Q_m)	[13]
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	NCACCS	6				128.80(非 Q_m)	[13]

离子 DS 的增加而增加。随 CAS 用量的增加, Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 离子的残余浓度减少, 但不同 DS 对其减少的量是不同的, 从理论上讲, DS 为 0.20 时的吸附能力应该是 DS 为 0.12 时的 1.5 倍, 但结果前者要比后者高得多, 因为在高 DS 情况下, 吸附微粒间的作用更加强烈, 因此在金属离子初浓度一定的条件下, 增加 DS 比增加吸附剂用量更加有效和经济。而对于 Cr(VI) 离子, 采用 CAS1(A)、CAS2(A) 和 CAS3(A) 对其进行吸附, 离子浓度与交联两性淀粉的量对 Cr(VI) 离子吸附的影响与前面是相同的。不同的是其吸附能力随着阴离子 DS 的增加而减小, 这是因为 Cr(VI) 离子在溶液中以 HCrO_4^- 的形式存在, 主要与交联两性淀粉中的阳离子作用, 阴离子 DS 的增加阻碍了它与阳离子的结合。CAS 对 Cr(VI) 离子间的吸附能力应该随阳离子 DS 和吸附剂量的增加而增大。

3 淀粉基吸附剂与其他吸附剂对重金属离子吸附能力的比较

吸附能力依赖于多种因素, 对于同一金属离子, 不同的吸附剂在不同的条件下吸附能力有很大的不同, 因此不可能在相同的条件下对吸附剂的吸附能力进行比较, 这使得不同吸附剂间的比较相当困难。表 4 为淀粉基吸附剂与其他吸附剂对金属离子的最大吸附能力比较。从表 4 可见, 淀粉基吸附剂比其他吸附剂存在优势。

表 4 淀粉基吸附剂与其他吸附剂对金属离子的最大吸附能力比较

金属离子	吸附剂	最大吸附能力/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	参考文献
Cu^{2+}	氧化铝与壳聚糖复合物	200.00	[16]
	交联壳聚糖	164.00	[3]
	交联淀粉聚合物	135.68	[8]
	交联两性淀粉	116.48	[13]
	酚醛型氮杂假冠醚聚合物	113.60	[17]
	交联壳聚糖(GLU)	59.67	[18]
	合成树脂	78.80	[19]
	活性炭	21.50	[20]
	污物泥浆	20.97	[21]
	硅酸盐	5.10	[22]
Cd^{2+}	交联壳聚糖	150.00	[23]
	交联两性淀粉	86.40	[13]
	硅酸盐	84.30	[24]
	活性炭	5.10	[20]
	甘蔗渣飞尘	1.20	[25]
	黏土	5.20	[26]
Pb^{2+}	交联淀粉聚合物	433.60	[8]
	CAS3(D_C 0.3, D_A 0.33)	156.25	[11]
	合成树脂	66.30	[19]
	膨润土	8.99	[27]
Cr(VI)离子	交联两性淀粉	118.04	[13]
	CCS3(阳离子质量分数 2.18%)	97.08	[9]
	活性炭	60.97	[28]
	离子交换树脂	9.99	[29]
Zn^{2+}	CAS3(D_C 0.3, D_A 0.33)	42.74	[14]
	氧化玉米淀粉	37.05	[10]

4 展望

随着人们环保意识的加强和重金属污染越来越严重,寻找一种可再生和可生物降解的新型环保材料迫在眉睫。淀粉基吸附剂由于具有卓越的吸附性能和可再生、可生物降解性,具有广阔的发展前景,但在实际应用中也存在一些缺点:①较低的表面积;②需要化学变性提高它的吸收性能;③颗粒性质的可变性;④颗粒性能可能造成水力的限制和对吸收柱的污染。从现在的研究来看,淀粉基吸附剂有较为突出的吸附能力,尤其是在吸附金属离子方面,且同时具有多种吸附能力,特别是离子交换和络合。此外淀粉的低价格、在吸附剂领域的可应用性以及易与相对低廉的试剂发生反应产生所需的性质的性能,使其具有许多商业化优势,因此淀粉基吸附剂将成为环境保护领域的主要材料。

参考文献

- [1] Crini G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in waste-water treatment[J]. *Prog Polym Sci*, 2005, 30(1): 38 - 70.
- [2] Kim B S, Lim S T. Removal of heavy metal ions from water by cross-linked carboxymethyl corn starch[J]. *Carbohydrate Polymers*, 1999, 39: 217 - 223.
- [3] Lee S T, Mi F L, Shen Y J, *et al.* Equilibrium and kinetic studies of copper(II) ion uptake by chitosan-tripolyphosphate chelating resin[J]. *Polymer*, 2001, 42: 1879 - 1892.
- [4] Chan W C, Ferng J C. Mass transport process for the adsorption of Cr(II) onto water-insoluble cationic starch synthetic polymers in aqueous systems[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 71: 2409 - 2418.
- [5] Chan W C, Wu J Y. Dynamic adsorption behaviors between Cu^{2+} ion and water-insoluble amphoteric starch in aqueous solutions[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 81: 2849 - 2855.
- [6] 傅正生, 刘茂栋, 薛华丽, 等. 淀粉与偶氮化合物接枝共聚物对金属离子吸附效果的研究[J]. *甘肃农业大学学报*, 2004(4): 457 - 462.
- [7] 董延茂, 路建美, 鲍治宇. 淀粉接枝聚合物的合成与性能研究[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2004, 36(9): 1161 - 1205.
- [8] Zhang Liming, Chen Danqing. An investigation of adsorption of lead(II) and copper(II) ions by water-insoluble starch graft copolymers[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, 205(3): 231 - 236.
- [9] Xu Shimei, Wei Jia, Shun Feng, *et al.* A Study in the adsorption behaviors of Cr(II) on crosslinked cationic starches[J]. *Journal of Polymer Research*, 2004, 11(3): 211 - 215.
- [10] Kwon D K, Choi J K, Kim E-K, *et al.* Adsorption of divalent metal ions by succinylated and oxidized corn starches[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2001, 46(2): 171 - 177.
- [11] Xu Shimei, Feng Shun, Gui Peng, *et al.* Removal of Pb(II) by crosslinked amphoteric starch containing the carboxymethyl group[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2005, 60(3): 301 - 305.
- [12] Xu Shimei, Feng Shun, Fan Yue, *et al.* Adsorption of Cu(II) ions from an aqueous solution by crosslinked amphoteric starch[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 92: 728 - 732.
- [13] 邹新禧. 两性淀粉螯合剂吸附性能的研究[J]. *功能高分子学报*, 1996, 9(3): 468 - 474.
- [14] Cao Liqin, Xu Shimei, Shun Feng, *et al.* Adsorption of Zn(II) ion onto crosslinked amphoteric starch in aqueous solutions[J]. *Journal of Polymer Research*, 2004, 11(2): 105 - 108.
- [15] Xu Shimei, Zhang Shufen, Lu Rongwen, *et al.* Study on adsorption behavior between Cr(VI) and crosslinked amphoteric starch[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 89: 263 - 267.
- [16] Steenkamp G C, Keizer K, Neomagus H W J P, *et al.* Copper II removal from polluted water with alumina/chitosan composite membranes[J]. *J Membr Sci*, 2002, 197: 147 - 156.
- [17] 孙琳, 刘淑芬, 刘春萍, 等. 酚醛型氮杂假冠醚聚合物的合成与对 Cu^{2+} 的吸附性能[J]. *烟台师范学院学报: 自然科学版*, 2004, 20(4): 294 - 296.
- [18] Wan N W S, Endud C S, Mayanar R. Removal of copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads[J]. *React Funct Polym*, 2002, 50: 181 - 190.
- [19] Atia A, Donia A M, Abou-El-Enein S A, *et al.* Studies on uptake behavior of copper(II) and lead(II) by amine chelating resins with different textural properties[J]. *Sep Purif Technol*, 2003, 33: 295 - 301.
- [20] Rivera-Utrilla J, Bautista-Toledo I, Ferro-Garcia M A, *et al.* Bioadsorption of Pb(II), Cd(II), and Cr(II) on activated carbon from aqueous solutions[J]. *Carbon*, 2003, 41: 323 - 330.
- [21] Lee S M, Davis A P. Removal of Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by seafood processing waste sludge[J]. *Water Res*, 2001, 35: 534 - 540.
- [22] Ouki S K, Kavanagh M. Performance of the natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents[J]. *Waste Manage Res*, 1997, 15: 383 - 394.
- [23] Dzul Erosa M S, Saucedo Medina T I, Navarro Mendoza R, *et al.* Cadmium sorption on chitosan sorbents: Kinetic and equilibrium studies[J]. *Hydrometallurgy*, 2001, 61: 157 - 167.
- [24] Leppert D. Heavy metal sorption with clinoptilolite zeolite: Alternatives for treating contaminated soil and water[J]. *Mining Eng*, 1990, 42: 604 - 608.
- [25] Gupta V K, Jain C K, Ali I, *et al.* Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash-a sugar industry waste[J]. *Water Res* 2003, 37: 4038 - 4044.
- [26] Abollino O, Aceto M, Malandrino M, *et al.* Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite effect of pH and organic substances[J]. *Water Res*, 2003, 37: 1619 - 1627.
- [27] 易发成, 杨剑, 李玉香, 等. 四川三台膨润土的基本物化性能及其对铅、钴的吸附性研究[J]. *矿物岩石*, 2004, 98(4): 39 - 42.
- [28] 吴克明, 潘留明, 黄羽. 反应柱充填活性炭法处理轧钢含铬废水的研究[J]. *环境污染与防治*, 2005, 27(5): 379 - 382.
- [29] 杨莉丽, 康海彦, 李娜, 等. 离子交换树脂吸附镉的动力学研究[J]. *离子交换与吸附*, 2004, 20(2): 138 - 143. ■