

壳聚糖活性污泥复合吸附剂在含铬废水处理中的应用

赵佐平^{1,2}, 崔雪燕³

(1. 陕西理工大学 化学与环境科学学院, 陕西 汉中 723001; 2. 陕南秦巴山区生物资源综合开发协同创新中心, 陕西 汉中 723001; 3. 浙江工商大学 环境科学与工程学院, 杭州 310018)

摘要:为了解壳聚糖活性污泥在废水处理中的吸附性能,提高其吸附重金属离子的应用能力,采用壳聚糖包埋固定活性污泥,制备了壳聚糖活性污泥复合吸附剂,考察了发泡剂量、固化液浓度、交联剂浓度对吸附能力的影响。结果表明:不同固化液浓度、发泡剂量、交联剂浓度对壳聚糖活性污泥在含铬废水处理中的吸附能力均不同。其中 2.0 g/L 氢氧化钠(NaOH)固化液、质量百分比为 10%的 NH_4HCO_3 为发泡剂、体积分数为 2.5%的环氧氯丙烷(ECH)作交联剂处理 Cr^{6+} 浓度为 10 mg/L 的铬废水时,效果最佳。该复合吸附剂的制备研究一方面为污泥的资源化利用、变废为宝探索新的途径,另一方面也为污水的处理提供新的方法。

关键词:壳聚糖; 吸附; 含铬废水; 活性污泥; 复合吸附剂

中图分类号:X506; X52

文献标识码:A

文章编号:1005-3409(2016)05-0359-05

Application on the Performance of Chitosan-Activated Sludge Composite Adsorbent on Cr(VI) Adsorption

ZHAO Zuoping^{1,2}, CUI Xueyan³

(1. College of Chemical and Environmental Science, Shaanxi University of Technology, Hanzhong, Shaanxi 723001, China; 2. Biological Resources Comprehensive Development

Collaborative Innovation Center in Qin-Ba Mountain Area, Hanzhong, Shaanxi 723001, China;

3. School of Environmental Sciences & Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to understand the adsorption capacity of chitosan-activated sludge composite adsorbent in waste water treatments, and improve the adsorption performance to heavy metals, the composite adsorbent was produced by coating activated sludge using chitosan, and the effects of foaming agent, setting liquid and cross linking agent on its adsorption performance were discussed in this paper. The results showed that the adsorption capacity of chitosan-activated sludge composite adsorbent on Cr(VI) in Cr-bearing waste water varied because of different concentrations of setting liquid, foaming agent and cross linking agent. The 2.0 g/L NaOH as the setting liquid, 10% NH_4HCO_3 as the foaming agent, and 2.5% ECH as the cross linking agent had the optimum condition for Cr(VI) adsorption in Cr-bearing waste water with Cr^{6+} concentration of 10 mg/L. The present study can provide the reference for innovated utilization of residual sludge, and also offer a new method for waste water treatment.

Keywords: chitosan; adsorption; Cr-bearing waste water; activated sludge; composite adsorbent

随着经济的发展、社会的进步、人们环保意识的增强,环境保护越来越受到重视,尤其是 2015 年 1 月之后,国家新环境保护法实施以后,环境保护受到空前重视。作为制约人类生存和经济发展的水资源受到更大程度

的保护,水污染治理也得到了高度的重视,相关研究表明^[1-3],造成水污染的污染物中,重金属占据主导地位,一些重金属(如铬等)对人体健康和生态环境构成了严重威胁。铬在废水中主要有两种存在形式,一种是 Cr^{3+} ,

一种是 Cr^{6+} ; 铬具有很强的毒性^[4-5], 六价铬的毒性远大于三价铬, 六价铬还会引起肺癌、肠道疾病和贫血病等^[6]。相关研究表明铬是危害水体环境最严重的公害之一, 对生物体具有强烈的三致效应(致畸、致癌、致突变), 铬污染对经济也造成了严重的影响^[7-9]。目前, 对含铬废水的处理方法主要有: 化学还原法^[10]、吸附法^[11-12]、离子交换法^[13]、生物絮凝法等^[14]。但是这些处理方法多有处理成本高、处理效果不理想等缺点, 因此寻找合适的方法处理含铬废水成为亟待解决的问题之一。近年来, 工业的迅速发展使得水的使用量剧增, 每年处理污水后剩下的活性污泥也堆积如山, 这些剩余污泥一方面占据了太多的空地, 另一方面也属于资源的浪费, 聂为超等^[15] 研究表明: 在吸附时间为 10 min 左右、 $6 \leq \text{pH} \leq 7$ 、 $20^\circ\text{C} \leq t \leq 25^\circ\text{C}$ 的试验条件下, 活性污泥对铬废水有很好的处理效果。冯继贵等^[16] 试验研究表明活性污泥微生物细胞表面含有大量的羟基、羧基、硫酸酯酰胺基等基团, 这些基团对重金属离子形成络合物有着非常重要的作用。由这些研究可见, 污泥对铬去除具有很好的效果, 是一个具有可行性的研究方向, 并且非常具有发展前景的研究方向。壳聚糖是一种天然高分子有机物^[17], 是由甲壳素在脱乙酰化^[18] 反应作用下制得; 由于甲壳素广泛存在于甲壳类动物的外壳和很多植物的细胞壁内, 故其资源比较丰富, 属于廉价易得的吸附剂材料^[19]。壳聚糖具有无毒、无味、耐碱、耐腐蚀、对环境友好等优点^[20], 处理重金属离子时, 副作用较小, 且处理效果比较好, 目前已经得到广泛的关注和研究。壳聚糖的分子内含有大量的氨基、羟和氢键等, 容易与重金属离子结合从而去除重金属离子^[21-23], 它既可以在稀醋酸溶液中溶解也可以在固化液中恢复成固体。故壳聚糖可以作为包埋固定活性污泥的载体, 本研究拟以壳聚糖活性污泥复合吸附剂为载体, 寻找合适的处理含铬废水的方法, 以期在城市污水厂剩余污泥的资源化利用和工业含铬废水的处理探索有效途径和方法。

1 材料及方法

1.1 材料

壳聚糖、冰乙酸、碳酸氢铵(NH_4HCO_3)、碳酸钙(CaCO_3)、氢氧化钠(NaOH)、环氧氯丙烷(ECH)、硫酸、磷酸、乙醇、重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)、二苯碳酰二肼、取自汉中污水处理厂的活性污泥。

1.2 主要仪器

SHB-III 循环水式多用真空泵、WGLL-230BE 电

热鼓风干燥箱、SHA-C 水浴恒温振荡器、722E 型可见分光光度计、电子天平。

1.3 试验方法及步骤

1.3.1 壳聚糖活性污泥制备过程中各因素的设置 向文英等^[24] 试验研究表明活性污泥的用量为壳聚糖用量一半, 发泡温度为高温(100°C)时, 对试验最为有益, 所以本试验中将控制壳聚糖: 活性污泥为 2: 1, 发泡温度为 100°C ; 通过控制发泡剂的种类及含量、固化液 NaOH 的浓度、交联剂(环氧氯丙烷)的浓度来研究发泡剂、固化液、交联剂对试验结果的影响。

(1) 发泡剂的种类及用量的设置: 选取碳酸氢铵(NH_4HCO_3)和碳酸钙(CaCO_3)作为发泡剂, 称取适量的发泡剂, 使得发泡剂的量分别为壳聚糖活性污泥复合吸附剂量的 1%, 3%, 5%, 7%, 10%, 15%。

(2) 固化液 NaOH 溶液的浓度的设置: 固化液浓度依次设置成 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0 g/L。

(3) 交联剂环氧氯丙烷的浓度的设置: 分别移取 0.00, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50, 3.00, 3.50, 4.00, 5.00, 6.00 ml 的环氧氯丙烷于 100 ml 容量瓶中, 用纯水稀释定容至刻度线, 摇匀。配制成体积分数分别是 0%, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 2.5%, 3.0%, 3.5%, 4.0%, 5.0%, 6.0% 的环氧氯丙烷溶液。

1.3.2 壳聚糖活性污泥复合吸附剂的制备步骤

(1) 壳聚糖溶液的制备: 称取 3.0 g 的壳聚糖粉末, 溶于适量的 1% 醋酸溶液中, 配制成 3% 的壳聚糖溶液。由于壳聚糖溶解比较慢, 可以在低温的水浴锅里适当加热, 加热过程中不断搅拌, 加快溶解的速度, 直至壳聚糖完全溶解, 此时溶液呈现出淡黄色且均匀透明, 有一定的粘度。

(2) 泥浆的制备: 将活性污泥用水清洗几遍, 一方面是为了去除一些漂浮在水面的树叶等杂质, 另一方面保持污泥的含水率; 用真空抽滤机抽滤清洗后的活性污泥, 使得污泥的干重占总重量的 85%。

(3) 发泡剂的添加: 按照发泡剂量的设置称取一定量的发泡剂加入步骤(2)所得的泥浆中搅拌均匀。

(4) 壳聚糖活性污泥复合吸附剂的制备: 取适量的泥浆与壳聚糖均匀混合后, 将其滴加到含有交联剂(环氧氯丙烷)的固化液 NaOH 溶液中, 滴加中不断地搅拌, 一方面可以加快固化的速度, 另一方面可防止吸附剂沉于烧杯底部, 粘在一起形成大球。滴加完成后, 将烧杯置于水浴锅中加热, 加热过程中要不断的搅拌, 将水温设置成 45°C , 交联 4 h, 最终获得壳聚糖活性污泥复合吸附剂固体小球。

(5) 复合吸附剂的干燥:将得到的固体小球用大量清水反复冲洗直至中性,再用纯水浸泡 1 h。浸泡后将小球平铺于培养皿中,置于 60℃ 下烘烤,烘一段时间后称一次重量,再放在烘箱中烘,直至重量恒定;由于水分流失,吸附剂的体积将会减小,此时将会得到粒径较小的复合吸附剂。将烘干后将小球置于 100℃ 的环境中受热,使小球内部的发泡剂受热分解产生气体,从而得到带孔的复合吸附剂。

1.3.3 壳聚糖活性污泥复合吸附剂处理含铬废水及处理后的废水中铬含量的测定

(1) 壳聚糖活性污泥复合吸附剂对含铬废水的处理:量取 150 ml 的铬标准(10 mg/L)使用液于 250 ml 的锥形瓶中,称取 0.5 g 的壳聚糖活性污泥复合吸附剂加入锥形瓶,将锥形瓶置于恒温水浴振荡器中,将恒温水浴振荡器各参数设置成:水温 $T=25^{\circ}\text{C}$ 、转速 $V=100\text{ rpm}$ 、振荡时间 $t=20\text{ h}$ 。

(2) 处理后废水中铬含量的测定:将处理后的铬废水进行过滤,取过滤液于 50 ml 的比色管中,用二苯碳酰二肼光度法^[25]测定处理后废水中铬的含量,根据铬的标准曲线算出铬的含量,计算铬的吸附率。

2 结果与分析

2.1 发泡剂对壳聚糖活性污泥复合吸附剂吸附性能的影响

碳酸氢铵和碳酸钙两种不同发泡剂对铬废水中铬吸附率的变化见图 1,碳酸氢铵作为发泡剂时,复合吸附剂对铬的吸附率比较高,且较为稳定去除率几乎处于 90% 以上。而碳酸钙作为发泡剂时,复合吸附剂对铬的处理效率有高低、吸附效率不稳定。

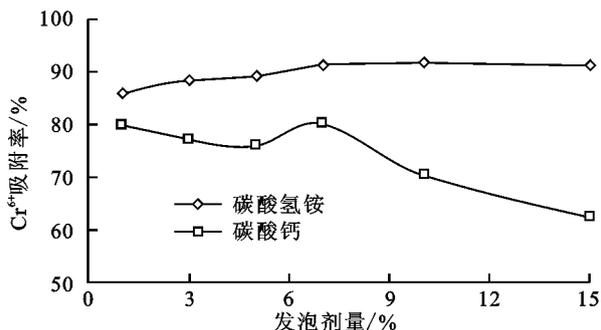


图 1 不同发泡剂对复合吸附剂吸附能力的影响

与碳酸钙相比而言,碳酸氢铵在受热分解时更容易分解,产生氨气和二氧化碳,受热分解方程为^[26]: $\text{NH}_4\text{HCO}_3 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 。由于在受热过程中碳酸氢铵容易分解产生大量气泡,使得同样大小的复合吸附剂小球有更多的小孔、更大的表面积,这些使得复合吸附剂能够更加充分地接触,这些使得复合吸附剂能够更加充分地与铬废水接触,

因而以碳酸氢铵为发泡剂的吸附剂对铬废水有更好的吸附率。

随着碳酸氢铵量的增大,吸附剂对铬的吸附率不断增大,当碳酸氢铵的量由 10% 增大到 15% 时,吸附率基本不变甚至略有降低,其原因有两点:(1) 碳酸氢铵具有较强的碱性,使用量过多时容易使复合吸附剂提前固化,成球效果不理想,吸附剂的表面积不够大,与铬废水接触不充分;(2) 10% 的碳酸氢铵已经使复合吸附剂小球有很理想的制孔效果,所以再增大碳酸氢铵的含量时,制孔效果不会有太大的改变。因此,发泡剂碳酸氢铵的含量为 10% 时对铬的去除效果最好。

碳酸钙对铬的处理效果总体不稳定,碳酸钙含量较低范围内(本研究中低于 7%),铬的去除率较高,且去除率随着碳酸钙含量的增加先减小后增大,增幅或减幅比较小;碳酸钙含量超过 7% 后,铬的去除效率随碳酸钙含量的增加急剧下降,但总体的去除效率不低。相关研究表明^[24],造成该结果主要有两点原因:其一是碳酸钙可以使复合吸附剂的孔隙增多,增大了吸附剂的表面积,有利于吸附铬;其二是 Ca^{2+} 容易被吸附,减少了吸附 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的活性位点,所以总体吸附效率都不高,吸附率的高低主要取决于两种原因的主次地位。

从图 1 中可以看出,当碳酸氢铵的含量为 10% 时,铬的去除率最高,故试验宜选用 NH_4HCO_3 作为发泡剂,其剂量控制在 10% 左右,此时 Cr^{6+} 去除率高达 91.72%。

2.2 固化液浓度对壳聚糖活性污泥复合吸附剂吸附性能的影响

壳聚糖不溶于 NaOH 溶液,所以本研究采用氢氧化钠作为固化液,以研究不同浓度的氢氧化钠溶液对吸附剂吸附性能的影响。将复合吸附剂的泥浆滴加到含有交联剂的固化液中,此时可以观察到吸附剂呈现出活性污泥的颜色,由于醋酸与 NaOH 发生中和反应,吸附剂开始固化,固化结束后,复合吸附剂呈现出乳黄色。

从图 2 可以看出,通过控制固化液浓度制成的吸附剂对铬的处理效率较低,均未超过 25%。原因可能是:一是强碱对活性污泥中微生物活性的影响,二是碱与醋酸发生中和反应有利于吸附剂的固化。当固化液浓度低于 2.0 g/L 时,铬的去除率相对较高,原因二处于主导地位;当浓度大于 2.0 g/L 时,铬的去除率下降,主要是因为高浓度的强碱严重破坏微生

物的活性,使微生物活性下降甚至丧失,故吸附剂的吸附性能下降。所以可以选择 2.0 g/L 的 NaOH 作为固化液,或寻找其他良性固化剂。

2.3 交联剂浓度对壳聚糖活性污泥复合吸附剂吸附性能的影响

交联剂在吸附作用中起到桥梁的作用,将各分子连接起来。由图 3 可以看出,随着交联剂体积分数的增大,铬吸附率呈现出先升后降的趋势。

(1) 在体积分数由 0 变到 0.5% 时,吸附率略有下降。

(2) 冯帆^[27]研究表明,铬的吸附率先增大后减小是由吸附剂的孔径决定的,在交联剂浓度小于某一数值时,随着交联剂量的增多,交联在一起的分子越多,孔径较大,表面积大,有利于吸附;交联剂的量超过该数值后,分子间交联得更密切,分子之间的距离变小,孔径变小,对吸附不利,故吸附率下降。同时,图 3 也表明,交联剂环氧氯丙烷的浓度控制在 2%~4% 对吸附都有一个很好的效果,最佳剂量为 2.5%。

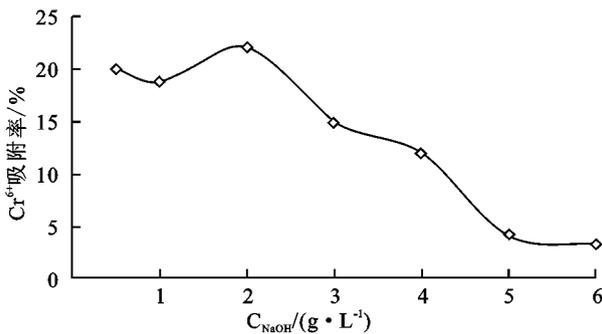


图 2 不同固化液浓度对复合吸附剂吸附性能的影响

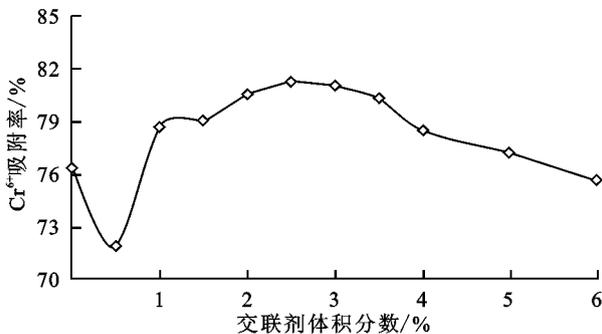


图 3 不同交联剂浓度对复合吸附剂吸附性能的影响

3 讨论与结论

3.1 讨论

屈艳芬等^[28]在研究生物吸附剂—活性污泥对铬废水处理的试验中发现,生物吸附剂和活性污泥对铬都有一定的去除率,但去除效果远不如复合吸附剂。王菲等^[29]研究也表明,污泥对废水具有一定的处理效果,且可以得到很好的经济效益。杨明平等^[30]研

究结果表明:在 $3 \leq pH \leq 4$, $C_{(Cr^{6+})} \leq 60$ mg/L, 吸附时间为 8~10 h 的条件下,壳聚糖对铬的去除率高达 98% 以上。但这种仅由活性污泥或者壳聚糖单独处理铬废水后,吸附剂无法回收再利用,在一定程度上增加了处理成本,故复合吸附剂的制备势在必行。张志明^[31]的试验研究了 2 种固化液、5 种发泡剂、交联剂量、发泡温度、壳聚糖与污泥比等不同条件下制成的壳聚糖活性污泥复合吸附剂对铬的吸附率的大小,其研究表明:(1) 选用三聚磷酸钠(STPP)作为固化液制成的复合吸附剂对铬的去除率比氢氧化钠的好,且浓度低时的效果较浓度高时的好,当 STPP 质量浓度为 0.25% 时,铬的去除率高达 90%;(2) 使用 5 种不同的发泡剂制出的复合吸附剂在外观上有一定的差异性,对铬的吸附效果也大有不同。随着发泡剂量的增加,含 NH_4HCO_3 和 $NaHCO_3$ 的吸附剂对铬的吸附率变化比较小,而 Zn 粉、正己烷、 $CaCO_3$ 处理效果均不太稳定,变化幅度较大;但碳酸氢铵的处理效果普遍高于碳酸氢钠;(3) 交联剂环氧氯丙烷对铬的去除率随着交联剂体积分数的增大先增后减,在体积分数为 3% 时,铬的去除率达到最高值;(4) 发泡温度低于 100℃ 时,吸附率随着温度的升高而增大,超过 100℃ 时,吸附率急剧下降。该试验还研究了如何使复合吸附剂解析以便回收再利用,在一定程度上降低了处理成本。

综上所述,尽管处理铬废水的方法很多,但这些方法或多或少存在着这样或那样的缺点,在注重环保型重金属废水处理技术和工艺的研究与开发的年代^[32],如果我们在提高壳聚糖活性污泥复合吸附剂吸附铬等重金属离子吸附率的同时,注重研究适宜的解析方法,提高复合吸附剂的重复使用率^[33]。那么,壳聚糖活性污泥复合吸附剂处理含铬废水将是一种理想的、很有发展前景的方法。

3.2 结论

(1) 发泡剂碳酸氢铵和碳酸钙对铬吸附处理效果都比较好,但从铬的吸附率、两种发泡剂的使用量以及发泡剂量对铬去除率的影响等几方面综合考虑,选择 10% 的碳酸氢铵作为发泡剂点对试验最为有益。

(2) NaOH 作为固化液时,复合吸附剂对铬的去除率总体偏低,低浓度的固化液较高浓度的固化液对试验有更好的处理效率,试验宜选用 2.0 g/L 的氢氧化钠溶液作为固化液。

(3) 选择环氧氯丙烷作为交联剂时,铬的去除率相对较高(70%~85%),选择体积分数为 2.5% 的交

联剂处理 Cr^{6+} 含量为 10 mg/L 的铬废水时, 铬的吸附率高达 81.26%。

参考文献:

- [1] 李雅, 张增强, 沈锋. Fe^0 修复重金属铬铅复合污染水体的研究[J]. 中国农业大学学报, 2013, 18(3): 91-95.
- [2] Singh M. Heavy metal pollution in freshly deposited sediments of the Yamuna River (the Ganges River tributary): a case study from Delhi and Agra urban centres, India[J]. Environmental Geology, 2001, 40(6): 664-671.
- [3] Namasivayam C, Sureshkumar M V. Removal of chromium(VI) from water and waste water using surfactant modified coconut coir pith as a biosorbent [J]. Biore-source Technology, 2008, 99(7): 2218-2225.
- [4] 钟传德. 铬的毒性研究进展[J]. 中国畜牧兽医, 2014, 41(7): 131-135.
- [5] 王谦, 李延, 孙平, 等. 含铬废水处理技术及研究进展[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(12): 150-156.
- [6] 汪德进, 何小勇. 含铬废水处理的研究进展[J]. 安徽化工, 2007, 33(1): 12-15.
- [7] 靳建平. 铬对人体有何危害[J]. 肉类工业, 2012(11): 11-15.
- [8] Quintelas C, Sousa E, Silva F, et al. Competitive bio-sorption of ortho-cresol, phenol, chlorophenol and chromium(VI) from aqueous solution by a bacterial biofilm supported on granular activated carbon[J]. Process Biochemistry, 2006, 41(9): 2087-2091.
- [9] 纪柱. 铬渣的危害及无害化处理综述[J]. 无机盐工业, 2003, 35(3): 1-4.
- [10] 李国会, 马相宾, 裴燊. 化学还原法处理电镀含铬废水的工程应用[J]. 工业安全与环保, 2011, 37(10): 12-15.
- [11] Zouboulis A I, Loukidou M X, Matis K A. Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacterial strains isolated from metal-polluted soils [J]. Process Biochem, 2004, 39(8): 909-916.
- [12] 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.
- [13] 范力, 张建强, 程新, 等. 离子交换法及吸附法处理含铬废水的研究进展[J]. 水处理技术, 2009, 35(1): 30-33.
- [14] 矫彩山, 丁岩, 尹莉莉. 间歇式泡沫分离法处理含铬(VI)废水[J]. 水处理技术, 2008, 34(1): 50-52.
- [15] 聂为超, 贾陈忠. 活性污泥对含铬废水的吸附处理研究[J]. 安徽农业科学, 2006, 34(1): 121.
- [16] 冯继贵, 梁保霞, 赵擎霄, 等. 活性污泥吸附剂应用研究现状[J]. 化工技术与开发, 2012, 41(9): 52-55.
- [17] 孙昌梅, 曲荣君, 王春华, 等. 基于壳聚糖及其衍生物的金属离子吸附剂的研究进展[J]. 离子交换与吸附, 2004, 20(2): 184-192.
- [18] 唐星华, 陈孝娥, 万诗贵. 壳聚糖及其衍生物在水处理中的应用进展[J]. 水处理技术, 2005, 31(11): 12-15.
- [19] Babel S, Kurniawan T A. A research study on Cr(VI) removal from contaminated wastewater using natural zeolite[J]. Journal of Ion Exchange, 2003, 14(S): 289-292.
- [20] 郭敏杰, 刘振, 李梅. 壳聚糖吸附重金属离子的研究进展[J]. 化工环保, 2004, 24(4): 262-265.
- [21] 黄漂漂, 刘明华, 龚洪秀. 一种新型还原性壳聚糖吸附剂的制备研究[J]. 离子交换与吸附, 2012, 28(2): 110-118.
- [22] Xi F N, Wu J M. Macroporous chitosan layer coated on non-porous silica gel as a support for metal chelate affinity chromatographic adsorbent [J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1057(1/2): 41-47.
- [23] Guibal E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents; a review[J]. Separation and Purification Technology, 2004, 38(1): 43-74.
- [24] 向文英, 张志明. 壳聚糖活性污泥复合吸附剂的制备研究[J]. 环境科学学报, 2014, 34(11): 2792-2797.
- [25] 王琪, 晋丽丽. 二苯碳酰二肼光度法测定水中六价铬方法的改进[J]. 化工环保, 2004, 24(S1): 389-390.
- [26] 刘芳, 王淑娟, 张曦, 等. 碳酸氢铵溶液解吸二氧化碳研究[J]. 环境科学学报, 2009, 29(9): 1886-1890.
- [27] 冯帆. 交联壳聚糖球的制备及其对 Cr(VI) 吸附性能的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
- [28] 屈艳芬, 叶锦韶, 尹华, 等. 生物吸附剂—活性污泥法吸附处理含铬电镀废水[J]. 生态科学, 2006, 25(4): 335-338.
- [29] 王菲, 杨国录, 刘林双, 等. 城市污泥资源化利用现状及发展探讨[J]. 南水北调与水利科技, 2013, 11(2): 99-103.
- [30] 杨明平, 李国斌. 壳聚糖吸附处理废水中微量铬(VI) [J]. 材料保护, 2003, 36(12): 37-38.
- [31] 张志明. 壳聚糖固化活性污泥吸附铬的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2014.
- [32] Moussavi G, Barikbin B. Biosorption of chromium(VI) from industrial waste water onto pistachio hull waste biomass[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 162(3): 893-900.
- [33] 姚瑞华, 孟范平, 张龙军, 等. 改性壳聚糖对重金属离子的吸附研究和应用进展[J]. 材料报道, 2008, 22(4): 65-70.