



欢迎投稿 http://www.aed.org.cn

纤维素基吸附材料除污工艺及吸附模型研究进展

杜兆林, 陈洪安, 秦莉, 林大松, 霍莉莉, 王伟, 郝培桐, 安毅

引用本文:

杜兆林,陈洪安,秦莉,等.纤维素基吸附材料除污工艺及吸附模型研究进展[J].农业资源与环境学报,2020,37(1):6-16.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.13254/j.jare.2018.0366

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

金属离子在铁(氢)氧化物与腐殖质微界面上的吸附机理和模型研究进展

王龙, 马杰, 邓迎璇, 陈雅丽, 彭皓, 任宗玲, 王进进, 翁莉萍, 李永涛 农业资源与环境学报. 2017, 34(5): 405-413 https://doi.org/10.13254/j.jare.2017.0125

高酸度芦苇活性炭的制备及其吸附性能

傅成锴, 郭千里, 梁成博, 郭子彰, 张成禄 农业资源与环境学报. 2017, 34(2): 175-181 https://doi.org/10.13254/j.jare.2016.0275

褐煤基材料对Cd2+的吸附机制

暴秀丽, 张静静, 化党领, 杨秋云, 宋晓燕, 王代长, 刘世亮 农业资源与环境学报. 2017, 34(4): 343-351 https://doi.org/10.13254/j.jare.2017.0136

大型真菌重金属富集能力与机制研究进展

陈苗苗,郑鑫,李小方 农业资源与环境学报.2017,34(6):499-508 https://doi.org/10.13254/j.jare.2017.0170

土壤pH对汞迁移转化的影响研究进展

窦韦强, 安毅, 秦莉, 林大松, 曾庆楠, 夏晴 农业资源与环境学报. 2019, 36(1): 1-8 https://doi.org/10.13254/j.jare.2018.0231



关注微信公众号,获得更多资讯信息

杜兆林, 陈洪安, 秦 莉, 等. 纤维素基吸附材料除污工艺及吸附模型研究进展[J]. 农业资源与环境学报, 2020, 37(1): 6-16. DU Zhao-lin, CHEN Hong-an, QIN Li, et al. Decontamination and adsorption modelling by cellulose-based adsorption materials: A review[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2020, 37(1): 6-16.

纤维素基吸附材料除污工艺及吸附模型研究进展

杜兆林,陈洪安,秦 莉,林大松,霍莉莉,王 伟,郝培桐,安 毅*

(农业农村部环境保护科研监测所,天津 300191)

摘 要:纤维素基吸附材料因其具有原料种类丰富、来源广泛、价格低廉和可循环再生等优点,在重金属和有机废水处理领域中 越来越受到广泛的关注。本文以纤维素基吸附材料为对象,重点从吸附工艺及吸附模型等方面综述了其在重金属和有机污染物 去除方面的研究进展,揭示了吸附工艺、吸附模型、吸附机理、吸附性能之间的内在逻辑关系。最后,总结了纤维素基吸附材料在 重金属和有机废水处理领域存在的一些问题并对其应用作出了展望。

关键词:纤维素;重金属;有机污染物;吸附模型;传质

中图分类号:X52 文献标志码:A 文章编号:2095-6819(2020)01-0006-11 doi: 10.13254/j.jare.2018.0366

Decontamination and adsorption modelling by cellulose-based adsorption materials: A review

DU Zhao-lin, CHEN Hong-an, QIN Li, LIN Da-song, HUO Li-li, WANG Wei, HAO Pei-tong, AN Yi*

(Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China)

Abstract: Cellulose-based adsorbents received growing interest in the field of heavy metal and organic wastewater treatment, as they have the advantages of being abundant in quantity, widely available, inexpensive, and renewable. This paper reviewed the research on heavy metal and organic pollutant removal by cellulose-based adsorbents in the aspects of adsorption processes and adsorption models. The logical relationships among adsorption processes, adsorption models, adsorption mechanisms, and adsorption performance were also discussed. Finally, the existing problems of cellulose-based adsorbents in the fields of heavy metal and organic wastewater treatment were summarized. The prospects for real-world application were also proposed.

Keywords: cellulose; heavy metals; organic pollutants; adsorption model; mass transfer

近年来,金属电镀、采矿、制革、染料生产等行业的 快速发展,导致大量重金属和有机废水进入自然水 体^[1-2],对环境造成严重危害。重金属污染物(如Pb、Hg、 Cr、Cd、Cu、Zn等)不能自然降解,其污染具有持久性、潜 伏性和不可逆性^[3];此外,其很强的生物毒性会随着食 物链富集传递,最终危害人类健康^[4]。有机污染物(如 苯酚、苯胺和染料等)大多数具有芳香结构,有独特的物 理化学、热学和光学稳定性,不易自然降解^[5]。有机污染物会造成水体透光率降低,导致水生植物的光合作用不能正常进行,造成水生生物病变^[6],对生态环境和人类健康造成严重的威胁^[7]。

目前针对重金属和有机废水的治理方法主要包括化学沉淀法、电化学法、离子交换法、膜过滤法、吸附法和生物法等^[2,8],如表1所示。与其他处理方法相

收稿日期:2018-12-15 录用日期:2019-04-09

作者简介:杜兆林(1988—),男,山东泰安人,博士,助理研究员,主要从事生物吸附材料的研发及其在土壤和水体污染治理中的应用研究。 E-mail;carlcarl1988@163.com

^{*}通信作者:安 毅 E-mail:anyi@aepi.org.cn

基金项目:中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(2018-jbkyywf-dzl)

Project supported : Central Public-Interest Scientific Institute Basic Fund for Research and Development(2018-jbkyywf-dzl)

Table 1 Comparison of industrial wastewater treatment methods ^[3,9]						
治理技术 Treatment technology	优点 Advantages	缺点Disadvantages				
化学沉淀法	操作简便、成本低	对低浓度的废水难以处理、易引发二次污染				
电化学法	可处理高浓度废水、可回收金属	处理低浓度废水效率低、耗电、成本高				
离子交换法	处理量大、再生性强、选择性高	工艺复杂、成本高、条件苛刻				
膜过滤法	能耗低、占地少、操作简便、无二次污染	清洗较难、处理成本较高				
吸附法	操作简单、处理效率高、节能环保	商业吸附材料成本较高				
生物法	成本低、不易引发二次污染	处理周期较长				

表1 工业废水治理方法对比^[3,9]

比,吸附法具有操作简便、处理效率高、无需特殊的动力设备、不易引发二次污染等优点¹⁰⁰,可直接将重金属和有机污染物从水中移除,是现有处理方法中最具有吸引力的方法之一¹¹¹¹。

目前被广泛应用于工业废水处理的商业吸附材 料主要有两种:一是活性炭^[12];二是离子交换材料,如 离子交换树脂^[13]、离子交换纤维等。这些商业吸附材 料虽然对有机污染物或重金属具有较好的去除效果, 但在实际应用中也存在弊端,如:活性炭选择性差、难 以循环再生等^[14],离子交换材料价格过于昂贵、产量 较少等^[15],大大限制了吸附法在工业废水处理中的大 规模应用。

纤维素生物质具有种类丰富、来源广泛、价格低 廉和可循环再生等优势,成为处理重金属和有机废水 的理想选择^{110,16]}。本文以纤维素基吸附材料为对象, 通过综述静态吸附工艺及相应的吸附等温线、吸附热 力学和吸附动力学等模型的研究进展,分析了其对重 金属和有机污染物的吸附机理及传质行为;通过综述 动态吸附工艺及相应的动态吸附模型的研究进展,探 讨了纤维素基吸附材料对重金属和有机污染物的动 态吸附特征,以期指导纤维素基吸附材料在工业废水 处理中的应用。

1 纤维素基吸附材料

1.1 纤维素基活性炭吸附材料

活性炭具有较丰富的孔隙结构、较大的比表面积,对水体中的污染物具有良好的去除能力^[17-18]。目前生产活性炭的原料主要有石油滞留物、煤质(如泥煤、褐煤等)、木材、果壳等^[18-19]。其中,纤维素生物质(如木材、果壳等)成本相对更低且可再生^[18,20],越来越受到广泛的关注。孙宗康^[17]以锯末为原料、氯化锌为活化剂,采用干法混合后直接成型活化制备的活性炭,比表面积为2104 m²·g⁻¹,其在室温下振荡吸附反

应20 min,对亚甲基蓝的吸附容量为387 mg·g⁻¹。

1.2 天然纤维素生物质

天然纤维素生物质表面存在孔隙结构,具有一定的比表面积,且存在活性基团(如羧基等),对重金属和有机污染物具有一定的吸附能力。Mahmood-ul-Hassan等^[21]用小麦秸秆吸附水体中的Pb(II)和Cd(II),依靠自身孔隙结构的物理吸附作用,在温度为298 K的条件下,60 min内达到吸附平衡,对Pb(II)和Cd(II)吸附容量分别仅为14.5、2.5 mg·g⁻¹。胡奇^[7]用杨木屑吸附水体中的苯胺,在温度为288 K的条件下,12 h内达到吸附平衡,吸附容量仅为3.2 mg·g⁻¹。

由于天然纤维素生物质的比表面积较小且活性 基团含量较少,其对重金属和有机污染物的吸附能力 不佳^[7,15,21]。因此,通常需要对天然纤维素生物质进 行化学改性来提高吸附性能。

1.3 改性纤维素基吸附材料

目前,对纤维素的化学改性主要是通过直接改性 或单体接枝等手段在纤维素上引入一种或多种对污 染物具有强吸附能力的活性基团(如羧基、氨基等), 以达到快速高效去除污染物的目的。纤维素表面具 有丰富的羟基,如C5上羟甲基(-CH₂OH)中的伯羟 基、C2和C3上的仲羟基(-OH),这些羟基可以与化学 试剂发生酯化、醚化、卤化和氧化等化学反应(图 1)^{12-23]}。基于这些化学反应,可直接将活性基团与纤 维素骨架连接。如图2所示,单体接枝主要是通过化 学引发法、光化学引发法和高能引发法等将含有活性 基团的活性单体(如甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸 等)连接到纤维素上^[22]。

引入的活性基团中的氧、硫、氮等原子均可以提供孤对电子,在吸附材料表面与水体中的污染物形成 螯合物或络合物,以达到去除污染物的作用^[24]。Fourest等^[25]通过甲醇盐酸盐和环氧丙烷对马尾藻表面的 活性基团进行改性,利用红外光谱分析发现藻酸盐的 羧基基团在吸收 Cd(Ⅱ)和 Pb(Ⅱ)中发生了络合作 用。另外,多数有机污染物的表面具有芳香结构,表 明电子供体-受体相互作用可与纤维素基吸附材料 分子环中的络合物形成阳离子键。Shah等^[26]研究了 甘蔗渣粉煤灰衍生的沸石复合材料对氯-氯苯酚的 吸附,结果表明,吸附过程主要受到π-π键相互作用 和供体-受体复合物在吸附材料表面上的亲和力的 共同影响。

2 纤维素基吸附材料吸附行为与机理研究

如图3所示,本文以纤维素基吸附材料为对象, 以文献中的实验数据为链条,阐述了吸附工艺、吸附 模型、吸附机理、吸附性能之间的内在逻辑关系。

静态吸附工艺多采用间歇式批量操作,主要是研究环境条件(如温度、pH等)及吸附材料本身的理化性质(粒径等)对其吸附能力的影响。以文献中的静态吸附工艺实验数据为链条,通过分析一系列的静态

吸附模型(如吸附等温线模型、吸附热力学模型和吸附动力学模型等)来获得吸附平衡、动力学和热力学等基本信息,进而探讨纤维素基吸附材料的吸附机理和传质行为。



Figure 2 Cellulose grafting reactive groups^[22]



图1 纤维素的分子结构式^[22-23]

Figure 1 Molecular structure of cellulose [22-23]



Figure 3 Adsorption behavior and mechanism research roadmap

http://www.aed.org.cn

动态吸附工艺是实际吸附处理一般采用的方式, 实验室中多采用固定床吸附柱(图4)来研究进水流 速、床层高度及污染物的初始浓度对动态吸附性能的 影响。以文献中的动态吸附工艺实验数据为链条,通 过分析动态吸附模型(如Thomas模型、Yoon-Nelson 模型和BDST模型等)来估算和预测实际应用中纤维 素基吸附材料的动态吸附参数及吸附性能,以期指导 纤维素基吸附材料在重金属和有机废水处理中的实 际应用。





如图4所示,该固定床的上部出水口与出水溶液 收集装置相连,下部进水口与蠕动泵连接。开启蠕动 泵后,既定浓度的污染物溶液以一定的流速从下而上 流过吸附柱,吸附后的溶液从上部的出水口流到出水 溶液收集装置中,定时测定出水中污染物的浓度,便 可计算其动态吸附量。

3 静态吸附工艺及模型

3.1 静态吸附工艺影响因素

3.1.1 吸附材料用量的影响

吸附材料用量决定了吸附材料对既定浓度污染 物溶液的吸附能力。增大用量可以增加吸附表面的 活性位点^[28],进而提高吸附材料的吸附能力。但是, 过高的用量不会明显提高吸附能力,甚至可能使其降 低。Etim 等^[29]研究发现当椰子壳粉末吸附材料用量 从1.0g·L⁻¹增加到2.0g·L⁻¹时,亚甲基蓝的去除率从 92.1%增加到了99.2%,其用量从2.0g·L⁻¹增加至4.0g·L⁻¹时,亚甲基蓝的去除率仅增加了0.3%,表明用量为2.0g·L⁻¹时,亚甲蓝几乎被完全吸附。Boota等^[30]研究发现随着柑橘吸附材料用量的过度增加,其对Cu(II)和Zn(II)的吸附能力显著降低,这是因为过量的吸附材料会造成活性位点重叠或聚集,使得总吸附表面积减小和扩散路径长度增加,降低了活性位点的利用率,进而导致吸附材料的吸附能力下降。

3.1.2 吸附时间的影响

在吸附过程中,纤维素基吸附材料对水中污染物 的吸附效果会随时间而变化:在吸附过程的最初阶 段,吸附材料表面活性位点存在大量空位,在短时间 内,能吸附大量的污染物,使得吸附容量急剧增加;而 在一段时间后,吸附材料表面活性位点达到饱和,导 致吸附容量增加缓慢甚至不再增加^[2]。Singh等^[31]研 究桉树锯末基吸附材料对 Pb(II)的去除效果时,发 现在最初的 60 min内吸附材料的吸附能力逐渐升高, Pb(II)去除率为 80%,随后以较低的速率继续增加至 92%。Sadaf等^[32]也发现了相似规律,研究用乙酸改 性花生壳处理 Indosol Yellow BG染料溶液,发现在最 初的 10 min内,随着吸附时间的增加,吸附材料的吸 附容量急剧增加,45 min后达到吸附平衡。

3.1.3 吸附温度的影响

吸附温度直接影响着污染物在水中的运动速率 及其与纤维素基吸附材料表面活性位点的碰撞速率, 也会影响材料在水中的溶胀程度^[15]和溶液黏度等^[33], 进而影响到材料的吸附能力^[34]。Munagapati等^[35]研究 发现当吸附体系温度由 25 ℃升高至 45 ℃时,经甲胺 改性后的桔皮对刚果红的吸附容量从 93 mg·g⁻¹增加 至 144 mg·g⁻¹。这是因为温度升高使溶液黏度降低, 增大了刚果红穿过吸附材料外部边界层到达颗粒内 部孔隙的扩散速率。Kumar等^[4]研究发现温度从 30 ℃升高到 60 ℃时,腰果壳吸附材料对Cd(Ⅱ)的去 除率从 80.13%降低至 74.32%,研究认为此吸附过程 为放热反应,温度的升高促进材料对污染物的解吸, 导致吸附效果下降。

3.1.4 溶液初始pH值的影响

溶液初始pH值不仅会影响到纤维素基吸附材料 表面电荷的分布^[36],还会影响污染物在水体中的溶解 度、存在形态及质子化程度^[37],进而影响材料对污染 物的吸附能力。Guiza^[38]在pH值分别为2.0、3.0、4.0、 5.0、6.0和7.0的100 mL重金属离子溶液中各加入1 g·L⁻¹的废桔皮,发现废桔皮的吸附能力随溶液pH值 的增加而逐渐增大,在pH为5.0时其吸附能力达到最 大值,随后吸附能力开始下降。该研究认为在低pH值 下,废桔皮的低吸附能力可能是由于存在过量的H⁺与 重金属离子竞争吸附材料表面的活性位点;在高pH值 下,吸附容量的降低主要是由于可溶性羟基络合物的 形成。Etim等^[29]在椰子壳粉末吸附材料对亚甲基蓝 的吸附研究中也发现了类似规律,当溶液pH值由2.0 增加至6.0时,亚甲基蓝的去除率从94.4%增加到 99.2%,这是因为随着溶液pH值增加,吸附材料表面 带负电荷的活性位点的数量增加,产生静电吸引,进 而使更多的亚甲基蓝分子附着在吸附材料表面。 3.1.5 溶液初始浓度的影响

从传质的角度来说,溶液初始浓度为污染物从水体扩散到吸附材料表面提供了必要的推动力。在一定的浓度范围内,当初始浓度增加时,传质推动力增强,增大了污染物从液相到固相的扩散速率,使其与吸附材料之间的碰撞几率大大增加,进而增大吸附材料的吸附能力^[39],表现为吸附量的增加;当超过某一浓度时,吸附材料吸附能力会达到饱和,此时继续增加溶液初始浓度,吸附量基本保持不变。Kumar等^[4]研究发现当Cd(II)浓度从10 mg·L⁻¹增加到50 mg·L⁻¹时,腰果壳对Cd(II)的吸附容量从2.671 mg·g⁻¹增加到11.095 mg·g⁻¹。Kumar等^[28]研究发现随着刚果红溶液浓度由20 mg·L⁻¹升高至100 mg·L⁻¹,腰果壳对刚果红的去除率从98.52%下降到85.44%。

3.1.6 吸附材料粒径的影响

吸附材料的粒径会影响其比表面积的大小。大 粒径吸附材料拥有较小的比表面积,微孔内污染物的 传质速度不能满足其内表面物理、化学吸附与生物积 累的反应潜能,会产生内扩散阻力,导致吸附量较低; 小粒径吸附材料拥有较大的比表面积,相对可以提供 更多活性位点。Kelly-Vargas等^[40]通过实验研究得出 此类规律,发现粒径为1 mm的香蕉皮吸附材料对重 金属的去除率比粒径为2 mm的材料高12%。岳媛 等^[41]也发现粒径小于150 μm的椰壳活性炭对苯酚的 吸附量约为粒径1000~2000 μm椰壳活性炭的1.2倍。 但粒径过小时制备工序复杂、成本增加,不适于工业 化应用^[42]。

3.2 静态吸附模型分析

3.2.1 吸附等温线模型

吸附等温线描述的是,一定温度下污染物在吸附 材料与水溶液的固液两相吸附过程达到平衡时的浓 度关系曲线。通过吸附等温线模型可以得到吸附材 料与污染物之间的吸附平衡关系,从而能了解吸附材 料与污染物之间的结合作用及其相关吸附机制,为实 际应用中吸附材料的用量选择提供理论依据。吸附 等温线模型主要有Langmuir、Freundlich、Langmuir-Freundlich(L-F)、Dubinin-Radushkevich(D-R)、Toth、 Redlich-Peterson(R-P)和Tempkin模型等,其中Langmuir和Freundlich模型较为常用,L-F模型可以互补 Langmuir和Freundlich模型的优缺点;D-R模型可以 用于区分吸附机理;Toth模型则适用于不均匀的吸附; R-P模型适用于污染物浓度范围广的吸附;而Tempkin模型则考虑到污染物之间的相互作用力^[3]。本文重 点分析较为常用的Langmuir和Freundlich模型。

Langmuir模型适用于吸附材料表面的活性点位 分布均匀的情况,呈单分子层吸附^[43],该模型可用于 描述一定温度下污染物在吸附材料表面的覆盖或聚 集程度,其模型表达式如公式(1)和(2)所示:

$$q_{\rm e} = \frac{K_{\rm L} q_{\rm m} C_{\rm e}}{1 + K_{\rm L} C_{\rm e}} \tag{1}$$

$$\frac{C_{\rm e}}{q_{\rm e}} = \frac{1}{q_{\rm m}K_{\rm L}} + \frac{C_{\rm e}}{q_{\rm m}} \tag{2}$$

式中: q_e 为平衡时的吸附量, mg·g⁻¹; q_m 为最大吸附量, mg·g⁻¹; C_e 为平衡浓度, mg·L⁻¹; K_L 为 Langmuir 吸附系数, L·mg⁻¹。

Freundlich模型适用于吸附材料表面不均匀的情况,适用的浓度范围广^[3],呈多分子层吸附^[44],其模型 表达式如公式(3)和(4)所示:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \tag{3}$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \tag{4}$$

式中:n为吸附常数; K_F 为 Freundlich 吸附系数, $mg^{1-1/n} \cdot L^{1/n} \cdot g^{-1}$ 。

表2列出了纤维素基吸附材料对重金属和有机 污染物的Langmuir和Freundlich吸附等温线模型参 数。由表2可知,Langmuir模型或Freundlich模型均 能较好地描述纤维素基吸附材料对重金属和有机污 染物的吸附过程(拟合系数 R^2 大于0.9),且拟合系数 较高的模型均能较好地预测材料的吸附性能。但两 个模型的适用条件各不相同,应当根据实际条件选择 合适的模型。Singha等^[47]研究中Langmuir和Freundlich模型拟合实验数据的 R^2 值分别为0.9801和 0.9932,说明Freundlich模型能较好地描述天然稻草 对 Cr(VI)的吸附行为,通过模型计算的最大吸附容 量为12.17 mg·g⁻¹,接近于实验值。另外,研究发现吸

2020年1月

纤维素基吸附材料 Cellulose-based adsorbents	污染物 Pollutants	温度 Temperature/ ℃	рН	Langmuir 模型 Langmuir model			Freundlich 模型 Freundlich model			文献
				$q_{\rm m}/{ m mg} \cdot { m g}^{-1}$	$K_{\rm L}/{\rm L} \cdot {\rm mg}^{-1}$	R^2	$K_{\mathrm{F}}/\mathrm{mg}^{1-1/n} \cdot \mathrm{L}^{-1/n} \cdot \mathrm{g}^{-1}$	n	R^2	neierences
桔皮活性炭	2,4-二氯苯氧基乙酸	30	3.0	515.46	0.001 3	0.999	0.6895	1.011	0.923	[45]
锯末活性炭	Cd(II)	25	6.0	25.85	0.074	0.99	0.04	2.78	0.93	[46]
稻草	Cr(VI)	30	2.0	12.17	0.183 3	0.980	2.713 3	3.019	0.993	[47]
桔皮	Pr(Ⅲ)	50	_	58.8	0.016	0.946	2.391	1.831	0.877	[48]
芝麻秸秆	Cd(II)	25	5.5	84.74	0.006 8	0.99	3.92	0.453	0.98	[49]
甲醛改性板栗壳	Pb(Ⅱ)	25	4.5	8.53	0.176	0.913	1.564	2.00	0.942	[50]
	Zn(]])	25	5.5	2.41	0.083 8	0.912	0.456	2.703	0.900	
	Cu(II)	40	5.0	5.48	0.091 5	0.978	0.686	1.923	0.863	
羧基改性黄麻	苯胺	25	7.0	125.00	0.011 9	0.999	12.77	3.04	0.941	[51]
阳离子改性桔皮	刚果红	25	3.0	107	0.018 5	0.999 8	19	2.89	0.965	[35]

表2 纤维素基吸附材料除污过程的等温线模型参数

Table 2 Isotherm model parameters of pollutants removal by cellulose-based adsorbents

附行为常常符合Langmuir模型(R²相对更大),说明 纤维素基吸附材料对重金属或有机污染物的吸附多 是发生在吸附材料表面,呈单分子层吸附^[51]。

3.2.2 吸附热力学模型

在吸附过程中,相关的热力学参数值可以用来确 定吸附行为是否自发进行。同时,热力学参数还提供 了与吸附过程相关的固有能量变化的数据信息^[52]。 其公式如(5)、(6)和(7)所示^[55]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \tag{5}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \tag{6}$$

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \tag{7}$$

式中:R为通用气体常数,8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹;T为绝对 温度,K;K为通过乘以Langmuir常数 q_m 和 K_L 得到的 平衡常数,L·mg⁻¹。 ΔG^0 值表示吸附过程的自发程度, 其值越小说明吸附过程自发程度越高。通常, ΔG^0 的 值为0~-20 kJ·mol⁻¹时吸附过程主要是物理吸附; ΔG^0 的值为-80~-400 kJ·mol⁻¹时吸附过程主要是化 学吸附^[53]。 ΔS^0 和 ΔH^0 的值可以分别由 lnK曲线的斜 率和截距与 1/T确定。 ΔS^0 表明在吸附期间固体/溶液 界面处的随机性,其为正值时表明随机性增加。 ΔH^0 值的正负可以用于判别吸附过程是吸热或放热,在物 理吸附过程中产生的热量通常为8~25 kJ·mol⁻¹,而化 学吸附的热量通常为80~200 kJ·mol^{-1[35]}。

Du 等^[54]研究了羧基改性黄麻对 Pb(II)、Cd(II)和 Cu(II)的吸附行为,发现 ΔG^{0} 为负值且随温度增加而 减小,表明吸附过程为自发行为,且自发性随温度升高 而增大; ΔH^{0} 值为正值,证实了羧基改性黄麻吸附重金 属离子的吸热性质; ΔS^{0} 值为正值,表明吸附过程中 固-液界面的随机性增加。Munagapati等^[35]研究了阳 离子改性桔皮粉末吸附材料对刚果红的吸附行为, 实验发现在 25、35、45 ℃下 ΔG^{0} 值分别为-1.887 9、 -2.512 1、-3.233 0 kJ·mol⁻¹,表明温度越高,其吸附过 程的自发性越大; ΔS^{0} 值为70 J·mol⁻¹·K⁻¹,表明在吸附 过程中,污染物在吸附材料与溶液界面的混乱度增大, 有效接触的机会可能增加。 ΔH^{0} 值为 19 kJ·mol⁻¹,表 明吸附过程本质上是吸热的,推测主要依靠物理吸附。 3.2.3 吸附动力学模型

吸附动力学研究描述了吸附材料对污染物的 反应速率,进而控制着被吸附物质在固液相表面的停 留时间。吸附的发生一般分为三个阶段:①污染物在 水体中通过分子扩散或对流扩散等形式到达吸附材 料外表面的过程;②污染物由吸附材料的外表面通过 内部的微孔扩散到达材料内表面的过程;③污染物 与内表面的活性点位发生吸附作用的过程。由于第 三阶段发生的反应速率较快,往往前两个阶段有可 能成为整个吸附过程的速率控制步骤。根据吸附 动力学模型的拟合结果可以判断吸附反应中可能 存在的控速步骤^[55],进而指导实际应用中的吸附工 艺设计。常用的吸附动力学模型有准一级动力学 模型、准二级动力学模型和Weber-Morris内扩散模 型等。

准一级动力学模型适用于吸附反应速率只受吸附材料表面活性点位数或污染物溶液浓度等一个因素控制的情况^[56],其模型表达式如公式(8)和(9)所示:

$$\frac{\mathrm{d}q_t}{\mathrm{d}t} = k_1(q_e - q_t) \tag{8}$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{9}$$

式中: q_e 为平衡吸附量, $mg \cdot g^{-1}$; q_i 为t时刻对应的吸附 量, $mg \cdot g^{-1}$; k_1 为准一级模型的吸附速率系数, min^{-1} ;t为吸附时间, min_{\circ}

准二级动力学模型适用于吸附反应速率与吸附材料表面活性点位数和污染物溶液浓度两个因素有关的情况^[57],其模型表达式如公式(10)和(11) 所示:

$$\frac{\mathrm{d}q_i}{\mathrm{d}t} = k_2(q_e - q_t) \tag{10}$$

$$\frac{t}{q_{\iota}} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$
(11)

式中:k2为准二级模型的吸附速率系数,g·mg⁻¹·min⁻¹。

Weber-Morris内扩散模型适用于吸附中存在外 传质和内扩散过程的情况,假设吸附过程中控速步骤 为内扩散^[58],其模型表达式如公式(12)所示:

$$q_t = k_s t^{0.5} + C \tag{12}$$

式中: k_s 为Weber-Morris内扩散模型的吸附速率系数, $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-0.5}$;C为关于吸附材料表面边界层厚度的一个常数, $mg \cdot g^{-1}$,当C值为零时,该吸附过程仅由内扩散过程控制。

吸附过程的控速步骤是由外传质或内扩散控制, 还是由两个过程共同控制,需要借助吸附动力学模型 进行分析。表3和表4分别列出了纤维素基吸附材料 对重金属和有机污染物的准一级模型、准二级模型和 内扩散模型的动力学参数。由表3可知,纤维素基吸 附材料对重金属和有机污染物的外传质过程常常符 合准二级模型,该模型假定吸附速率的大小受到吸附 材料表面活性点位数和污染物溶液浓度两个因素的 影响。Pandiarajan等¹⁴⁵¹研究中准一级动力学模型和 准二级动力学模型拟合实验数据的*R*²值分别为0.992 和0.999,且准二级模型计算的*q*_e为34.76 mg·g⁻¹,接 近实验值34.80 mg·g⁻¹,表明准二级动力学模型能够 更好地描述桔皮活性炭对2,4-二氯苯氧基乙酸的外 传质吸附过程。结合表4,采用内扩散模型对实验数 据进行拟合,*R*²为0.968,经计算模型截距*C*不为零, 说明桔皮活性炭对2,4-二氯苯氧基乙酸的吸附过程 由外传质和内扩散共同控制。

4 动态吸附工艺及模型

4.1 动态吸附工艺影响因素

4.1.1 进水流速的影响

进水流速可以改变溶液在固定床吸附柱内的停 留时间,影响吸附材料与污染物的接触时间,进而影 响材料的动态吸附能力^[31]。进水速度越大,污染物在 固定床中的停留时间越短,使得纤维素基吸附材料与 污染物的接触时间缩短,从而导致穿透时间缩短,材 料的动态吸附能力下降。反之,在较低的进水流速 下,穿透时间延长,动态吸附能力提高。胡奇^[7]在用

Table 3 Quasi-first-order and quasi-secondary-order kinetic model parameters of pollutants removal by cellulose-based adsorbents

纤维素基吸附材料 Cellulose-based	污染物	温度 Temperature/	pН	准一级动力学模型 Quasi-first-order kinetic model			准二级动力学模型 Quasi-second-order kinetic model			文献
adsorbents Pollutants	°C	-	$q_{\rm e}/{ m mg} \cdot { m g}^{-1}$	k_1/\min^{-1}	R^2	$q_{ m e}$ /mg • g ⁻¹	k_2 /g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹	R^2	- References	
桔皮活性炭	2,4-二氯苯氧基乙酸	30	3.0	28.64	0.016 2	0.992	34.76	0.000 3	0.999	[45]
梧桐树叶	U(VI)	25	3.0	0.25	0.02	0.870	0.23	2.485	0.903	[59]
无花果叶	Cd(II)	30	5.0	117.19	0.018	0.977	41.67	0.110	0.999	[60]
甲醛改性桔皮	Pb(Ⅱ)	室温	5.0	2.74	1.792 4	0.999	2.81	1.887 7	0.999	[61]
羧基改性黄麻	苯胺	25	7.0	125.00	0.011 9	0.999	12.77	3.04	0.941	[51]
羧基改性麦秆	Ce(Ⅲ)	30	6.0	289.1	0.038 2	0.874	312.7	0.000 2	0.978	[62]

表4 纤维素基吸附材料除污过程的内扩散动力学模型参数

Table 4 Internal diffusion kinetic model parameters of pollutants removal by cellulose-based adsorbents

纤维素基吸附材料 Cellulose-based adsorbents	污染物 Pollutants	温度 Temperature/℃	рН	$k_{\rm s}/{ m mg}\cdot{ m g}^{-1}\cdot{ m min}^{-0.5}$	R^2	文献 References
桔皮活性炭	2,4-二氯苯氧基乙酸	30	3.0	2.167 6	0.968	[45]
羧基改性麦秆	Ce(III)	30	6.0	9.79	0.999	[62]

接枝有 β-环糊精的改性杨木屑去除水中的苯胺时发现,在床层高度 20 mm 和苯胺初始浓度 200 mg·L⁻¹的条件下,当流速从 2.7 mL·min⁻¹增加到 8.1 mL·min⁻¹时,吸附柱的穿透时间从 117.47 min 减少到 32.80 min,改性杨木屑对苯胺的吸附量从 35.10 mg·g⁻¹下降到 34.21 mg·g⁻¹。

4.1.2 床层高度的影响

固定床的床层高度主要决定了吸附材料的用量, 也影响吸附材料与污染物的接触时间,进而影响材料 的动态吸附能力。较高的床层意味着填充了较多的 吸附材料,活性位点随之增多,同时,也延长了吸附材 料与污染物的接触时间,从而延长了穿透时间,提高 了材料的动态吸附能力。但是材料的用量不宜过多, 否则会增加床层的阻力,造成较大的水头损失。 Singh等^[31]在用桉树锯末基吸附材料动态吸附水中的 Pb(II)时发现,在流速和Pb(II)初始浓度分别为1.0 mL·min⁻¹和645.15 mg·L⁻¹的条件下,当床层高度从 25 cm增加至35 cm时,吸附柱的穿透时间从35.0 h增 加到47.0 h,材料对Pb(II)的吸附量从512.45 mg·g⁻¹ 增加到540.41 mg·g⁻¹。

4.1.3 溶液初始浓度的影响

溶液的初始浓度主要影响污染物在水体和吸附 材料表面固液两相间传质推动力的大小,进而影响材 料的动态吸附能力。当溶液初始浓度较小时,固液两 相间污染物的浓度梯度较小,此时传质驱动力较小, 污染物的固液扩散速率较小^[27],进而导致材料的动态 吸附能力较低;初始浓度增加,固液传质驱动力则会 增强,加快了吸附过程的传质速率,从而提高了材料 的动态吸附能力,而此时吸附材料更容易达到穿透 点^[63]。Sadaf等^[32]在用乙酸改性花生壳动态吸附去除 Indosol Yellow BG染料时发现,在流速1.8 mL·min⁻¹和 床层高度4 cm 的条件下,当浓度从 50 mg·L⁻¹增加到 100 mg·L⁻¹时,吸附柱的穿透时间从 560 min减少到 360 min,吸附量从 20.16 mg·g⁻¹增加到 25.92 mg·g⁻¹。 4.2 动态吸附模型与吸附性能预测

动态吸附模型可以估算和预测固定床工艺中的 相关参数,以指导实际应用中的固定床工艺设计。常 见的动态吸附模型有 Thomas、Yoon-Nelson 和 BDST 模型等。

Thomas模型是基于质量传递阻力与颗粒表面上 液膜的轴向扩散和厚度成比例的假设而开发的,假设 流体在流经固定床时不产生轴向扩散,吸附材料对污 染物的吸附过程符合准二级动力学模型^[64]。其模型 2020年1月

表达式如公式(13)和(14)所示:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{\rm TH}q_0m}{Q} - K_{\rm TH}C_0t\right)}$$
(13)

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{K_{\rm TH}q_0m}{Q} - K_{\rm TH}C_0t \tag{14}$$

式中: C_0 为初始浓度,mg·L⁻¹; C_i 为出水浓度,mg·L⁻¹; q_0 为动态平衡吸附量,mg·g⁻¹; K_{TH} 为Thomas模型的吸附 速率常数,mL·min⁻¹·mg⁻¹;Q为进水流量,mL·min⁻¹。

Yoon-Nelson模型不需要详细了解吸附材料的类型及固定床的物理参数等^[65],可预测固定床吸附材料 被穿透50%所需的时间。其模型表达式如公式(15) 所示:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right) = K_{\rm YN}t - K_{\rm YN}\tau \tag{15}$$

式中: K_{YN} 为Yoon-Nelson模型吸附速率常数,min⁻¹; τ 为吸附达到50%穿透点处所需时间,min。

BDST模型是 Bohart-Adams 模型的改进,基于颗粒内传质阻力和表面液膜阻力可忽略不计的假设^[66]。 该模型可用于估算固定床数据的设计参数,可预测固定床的穿透时间,其模型表达式如公式(16)所示:

$$t = \frac{N_0}{C_0 v} h - \frac{1}{K_a C_0} \ln \left(\frac{C_0}{C_t} - 1 \right)$$
(16)

式中:t为穿透时间,min; N_0 为滤层饱和吸附容量, mg·L⁻¹;v为进水速度,cm·min⁻¹;h为填料高度,cm; K_a 为BDST模型吸附速率常数,L·min⁻¹·mg⁻¹。

胡奇^[7]采用接枝有β-环糊精的改性杨木屑动态 吸附水中的苯胺时,发现BDST模型能够较好地描述 不同填料高度与穿透时间的关系(*R*²>0.97),可以计 算和预测吸附柱的穿透时间;Thomas模型和Yoon-Nelson模型均能较好地描述不同操作条件下固定床 吸附柱的穿透曲线(*R*²均在0.9左右),其中Thomas模 型拟合提供的理论吸附量与实测值较为接近,吸附量 随填料高度和溶液初始浓度的增加而增大;Yoon-Nelson模型能够对50%的穿透时间进行预测,穿透时 间随填料高度的增加而增长,随进水流速与溶液初始 浓度的增加而缩短。

5 结论与展望

纤维素基吸附材料对重金属和有机污染物的去 除效果好,且原料种类丰富、来源广泛、价格低廉、可 循环再生,具有良好的工业应用前景。但目前研究中 仍存在一些问题,需要深入探讨。 (1)连续流动的动态吸附工艺是吸附材料实际应 用的主要操作方式,但目前针对纤维素基吸附材料大 多围绕吸附平衡、动力学和热力学等开展间歇式批量 的静态吸附工艺研究,缺乏对动态吸附工艺的深入研 究,更鲜有中试和放大试验,因此,难以考察纤维素基 吸附材料在实际工业废水中的除污效果和应用潜力, 建议后续加强动态吸附工艺研究,逐步从实验室小试 到中试,再到放大试验,探索纤维素基吸附材料的工 程化应用。

(2)纤维素基吸附材料对重金属和有机污染物的 去除效果容易受到多种环境因素(如pH、温度等)的 影响,目前研究多采用实验配水,即水溶液中只有目 标污染物,但实际工业废水成分复杂、水质不稳定,因 此,现有纤维素基吸附材料的研究成果难以指导实际 应用,建议后续研究多采用实际废水,找出最佳的吸 附条件,研发配套的吸附设备,以实现大规模应用。

(3)现阶段纤维素基吸附材料的研究多是围绕单 一重金属或有机污染物开展吸附机理研究,对重金 属-有机污染物复合污染的竞争吸附机理研究较少; 且现有的吸附模型较为理想化,多数只能从一个方 面解释吸附机理和传质行为,使得吸附机理的认识 存在一定的局限性。建议后续研究加强纤维素基吸 附材料对不同重金属、有机污染物和重金属-有机污 染物的竞争吸附研究,同时不断完善现有的吸附模 型。

参考文献:

- 朱丹丹,周启星.功能纳米材料在重金属污染水体修复中的应用研究进展[J].农业环境科学学报,2018,37(8):1551-1564.
 ZHU Dan-dan, ZHOU Qi-xing. A review on the removal of heavy metals from water using nanomaterials[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, 37(8):1551-1564.
- [2] Changmai M, Banerjee P, Nahar K, et al. A novel adsorbent from carrot, tomato and polyethylene terephthalate waste as a potential adsorbent for Co(II) from aqueous solution: Kinetic and equilibrium studies [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6(1): 246– 257.
- [3] 文永林,刘 攀,汤 琪.农林废弃物吸附脱除废水中重金属研究 进展[J]. 化工进展, 2016, 35(4):1208-1215.

WEN Yong-lin, LIU Pan, TANG Qi. Review of removal of heavy metal ions from wastewater with agricultural and forestry waste as adsorbent [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2016, 35(4):1208– 1215.

 [4] Kumar P S, Ramalingam S, Sathyaselvabala V, et al. Removal of cadmium (II) from aqueous solution by agricultural waste cashew nut shell
 [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2012, 29(6):756–768.

- [5] Yu K, Yang S G, Liu C, et al. Degradation of organic dyes via bismuth silver oxide initiated direct oxidation coupled with sodium bismuthate based visible light photocatalysis[J]. *Environmental Science & Technolo*gy, 2012, 46(13):7318–7326.
- [6] Hosseinzadeh S, Hosseinzadeh H, Pashaei S, et al. Synthesis of magnetic functionalized MWCNT nanocomposite through surface RAFT copolymerization of acrylic acid and N-isopropyl acrylamide for removal of cationic dyes from aqueous solutions[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2018, 161(10):34-44.
- [7] 胡 奇.改性生物质材料对水中苯胺的吸附性能及去除工艺研究 [D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2016.

HU Qi. Study on adsorption behaviour and removal process with modified biomass for aniline in water[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016.

- [8] Taseidifar M, Makavipour F, Pashley R M, et al. Removal of heavy metal ions from water using ion flotation[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2017, 11(11):182–190.
- [9] 苑丹丹,田 蕾, 沈筱彦. 苯胺有机废水处理技术研究进展[J]. 能源 化工, 2017, 38(2):60-64.

YUAN Dan-dan, TIAN Lei, SHEN Xiao-yan. Research progress on the treatment technology of aniline wastewater[J]. *Energy Chemical Industry*, 2017, 38(2):60-64.

- [10] Dai Y J, Sun Q Y, Wang W S, et al. Utilizations of agricultural waste as adsorbent for the removal of contaminants: A review[J]. *Chemo-sphere*, 2018, 211(6):235-253.
- [11] Rosales E, Ferreira L, Sanromán M Á, et al. Enhanced selective metal adsorption on optimised agroforestry waste mixtures[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 182(1):41-49.
- [12] Spaltro A, Pila M, Simonetti S, et al. Adsorption and removal of phenoxy acetic herbicides from water by using commercial activated carbons: Experimental and computational studies[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2018, 218(10):84–93.
- [13] Ma J C, Shen J W, Wang C Z, et al. Preparation of dual-function chelating resin with high capacity and adjustable adsorption selectivity to variety of heavy metal ions[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, 91(5):532-538.
- [14] 王达道. 静电纺丝纳米纤维材料的制备及其对水中复合污染物的 吸附研究[D]. 南京:南京大学, 2017.

WANG Da-dao. Electrospinning nanofibers for adsorption of contaminant from water[D]. Nanjing: Nanjing University, 2017.

[15] 杜兆林. 河流突发铜污染应急吸附技术研究及处置决策分析[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2016. DU Zhao-lin. Study on adsorption technology for emergency treat-

ment of sudden copper pollution in rivers and the decision analysis [D]. Harbin:Harbin Institute of Technology, 2016.

[16] 吴婉滢, 陈迪云, 张晓峰, 等. 废弃农林生物质处理重金属离子废水的研究进展[J]. 工业用水与废水, 2016, 47(4):7-11.

WU Wan-ying, CHEN Di-yun, ZHANG Xiao-feng, et al. Research progress of heavy metal ions-containing wastewater treatment by agricultural and forest wastes[J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2016, 47 (4):7-11. [17] 孙宗康. 生物质自成型活性炭制备方法研究[D]. 合肥:合肥工业 大学, 2016.

SUN Zong-kang. Study on preparation technology of biomass selfformed activated carbon[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2016.

- [18] Yahya M A, Al-Qodah Z, Ngah C W Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2015, 46(2):218-235.
- [19] Ahmadpour A, Do D D. The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation[J]. *Carbon*, 1997, 35 (12) : 1723-1732.
- [20] Kulumkan S, Emil O, Gulnara K. et al. Activated carbon obtained from the cotton processing wastes[J]. *Diamond and Related Materials*, 2019, 91(1):90–97.
- [21] Mahmood-ul-Hassan M, Suthar V, Rafique E, et al. Kinetics of cadmium, chromium, and lead sorption onto chemically modified sugarcane bagasse and wheat straw[J]. *Environmental Monitoring & Assessment*, 2015, 187(7):470.
- [22] Hokkanen S, Bhatnagar A, Sillanpää M. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity [J]. Water Research, 2016, 91(1):156-173.
- [23] Klemm D, Heublein B, Fink H P, et al. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material[J]. Angew Chem Int Ed, 2005, 44 (22):3358-3393.
- [24] 聂发辉, 刘荣荣, 周永希, 等. 利用木质纤维素废弃物吸附重金属 离子的研究进展[J]. 水处理技术, 2016, 42(1):12-19.
 NIE Fa-hui, LIU Rong-rong, ZHOU Yong-xi, et al. Advances in research on adsorption of heavy metal ions by lignocellulosic waste[J]. *Technology of Water Treatment*, 2016, 42(1):12-19.
- [25] Fourest E, Volesky B. Contribution of sulfonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitans*[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 30(1):277-282.
- [26] Shah B A, Pandya D D, Shah H A. Impounding of ortho-chlorophenol by zeolitic materials adapted from bagasse fly ash: Four factor three level box-behnken design modelling and optimization[J]. Arabian Journal for Science & Engineering, 2016, 42(1):1-20.
- [27] Gupta V K, Bina G, Arshi R, et al. A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye: Acid blue 113[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(1):891–901.
- [28] Kumar P S, Ramalingam S, Senthamarai C, et al. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell:Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions[J]. *Desalination*, 2010, 261(1):52-60.
- [29] Etim U J, Umoren S A, Eduok U M. Coconut coir dust as a low cost adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solution[J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2016, 20(S1):67-76.
- [30] Boota R, Bhatti H N, Hanif M A. Removal of Cu(II) and Zn(II) using lignocellulosic fiber derived from *Citrus reticulata* (Kinnow) waste biomass[J]. Separation Science & Technology, 2009, 44 (16): 4000-

4022

- [31] Singh J, Ali A, Prakash V. Removal of lead (II) from synthetic and batteries wastewater using agricultural residues in batch/column mode
 [J]. International Journal of Environmental Science & Technology, 2014, 11(6):1759–1770.
- [32] Sadaf S, Bhatti H N. Batch and fixed bed column studies for the removal of Indosol Yellow BG dye by peanut husk[J]. *Journal of the Tai*wan Institute of Chemical Engineers, 2014, 45(2):541–553.
- [33] Park D, Yun Y S, Park J M. The past, present, and future trends of biosorption[J]. Biotechnology & Bioprocess Engineering, 2010, 15(1): 86-102.
- [34] Sahmoune M N, Louhab K, Boukhiar A. Advanced biosorbents materials for removal of chromium from water and wastewaters[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2011, 30(3):284-293.
- [35] Munagapati V S, Kim D S. Adsorption of anionic azo dye congo red from aqueous solution by cationic modified orange peel powder[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 220(4):540–548.
- [36] Saka C. Applications on agricultural and forest waste adsorbents for the removal of lead (II) from contaminated waters[J]. International Journal of Environmental Science & Technology, 2012, 9 (2): 379– 394.
- [37] Bairagi H, Khan M M, Ray L, et al. Adsorption profile of lead on Aspergillus versicolor: A mechanistic probing[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(1):756-764.
- [38] Guiza S. Biosorption of heavy metal from aqueous solution using cellulosic waste orange peel[J]. *Ecological Engineering*, 2017, 99 (11): 134–140.
- [39] Zhang L, Yan S K, Sun F. Research advances of heavy metal removal by biosorption[J]. Northern Environment, 2013, 29(4):62–65.
- [40] Kelly-Vargas K, Cerro-Lopez M, Reyna-Tellez S, et al. Biosorption of heavy metals in polluted water, using different waste fruit cortex[J]. *Physics & Chemistry of the Earth*, 2012, 37/38/39(3):26-29.
- [41] 岳 媛, 胡学伟, 李静园, 等. 活性炭粒径对吸附不同分子质量有机污染物的影响[J]. 工业水处理, 2014, 34(1):54-57.
 YUE Yuan, HU Xue-wei, LI Jing-yuan, et al. Effect of particle size of activated carbon on the adsorption for organic pollutants with different molecular weights[J]. *Industrial Water Treatment*, 2014, 34(1): 54-57.
- [42] 王忆娟. 植物纤维性农业废弃物处理重金属废水的研究进展[J]. 化学与生物工程, 2013, 30(9):5-7.
 WANG Yi-juan. Research progress in application of fibrous agricultural wastes in heavy metal wastewater treatment[J]. Chemistry & Bio-
- [43] Hu Q, Gao D W, Pan H Y, et al. Equilibrium and kinetics of aniline adsorption onto crosslinked sawdust-cyclodextrin polymers[J]. RSC Advances, 2014, 4:40071-40077.

engineering, 2013, 30(9):5-7.

- [44] Xu P, Zeng G M, Huang D L, et al. Adsorption of Pb(II) by iron oxide nanoparticles immobilized *Phanerochaete chrysosporium*: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanisms analysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 203(5):423-431.
- [45] Pandiarajan A, Kamaraj R, Vasudevan S, et al. OPAC(orange peel ac-

-15-

tivated carbon) derived from waste orange peel for the adsorption of chlorophenoxyacetic acid herbicides from water: Adsorption isotherm, kinetic modelling and thermodynamic studies[J]. *Bioresouce Technology*, 2018, 261(4):329-341.

- [46] Nayak A, Bhushan B, Gupta V, et al. Chemically activated carbon from lignocellulosic wastes for heavy metal wastewater remediation: Effect of activation conditions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 493(1):228–240.
- [47] Singha B, Das S K. Biosorption of Cr (VI) ions from aqueous solutions: Kinetics, equilibrium, thermodynamics and desorption studies
 [J]. Colloids & Surfaces B Biointerfaces, 2011, 84(1):221-232.
- [48] Jaya S V C, Das D, Das N. Optimization of parameters for praseodymium (Ⅲ) biosorption onto biowaste materials using response surface methodology: Equilibrium, kinetic and regeneration studies[J]. *Ecological Engineering*, 2015, 81(7):321–327.
- [49] Cheraghi E, Ameri E, Moheb A. Adsorption of cadmium ions from aqueous solutions using sesame as a low-cost biosorbent: Kinetics and equilibrium studies[J]. International Journal of Environmental Science & Technology, 2015, 12(8):1-14.
- [50] Vázquez G, Calvo M, Freire M S, et al. Chestnut shell as heavy metal adsorbent: Optimization study of lead, copper and zinc cations removal [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 172(2):1402–1414.
- [51] Gao D W, Hu Q, Pan H Y, et al. High-capacity adsorption of aniline using surface modification of lignocellulose-biomass jute fibers[J]. *Bioresouce Technology*, 2015, 193(6):507-512.
- [52] Anastopoulos I, Kyzas G Z. Agricultural peels for dye adsorption: A review of recent literature[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2014, 200: 381–389.
- [53] Wu Y, Luo H J, Wang H. Efficient removal of congo red from aqueous solutions by surfactant-modified hydroxo aluminum/graphene composites[J]. Separation Science and Technology, 2014, 49 (17) : 2700– 2710.
- [54] Du Z L, Zheng T, Wang P, et al. Fast microwave-assisted preparation of a low-cost and recyclable carboxyl modified lignocellulose-biomass jute fiber for enhanced heavy metal removal from water[J]. *Bioresouce Technology*, 2016, 201(2):41-49.
- [55] Baccar R, Blánquez P, Bouzid J, et al. Modeling of adsorption isotherms and kinetics of a tannery dye onto an activated carbon prepared from an agricultural by-product[J]. Fuel Processing Technology,

2013, 106:408-415.

- [56] Hameed B H, Din A T, Ahmad A L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 141(3):819-825.
- [57] Ho Y S, Mckay G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. Process Biochemistry, 1999, 34(5):451-465.
- [58] Tan I A, Ahmad A L, Hameed B H. Adsorption of basic dye on highsurface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 154(1):337–346.
- [59] 聂小琴, 董发勤, 刘明学, 等. 生物吸附材料梧桐树叶对铀的吸附 行为研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 32(5):1290-1294. NIE Xiao-qin, DONG Fa-qin, LIU Ming-xue, et al. Characteristics of biosorption by biological adsorbent of platanus leaves[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 32(5):1290-1294.
- [60] Farhan A M. Equilibrium and kinetic studies of cadmium (II) and lead (II) ions biosorption onto *Ficus carcia* leaves[J]. *International Journal of Industrial Chemistry*, 2013, 4(1):1–8.
- [61] Lugolugo V, Hernándezlópez S, Barreradíaz C, et al. A comparative study of natural, formaldehyde-treated and copolymer-grafted orange peel for Pb(II) adsorption under batch and continuous mode[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(2):1255–1264.
- [62] Zhou Q, Yan C J, Luo W J. Preparation of a novel carboxylate-rich wheat straw through surface graft modification for efficient separation of Ce(III) from wastewater[J]. *Materials & Design*, 2016, 97(5):195– 203.
- [63] Ahmad A A, Hameed B H. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste[J]. *Journal of Haz*ardous Materials, 2010, 175(1):298-303.
- [64] Ahmad A A, Idris A, Hameed B H. Modeling of disperse dye adsorption onto bamboo-based activated carbon in fixed-bed column[J]. *De-salination & Water Treatment*, 2014, 52(1/2/3):248-256.
- [65] Pal S, Mukherjee S, Ghosh S. Nonlinear kinetic analysis of phenol adsorption onto peat soil[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2014, 71(4): 1593–1603.
- [66] Ghosh A, Chakrabarti S, Ghosh U C. Fixed-bed column performance of Mn-incorporated iron (III) oxide nanoparticle agglomerates on As (III) removal from the spiked groundwater in lab bench scale[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 248(7):18-26.