

小麦秸秆对水中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附特性

谭光群¹, 袁红雁¹, 刘勇², 肖丹¹

(1. 四川大学化学工程学院, 成都 610065; 2. 四川大学分析测试中心, 成都 610064)

摘要:以农业废弃物小麦秸秆为吸附材料, 探讨了小麦秸秆对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附特性, 重点研究了吸附时间、离子浓度、溶液 pH 值等对小麦秸秆吸附 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的影响。结果表明, 溶液 pH 值对吸附的影响大, 在 pH 2.0 ~ 6.0 范围内, 吸附量随溶液初始 pH 值的升高而升高。小麦秸秆吸附 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的速度快, 吸附动力学过程可以用准二级动力学方程进行描述。金属离子初始浓度在 0.01 ~ 2.0 mmol·L⁻¹ 范围时, Langmuir 方程可以很好地描述 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的等温吸附行为, 拟合得到的理论饱和吸附量分别为 0.15 mmol·g⁻¹ 和 0.11 mmol·g⁻¹。小麦秸秆经 NaOH 水解处理后, 对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的饱和吸附量分别增加至 0.31 mmol·g⁻¹ 和 0.22 mmol·g⁻¹, 为未处理时的 2 倍左右。而经酯化处理后, 对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的饱和吸附量减小, 分别减小至 0.08 mmol·g⁻¹ 和 0.06 mmol·g⁻¹。红外光谱显示, 小麦秸秆经酯化处理后, 其表面具有金属离子吸附活性的羧酸根含量减少, 而经 NaOH 处理后, 羧酸根的含量增加, 羧酸根在小麦秸秆结合金属离子的过程中起着重要作用。

关键词: 秸秆; 吸附; 重金属; pH 值; 动力学; 饱和吸附量

中图分类号: X505 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)08-2298-07

Characteristics of Pb^{2+} and Cd^{2+} Sorption in Aqueous Solution by Wheat Straw

TAN Guang-qun¹, YUAN Hong-yan¹, LIU Yong², XIAO Dan¹

(1. College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. Analysis and Testing Center, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: Wheat straw was used as biosorbent for lead and cadmium removal from aqueous solution. Especially, the effect of solution pH, contact time and ions concentration on the sorption process was intensively discussed. Result indicated that the metal removal was strongly dependent on solution pH and the sorption capacity increased with the increasing of solution pH in the pH range of 2.0-6.0. The sorption kinetic process fit well with the pseudo-second-order. Langmuir isotherm equation was used to evaluate the sorption capacity of the biomass. The $q_{\max}$ values for Pb^{2+} and Cd^{2+} were 0.15 mmol·g⁻¹ and 0.11 mmol·g⁻¹ respectively. After NaOH hydrolated, wheat straw showed higher sorption capacity both for Pb^{2+} and Cd^{2+} , $q_{\max}$ values for Pb^{2+} and Cd^{2+} reached 0.31 and 0.22 mmol·g⁻¹ respectively. While the sorption capacity for Pb^{2+} and Cd^{2+} on esterified wheat straw decreased greatly. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis showed that carboxylic groups on the biomass play an important role in Pb^{2+} and Cd^{2+} sorption process.

Key words: wheat straw; sorption; heavy metal; pH; kinetics; sorption capacity

随着现代工业的迅猛发展, 水体污染越来越严重。重金属由于难以被微生物降解, 并可通过食物链富集, 危害人体健康, 成为当今世界普遍关注的环境问题之一。常见的处理含重金属废水的方法有化学沉淀法、离子交换法、膜技术以及活性炭吸附等。近年来, 生物吸附法受到广泛关注, 成为一种新型的废水处理方法。该法利用生物体或其衍生物吸附溶液中的金属离子, 适合于处理大体积低浓度重金属废水^[1-3]。因此, 寻找来源广泛、高效价廉的新型吸附材料就成为解决重金属废水处理的关键。

大量研究表明, 锯末、树皮、果壳等农林废弃物可以用于吸附去除溶液中的重金属离子, 利用农林废弃物处理含重金属废水已经开始引起人们的关注^[4-7]。小麦秸秆是小麦生产过程中产生的副产物, 我国每年都有大量小麦秸秆产生。目前, 有关小麦秸

秆用于重金属废水处理的研究报道甚少, 本实验以小麦秸秆为吸附材料, 探讨小麦秸秆对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的生物吸附过程, 重点讨论了吸附动力学和等温吸附过程以及小麦秸秆的化学处理, 结合红外光谱分析探讨小麦秸秆结合金属离子可能的机制, 以期为利用小麦秸秆等农业废弃物去除水体中重金属离子提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

实验所用小麦秸秆为成熟的普通品种小麦川育 16 (*Triticum aestivum*) 的茎秆。小麦秸秆经去离子水

收稿日期: 2010-09-21; 修订日期: 2010-11-15

基金项目: 四川大学青年教师科研启动基金项目 (2009SCU11027)

作者简介: 谭光群 (1972 ~), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为环境分析化学, E-mail: tan25666@sina.com

清洗,风干,粉碎,过 80 目筛,然后在 80℃ 条件下烘干,储存于干燥器中备用. 实验所用的 HCl、NaOH、CH₃OH、Pb(NO₃)₂、Cd(NO₃)₂ 及其它试剂均为分析纯,水为二次去离子水. 配制浓度为 100 mmol·L⁻¹ 的单元素标准溶液备用,使用时逐级稀释到所需浓度.

1.2 实验方法

称取 0.5 g 小麦秸秆、200 mL Pb(NO₃)₂ 或 Cd(NO₃)₂ 溶液于 400 mL 烧杯中,此时小麦秸秆浓度为 2.5 g·L⁻¹. 常温搅拌,过滤,采用 SOLAAR M6 MK2 原子吸收光谱仪测定滤液中金属离子的浓度,按式(1)计算小麦秸秆对金属离子的吸附量 q_e (mmol·g⁻¹).

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) \times V}{m \times 1\,000} \tag{1}$$

式中, c_0 和 c_e 分别为溶液中 Pb²⁺ 或 Cd²⁺ 的初始浓度和吸附后的平衡浓度 (mmol·L⁻¹), V 是溶液的体积 (mL), m 是小麦秸秆的质量 (g).

在初始 pH 值影响实验中,金属离子的初始浓度取 0.1 mmol·L⁻¹,用 0.01 mol·L⁻¹ 的 NaOH 或 HNO₃ 调节溶液的初始 pH 值在 2.0~6.0 范围. 在动力学实验中,金属离子的初始浓度取 0.1 mmol·L⁻¹ 和 0.5 mmol·L⁻¹,搅拌时间为 5~120 min. 在吸附等温线(离子浓度系列)实验中,金属离子的初始浓度分别为 0.01、0.05、0.1、0.5、1.0 和 2.0 mmol·L⁻¹. 每次实验重复 2 次,以平均值表示结果.

1.3 小麦秸秆的化学处理

1.3.1 小麦秸秆的酯化

称取 9 g 小麦秸秆,加入 633 mL 99.9% 的甲醇和 5.4 mL 浓 HCl,在 60℃ 条件下搅拌 48 h. 过滤,用去离子水洗涤小麦秸秆以猝灭该酯化反应^[8~10]. 将水洗后的小麦秸秆在 80℃ 条件下烘干,储存于干燥器中,备用.

1.3.2 小麦秸秆的水解

称取 9 g 小麦秸秆,加入 100 mL 0.1 mol·L⁻¹ NaOH,室温下反应 60 min. 过滤,用去离子水洗涤小麦秸秆至中性. 将水洗后的小麦秸秆在 80℃ 条件下烘干,储存于干燥器中,备用.

1.4 动力学与等温吸附模型

1.4.1 动力学模型

本实验采用准一级和准二级动力学模型对小麦秸秆结合 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 的动力学过程进行拟合^[11,12]. 准一级动力学模型认为金属离子的吸附速率(即金属离子占据吸附剂表面位点的速率)与吸

附剂表面未被占据的吸附位点数目成正比,准二级动力学模型认为金属离子的吸附速率与吸附剂表面未被占据的吸附位点数目的平方成正比. 准一级和准二级动力学模型可表示成以下的线性模式:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{2}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{3}$$

式中, q_t 和 q_e 分别为时刻 t 和平衡时小麦秸秆对金属离子的吸附量 (mmol·g⁻¹), k_1 (min⁻¹) 为准一级动力学模型的速率常数, k_2 [g·(mmol·min)⁻¹] 为准二级动力学模型的速率常数.

分别将 $\ln(q_e - q_t)$ 对 t 和 t/q_t 对 t 作图,可计算出速率常数 k_1 、 k_2 以及利用准一级和准二级动力学模型拟合得到的平衡吸附量 q_e (mmol·g⁻¹). 另外, Kumar 等^[13] 还提出可以用初始吸附速率 v_0 [mmol·(g·s)⁻¹] 来判断初始吸附速率的快慢, v_0 的表达式如下:

$$v_0 = k_2 q_e^2 \tag{4}$$

1.4.2 等温吸附模型

为了定量说明小麦秸秆以及经化学处理的小麦秸秆对金属离子 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 的吸附能力的大小,本实验采用 Langmuir 等温吸附模型对实验数据进行拟合. Langmuir 等温吸附模型是最常用的描述吸附体系中金属离子吸附量与溶液中金属离子平衡浓度之间关系的吸附模型^[14]. Langmuir 等温吸附方程可表示成如下的线性模式:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} c_e \tag{5}$$

式中, K_L 为吸附常数 (L·mmol⁻¹), q_e 和 q_m 分别为小麦秸秆对 Pb²⁺、Cd²⁺ 的平衡吸附量和 Langmuir 单分子层最大吸附量 (mmol·g⁻¹). 将 c_e/q_e 对 c_e 作图,可计算出吸附常数 K_L 和利用 Langmuir 等温吸附模型拟合得到的单分子层最大吸附量 (mmol·g⁻¹).

2 结果与讨论

2.1 小麦秸秆的红外光谱分析

采用 Nicolet 5700 傅立叶转换红外光谱仪对小麦秸秆进行红外光谱分析,小麦秸秆样品在 4 000~400 cm⁻¹ 范围进行扫描,所得红外光谱见图 1.

从图 1 可见,小麦秸秆在 3 344、2 900、1 733、1 656、1 507、1 457、1 374、1 250、1 163 和 1 054 cm⁻¹ 处出现吸收谱带,其中主要的吸收谱带可归属如下^[15~17]: 3 344 cm⁻¹ 处宽而且强的峰可归属为 O—H 和 N—H 的伸缩振动峰(元素分析结果表明

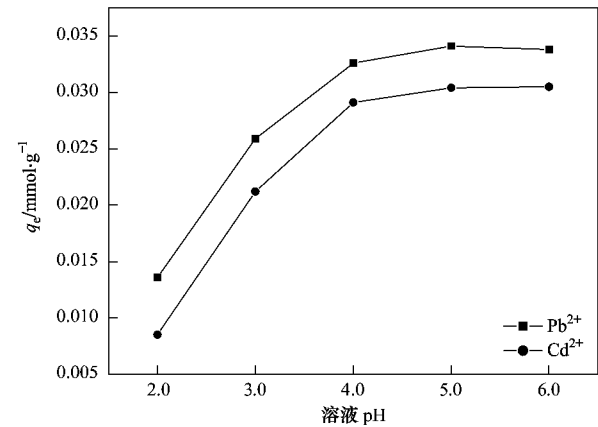


图3 小麦秸秆对 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 的吸附量随溶液 pH 的变化
Fig. 3 Variation of Pb²⁺ and Cd²⁺ sorption capacities with solution pH

所得的平衡吸附量 $q_{e,exp}$ (将搅拌 120 min 时的吸附量作为实验平衡吸附量 $q_{e,exp}$) 相差甚远,且相关系数 R^2 远小于 1,说明小麦秸秆吸附 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 的动力学行为与准一级动力学模型不吻合.而由准二级动力学模型拟合得到的平衡吸附量 q_e 与实验所得的平衡吸附量 $q_{e,exp}$ 非常接近,且相关系数 R^2 均大于 0.999,说明小麦秸秆吸附 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 的动力学行为符合准二级动力学模型.该实验结果与一些

文献报道一致,如 Taty-Costodes 等^[18] 报道了 Pb²⁺ 在 *Pinus sylvestris* 锯屑表面的吸附动力学行为符合准二级动力学模型;De Franca 等^[19] 报道了 Cd²⁺ 在 *Sargassum* sp. 上的吸附符合准二级动力学模型.小麦秸秆结合 Pb²⁺、Cd²⁺ 的动力学过程符合准二级动力学模型,表明小麦秸秆吸附金属离子的过程为化学吸附,Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 主要通过化学键合作用结合在小麦秸秆表面^[11,12].

表 1 所示的吸附速率常数还显示,对于 0.1 mmol·L⁻¹ 的 Pb²⁺ 和 Cd²⁺,速率常数 k_2 分别为 60.66 [g·(mmol·min)⁻¹] 和 30.51 [g·(mmol·min)⁻¹].当 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 浓度增加到 0.5 mmol·L⁻¹ 时,速率常数 k_2 分别为 6.52 [g·(mmol·min)⁻¹] 和 4.89 [g·(mmol·min)⁻¹].Ho^[12] 与 Reddad 等^[20] 的研究结果表明,金属离子初始浓度升高时,吸附量将增加,到达平衡的吸附时间会延长,从而使速率常数 k_2 值下降.另外,根据表 1,初始吸附速率 v_0 随金属离子浓度的增加而增加.对于 Pb²⁺,当初始浓度从 0.1 mmol·L⁻¹ 增加到 0.5 mmol·L⁻¹ 时, v_0 从 0.040 2 [mmol·(g·s)⁻¹] 增加到 0.083 2 [mmol·(g·s)⁻¹];对于 Cd²⁺, v_0 从 0.018 9 [mmol·(g·s)⁻¹] 增加到 0.026 1 [mmol·(g·s)⁻¹].原因可能是金属离子浓度越大,由浓度梯度引起的推动力越大^[21].

		表 1 由准一级和准二级动力学模型拟合得到的速率常数和平衡吸附量 q_e							
		Table 1 Rate constants k_1 , k_2 , q_e , v_0 and R^2 estimated from first-order and second-order kinetic models							
c_0 /mmol·L ⁻¹		准一级动力学模型			准二级动力学模型				$q_{e,exp}$ /mmol·g ⁻¹
		k_1	q_e	R^2	k_2	v_0	q_e	R^2	
Pb ²⁺	0.1	0.020 9	0.001 6	0.635 3	60.66	0.040 2	0.025 8	1	0.025 6
	0.5	0.022 0	0.012 9	0.594 7	6.52	0.083 2	0.112 9	0.999 8	0.111 4
Cd ²⁺	0.1	0.023 2	0.003 0	0.726 4	30.51	0.018 9	0.024 9	1	0.024 6
	0.5	0.021 1	0.016 2	0.708 7	4.89	0.026 1	0.073 1	0.999 7	0.071 1

2.3 pH 值对吸附的影响

实验考察了溶液初始 pH 值在 2.0~6.0 范围时对小麦秸秆吸附重金属离子的影响(图 3).pH 范围的选取主要考虑到两方面的因素:一是在较高的 pH 条件下,金属离子会水解甚至生成沉淀;二是对于含重金属离子的实际废水如电镀废水,通常是弱酸性的.

从图 3 可见,小麦秸秆对 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 的吸附受溶液 pH 值影响较大.当初始 pH 值为 2 时,小麦秸秆对 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 的吸附量较小,分别为 pH 值为 5 时的 40% 和 28%.在 pH 2.0~4.0 范围,小麦秸秆对 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 的吸附量迅速增加.在 pH 4.0~6.0

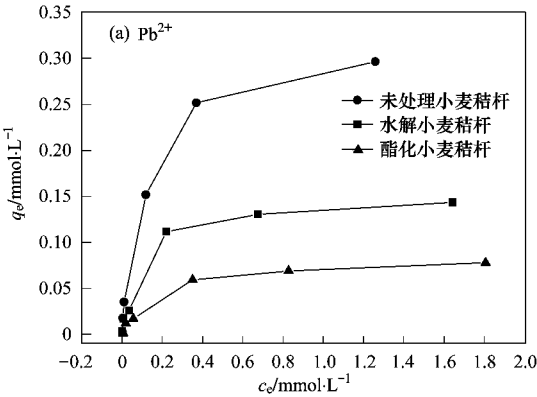
范围,小麦秸秆对 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 的吸附量变化不大.

研究表明,溶液 pH 值对吸附的影响主要体现在 2 个方面.一方面,溶液的 pH 条件会影响金属离子的存在形态,从而影响金属离子与吸附剂的相互作用.另一方面,pH 值的大小会影响生物吸附材料表面官能团的结构及荷电情况^[2].小麦秸秆主要由纤维素、半纤维素和木质素组成.小麦秸秆的红外光谱分析显示小麦秸秆结构中含有羟基、羧基等官能团,可作为金属离子的结合位点.当 pH 值较低时,这些官能团是质子化的,结合金属离子的能力弱;随 pH 值增大,H⁺ 从官能团上解离下来,暴露出更多带负电荷的基团,有利于金属离子的结合.本实验中涉

及的 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 浓度范围为 $0.01 \sim 2.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 由于金属离子的水解, 溶液 pH 值在 $5.0 \sim 6.0$ 范围, 所以在后续的实验中, 不对溶液 pH 值作调整.

2.4 等温吸附曲线

小麦秸秆以及经酯化和水解处理后的小麦秸秆



对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} (初始浓度范围 $0.01 \sim 2.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的吸附量随溶液中金属离子平衡浓度的变化如图 4 所示. 可以看出, 随着溶液中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 平衡浓度增加, 吸附量增大. 小麦秸秆经水解处理后对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附量均增加, 而经酯化处理对金属离子的吸附量减弱.

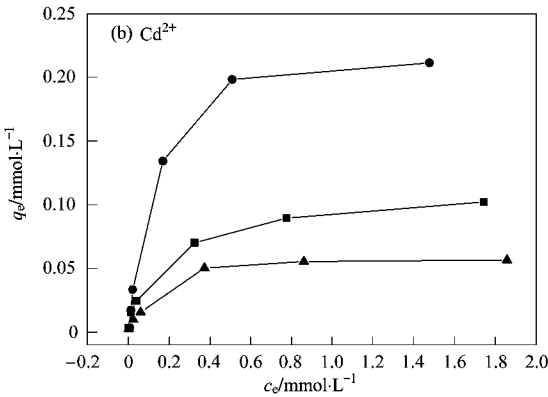


图 4 小麦秸秆对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附量随溶液中金属离子平衡浓度的变化
Fig. 4 Variation of Pb^{2+} and Cd^{2+} sorption capacities on native, hydrolyzed and esterified wheat straw with metal ions equilibrium concentration

将不同金属离子浓度条件下的吸附数据用 Langmuir 等温吸附模型进行拟合, 所得结果见表 2. 可以看出, Langmuir 等温吸附模型能够用于描述小麦秸秆对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附, 相关系数 R^2 均大于 0.99. 由 Langmuir 模型得到小麦秸秆对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的理论饱和吸附量分别为 $0.15 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ($31.08 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 和 $0.11 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ($12.36 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). 小麦秸秆经水解处理后, 对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的饱和吸附量分别增加至 $0.31 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ($64.24 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 和 $0.22 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ($24.73 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), 约为未处理时的 2 倍. 而经酯化处理后, 对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的饱和吸附量

为 $0.08 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.06 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, 均显著降低. 该实验结果与文献报道一致, 如 Tiemann 等^[9] 报道紫花苜蓿经 NaOH 处理后, 对 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} 的吸附量增加, 经酯化处理后对 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} 的吸附量减小; Memon 等^[22] 用 NaOH 处理锯屑, 对 Cd^{2+} 的最大吸附量增加为未处理时的 4 倍; NaOH 处理前后的紫花苜蓿对 Pb^{2+} 的最大吸附量分别为 $43.0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $89.2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ [10].

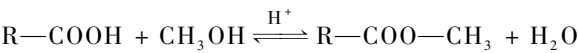
大量研究探讨了生物吸附材料的酯化和水解过程, 小麦秸秆的酯化和水解过程可用如下方程表示^[8-10].

表 2 Langmuir 拟合结果

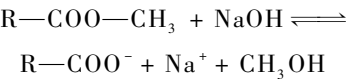
Table 2 Parameters of Langmuir model for Pb^{2+} and Cd^{2+} binding on wheat straw

处理	Pb^{2+}			Cd^{2+}		
	$K_L / \text{L}\cdot\text{mmol}^{-1}$	$q_m / \text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	$K_L / \text{L}\cdot\text{mmol}^{-1}$	$q_m / \text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
未处理小麦秸秆	11.10	0.15	0.995 0	9.79	0.11	0.994 1
水解后小麦秸秆	15.22	0.31	0.995 5	11.42	0.22	0.999 3
酯化后小麦秸秆	8.68	0.08	0.995 8	9.02	0.06	0.997 0

酯化反应:



水解反应:



其中, R 表示小麦秸秆中的其他成分. 可见, 酯化反应使得小麦秸秆中的羧基 ($-\text{COOH}$) 与甲醇反应生成了酯; 而 NaOH 的水解过程则是将酯基转化为羧基或羧酸根 ($-\text{COOH}$ 或 $-\text{COO}^-$). 羧基是典型的具有重金属吸附活性的基团, 小麦秸秆经 CH_3OH 酯化处理后, 羧基的数量减少, 结合重金属离子的能

力降低;水解反应则是将酯基转化为具有重金属吸附活性的羧基,有利于吸附能力的增加. 图 1 分别为经酯化和水解后小麦秸秆的红外光谱. 从图 1 可见,小麦秸秆经化学处理后,红外光谱出现明显变化,特别是在 $1\,800 \sim 1\,500\text{ cm}^{-1}$ 范围. 在未处理小麦秸秆的红外光谱中,这一区域分别在 $1\,733$ 和 $1\,656\text{ cm}^{-1}$ 处出现 2 个吸收带,分别为酯、羧酸类化合物中羰基的伸缩振动峰和羧酸根 (COO^-) 基团中羰基的伸缩振动峰. 小麦秸秆经酯化处理, $1\,733\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰增强了,而 $1\,656\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰变得不明显,说明酯基数目增加,而羧酸根的数目减少了;相反,小麦秸秆经水解处理后[图 1(c)], $1\,733\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰消失, $1\,656\text{ cm}^{-1}$ 处出现强的吸收峰,即小麦秸秆水解后酯基数目减少,羧酸根的含量增加了. 小麦秸秆处理前后的红外光谱数据很好地证实了水解和酯化反应的进行.

图 5 还给出了结合重金属离子前后小麦秸秆的红外光谱. 由图 5 可见,小麦秸秆结合重金属离子后, $1\,735\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,652\text{ cm}^{-1}$ 处的峰减弱, $3\,344\text{ cm}^{-1}$ 处的羟基峰向高波数移动, $1\,507\text{ cm}^{-1}$ 处的 N—H 振动峰减弱, $1\,374\text{ cm}^{-1}$ 处醇羟基振动峰向高波数移动,且峰强度增加. 所以,可认为小麦秸秆表面的羟基、羧基、胺基以及羧酸根等在小麦秸秆结合重金属离子的过程中起着重要作用.

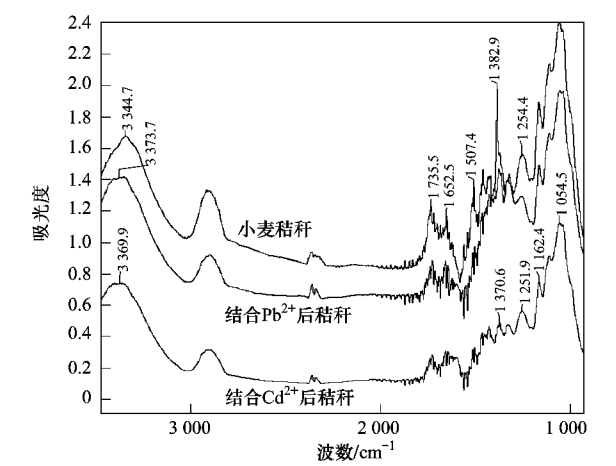


图 5 小麦秸秆以及结合 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 后小麦秸秆的红外光谱图
Fig.5 FTIR spectra of native, lead-laden and cadmium-laden wheat straw

将小麦秸秆与其它吸附剂对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附量进行比较可以看出(表 3),小麦秸秆、特别是经水解处理后的小麦秸秆对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附量与其他吸附剂相当. 小麦秸秆资源丰富、成本低廉,结合重金属离子的能力强,具有成为生物吸附材料的潜能.

表 3 小麦秸秆与其它吸附剂对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 吸附量比较
Table 3 Comparison of biosorption capacity between wheat straw and other biosorbent on Pb^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solution

吸附剂	$q_{\max}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$		文献
	Pb^{2+}	Cd^{2+}	
小麦秸秆	31.08	12.36	本研究
小麦秸秆(NaOH 处理)	64.24	24.73	本研究
锯屑(<i>Pinus sylvestris</i>)	22.22	19.08	[6]
稻壳灰(rice husk ash)	12.35		[7]
稻壳		8.58	[23]
花生壳		5.96	[24]
玉米芯		5.12	[25]
玉米芯(HNO_3 处理)		19.3	[25]
假单胞菌(<i>Pseudomonas Putida</i>)	56.2		[26]
细菌(<i>Enterobacter</i> sp.)	50.9	46.2	[27]
毛木耳子实体	20.33	18.91	[28]
白木耳子实体	19.16	19.98	[28]

3 结论

(1) 小麦秸秆对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附受溶液 pH 值的影响较大. 在供试 pH 值 $2.0 \sim 6.0$ 范围内,随 pH 值升高,小麦秸秆对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附量增大,其中在 pH $4.0 \sim 6.0$ 时吸附效果好. 小麦秸秆结合 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的动力学过程符合准二级动力学模型,表明小麦秸秆对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附属于化学吸附.

(2) 当金属离子初始浓度在 $0.01 \sim 2.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内,Langmuir 方程能很好地描述小麦秸秆对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的等温吸附过程,拟合得到的理论饱和和吸附量分别为 0.15 和 $0.11\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$. 小麦秸秆经 NaOH 水解处理后,对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的饱和吸附量分别增加至 0.31 和 $0.22\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$,约为未处理时的 2 倍,而经酯化处理的小麦秸秆对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的饱和吸附量均降低.

参考文献:

[1] 王建龙,韩英健,钱易. 微生物吸附金属离子的研究进展[J]. 微生物学通报, 2000, 27(6): 449-452.
[2] 王建龙,陈灿. 生物吸附法去除重金属离子的研究进展[J]. 环境科学学报, 2010, 30(4): 673-701.
[3] Wang J L, Chen C. Biosorbents for heavy metals removal and their future [J]. Biotechnology Advances, 2009, 27(2): 195-226.
[4] 周隽,翟建平,吕慧峰,等. 木屑和花生壳吸附去除水溶液中 Cr^{3+} 的试验研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(1): 122-125.
[5] Johnson P D, Watson M A, Brown J, et al. Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of $\text{Cu}(\text{II})$ from wastewater [J]. Waste Management, 2002, 22(3): 471-480.
[6] Taty-Costodes V C, Fauduet H, Porte C, et al. Removal of $\text{Cd}(\text{II})$ and $\text{Pb}(\text{II})$ ions from aqueous solutions by adsorption onto

- sawdust of *Pinus sylvestris* [J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, **105**(1-3): 121-142.
- [7] Feng Q G, Lin Q Y, Gong F Z, *et al.* Adsorption of lead and mercury by rice husk ash [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, **278**(1): 1-8
- [8] Gardea-Torresdey J L, Becker-Hapak M K, Hosea J M, *et al.* Effect of chemical modification of algal carboxyl groups on metal ion binding [J]. Environmental Science and Technology, 1990, **24**(9): 1372-1378.
- [9] Tiemann K J, Gardea-Torresdey J L, Gamez G, *et al.* Use of X-ray absorption spectroscopy and esterification to investigate Cr(Ⅲ) and Ni(Ⅱ) ligand in alfalfa biomass [J]. Environmental Science and Technology, 1999, **33**(1): 150-154.
- [10] Tiemann K J, Gamez G, Dokken K, *et al.* Chemical modification and X-ray absorption studies for lead (Ⅱ) binding by *Medicago sativa* (alfalfa) biomass [J]. Microchemical Journal, 2002, **71**(2-3): 287-293.
- [11] Ho Y S, McKay G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss flat [J]. Water Research, 2000, **34**(3): 735-742.
- [12] Ho Y S. Review of second-order models for adsorption systems [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, **136**(3): 681-689.
- [13] Kumar K V, Sivanesan S, Ramamurthi V. Adsorption of malachite green onto *Pithophora* sp., a fresh water algae: equilibrium and kinetic modeling [J]. Process Biochemistry, 2005, **40**(8): 2865-2872.
- [14] Cruz C C V, Da Costa A C A, Henriques C A, *et al.* Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum* sp. Biomass [J]. Bioresource Technology, 2004, **91**(3): 249-257.
- [15] Lin S, Rayson G D. Impact of surface modification on binding affinity distributions of *Datura innoxia* biomass to metal ions [J]. Environmental Science and Technology, 1998, **32**(10): 1488-1493.
- [16] 慈云祥,臧凯赛,高体玉. 几种微生物的红外光谱研究 [J]. 高等学校化学学报, 2002, **23**(6): 1047-1049.
- [17] Minamisawa M, Minamisawa H, Yoshida S. Adsorption behavior of heavy Metals on biomaterials [J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2004, **52**(18): 5606-5611.
- [18] Taty-Costodes V C, Fauduet H, Porte C, *et al.* Removal of Cd (Ⅱ) and Pb(Ⅱ) ions from aqueous solutions by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris* [J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, **105**(1-3): 121-142.
- [19] De Franca F P, Tavares A P M, Da Costa A C A. Calcium interference with continuous biosorption of Zinc by *Sargassum* sp. in tubular laboratory reactors [J]. Bioresource Technology, 2002, **83**(2): 159-163.
- [20] Reddad Z, Gerente C, Andres Y, *et al.* Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: Kinetic and equilibrium studies [J]. Environmental Science and Technology, 2002, **36**(9): 2067-2073.
- [21] Özer A, Akkaya G, Turabik M. Biosorption of acid blue (AB290) and acid blue 324 (AB324) dyes on *Spirogyra rhizopus* [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, **135**(1-3): 355-364.
- [22] Memon S Q, Memon N, Shah S W, *et al.* Sawdust - a green and economical sorbent for the removal of cadmium (Ⅱ) ions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **139**(1): 116-121.
- [23] Kumar U, Bandyopadhyay M. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk [J]. Bioresource Technology, 2006, **97**(1): 104-109.
- [24] Brown P, Jefcoat I A, Parrish D, *et al.* Evaluation of the adsorptive capacity of peanut hull pellets for heavy metals in solution [J]. Advance Environment Research, 2000, **4**(1): 19-29.
- [25] Leyva-Ramos R, Bernal-Jacome L A, Acosta-Rodriguez I. Adsorption of cadmium (Ⅱ) from aqueous solution on natural and oxidized corncob [J]. Separation and Purification Technology, 2005, **45**(1): 41-49.
- [26] Pardo R, Herguedas M, Barrado E, *et al.* Biosorption of cadmium, copper, lead and zinc by inactive biomass of *Pseudomonas putida* [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2003, **376**(1): 26-32.
- [27] Lu W B, Shi J J, Wang C H, *et al.* Biosorption of lead, copper and cadmium by an indigenous isolate *Enterobacter* sp. J1 possessing high heavy-metal resistance [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, **134**(1): 80-86.
- [28] 莫瑜,潘蓉,黄海伟,等. 毛木耳和白木耳子实体对 Cd(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)、Pb(Ⅱ) 和 Zn(Ⅱ) 的吸附特性研究 [J]. 环境科学, 2010, **31**(7): 1566-1574.