

锯末对 Cu^{2+} 的吸附特性研究

赵雪涛^{1,2}, 郝洪文¹

(1. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092; 2. 苏州科技学院环境科学与工程系, 苏州 215011)

摘要: 以工业废弃物锯末为吸附剂, 研究其对水中 Cu^{2+} 的吸附特性. 结果表明, 锯末对 Cu^{2+} 的吸附速度较快, 1 h 后基本达到平衡. 准二级速率方程很好地模拟了吸附反应的动力学方程 ($R^2 > 0.99$). 锯末对 Cu^{2+} 吸附主要机制是离子交换, 吸附量随 pH 升高而升高. 离子强度对吸附反应有一定影响. Cu^{2+} 和锯末一部分是内层结合, 一部分是外层结合. 经过酸碱处理的锯末在吸附能力上有了一定程度的提高. Langmuir 模型对原始锯末的吸附等温线拟合最好, Langmuir-Freundlich 模型对经过酸碱处理的锯末拟合最好. 热力学分析显示吸附反应具有自发性、放热、熵增特性.

关键词: 锯末; 吸附; Cu^{2+} ; 准二级速率方程; Langmuir-Freundlich 模型

中图分类号: X505 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2010)01-0217-06

Characteristics of Cu^{2+} Adsorption by Sawdust

ZHAO Xue-tao^{1,2}, GAO Hong-wen¹

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China.; 2. Department of Environmental Science and Engineering, Institute of Science and Technology of Suzhou, Suzhou 215011, China)

Abstract Sawdust was used to remove the copper ion from water as an absorbent. The result showed that adsorption of Cu^{2+} on the sawdust was a very rapid process and arrived at equilibrium about 1 h. The pseudo-second order kinetic equation gave better fitting result ($R^2 > 0.99$). The main mechanism of adsorption of Cu^{2+} on the sawdust was ion exchange, and the adsorption capacity increased as pH increased. Ion strength had some effects on adsorption capacity: one part of Cu^{2+} was held in an inner-sphere complex and the other part of Cu^{2+} was held in an outer-sphere complex. Adsorption capacity of treated sawdust by acid and base increased compared to original sawdust. Isotherm of treated sawdust was fitted well by Langmuir-Freundlich model; original sawdust was fitted well by Langmuir model. Thermodynamics analysis showed that the adsorption process was spontaneous, exothermic and the entropy increased.

Key words sawdust; adsorption; Cu^{2+} ; pseudo-second order kinetic equation; Langmuir-Freundlich model

铜具有良好的导电性、导热性、耐腐蚀性和延展性, 所以在工业上有着广泛的用途. 铜的污染主要来自电镀、冶炼、五金、石油化工和化学等工业废水的排放. 吸附法去除废水中的重金属是一个普遍采用的方法. 但由于活性炭价格昂贵, 寻找廉价吸附剂替代活性炭是环境科学研究的一个方向^[1], 其中锯末也是一个研究热点^[2~7].

与绝大多数软木和硬木要成长 10~100 a 才可以砍伐相比, 竹子 4~6 a 即可成材, 是一种速生的可再生资源. 在浙江南部, 竹子可用来生产木地板和造纸^[8]. 其中产生大量锯末作为废弃物需寻找一些利用途径. 本研究选用竹锯末作为吸附剂来吸附水中的 Cu^{2+} , 可谓一举两得.

1 材料与方法

1.1 锯末

锯末由浙江安吉木板加工厂提供, 由粉碎机磨碎, 过筛, 取 100~200 μm 之间的粉末, 在 70℃ 干燥 24 h 后备用.

1.2 试剂

取分析纯 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 加一定量的 HNO_3 , 用去离子水配成 Cu^{2+} 含量在 10 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的储备液, 溶液 pH 值保持在 4.5 左右. 取一定量的分析纯 KNO_3 , 用去离子水配成 0.01、0.05、0.1 和 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液, 待用.

1.3 实验仪器

美国 Perkin-Elmer 公司原子吸收光谱仪 AA-400, 江苏金坛市亿通电子有限公司恒温振荡器, 上海精密科学仪器有限公司 pH-25 型数显 pH 计.

1.4 吸附试验

取一定量的锯末, 50 mL 去离子水或一定浓度的 KNO_3 溶液加入 150 mL 锥形瓶内, 精确加入 Cu^{2+} 溶液后, 控制一定温度, 放入振荡器内, 一定时间后, 经 0.45 μm 微孔滤膜过滤, 取上清液用 AAS 测定.

收稿日期: 2009-02-02; 修订日期: 2009-04-13
基金项目: “十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAJ08B10); 苏州科技学院院科研基金项目(Z1336)
作者简介: 赵雪涛(1975~), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为环境吸附模型和环境化学, E-mail: zxt172@163.com

含量.

动力学(时间系列)实验中,锯末浓度为 $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, Cu^{2+} 初始浓度分别为 5 、 10 和 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 取样时间点设置为 3 s 、 5 s 、 10 s 、 15 s 、 30 s 、 1 min 、 2 min 、 5 min 、 10 min 、 30 min 、 1 h 、 2 h 、 3 h 和 4 h , 背景溶液为去离子水, 维持 Cu^{2+} 浓度 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 不变, 改变锯末浓度分别为 10 、 20 、 $30\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 重做动力学实验. 以下实验锯末浓度均为 $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

在初始 pH 影响实验中, 先用 HNO_3 调节含锯末的原始溶液的 pH 值到 3.5 , 静置 30 min , 然后用 KOH 将 pH 值调高, 反应 2 h , pH 计测定 pH 值在 $3.5\sim 8.0$ 之间. 然后加入 Cu^{2+} , 使 Cu^{2+} 浓度达到 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 吸附反应 4 h , 背景溶液分别为 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ KNO}_3$.

固定 pH 吸附等温实验包括: ①用未经酸碱处理的原锯末, Cu^{2+} 初始浓度分别为 2 、 5 、 7 、 10 、 15 、 20 、 30 、 50 、 $70\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (每个浓度分别对应 $1\sim 9$ 个点, 如表 3, 以下同), 背景溶液分别为去离子水, $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ KNO}_3$ 和 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ KNO}_3$, 吸附反应 4 h , pH 计测定原锯末的 pH 值在 5.35 ± 0.05 范围内; ②先将原锯末用 HNO_3 将 pH 值调到 3.5 , 静置 30 min , 然后用 KOH 将 pH 值调高, 反应 2 h 后, pH 计测定 pH 值在 $5.3\sim 6.5$ 左右, Cu^{2+} 初始浓度同①, 吸附反应 4 h , 背景溶液分别为 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ KNO}_3$. 以上实验, 温度都控制在 $(22\pm 1)^\circ\text{C}$.

温度实验中, 温度分别设为 13 、 23 和 35°C , Cu^{2+} 初始浓度分别为 2 、 5 、 7 、 10 、 15 、 20 、 30 、 50 和 $70\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 吸附反应 2 h , 由于温度对吸附实验的影响并不显著, 为排除其它干扰, 背景溶液为去离子水.

1.5 计算方法

吸附量:

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \quad (1)$$

式中, q_t : 随时间变化的吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); t : 反应时间 (h); c_0 : Cu^{2+} 初始浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); c_t : t 时刻 Cu^{2+} 的浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); m : 称量的锯末的质量 (g); V : 溶液的体积 (L).

去除率:

$$\eta = \frac{(c_0 - c_t)}{c_t} \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 动力学分析

用于描述吸附动力学的模型有准二级速率方程^[9,40]如公式(3), 其中 k 是准二级速率方程系数, q_e 是吸附平衡时的吸附量, 当 $t\rightarrow 0$, 初始吸附速度等于 kq_e^2 , 设为 v , 对公式(3)积分得到公式(4), 求得参数如表 1.

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e}t + \frac{1}{kq_e^2} = \frac{1}{q_e}t + \frac{1}{v} \quad (4)$$

图 1~2 分别列举了初始铜离子浓度和锯末浓度变化时锯末吸附铜离子的吸附数据. 从表 1 和图 1~2 可见准二级速率模型对数据模拟良好. 锯末浓度越高, 吸附位点越多, 吸附能力越高, 但当锯末浓度达到 $30\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, q_e 和 v 大幅下降, 所以过度提高

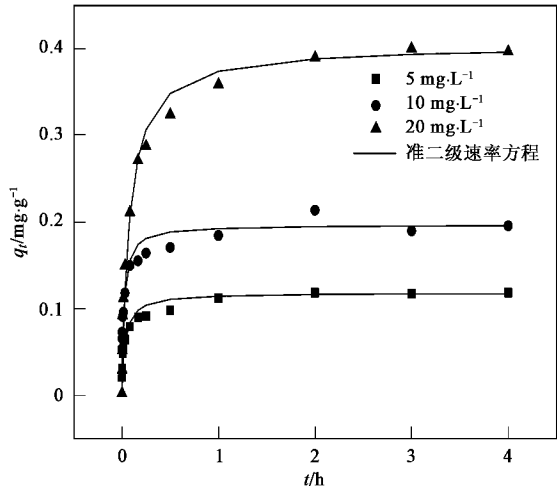


图 1 初始 Cu^{2+} 浓度变化时吸附时间对锯末吸附 Cu^{2+} 的影响
Fig.1 Influence of time on adsorption with the change of Cu^{2+}

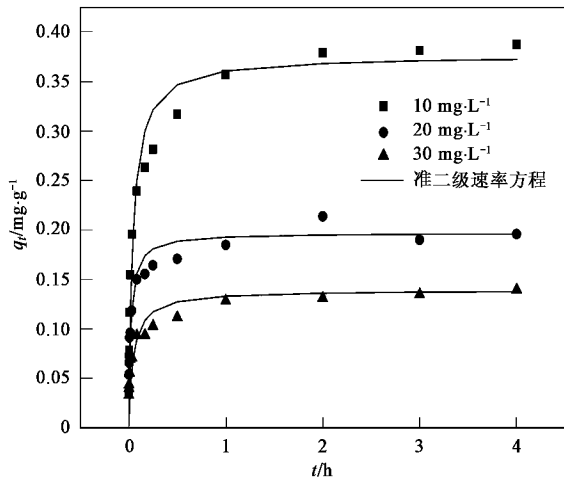


图 2 锯末浓度变化时吸附时间对锯末吸附 Cu^{2+} 的影响
Fig.2 Influence of time on Cu^{2+} adsorption with the change of sawdust

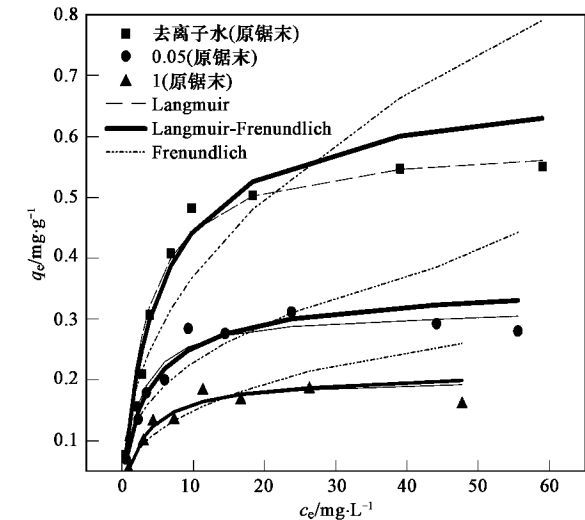
表 1 分别改变 Cu^{2+} 浓度和锯末浓度的条件下锯末吸附 Cu^{2+} 的准二级速率方程参数					
Table 1 Parameters of the pseudo-second order rate equation with the change of Cu^{2+} and sawdust , respectively					
$c_0/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$m/\text{V}/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$k/\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	$v/\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$	R^2
10	10	0.388 787 4	49.407 755	7.468 259 9	0.998 5
10	20	0.196 947	231.427 3	8.976 661	0.995 5
10	30	0.139 213 7	153.520 86	2.975 305	0.998 3
5	20	0.118 4	249.495 5	3.500 175	0.997 2
20	20	0.403 91	31.193 82	5.089 059	0.996 3

锯末浓度并不经济.在锯末浓度保持不变的条件下, Cu^{2+} 浓度越高, q_e 也越高, 可以去除更多的 Cu^{2+} ,同时 k 值大幅降低, 达到平衡时间也变长.但这种变化趋势在超过 15 min 后, 就很不明显了.吸附时间达到 2 h 以上, 就可认为吸附达到平衡.

2.2 pH 边界曲线

溶液 pH 值强烈影响吸附剂表面的位点特性^[11].对于大多数吸附而言, pH 值是个重要的影响因素^[12].由图 3 可见, 随着 pH 值的提高, 锯末对 Cu^{2+} 吸附能力有很大提高.竹锯末为天然聚合物, 主要由纤维素、木质素、半纤维素交联聚合而成, 此外还含有少量灰分和木材抽提物^[8].纤维素、木质素、半纤维素都含有大量的羟基, 随着 pH 提高, 羟基位点解离出氢离子, Cu^{2+} 取而代之, 这就是普遍认可锯末吸附重金属的离子交换机制^[2,3].其实质就是重金属和氢离子的竞争吸附, 随着 pH 值降低, 氢离子在竞争中处于优势, 锯末吸附重金属的能力就降低了.离子强度越大, 锯末的吸附能力降低.一般认为, 金属离子和吸附剂可以结合在内层和外层.内层结合是指金属离子直接结合在吸附剂表面的吸附位点上, 外层结合则是指金属离子和吸附位点之间还隔

着一个水分子^[13]. K^+ 和 Na^+ 等离子主要结合在吸附剂的外层, 本研究中离子强度的增加使 K^+ 离子在外层和 Cu^{2+} 竞争吸附, 导致锯末吸附能力下降.如图 3, $\text{pH} < 7$ 时, $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ KNO}_3$ 背景溶液中锯末的吸附能力更强.由图 4~6 可见, 随着初始 Cu^{2+} 浓度的提高, 离子强度的影响更加明显.



“0.05”“1”代表背景溶液 KNO_3 浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),下同
图 4 原锯末的吸附等温线

Fig.4 Isotherm of Cu^{2+} adsorption by untreated sawdust

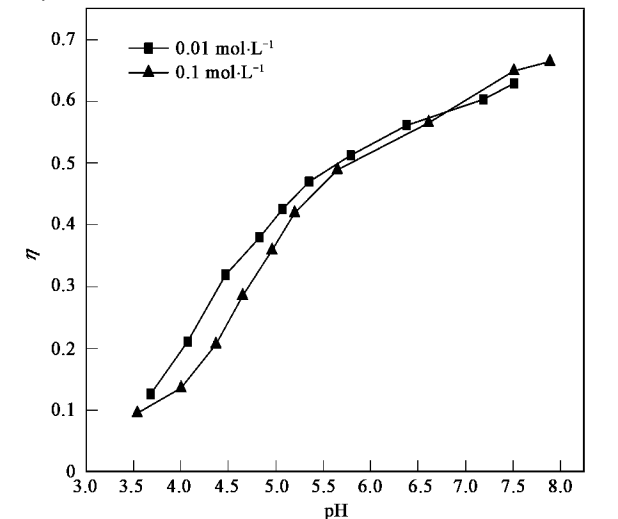


图 3 不同离子强度条件下初始 pH 对锯末吸附 Cu^{2+} 的影响
Fig.3 Influence of pH on Cu^{2+} removal efficiency (η) at $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ and $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ KNO}_3$

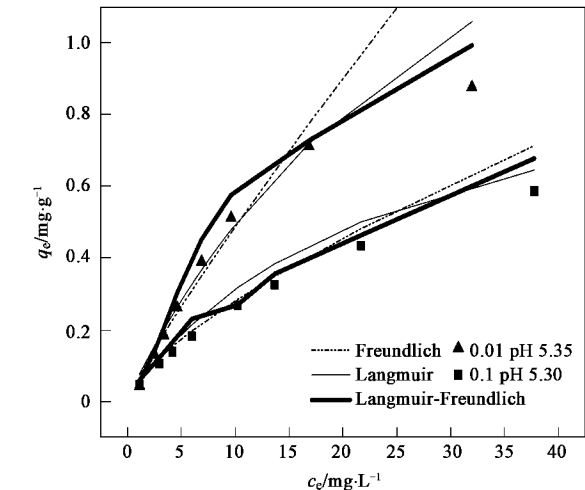


图 5 处理过锯末在 pH 5.30 和 pH 5.35 的吸附等温线
Fig.5 Isotherm by treated sawdust at pH 5.30 and 5.35

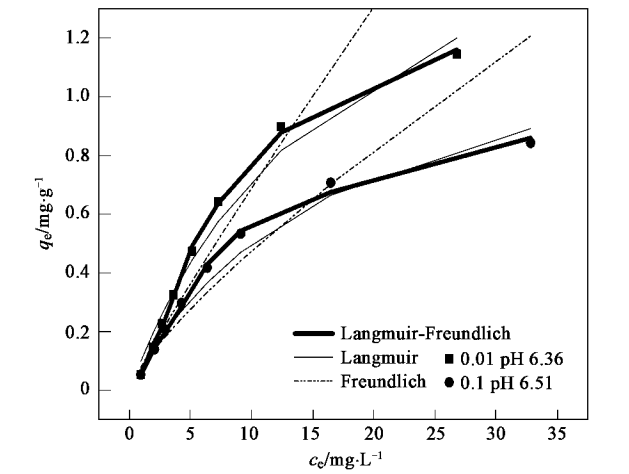


图6 处理过锯末在 pH 6.36 和 pH 6.51 的吸附等温线
Fig.6 Isotherm by treated sawdust at pH 6.36 and 6.51

2.3 吸附等温线

图4~6是原锯末和经过酸碱处理的锯末的吸附等温线.图4中原锯末去离子水条件下的饱和吸附量不及图5中0.01 mol·L⁻¹ KNO₃ 条件下的饱和吸附量,图4中0.05 mol·L⁻¹ KNO₃ 饱和吸附量也不及图5中0.1 mol·L⁻¹ KNO₃ 饱和吸附量,显示经过酸碱处理后,锯末的吸附能力得到较大的提高.对吸附等温式的模拟最常采用的模型是 Langmuir[公式(5)]和 Freundlich 模型[公式(7)],其中 q_m 是饱和吸附量, c_e 是吸附达到平衡时溶液中 Cu²⁺ 的浓度, K_f 和 n 是 Freundlich 模型常数.将公式(5)和(7)线性化得到公式(6)和(8),通过直线的斜率和截距求得

参数值.表2显示出 Langmuir 模型较好地模拟了未经酸碱处理的原锯末($R^2 > 0.99$),而对于经酸碱处理的锯末模拟效果并不好,可见经过酸碱处理,锯末发生了溶胀^[14],表面位点吸附特性也发生了一定程度上的改变. Freundlich 模型则对2种锯末吸附数据的模拟效果都不太好.

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

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_a} \tag{6}$$

$$q_e = K_f c_e^n \tag{7}$$

$$\lg q_e = n \lg c_e + \lg K_f \tag{8}$$

表3用 Langmuir 和 Freundlich 模型对吸附模型进行分段模拟,发现 Freundlich 模型对在低 Cu²⁺ 浓度的数据模拟效果好(对原锯末是前3个点,经酸碱处理的锯末是前5~6个点, $R^2 > 0.99$),而 Langmuir 模型则对高 Cu²⁺ 浓度的数据点模拟效果好.2种可能导致模型模拟的差异:①锯末存在少量吸附能力强的位点,先吸附了 Cu²⁺,随后大量吸附能力稍弱的吸附位点吸附剩下的 Cu²⁺.经过酸碱处理后,吸附能力强的位点增加了,后面这些位点吸附能力平均,符合 Langmuir 模型;②吸附反应是离子交换机制, Cu²⁺ 浓度较低时, Cu²⁺ 吸附在空位上,没置换出氢离子或置换出氢离子较少,溶液 pH 值变化不大,故显示锯末吸附能力较强.当 Cu²⁺ 浓度较高时,置换大量氢离子, pH 下降使得吸附能力变小,导致曲线模拟的差异.

吸附反应	Langmuir-Freundlich				Freundlich			Langmuir		
	$q_m/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$K_a/\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	n	R^2	K_f	n	R^2	$q_m/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$K_a/\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	R^2
去离子水(原锯末)	0.578	0.278	1.643	0.973	0.139	0.427	0.870	0.592	0.305	0.994
0.05(原锯末)	0.399	0.213	0.812	0.967	0.102	0.351	0.890	0.315	0.447	0.994
1(原锯末)	0.205	0.348	0.998	0.950	0.064	0.374	0.905	0.203	0.357	0.991
0.01pH5.35	1.106	0.090	1.318	0.994	0.055	0.903	0.945	2.056	0.028	0.630
0.1pH5.30	1.047	0.033	0.992	0.986	0.047	0.719	0.989	0.965	0.040	0.926
0.01pH6.36	1.342	0.128	1.482	0.999	0.081	0.929	0.935	0.500	0.054	0.496
0.1pH6.51	0.986	0.122	1.307	0.997	0.078	0.785	0.935	1.363	0.057	0.918

1) 0.05 代表背景溶液 KNO₃ 浓度(mg·L⁻¹),下同

Langmuir 的线性变化形式[公式(6)]可导致高浓度的数据点对拟合结果贡献的增大.如表2~3中,样品“去离子水(原锯末)”中, Langmuir 模型对1~3, 4~9, 1~9 数据点的 R^2 分别为0.950 5、0.996 4、0.994 1, 1~3 点对整体数据拟合的贡献并不大.这在一定程度上反映出线性拟合的不足.线性拟

合的基础是建立在线性相关的数据点等价的基础上,忽略了低浓度和高浓度数据点不同的误差分布,导致数据拟合可能存在较大的误差^[15,16].同样,单纯以 R^2 来评价线性拟合的结果也有些片面,比如用 Langmuir 模型对样品“0.01pH5.35”“0.01pH6.36”拟合的 R^2 只有0.63和0.496(前段参数和后段参数

表 3 Freundlich 和 Langmuir 模型分段模拟吸附等温线的相关系数
Table 3 Subsection correlation coefficient of adsorption
Isotherm fitted by Freundlich and Langmuir model

吸附实验	数据范围 ¹⁾	R^2 (Freundlich)	R^2 (Langmuir)
去离子水(原锯末)	1~3	0.994 9	0.950 5
	4~9	0.674 0	0.996 4
0.05(原锯末)	1~3	0.995 1	0.957 6
	4~8	0.550 5	0.992 1
1(原锯末)	1~3	0.995 1	0.950 4
	4~7	0.589 4	0.980 7
0.01pH5.35	1~6	0.992 9	0.459 2
	6~8	0.998 2	0.988 8
0.1pH5.30	1~4	0.998 1	0.742 8
	5~8	0.992 7	0.975 5
0.01pH6.36	1~5	0.995 2	0.712 0
	6~8	0.978 5	0.998 8
0.1pH6.51	1~5	0.993 5	0.325 8
	6~8	0.999 8	0.997 5

1) 数据范围中“1~3”指曲线中前 3 个点,相当于 Cu^{2+} 初始浓度分别为 2、5 和 $7\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,其余以此类推

差别较大,导致 R^2 偏低),但在图 6~7 中曲线的拟合效果似乎还要好于相关系数分别为 0.945 和 0.935 的 Freundlich 模型。

非线性拟合则是根据原始数据点非等同的原则,用软件对每个数据点进行加权处理,所以更具优越性。Langmuir-Freundlich 模型^[17,18] [公式(9)]在低浓度接近 Freundlich 模型,在高浓度时接近 Langmuir 模型。式中参数 q_m 和 K_a 的意义类似于 Langmuir 模

型参数,参数 n 的意义类似于 Freundlich 模型的参数。由于该模型有 3 个参数,不能应用线性拟合,可利用 FIT 软件^[19]采用非线性拟合来模拟参数。

表 2 和图 4~6 显示 Langmuir-Freundlich 模型对经过酸碱处理锯末的吸附等温线模拟要优于 Freundlich 和 Langmuir 模型,对原锯末模拟优于 Freundlich 模型但不如 Langmuir 模型。这更印证了经过酸碱处理,锯末的吸附特性发生了一定程度的改变。

$$q_e = \frac{q_m(K_a c_e)^n}{1 + (K_a c_e)^n}$$

(9)

2.4 温度对吸附的影响及热力学分析

由图 7 随着温度的提高,锯末的吸附能力有了一定的提高。判断吸附反应的自发性可根据公式(10),其中 ΔG^0 代表吉布斯自由能变, R 是常数 $8.314\text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$, T 是温度 K , K_c 是平衡常数,代表吸附达到平衡后, Cu^{2+} 在锯末上的浓度和水溶液中浓度的比值^[20]。 K_c 的计算方法较多,且数值上差别较大,但焓和熵的变化规律一般不变^[21]。本研究采用 Langmuir 模型里面的 K_a 来近似计算 K_c ^[12]。吸附曲线经 Langmuir 拟合得到 K_a ,求得在 13、23 和 35°C 时 ΔG^0 分别为 -20.89 、 -21.22 和 $-21.82\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,由公式(11)做图求斜率和截距,其中 ΔH^0 为表观焓变, ΔS^0 为表观熵变,测得 ΔH^0 和 ΔS^0 分别为 $-8.763\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $0.042\text{ kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ (如图 7)。 ΔG^0 为负值,可见吸附反应可自发进行, ΔH^0 为负值反映吸附反应是放热的, ΔS^0 为正值,表明吸附 Cu^{2+} 的锯末结构发生改变,固液界面的混乱度有增大的趋势^[9]。

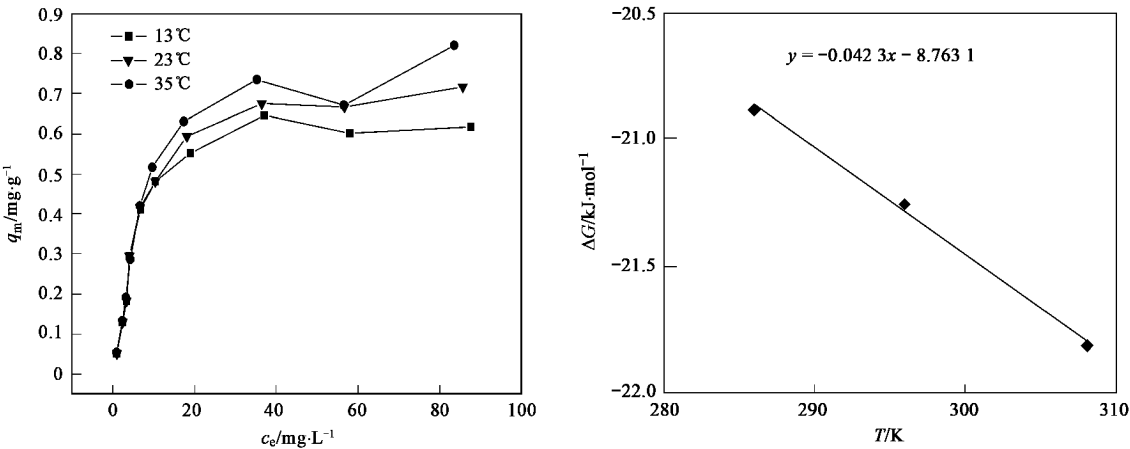


图 7 温度对锯末吸附 Cu^{2+} 的影响

Fig. 7 Influence of temperature on Cu^{2+} adsorption by sawdust

$$\Delta G^0 = - RT\ln K_c \tag{10}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \tag{11}$$

2.5 锯末的后处理

吸附重金属后的锯末可用酸调节 pH 至 1.0 ~ 3.0 将重金属洗脱出来 ,以便重新再利用^[3].但考虑锯末的廉价性和再生成本 ,本实验未做这方面的研究.吸附重金属的锯末作为危险固体废物进行卫生填埋.

3 结论

(1)竹锯末对 Cu²⁺ 的吸附速度在前 10 min 很快 ,后逐渐减慢 ,1 h 后基本达到平衡.准二级速率方程很好地模拟了吸附反应的动力学方程.

(2)竹锯末对 Cu²⁺ 吸附主要机制是离子交换 ,吸附量随 pH 升高而升高.离子强度对 Cu²⁺ 和锯末的吸附反应外层结合有一定影响.

(3)经过酸碱处理的锯末在吸附能力上有了一定程度的提高.分段模拟时 ,Freundlich 模型对低浓度的数据点模拟的效果好 ,Langmuir 对高浓度的数据点模拟的效果好.在总体上 ,Langmuir 模型对原始锯末吸附等温线拟合最好 ,Langmuir-Freundlich 模型对经过酸碱处理的锯末吸附等温线拟合最好.

(4)温度升高 ,竹锯末对 Cu²⁺ 的吸附能力也提高 ,但影响不如 pH.热力学分析显示吸附反应具有自发性 ,放热 ,熵增特性.

参考文献 :

[1] Ramesh A , Lee D J , Wong J W C. Adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents : A review [J]. Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers , 2005 , 36(3) : 203-222.

[2] Yu B , Zhang Y , Shukla A , *et al* . The removal of heavy metals from aqueous solutions by sawdust adsorption—removal of lead and comparison of its adsorption with copper [J]. Journal of Hazardous Materials , 2001 , B84(1) : 83-94.

[3] Shukla A , Zhang Y H , Dubey P , *et al* . The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water [J]. Journal of Hazardous Materials , 2002 , B95(1-2) : 137-152.

[4] Hamadi N K , Chen X D , Farid M M , *et al* . Adsorption kinetics for the removal of chromium(VI) from aqueous solution by adsorbents

derived from used tyres and sawdust [J]. Chemical Engineering Journal , 2001 , 84(2) : 95-105.

[5] Larous S , Meniai A H , Lehocine M B , *et al* . Experimental study of the removal of copper from aqueous solutions by adsorption using sawdust [J]. Desalination , 2005 , 185(5) : 483-490.

[6] 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 , B139(1) : 116-121.

[7] Yu B , Zhang Y , Shukla A , *et al* . The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption—removal of copper [J]. Journal of Hazardous Materials , 2000 , B80(1-3) : 33-42.

[8] 徐萃声. 竹子原料与制浆造纸 [J]. 造纸科学与技术 , 2006 , (4) : 1-6.

[9] Ho Y S. Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern [J]. Water Research , 2003 , 37(10) : 2323-2330.

[10] Azizian S. Kinetic models of sorption : a theoretical analysis [J]. Journal of Colloid and Interface Science , 2004 , 276(1) : 47-52.

[11] Wang J L , Chen C. Biosorption of heavy metal by *Saccharomyces cerevisiae* : a review [J]. Biotechnology Advances , 2006 , 24(5) : 427-451.

[12] 陈灿 , 王建龙. 酿酒酵母对 Ag⁺ 的吸附特性研究 [J]. 环境科学 , 2008 , 29(11) : 3200-3205.

[13] Koretsky C. The significance of surface complexation reactions in hydrologic systems : a geochemist 's perspective [J]. Journal of Hydrology , 2000 , 230(3-4) : 127-171.

[14] 肖锦 , 周勤. 天然高分子絮凝剂 [M]. 北京 : 化学工业出版社 , 2005. 56-107.

[15] 储昭升. 中国黄土的表面特征及其与金属离子的作用机理和模式 [D]. 北京 : 中国科学院研究生院 , 2003. 37-47.

[16] Kinniburgh D G. General Purpose Adsorption Isotherms [J]. Environmental Science and Technology , 1986 , 20(9) : 895-904.

[17] Milne C J , Kinniburgh D G , De Wit J C M , *et al* . Analysis of proton binding by a peat humic acid using a simple electrostatic model [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta , 1995 , 59(6) : 1101-1112.

[18] Koopai L K , Van Riemsdijk W H , De Wit J C M , *et al* . Analytical isotherm equations for multicomponent adsorption to heterogeneous surfaces [J]. Journal of Colloid and Interface Science , 1994 , 166(1) : 51-60.

[19] Kinniburgh D G. Fit User Guide [EB/OL]. <ftp://ftp.nwl.ac.uk/pub/geochem/fit> , 2000-03-01.

[20] Raji C , Anirudhan T S. Removal of Hg(II) from aqueous solution by sorption on polymerised sawdust [J]. Indian Journal of Chemical Technology , 1996 , 3(1) : 49-54.

[21] 赵振国. 吸附作用应用原理 [M]. 北京 : 化学工业出版社 , 2005. 283-309.