

改性甘蔗渣填充柱对铅离子的吸附

王丽艳, 余军霞, 何正艳, 徐志高, 张越非, 池汝安

(武汉工程大学 化工与制药学院 绿色化工过程教育部重点实验室, 武汉 430074)

摘要: 制备改性甘蔗渣并探讨了其对 Pb^{2+} 的动态吸附, 在单一体系中研究填充粒径、溶液初始浓度和流速等对 Pb^{2+} 动态吸附的影响, 考察填充柱的重复使用情况; 在两组分体系中考察 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 对 Pb^{2+} 动态吸附的影响。结果表明: 单一体系中, 粒径、流速及初始浓度对 Pb^{2+} 的动态吸附影响较小(吸附容量: 118.9~148.6 mg/g), 填充柱可在较宽的实验条件下使用, 改性甘蔗渣可反复使用。两组分体系中, 改性甘蔗渣对 Pb^{2+} 的吸附亲和力显著高于对 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} , 吸附中存在明显的竞争取代过程; 改性甘蔗渣填充柱可实现 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的选择性分离。金属离子的吸附过程伴随着 H^+ 的释放过程, 酸度越高, 填充柱对重金属离子的吸附容量越小。

关键词: 固定床; 吸附; 甘蔗渣; 穿透曲线; 竞争吸附

中图分类号: X71

文献标志码: A

Dynamic adsorption of lead ion on modified bagasse fixed bed

WANG Li-yan, YU Jun-xia, HE Zheng-yan, XU Zhi-gao, ZHANG Yue-fei, CHI Ru-an

(Key Laboratory for Green Chemical Process, Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Pyromellitic dianhydride modified bagasses were used as adsorbents for lead ion removal in a fixed bed. The effect of the filler particle size, initial concentration and flow rate on the adsorption of lead ions under continuous model in one component system was investigated. Furthermore, the reuse ability of the fixed bed was studied. The effect of co-ions of Cu^{2+} and Zn^{2+} on the adsorption of Pb^{2+} in the binary system was also investigated. The results show that the particle size, initial concentration and flow rate have little effects on the adsorption of Pb^{2+} , and the fixed bed can be used repeatedly under wide experimental conditions. Competitive adsorption results in the binary system show that the modified bagasse has higher affinity toward Pb^{2+} than Cu^{2+} and Zn^{2+} , and Pb^{2+} can be selectively removed from the Pb^{2+}/Cu^{2+} and Pb^{2+}/Zn^{2+} binary system. The pH experiment shows that adsorption of the metal ions is accompanied by the release of H^+ , and acidity has adverse effect on the adsorption of heavy metal ions.

Key words: fixed bed; adsorption; bagasse; breakthrough curve; competitive adsorption

化学沉淀法、电解法、吸附法、离子交换法、膜分离法等传统方法在含铅废水的处理上应用十分广泛, 但仍然存在着诸多问题, 如成本高、对于排放标准严格的水源保护区传统处理方法难以达标等^[1-2]。生物吸附法因具有原材料来源丰富、处理成本低、无毒、

二次污染小、易被生物降解等优点而备受关注^[3-6]。甘蔗渣是由 50% 的纤维素、27% 的多糖和 23% 的木质素组成。这 3 种生物高分子具有大量羟基和酚羟基, 具有吸附重金属离子的独特优势^[7-9]。何正艳等^[10]制备了乙二胺四乙酸二酷改性的甘蔗渣, 发现改性后的甘

基金项目: 长江学者和创新团队发展计划资助项目(IRT0974); 教育部新世纪优秀人才资助项目(NCET-11-0966); 湖北杰出青年基金资助项目(2011CDA101, 2013CFA035); 教育部科学技术重点项目(213024A)

收稿日期: 2013-11-20; 修订日期: 2014-03-12

通信作者: 池汝安, 教授, 博士; 电话: 027-87194500; E-mail: rac@mail.wit.edu.cn

蔗渣对 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附能力显著提高，在共存离子干扰的情况下仍能对 Pb^{2+} 保持良好的吸附能力。YU 等^[11]制备了磁性的改性甘蔗渣，显著提高了甘蔗渣对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附能力；两组分竞争吸附结果表明改性的吸附剂对 Pb^{2+} 的亲和力大于 Cd^{2+} 的，并且在 Pb^{2+} 浓度与 Cd^{2+} 浓度之比大于等于 4 时，可以选择性的吸附 Pb^{2+} ；通过 EDX 检测分析发现吸附主要是通过离子交换过程进行的。KARNITZ 等^[12]用琥珀酸酐修饰甘蔗渣，在甘蔗渣表面引入羧基，并间接引入氨基，改性后的吸附剂对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附能力增强，并且结果显示改性甘蔗渣对金属离子的吸附效率与引入的氨基成比例关系。

以上研究均是对静态吸附过程进行探讨，动态吸附(柱内吸附)可以实现不同亲和力底物的分离与富集，是实际应用的主要工作方式，也是目前生物吸附研究领域的热点。本文作者采用简单温和的化学接枝法制备高吸附容量的均苯四甲酸二酐改性的甘蔗渣，然后考察改性甘蔗渣填充柱对重金属离子的动态吸附行为，探讨流速、浓度、粒径等对单一体系中重金属离子吸附的影响及两组分体系中重金属离子的竞争吸附行为，并用 Thomas 模型^[13-16]对动态吸附曲线进行拟合。

1 实验

1.1 试剂

N, N-二甲基甲酰胺，均苯四甲酸二酐(PMDA)、乙二胺四乙酸二钠、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 等试剂均为分析纯，国药集团化学试剂有限公司。

1.2 改性甘蔗渣填充柱的制备

将 15.0 g 均苯四甲酸二酐加入 500 mL N, N-二甲基甲酰胺中，在密闭条件下超声溶解，完全溶解后加入 10.0 g 经干燥粉碎的甘蔗渣，于 70℃ 反应 4 h 后离心，用去离子水、0.01 mol/L NaOH 溶液洗涤产物数次，离心后将产物置于 60 ℃ 烘箱中干燥至恒重得改性甘蔗渣。湿法装柱将 1.0 g 改性甘蔗渣填充到层析柱中(内径 1.0 cm，长度 20 cm)制成吸附填充柱。填充柱如图 1 所示。

1.3 动态吸附实验

采用湿法将 1.0 g 不同粒径的甘蔗渣填充到玻璃



图 1 填充柱照片

Fig. 1 Picture of fixed-bed column

柱中，填充完毕后采用蠕动泵(Longer Pump BT100-2J，保定兰格恒流泵有限公司)逆流通水 60 min 后进行重金属离子的动态吸附。不同浓度的重金属溶液在不同流速不同体系中均通过蠕动泵逆流至填充柱中。对流出液中重金属离子定时取样，其浓度采用原子吸收分光光度计测定(原子吸收分光光度计 SP-3530，上海光谱仪器有限公司)。饱和吸附的填充柱采用 0.01 mol/L 的乙二胺四乙酸二钠溶液进行洗脱，洗脱后重复使用考察填充柱的重现性。

填充柱的穿透曲线以出口液体质量浓度与进口液体质量浓度比值 c_t/c_0 与时间 t (min) 进行作图，对于给定上样液初始质量浓度 c_0 (mg/mL)、液体流速 v (mL/min) 和吸附剂质量 m (mg)，吸附剂的吸附量 q (mg/g) 的计算公式为

$$q = \frac{v \int_0^t (c_0 - c_t) dt}{m} \quad (1)$$

2 结果与分析

2.1 单组分(Pb^{2+})动态吸附

2.1.1 粒径对吸附的影响

分别用粒径为 0~75 μm 和 75~105 μm 的改性甘蔗渣 1.0 g 填充层析柱，在流速为 6.25 mL/min 的条件下对质量浓度为 100 mg/L、pH=4 的 Pb^{2+} 溶液进行吸附实验，吸附穿透曲线如图 2 所示。根据式(1)，粒径为 75~105 μm 的改性甘蔗渣填充柱饱和吸附容量为 127.6 mg/g，而粒径为 0~75 μm 的填充柱饱和吸附量为 148.6 mg/g。两者吸附容量相差不大，考虑到粒径

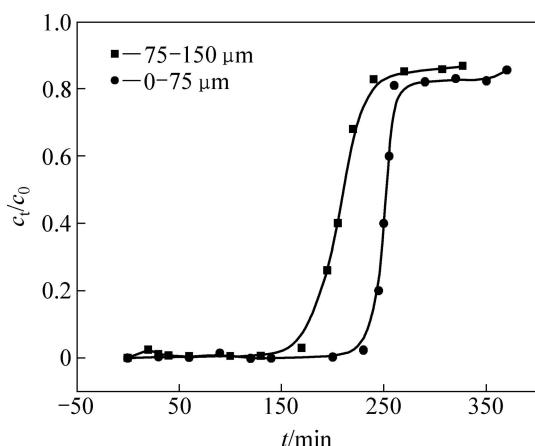


图2 粒径为0~75 μm和75~150 μm的改性甘蔗渣填充柱对Pb²⁺的吸附穿透曲线

Fig. 2 Effect of particle diameter of 0~75 μm and 75~150 μm on breakthrough curves of Pb²⁺

对柱压及流速的影响,以下实验均采用粒径为75~150 μm的改性甘蔗渣作为吸附剂。

2.1.2 初始浓度对吸附的影响

固定改性甘蔗渣填充量为1.0 g, 在流速为6.25 mL/min、pH=4情况下, 探讨初始浓度(50、100、120 mg/L)对Pb²⁺动态吸附的影响。不同初始浓度下Pb²⁺的穿透曲线如图3所示。由图3可看出, 在相同流速下, 随着溶液初始浓度的增大, 流出曲线上升部分变陡, 达到吸附饱和的时间缩短。这是因为随着溶液中Pb²⁺浓度的增大, 改性甘蔗渣上活性位点周围被更多的Pb²⁺包围, 在溶液和吸附剂之间存在较高的浓度梯度, 使得Pb²⁺的传质速度增加, 相同时间内就会有较多的Pb²⁺被吸附在改性甘蔗渣活性位点, 吸附容易达

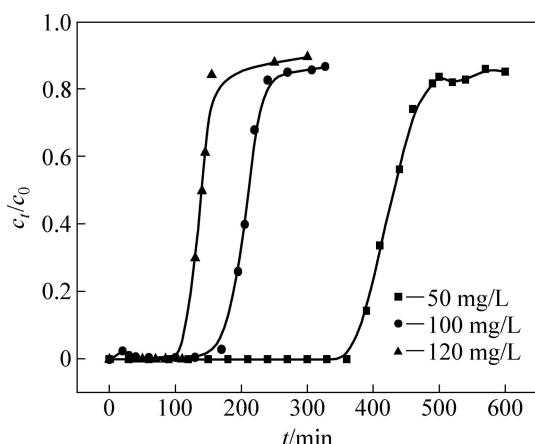


图3 溶液初始浓度对吸附穿透曲线的影响

Fig. 3 Effect of different influent concentration on breakthrough curves

到饱和。初始浓度为50、100和120 mg/L时, 改性甘蔗渣填充柱饱和吸附容量分别为139.8、127.6和115 mg/g, 流速一定时, 随着溶液初始浓度的增加, 吸附量稍有变小。初始浓度对动态吸附影响不大, 吸附过程可以在较宽的浓度范围内进行。

2.1.3 溶液流速对吸附的影响

固定改性甘蔗渣填充量为1.0 g、Pb²⁺初始浓度为100 mg/L、pH=4时探讨不同流速(6.25和8 mL/min)对吸附的影响, 其结果如图4所示。流速直接影响吸附剂与吸附质接触时间, 从而影响吸附的传质速率。当流速从6.25增加到8 mL/min时, 吸附柱的穿透时间从150 min减少到100 min, 这是由于随着流速的增加, 填充柱与Pb²⁺之间的接触时间减少, 传质区长度增加, 穿透时间缩短; 流速降低, 填充柱与Pb²⁺之间的接触时间增加, 固定床层的利用率增加。流速为6.25和8 mL/min时, 改性甘蔗渣填充柱饱和吸附容量分别为127.6和121.2 mg/g, 吸附容量随流速的增加而减少的幅度很小, 吸附过程可以在较宽的流速范围内进行。

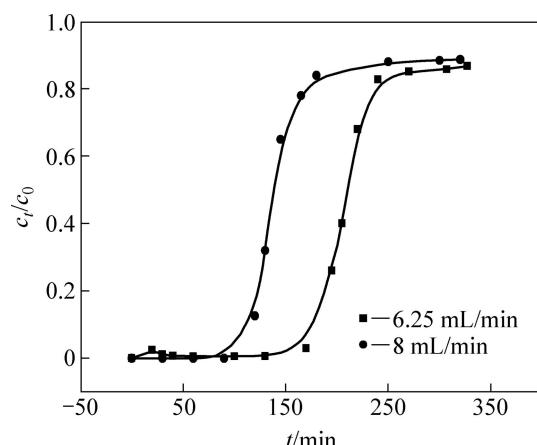


图4 流速对吸附穿透曲线的影响

Fig. 4 Effects of influent flow rate on breakthrough curves

Thomas 吸附动力学模型通常用来描述吸附柱的动态吸附曲线, 并能计算出吸附柱的饱和吸附容量和吸附速率常数。Thomas 吸附动力学模型如下:

$$\frac{c_t}{c_0} = \frac{1}{1 + \exp[(K_T q_0 x / Q) - K_T c_0 t]} \quad (2)$$

式中: c_t 是时间 t 时流出液的质量浓度 (mg/L); c_0 是吸附质的初始浓度 (mg/L); K_T 是 Thomas 速率常数 (mL/(min·mg)); q_0 是平衡时单位质量吸附剂吸附吸附质的量 (mg/g); x 是填料柱中吸附剂的质量(g); Q 是流速 (mL/min); t 是填料柱运行时间 (min)。

Thomas 模型的线性形式如下:

$$\ln\left(\frac{c_0}{c_t} - 1\right) = \frac{K_y q_0 x}{Q} - K_T c_0 t \quad (3)$$

以 $\ln\left(\frac{c_0}{c_t} - 1\right)$ 对 t 作图, 从斜率和截距可以得到饱和吸附容量 q_0 和吸附速率常数 K_T , 结果见表 1。流速一定时, 随着溶液初始浓度的增加, 吸附量变小; 浓度一定时, 流速增大, 吸附量变小。吸附速率常数 K_T 随浓度的降低而增大。拟合系数 R^2 为 0.942~0.979, 理论计算结果与实验得出的结论一致, 可见 Thomas 模型能够很好地拟合本研究的实验数据。利用 Thomas 模型可以很好的预测实验结果。

表 1 不同的溶液浓度和流速下 Thomas 模型参数

Table 1 Parameters obtained from Thomas model at different influent concentrations and flow rates

$c_0/(mg\cdot L^{-1})$	$Q/(mL\cdot min^{-1})$	$K_T/(mL\cdot min^{-1}\cdot mg^{-1})$	$q_0/(mg\cdot g^{-1})$	R^2
50	6.25	0.658	142.7	0.963
100	6.25	0.618	130.4	0.942
120	6.25	0.56	118.9	0.979
100	8	1.007	123.6	0.956

2.1.4 改性甘蔗渣填充柱重复利用效果

采用 0.01 mol/L 的乙二胺四乙酸二钠溶液作为洗脱剂对已经饱和吸附 Pb^{2+} 的改性甘蔗渣填充柱再生, 洗脱速率为 6.25 mL/min。然后在同样条件下对初始浓度为 100 mg/L 的 Pb^{2+} 溶液进行第二次和第三次吸附, 吸附穿透曲线如图 5 所示。根据式(1), 填充柱 3 次吸附饱和时吸附剂的吸附量分别为 127.6、123.3 和 118.9

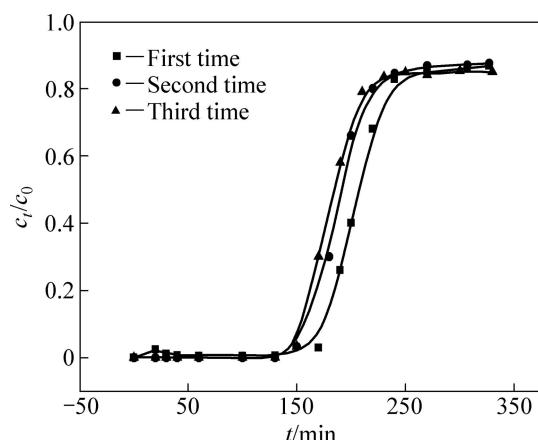


图 5 填充柱吸附效果比较

Fig. 5 Comparison of adsorption effect of fixed-bed column Pb^{2+}

mg/g, 可见经过乙二胺四乙酸二钠溶液再生后的填充柱, 其吸附能力基本不变, 表明改性后的甘蔗渣填充柱可以重复利用。

2.2 两组分竞争吸附

实际废水中往往是多组分共存, 各组分之间存在竞争吸附, 并且这种竞争吸附受酸度影响较大。为此, 考察了两组分体系(Pb^{2+}/Cu^{2+} , Pb^{2+}/Zn^{2+})中 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 分别对 Pb^{2+} 动态吸附的影响。图 6 所示为两组分竞争吸附体系中各组分的穿透曲线。由图 6 可知, 在 Pb^{2+}/Cu^{2+} 体系中, Cu^{2+} 先流出填充柱, Pb^{2+} 在 100 min 后流出填充柱, 即在竞争吸附的前 100 min 内流出液中只有 Cu^{2+} , Pb^{2+} 被选择性的吸附在填充柱内。由此可见, Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 在填充柱内可实现选择性的分离。同样, 在 Pb^{2+}/Zn^{2+} 体系中, Zn^{2+} 先流出填充柱, Pb^{2+} 在 150 min 后才流出填充柱, Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 也可实现选择性的分离。竞争吸附结果表明: 改性甘蔗渣对 Pb^{2+} 的吸附亲和力显著高于对 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的亲和力, 改性甘蔗渣可选择性的分离 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 及 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 。从图 6 中还可看出, Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的流出曲线中均出现凸起的峰, 峰位置的流出液中 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的浓度大于其初始浓度。这是因为在吸附初期, 改性甘蔗渣的吸附位点很多, Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 可以同时被吸附在改性甘蔗渣表面, 随着吸附过程的不断进行, 吸附剂表面的吸附位点减少, 离子间的竞争吸附加强, 吸附速率快、吸附能力强的离子被较多吸附。 Pb^{2+} 比 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 具有较强的竞争吸附优势, 已吸附在改性甘蔗渣表面的 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 逐渐被 Pb^{2+} 置换重新进入溶液中, 使得流出液中 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 浓度大于初始溶液浓度。这表明在竞争吸附进程中存在着明显的取代吸附。吸附亲和力高的离子将吸附亲和力低的离子取代从而占据其活性位点。

各种金属氢氧化物沉淀析出的 pH 值列于表 2^[17]。为保证实验研究中各重金属均呈离子状态, 实验在 pH 值为 3 和 4 的条件下进行。

图 6 所示为两组分竞争吸附穿透曲线。由图 6 可知, pH=4 时, Pb^{2+}/Cu^{2+} 、 Pb^{2+}/Zn^{2+} 体系中的穿透时间较 pH=3 时的长。pH=4 时, Pb^{2+}/Cu^{2+} 体系中吸附剂对

表 2 金属氢氧化物沉淀析出的 pH 值

Table 2 pH value of metal hydroxide precipitates

Precipitate	pH
$Cu(OH)_2$	5.5
$Zn(OH)_2$	6.7
$Pb(OH)_2$	9.7

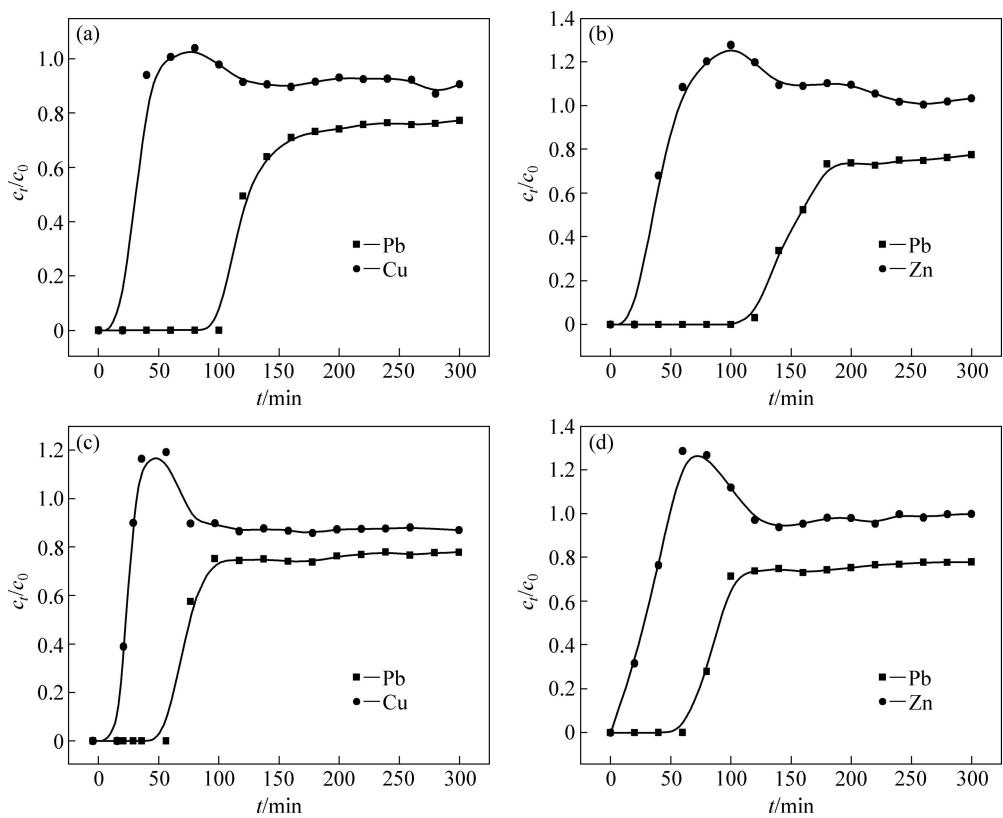


图 6 两组分竞争吸附穿透曲线

Fig. 6 Breakthrough curves for metal sorption from binary system (Initial metal concentration 100 mg/L): (a), (b) pH=4; (c), (d) pH=3

Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的饱和吸附容量分别为 84.9 和 23.3 mg/g。 $\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ 体系中吸附剂对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的饱和吸附容量分别为 91.1 和 11.5 mg/g; pH=3 时, $\text{Pb}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 体系中吸附剂对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的饱和吸附容量分别为 60.1 和 19.8 mg/g。 $\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ 体系中吸附剂对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的饱和吸附容量分别为 61.2 和 10.1 mg/g。酸度越大, 吸附剂对重金属离子的饱和吸附容量越小, 越不利于重金属离子的吸附。这可能是因为吸附过程是重金属离子与 H^+ 同时竞争吸附活性位点, 酸度越高, H^+ 竞争吸附力越强, 越不利于重金属离子的吸附。

通过监测流出液中酸度的变化也可以得出这一结论。图 7 所示为两组分竞争吸附流出液的酸度变化曲线。由图 7 可以看出, 在 $\text{Pb}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ 两组分竞争吸附过程中, 溶液 pH 值均出现两次骤降, 图 7(a) 中流出液 pH 曲线两次下降幅度最大所对应的时间为 40~70 和 100~125 min, 分别与图 6(a) 中 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 穿透曲线上升对应的时间一致。图 7(b) 中流出液的 pH 曲线两次下降幅度最大所对应的时间为 40~70 min、125~160 min, 分别与图 6(b) 中 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 穿透曲线上升对应的时间一致。流出液的 pH 值随着时间的增加而下降, 下降到一定值后又逐步上升。这说明溶液流

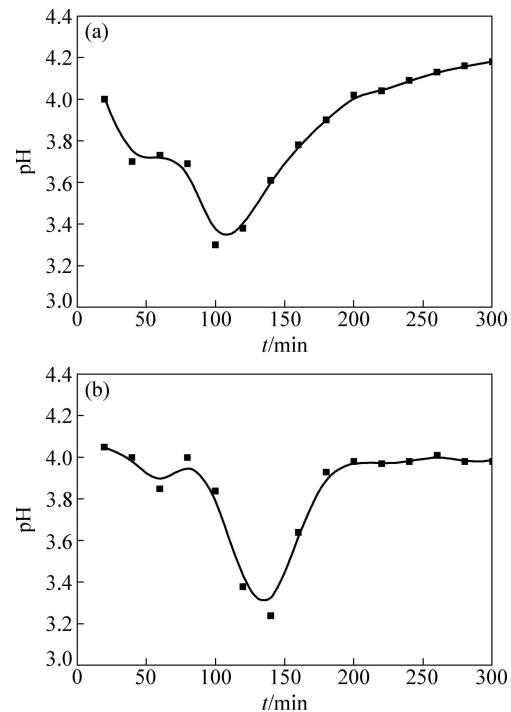
图 7 $\text{Pb}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ 竞争吸附流出液酸度变化曲线

Fig. 7 Acidity change curves of effluent solution during metal sorption of $\text{Pb}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ and $\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ (Initial pH=4): (a) $\text{Pb}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$; (b) $\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$

过吸附柱时,开始阶段有较多的重金属离子被吸附,改性甘蔗渣表面的H⁺被置换,流出液的pH值下降。随着进样溶液不断经过固定床,改性甘蔗渣表面的吸附点位被占领,使得结合的重金属离子数量减少,流出液的pH值又开始上升。实验结果说明,离子交换在吸附中起着重要的作用。

3 结论

1) 改性甘蔗渣填充柱对Pb²⁺吸附效果良好,单一体系中粒径、流速及初始浓度对Pb²⁺的动态吸附影响较小(吸附容量:115~139.8 mg/g),填充柱可在较宽的实验条件下使用。洗脱实验表明:改性甘蔗渣可反复使用,Thomas模型对单一体系中实验结果拟合度较好,可以预测操作时间。

2) 酸度对改性甘蔗渣吸附重金属离子的影响较大,酸度越大,吸附剂对重金属离子的饱和吸附容量越小,越不利于重金属离子的吸附。两组分体系竞争吸附中改性甘蔗渣对Pb²⁺的吸附亲和力显著高于对Cu²⁺和Zn²⁺的,吸附中存在竞争取代过程,改性甘蔗渣填充柱可实现Pb²⁺、Cu²⁺和Pb²⁺、Zn²⁺的选择性分离。

REFERENCES

- [1] 邱廷省,成先雄.含镉废水处理技术现状及发展[J].四川有色金属,2002(4): 38~41.
QIU Ting-sheng, CHENG Xian-xiong. Present situation and development for wastewater containing cadmium treatment technology[J]. Sichuan Nonferrous Metals, 2002(4): 38~41.
- [2] 马前,张小龙.国内外重金属废水处理新技术的研究进展[J].环境工程学报,2007,7(1): 10~13.
MA Qian, ZHANG Xiao-long. Advances in new technology for heavy metal wastewater treatment at home and abroad[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2007, 7(1): 10~13.
- [3] OFOMAJA A E, NAIDOO E B, MODISE S J. Kinetic and pseudo-second-order modeling of lead biosorption onto pine cone powder[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(6): 2562~2572.
- [4] ZOLGHARNEIN J, SHAHMORADI A. Characterization of sorption isotherms, kinetic models, and multivariate approach for optimization of Hg(II) adsorption onto fraxinus tree leaves[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2010, 55(11): 5040~5049.
- [5] RANJAN D, HASAN S H. Parametric optimization of selenite and selenate biosorption using wheat bran in batch and continuous mode[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2010, 55(11): 4808~4816.
- [6] HASAN S H, RANJAN D, TALAT M. Agro-industrial waste ‘wheat bran’ for the biosorptive remediation of selenium through continuous up-flow fixed-bed column[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 181(1/3): 1134~1142.
- [7] 王瑀,王丹,商士斌.蔗渣基重金属离子吸附剂的制备[J].化学研究与应用,2009,21(2): 268~272.
WANG Yu, WANG Dan, SHANG Shi-bin. Preparation of the bagasse based heavy metal-ion adsorbent[J]. Chemical Research and Application, 2009, 21(2): 268~272.
- [8] PUSPA L H, KEDAR N G, KATSUTOSHI I. Adsorption behavior of heavy metals onto chemically modified sugarcane bagasse[J]. Bioresource Technology, 2010, 101: 2067~2069.
- [9] YU J, TONG M, SUN X, LI B. Cystine-modified biomass for Cd(II) and Pb(II) biosorption[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 143(1): 277~284.
- [10] 何正艳,齐亚凤,余军霞,池汝安.改性甘蔗渣对Pb²⁺、Cd²⁺的吸附行为研究[J].环境科学与技术,2012,35(10): 58~61.
HE Zheng-yan, QI Ya-feng, YU Jun-xia, CHI Ru-an. Modified sugarcane bagasse for adsorption of Pb²⁺ and Cd²⁺[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 35(10): 58~61.
- [11] YU J, WANG L, CHI R, ZHANG Y, XU Z, GUO J. Competitive adsorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ on magnetic modified sugarcane bagasse prepared by two simple steps[J]. Applied Surface Science, 2013, 268: 163~170.
- [12] KARNITZ JR O, GURGEL L V A, DE MELO J C P, BOTARO V R, MELO T M S, DE FREITAS GIL R P, GIL L F. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse[J]. Bioresource Technology, 2007, 98(6): 1291~1297.
- [13] AKSUZ, ÇAĞATAY Ş Ş, GÖNEN F. Continuous fixed bed biosorption of reactive dyes by dried Rhizopus arrhizus: Determination of column capacity[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 143(1/2): 362~371.
- [14] HAN R, ZHANG J, ZOU W, XIAO H, SHI J, LIU H. Biosorption of copper(II) and lead(II) from aqueous solution by chaff in a fixed-bed column[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 133(1/3): 262~268.
- [15] HAN R, WANG Y, ZHAO X, WANG Y, XIE F, CHENG J, TANG M. Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: Experiments and prediction of breakthrough curves[J]. Desalination, 2009, 245(1/3): 284~297.
- [16] HAN R, WANG Y, ZOU W, WANG Y, SHI J. Comparison of linear and nonlinear analysis in estimating the Thomas model parameters for methylene blue adsorption onto natural zeolite in fixed-bed column[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 145(1/2): 331~335.
- [17] 张同胜.含重金属离子废水处理过程中pH值的设定[J].硫酸工业,2005,4: 27~30.
ZHANG Tong-sheng. Setting pH Value for treatment of wastewater containing heavy metal ions[J]. Sulphuric Acid Industry, 2005, 4: 27~30.

(编辑 李艳红)