

## 蓖麻秸秆对铅、汞、镍和镉的吸附特征

齐景凯<sup>1</sup> 张玉芬<sup>2</sup> 于秀英<sup>3</sup> 姜海霞<sup>2</sup>

(1. 内蒙古民族大学 生命科学学院, 内蒙古 通辽 028043;

2. 内蒙古民族大学 分析测试中心, 内蒙古 通辽 028043;

3. 内蒙古民族大学 农学院, 内蒙古 通辽 028043)

**摘要** 以蓖麻秸秆粉末为吸附剂, 采用批量平衡法, 研究固液比、pH、重金属离子初始质量浓度对蓖麻秸秆粉末吸附 Pb, Hg, Cd 和 Ni 离子的影响, 探讨蓖麻秸秆粉末对 4 种重金属离子的等温吸附和吸附动力学特征。结果表明: Langmuir、Freundlich 和 Temkin 模型能更好地描述蓖麻秸秆粉末对 Pb 的吸附, Langmuir 和 Temkin 模型能更好地描述蓖麻秸秆粉末对 Hg 和 Cd 的吸附, Langmuir 模型能更好地描述蓖麻秸秆粉末对 Ni 的吸附; 蓖麻秸秆粉末对 4 种重金属离子的最大吸附量分别是 209.60、129.41、62.78 和 25.86 mg/g; 准一级动力学、准二级动力学和叶洛维奇方程能很好地描述蓖麻秸秆粉末对 Pb, Hg, Cd 和 Ni 离子的吸附过程。蓖麻秸秆粉末可用于处理多种重金属离子污染的废水。

**关键词** 蓖麻; 秸秆; 吸附剂; 重金属; 吸附效果; 动力学

中图分类号 S153

文章编号 1007-4333(2017)03-0085-09

文献标志码 A

## Study on kinetics and thermodynamics of $Pb^{2+}$ , $Hg^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , and $Ni^{2+}$ adsorption onto castor straw

Qi Jingkai<sup>1</sup>, ZHANG Yufen<sup>2</sup>, YU Xiuying<sup>3</sup>, JIANG Haixia<sup>2</sup>

(1. Life Science College, Inner Mongolia University of Nationalities, Tongliao 028043, China;

2. Analysis Center, Inner Mongolia University of Nationalities, Tongliao 028043, China;

3. Agricultural College, Inner Mongolia University of Nationalities, Tongliao 02804, China)

**Abstract** Castor straw was used to remove Pb, Hg, Cd, and Ni from aqueous solution as an adsorbent by batch adsorption experiments. The effect of solid-liquid ratio, pH and initial heavy metal concentrations on the removal of heavy metals was investigated. Isotherm adsorption and kinetic characteristics were also discussed. The results showed that the adsorption parameters of Pb well followed Langmuir model, Freundlich model and Temkin model. The adsorption parameters of Hg and Cd well followed the Langmuir model and Temkin model. And the adsorption parameters of Ni well followed the Langmuir model; The adsorption kinetics of heavy metal ions could be described by the pseudo-first order model, pseudo-second order model and Elovich model; The maximum adsorption onto castor straw capacities were 209.60 mg/g  $Pb^{2+}$ , 129.41 mg/g  $Hg^{2+}$ , 62.78 mg/g  $Cd^{2+}$ , 25.86 mg/g  $Ni^{2+}$ , respectively. In conclusion, the castor straw was effective for the removal of heavy metals from multi-metallic mixture aqueous solutions.

**Keywords** castor; straw; adsorbent; heavy metals; adsorption efficiency; kinetics

近年来重金属元素通过矿山开采、工业废水排放、造纸、电池生产、金属冶炼、农用化学物质的使用等人类活动大量地进入水体, 严重的污染了水体。

重金属具有高毒性、持久性、难降解性、生物积累性, 对生态系统和人类健康产生重大影响, 因而受到人们的广泛关注。去除水体中重金属离子的传统方法

收稿日期: 2016-06-16

基金项目: 内蒙古民族大学科学研究项目资助(NMDGP1502); 内蒙古自治区高等学校科学研究项目(NJZY16181)资助; 内蒙古自然科学基金研究项目资助(2015MS0304)

第一作者: 齐景凯, 讲师, 主要从事食品科学研究, E-mail: qjkzhyf@126.com

有化学沉淀法、离子交换法、蒸发浓缩法、膜分离法、离子交换法、活性炭吸附等<sup>[1]</sup>。这些方法存在着成本较高、易受操作条件影响和产生二次污染等缺点,故较难在实际中推广应用。

近年来,利用农林废弃物作为吸附材料的生物吸附法具有吸附效率高、原料来源广泛、成本低、可生物降解、环境友好、节能等优点,展现了良好的应用前景<sup>[2]</sup>。国内外研究人员已进行了大量农林废弃物吸附重金属的试验,果胶质中的羧基是甜菜渣吸附金属离子的活性部位<sup>[3]</sup>;黄果西番莲壳作为吸附剂处理水溶液中的  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  最大吸附容量分别达到 85.1 和 151.6 mg/g<sup>[4]</sup>;天然的稻草、豆壳、甘蔗渣和核桃壳粉末对废水中  $\text{Pb}(\text{II})$  的去除效果达 98%<sup>[5]</sup>;稻壳、蛇麻花、废茶叶对水中  $\text{Pb}(\text{II})$  的去除率为 70%~98%<sup>[6]</sup>;枫树、松属木、橡胶木锯末对  $\text{Pb}(\text{II})$  的去除率可达 85%~90%<sup>[7-8]</sup>。农林废弃物用于吸附溶液中的金属离子,一方面是由于其物理结构上孔隙度较高,比表面积较大,可以与金属离子发生物理吸附;另一方面农林废弃物的成分主要为纤维素、半纤维素、果胶、木质素,这些成分的结构中含有丰富的羧基、羰基、羟基、氨基等,可以通过离子交换、螯合等方式吸附金属离子<sup>[9-10]</sup>。蓖麻秸秆作为一种农业废弃物,含有丰富的纤维素、木质素,其综合纤维素和木质素的含量分别是 75.48%和 18.68%<sup>[11]</sup>,有望作为吸附剂吸附污染水体的重金属,因此开展蓖麻秸秆吸附水体中重金属的研究具有重要的意义。

目前关于蓖麻秸秆吸附水体中金属离子的研究尚未见报道。本研究采用批量平衡法,进行蓖麻秸秆对重金属铅、汞、镉和镍的研究,以期揭示蓖麻秸秆对不同重金属的理论吸附能力和差异,为水体重金属污染的控制及治理提供依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器及试剂

Prodigy XP 全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪(美国俐曼公司),Easy 型实验室 pH 计(瑞士 METTLER TOLEDO 公司),FA2004N 型电子分析天平(上海精密科学仪器有限公司),101-2-5 电热鼓风干燥箱(上海跃进医疗器械厂),H2S-H 水浴振荡器(哈尔滨东联电子开发有限公司),Milli-Q 超纯水仪(济南金茂科技有限公司),粉碎机。

硝酸铅: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,分子质量 331.23;硝酸汞:

$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,分子质量 324.63;硝酸镉: $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ,分子质量 456.71;硝酸镍: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,分子质量 182.70;铅、汞、镉和镍标准储备液:质量浓度为 1 000 mg/L; $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  均为优级纯。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 蓖麻秸秆的预处理

将试验田采摘的蓖麻秸秆,用去离子水清洗干净,晾干后用粉碎机粉碎,过 100 目筛,将过筛后的蓖麻秸秆粉末置于 60 °C 恒温干燥箱中烘至恒重,并置于真空干燥器中备用。

蓖麻秸秆粉末的重金属背景值分别是 20.48 mg/kg Pb、0.16 mg/kg Cd、15.26 mg/kg Ni、Hg 未检出。

#### 1.2.2 吸附试验

##### 1) 固液比对吸附剂吸附重金属离子的影响

分别称取 5、10、15、20、25、30、35、40、45 和 50 mg 蓖麻秸秆粉末于 250 mL 三角烧瓶中,分别加入质量浓度为 100 mg/L 的 Pb、Cd、Hg 和 Ni 离子溶液 20 mL,置于 25 °C 的水浴振荡器上,于 400 r/min 下恒温震荡 24 h,充分吸附后,取上清液过 0.45  $\mu\text{m}$  的滤膜,用 ICP-AES 分别测定滤液中 Pb、Hg、Cd 和 Ni 离子浓度,计算蓖麻秸秆粉末对 Pb、Hg、Cd 和 Ni 离子的吸附率,每处理重复 3 次。

$$\text{吸附率}/\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $C_e$  是平衡时金属离子质量浓度,mg/L, $C_0$  是初始重金属离子质量浓度,mg/L。

##### 2) pH 对吸附剂吸附重金属离子的影响

称取 20 mg 蓖麻秸秆粉末于 250 mL 三角烧瓶中,分别加入质量浓度为 100 mg/L 的 Pb、Cd、Hg 和 Ni 离子溶液 20 mL,将溶液 pH 分别调节为 2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0 和 5.5,置于 25 °C 的水浴振荡器上,于 400 r/min 下恒温震荡 24 h,充分吸附后,取上清液过 0.45  $\mu\text{m}$  的滤膜,用 ICP-AES 分别测定滤液中 Pb、Hg、Cd 和 Ni 离子浓度,计算蓖麻秸秆粉末对 Pb、Hg、Cd 和 Ni 离子的吸附率,每处理重复 3 次。

##### 3) 初始重金属离子质量浓度对吸附剂吸附重金属离子的影响

称取 20 mg 蓖麻秸秆粉末于 250 mL 三角烧瓶中,分别加入 20、40、60、80、100、120、150、200、250 和 300 mg/L 的 Pb、Cd、Hg 和 Ni 离子溶液 20 mL,调节溶液 pH 为 4.5,置于 25 °C 的水浴振荡器上,

于 400 r/min 下恒温震荡 24 h, 充分吸附后, 取上清液过 0.45 μm 的滤膜, 用 ICP-AES 分别测定滤液中 Pb、Hg、Cd 和 Ni 离子浓度, 计算蓖麻秸秆粉末对 Pb、Hg、Cd 和 Ni 离子的吸附率和吸附量, 每处理重复 3 次。

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (2)$$

式中:  $Q_e$  是平衡吸附量, mg/g;  $C_e$  是平衡时金属离子质量浓度, mg/L;  $C_0$  是初始重金属离子质量浓度, mg/L;  $V$  溶液体积, L;  $m$  是蓖麻秸秆粉末质量, g。

### 1.2.3 吸附模型

#### 1) 等温吸附模型

采用 4 种经典的等温吸附模型 Langmuir、Freundlich、Temkin 和 Henry 模型来拟合蓖麻秸秆粉末对 4 种重金属离子的等温吸附过程。

$$\text{Langmuir 模型: } \frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (3)$$

$$\text{Freundlich 模型: } \ln Q_e = \ln K_F + \frac{\ln C_e}{n} \quad (4)$$

$$\text{Temkin 模型: } Q_e = \frac{RT}{b} \times \ln A C_e \quad (5)$$

$$\text{Henry 模型: } Q_e = K_H \times C_e \quad (6)$$

式(3)、(4)、(5)和(6)中:  $C_e$  是平衡时金属离子质量浓度, mg/L;  $Q_m$  是最大吸附量, mg/g;  $Q_e$  是平衡吸附量, mg/g;  $R$  是气体常数, 8.314 J/(mol · K);  $T$  是绝对温度, K。  $K_L$ , L/mg;  $K_F$ , (L/mg)<sup>1/n</sup>, 其中  $n$  是无量纲常数;  $A$ , L/g;  $b$ , J/mol 和  $K_H$ , L/g 是吸附平衡常数。

$$\text{分离因子: } R_L = \frac{1}{1 + K_L \times C_0} \quad (7)$$

#### 2) 吸附动力学模型

吸附剂对重金属的吸附过程可以采用准一级动力学方程、准二级动力学方程、颗粒内扩散方程和叶洛维奇方程进行拟合, 以描述蓖麻秸秆粉末对重金属离子的动态吸附过程。

准一级动力学方程:

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (8)$$

$$\text{准二级动力学方程: } \frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (9)$$

$$\text{颗粒内扩散方程: } Q_t = K_t \times t^{1/2} \quad (10)$$

$$\text{叶洛维奇方程: } Q_t = \frac{1}{\beta} \ln \alpha \beta + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (11)$$

式(8)、(9)、(10)和(11)中:  $Q_e$  是平衡吸附量, mg/g;

$Q_t$  为  $t$  时刻的吸附量, mg/g;  $K_1$  为一级吸附速率常数, 1/min;  $K_2$  为二级吸附速率常数, g/(mg/min);  $K_t$  是颗粒内扩散速率常数, mg/(g/min<sup>2</sup>);  $C$  是粒子扩散方程常数, α, mg/(g/min) 和 β, g/mg 是叶洛维奇方程常数。

### 1.3 数据分析

采用 Excell 2007 进行作图、SPSS 21 进行差异显著性分析、Origin 8.0 进行方程的拟合。

## 2 结果

### 2.1 影响重金属吸附效果的因素

#### 2.1.1 固液比对吸附剂吸附重金属的影响

由图 1 可知, 随着蓖麻秸秆粉末用量的增加, 蓖麻秸秆粉末对重金属离子的吸附量先升高后下降。当固液比(吸附剂质量与溶液体积比)为 1:1 时, 蓖麻秸秆粉末对 Pb 离子的吸附率最大, 为 90.45%, 当固液比为 1.75:1 时, 蓖麻秸秆粉末对 Hg 离子和 Cd 离子的吸附率最大, 分别是 83.43% 和 39.91%; 当固液比为 1.5:1 时, 蓖麻秸秆粉末对 Ni 离子的吸附率最大, 是 17.54%。

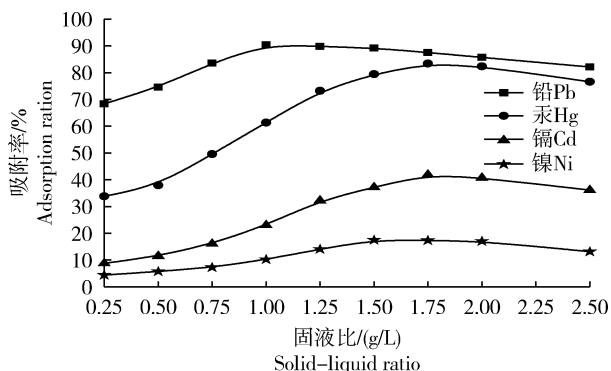


图 1 固液比对蓖麻秸秆粉末重金属吸附率的影响

Fig. 1 Effect of solid-liquid ratio on the removal of heavy metals of castor straw

#### 2.1.2 pH 对吸附效果的影响

本试验考察了 pH 为 2.0~5.5 时对蓖麻秸秆粉末吸附重金属离子的影响。从图 2 可知, 随着 pH 的增加, 蓖麻秸秆粉末对重金属离子的吸附率先增加后降低。pH 对蓖麻秸秆吸附 Cd 离子的影响较大, pH 为 2.0~5.5 时, 蓖麻秸秆粉末对 Cd 离子的吸附率从 12.36% 增加到了 46.24%, 提高了 33.88%; 蓖麻秸秆粉末对 Pb、Hg 和 Ni 离子的吸附率分别提高了 14.09%、20.90% 和 14.21%。pH

为4.5时,蓖麻秸秆粉末对Pb、Hg、Cd和Ni离子的吸附率达最大,分别是95.60%、82.31%、41.24%和22.57%。

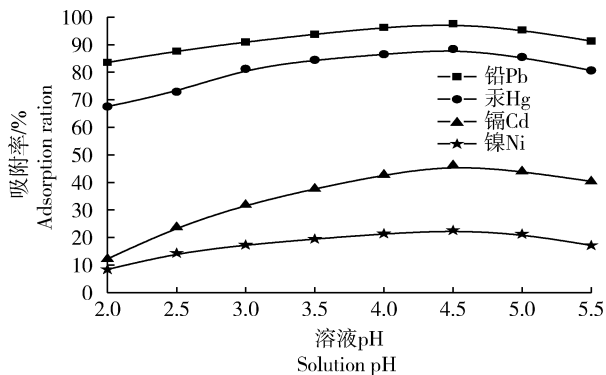


图2 pH对蓖麻秸秆粉末重金属吸附率的影响

Fig. 2 Effect of pH on the removal of heavy metals of castor straw

### 2.1.3 重金属离子浓度对吸附效果的影响

随着重金属离子浓度的增加,蓖麻秸秆粉末对重金属离子的吸附率呈现先增加后降低的趋势(图3)。当Pb离子质量浓度为100 mg/L时,蓖麻秸秆粉末对Pb离子的吸附率最大,达95.81%;当Hg离子质量浓度为80 mg/L时,蓖麻秸秆粉末对Hg离子的吸附率最大,达81.06%;当Cd离子浓度为80 mg/L时,蓖麻秸秆粉末对Cd离子的吸附率最大,达41.05%;当Ni离子浓度为60 mg/L时,蓖麻秸秆粉末对Ni离子的吸附率最大,达23.42%;随着重金属离子浓度的进一步增加,蓖麻秸秆粉末对重金属离子的吸附率逐渐降低。由此可见,Pb离子浓度为100 mg/L、Hg离子和Cd离子浓度为

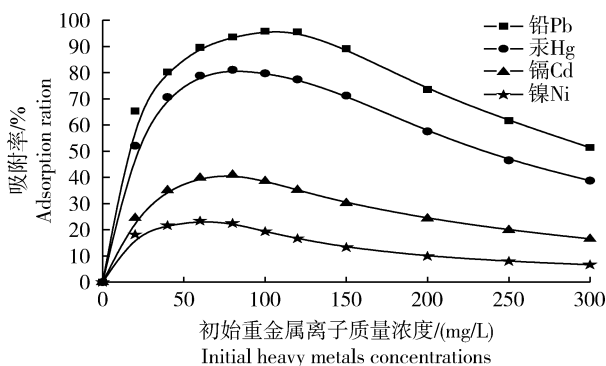


图3 初始重金属离子浓度对蓖麻秸秆粉末重金属吸附率的影响

Fig. 3 The effect of the initial heavy metals concentrations on the removal of heavy metals of castor straw

80 mg/L、Ni离子浓度为60 mg/L时,蓖麻秸秆粉末对4种重金属离子的吸附率达最大。

### 2.2 等温吸附线及拟合

吸附过程达到平衡时,平衡液中离子浓度与固体表面上吸附量的关系在恒定温度下可用吸附等温线来表达。图4是蓖麻秸秆粉末对重金属离子的等温吸附线和各等温吸附线的拟合线,从图4中可以看出随重金属离子浓度的增加,蓖麻秸秆粉末对Pb、Cd、Hg和Ni离子的吸附量逐渐增加;但蓖麻秸秆粉末对Pb离子吸附量的变化幅度较大,几乎呈直线增长,当Pb离子浓度大于120 mg/L时,蓖麻秸秆粉末对Pb离子吸附量的增加趋于平缓,直至平衡;蓖麻秸秆粉末对Hg、Cd和Ni离子的吸附曲线较Pb离子的吸附曲线平缓;因此蓖麻秸秆对Pb离子的吸附量较大。当平衡液中Pb离子浓度为250 mg/L、Hg离子浓度为200 mg/L、Cd离子浓度为200 mg/L、Ni离子浓度为120 mg/L时,蓖麻秸秆粉末对4种重金属离子的吸附达平衡。

采用Langmuir、Freundlich、Temkin和Henry模型对蓖麻秸秆粉末吸附4种重金属离子的过程进行拟合(图4),除Henry模型之外,其余3种模型均能拟合蓖麻秸秆粉末对Pb、Hg、Cd和Ni离子的吸附。各拟合参数见表1,其中 $R^2$ 表示各方程拟合的相关性系数, $R^2$ 越大表示拟合性越好。由表1可知Langmuir、Freundlich和Temkin模型对蓖麻秸秆粉末吸附Pb离子的拟合性均较好,其相关性系数为0.940~0.974,Langmuir和Temkin模型对蓖麻秸秆粉末吸附Hg和Cd离子的拟合性较强,其相关性系数为0.948~0.964;Langmuir模型对蓖麻秸秆粉末吸附Ni离子的拟合性均较好,其相关系数为0.864;Henry模型的拟合性较差,其相关性系数为0.098~0.780。因此Langmuir、Freundlich和Temkin模型更适合描述Pb离子在蓖麻秸秆粉末中的吸附,Langmuir和Temkin模型能更好描述Hg和Cd离子在蓖麻秸秆粉末中的吸附,Langmuir模型是描述蓖麻秸秆粉末对Ni离子吸附的最佳模型。

在Langmuir模型中, $Q_m$ 表示蓖麻秸秆粉末对重金属离子的最大吸附量, $Q_m$ 越大表示吸附能力越强;从表1可知,蓖麻秸秆粉末对4种重金属离子的吸附量分别是209.60、129.41、62.78和25.86 mg/g,吸附量大小顺序是Pb > Hg > Cd > Ni。从Langmuir方程中定义一个无量纲(分离因子 $R_L$ )预

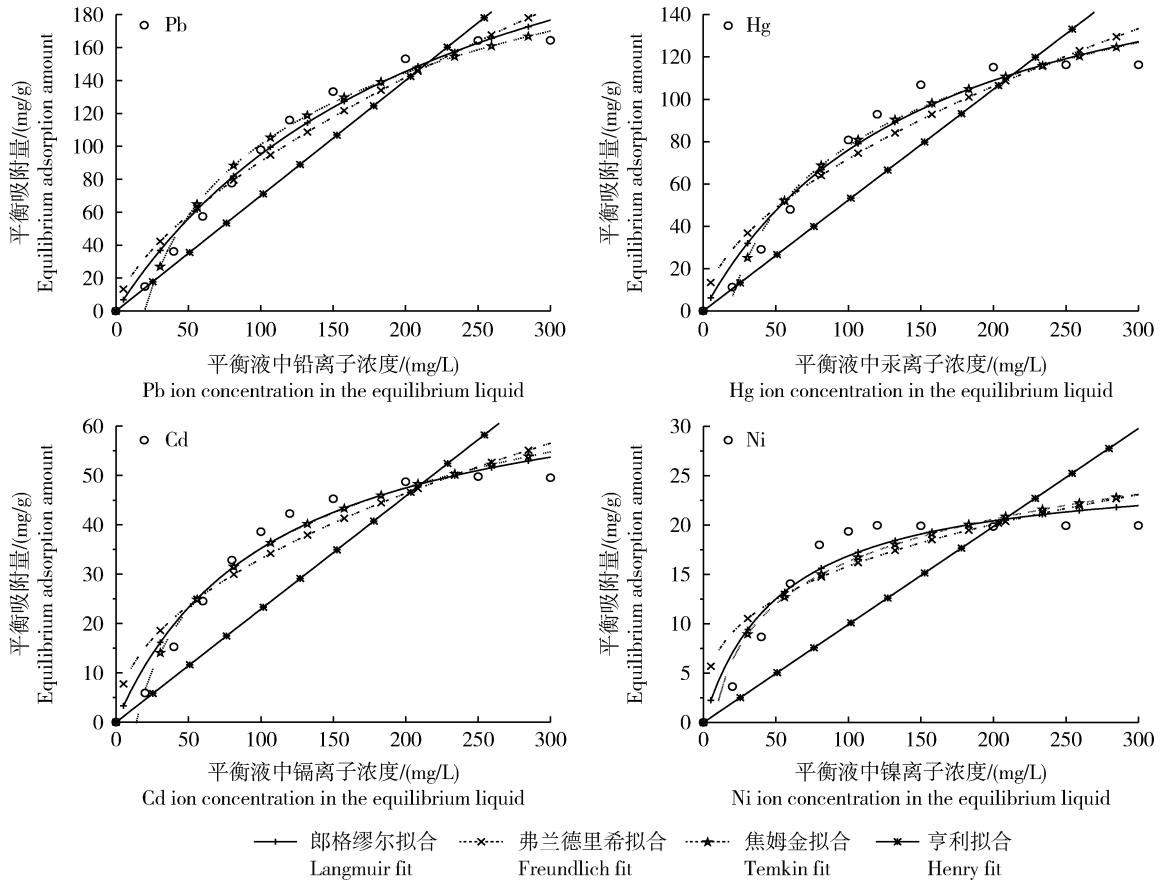


图 4 蓖麻秸秆粉末对重金属离子的等温吸附及等温拟合曲线

Fig. 4 Isothermal adsorption curve of the heavy metal ion and fitting curve of castor straw

表 1 Langmuir、Freundlich、Temkin 和 Henry 模型的拟合参数

Table 1 Fitting parameters of Langmuir, Freundlich, Temkin and Henry equations

等温吸附模型参数		元素 Element			
The parameters of isothermal adsorption model		Pb	Hg	Cd	Ni
Langmuir 模型	$K_L / (L/mg)$	0.004	0.007	0.009	0.019
	$Q_m / (mg/g)$	209.60	121.94	62.78	25.86
	$R^2$	0.974	0.949	0.948	0.864
分离因子	$R_L$	0.024~0.917	0.417~0.877	0.357~0.847	0.305~0.703
Freundlich 模型	$K_F (L/mg)^{1/n}$	5.374	4.692	3.515	3.261
	$1/n$	0.487	0.563	0.644	0.343
	$R^2$	0.940	0.889	0.868	0.818
Temkin 模型	$B / (J/mol)$	13.240	19.492	52.855	202.362
	$A / (L/g)$	1.397	1.419	1.462	1.659
	$R^2$	0.973	0.964	0.960	0.824
Henry 模型	$K_H / (L/g)$	0.703	0.524	0.292	0.099
	$R^2$	0.780	0.715	0.577	0.098

测吸附反应过程能否顺利进行<sup>[12]</sup>,其定义见式(7);  
 $R_L > 1$  不利吸附,  $R_L = 1$  线性吸附,  $R_L = 0$  不可逆吸  
 附,  $0 < R_L < 1$  有利吸附, 且在该范围内,  $R_L$  越大越  
 利于吸附; 4种重金属离子的  $R_L$  均为  $0 \sim 1$ , 表明蓖  
 麻秸秆对4种重金属离子均有较好的吸附, 且 Pb  
 离子的  $R_L$  值较大, 表明蓖麻秸秆对 Pb 离子的吸附  
 较大。在 Freundlich 模型中,  $1/n$  表示吸附强度的  
 指标, 一般认为  $1/n < 1$  时, 容易吸附,  $1/n > 1$  时, 则  
 难以吸附<sup>[13]</sup>; 从表 1 可知, 蓖麻秸秆粉末可以较好  
 地吸附 Pb、Hg、Cd 和 Ni 这 4 种重金属离子。

### 2.3 吸附动力学特征

蓖麻秸秆粉末对重金属离子的吸附动力学如图  
 5 所示。前 20 min 蓖麻秸秆粉末对 4 种重金属离  
 子的吸附速度较快, 随后吸附变得缓慢并趋于平衡,

经过 2 h 吸附基本达到平衡状态。采用准一级动力  
 学方程、准二级动力学方程、颗粒内扩散方程和叶洛  
 维奇方程对蓖麻秸秆粉末吸附 4 种重金属离子的吸  
 附动力学特征进行拟合, 各拟合线见图 5, 从图 5 中  
 可知, 除颗粒内扩散方程之外, 其余 3 种方程均能拟  
 合蓖麻秸秆粉末对 Pb、Hg、Cd 和 Ni 离子的吸附动  
 力学特征。各拟合参数见表 2, 其中  $R^2$  表示各方  
 程拟合的相关性系数。由表 2 可知准一级动力学方  
 程、准二级动力学方程和叶洛维奇方程均能较好地  
 拟合蓖麻秸秆粉末对 4 种重金属离子的吸附动力  
 学特征, 其相关性系数为  $0.922 \sim 0.989$ , 且  $Q_e$  的理  
 论值与实测值相差不大; 颗粒内扩散方程对蓖麻秸  
 秆粉末吸附 4 种重金属离子动力学特征的拟合性  
 较差。

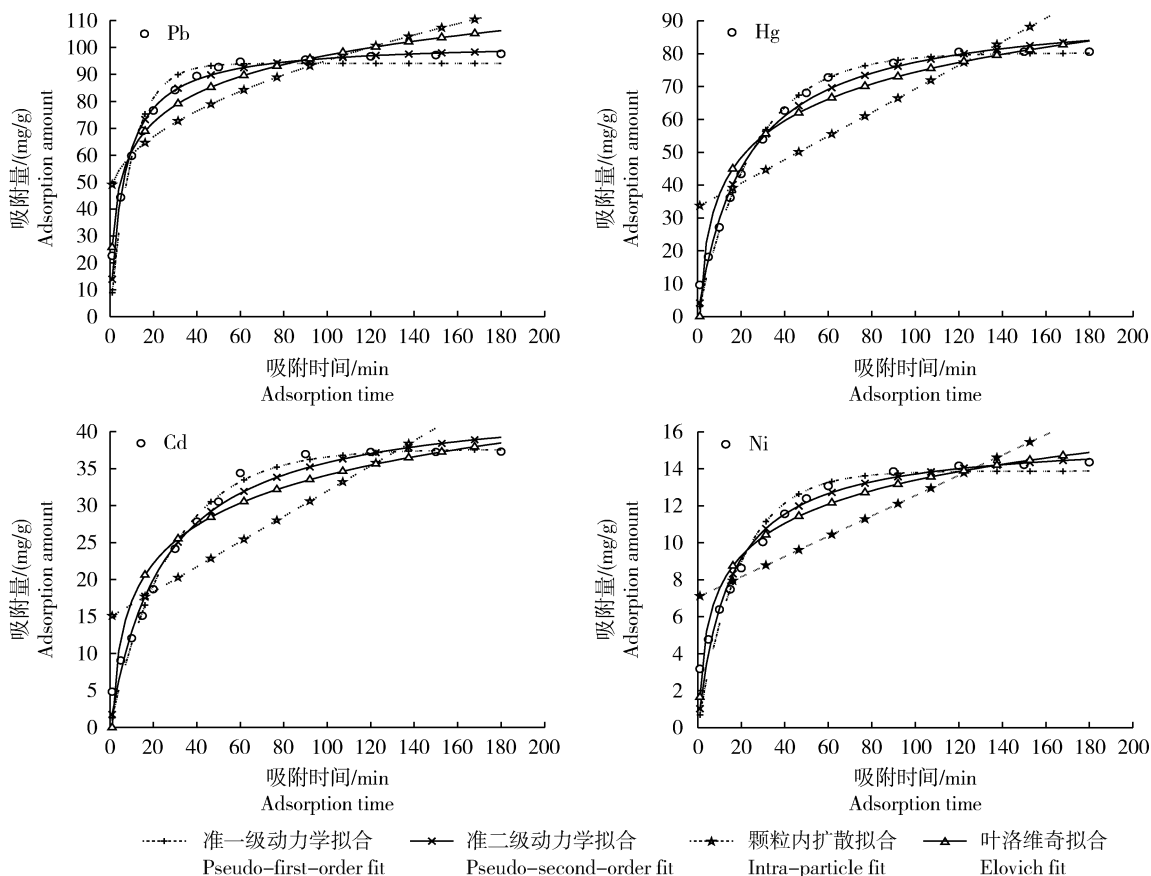


图 5 蓖麻秸秆粉末对重金属离子的吸附动力学及动力学模型的拟合线

Fig. 5 Adsorption kinetics of the heavy metal ion and fitting curve of castor straw

## 3 讨论

### 3.1 影响重金属吸附效果的因素

固液比、pH、重金属离子初始质量浓度都是影

响吸附的重要因素, 固液比、pH 和平衡液中初始重  
 金属离子浓度太大或太小时吸附效果均不理想。随  
 着固液比的增加, 吸附剂对重金属离子的吸附率逐  
 渐升高, 这是由于随着吸附剂总量的增加, 吸附剂和

表 2 Langmuir、Freundlich、Temkin 和 Henry 模型的拟合参数

Table 2 Fitting parameter of Langmuir, Freundlich, Temkin and Henry equation

动力学模型参数 The parameter of kinetics model		元素 Element			
		Pb	Hg	Cd	Ni
准一级动力学	$K_1/(1/\text{min})$	0.099	0.071	0.036	0.052
	$Q_c/(\text{mg}/\text{g})$	94.122	80.764	32.622	13.874
	$R^2$	0.948	0.937	0.985	0.938
准二级动力学	$Q_c/(\text{mg}/\text{g})$	102.089	94.181	44.559	15.672
	$K_2/(\text{g}/(\text{mg}/\text{min}))$	0.001	0.000 5	0.000 9	0.004 5
	$R^2$	0.984	0.989	0.979	0.964
颗粒内扩散	$K_t/(\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^2))$	0.285	0.359	0.170	0.055
	C	61.599	33.385	14.913	7.059
	$R^2$	0.719	0.688	0.707	0.686
叶洛维奇方程	$\alpha/(\text{mg}/(\text{g}/\text{min}))$	81.497	15.022	6.653	4.869
	$\beta/(\text{g}/\text{mg})$	0.064	0.061	0.130	0.393
	$R^2$	0.948	0.941	0.922	0.949

重金属离子接触的表面积增大,可供吸附的微孔数量和离子基团间可交换位点增多<sup>[14]</sup>,吸附率增加;随着吸附剂用量的进一步增加,蓖麻秸秆粉末粒子之间大量团聚<sup>[15]</sup>,反而减少了蓖麻秸秆粉末的比表面积,导致吸附率的降低,因此固液比为 1 : 1、1.75 : 1、1.75 : 1 和 1.5 : 1 时蓖麻秸秆粉末对 Pb、Hg、Cd 和 Ni 离子的吸附率达最大。在较低 pH 下,  $\text{H}_3\text{O}^+$  与重金属阳离子争夺吸附位点,导致吸附率降低<sup>[16]</sup>;在较高 pH 下,重金属阳离子会以难溶的氧化物、氢氧化物形式存在,从而使吸附过程无法进行<sup>[17]</sup>;弱酸向弱碱转变的过程中,吸附剂的吸附量明显增加,达到某一值时,吸附效果最为理想<sup>[18]</sup>;而且含重金属离子的实际废水通常是弱酸性的<sup>[19]</sup>,因此 pH 为 4.5 时蓖麻秸秆粉末对 Pb、Hg、Cd 和 Ni 离子的吸附率最大。在一定条件下,蓖麻秸秆粉末的吸附位点是一定的,随着平衡液中重金属离子浓度的增加,吸附量增加,吸附率也增加;随着重金属离子浓度的进一步增加,蓖麻秸秆粉末的吸附位点逐渐减少,对重金属离子的吸附量虽然逐渐增加,但单位质量的吸附量即吸附率逐渐降低。因此初始 Pb、Hg、Cd 和 Ni 离子浓度分别为 100、80、80 和 60 mg/L 时,可以使蓖麻秸秆粉末的吸附率达最大。

### 3.2 等温吸附线及拟合

目前关于等温吸附线的拟合已有很多种模型,

Langmuir、Freundlich、Temkin 和 Henry 是常用的 4 种吸附模型。Langmuir 模型假定在均匀吸附剂表面发生了焓变相同的单分子层吸附;Freundlich 模型假定在非均匀表面发生了多层吸附,Langmuir 和 Freundlich 模型既适用于物理吸附也适用于化学吸附;Henry 模型假定吸附质覆盖了吸附剂表面 10% 的单分子层吸附;Temkin 模型假定吸附热随吸附剂表面覆盖度的增加呈线性下降<sup>[20]</sup>。本研究结果表明 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 模型更适合描述 Pb 离子在蓖麻秸秆粉末中的吸附,Langmuir 和 Temkin 模型能更好描述 Hg 和 Cd 离子在蓖麻秸秆粉末中的吸附,Langmuir 模型是描述蓖麻秸秆粉末对 Ni 离子吸附的最佳模型,说明蓖麻秸秆粉末对 Pb 离子的吸附既有单层吸附也有双层吸附,对其余 3 种离子的吸附是单层吸附,且吸附剂表面的吸附热能随覆盖度的增加线性下降。

研究表明吸附剂的活性基团易于吸附电负性大的金属离子<sup>[21]</sup>,4 种重金属离子中 Pb 离子的电负性最大,Ni 离子的电负性最小,因此蓖麻秸秆粉末对 Pb 离子的吸附量大,对 Ni 离子的吸附量小也证实了这一点。

### 3.3 吸附动力学模型

蓖麻秸秆粉末对 4 种重金属离子的吸附速度先较快后变得缓慢并趋于平衡,经过 2 h 吸附基本达平衡。这是因为吸附开始时,蓖麻秸秆粉末表面存

在大量的吸附位点,对重金属离子的吸附主要发生在蓖麻秸秆粉末的表面,吸附容易进行;此外吸附开始时,溶液中各重金属离子的质量浓度和吸附在蓖麻秸秆粉末上的重金属离子浓度差大,吸附的驱动力也大,使得吸附更快;随着吸附时间的延长,表面吸附位点趋于饱和,各重金属离子进入蓖麻秸秆的微孔内部,阻力增强,吸附的速度减慢<sup>[22]</sup>。

本研究采用准一级动力学、准二级动力学、颗粒内扩散和叶洛维奇模型对蓖麻秸秆粉末吸附重金属离子的动力学过程进行拟合,以阐明其动力学特征。准一级动力学模型假定吸附受物理扩散控制;准二级动力学模型假定吸附受化学吸附机理控制;颗粒内扩散模型适合描述吸附质在颗粒内部的扩散过程,不适合描述颗粒表面、液体膜内的扩散;叶洛维奇方程适合描述活化能变化较大的反应过程。这4种模型都在吸附机理的研究中得到广泛应用<sup>[23-24]</sup>。蓖麻秸秆粉末对4种重金属离子的吸附过程遵循准一级动力学、准二级动力学和叶洛维奇方程,因此吸附速率被物理扩散和化学吸附所控制,且吸附过程中的活化能变化较大。

## 4 结 论

1) 固液比、pH 和重金属离子初始质量浓度影响蓖麻秸秆粉末对 Pb、Hg、Cd 和 Ni 离子的吸附效果。当固液比为 1:1、1.75:1 和 1.5:1 时,蓖麻秸秆粉末对 Pb 离子、Hg 离子和 Cd 离子以及 Ni 离子的吸附率最大;pH 为 4.5 时,蓖麻秸秆粉末对 Pb、Hg、Cd 和 Ni 离子的吸附率最大;Pb 离子浓度为 100 mg/L、Hg 离子和 Cd 离子浓度为 80 mg/L、Ni 离子浓度为 60 mg/L 时,蓖麻秸秆粉末对 Pb 离子、Hg 离子和 Cd 离子以及 Ni 离子的吸附率最大。

2) 蓖麻秸秆粉末对 Pb、Hg、Cd 和 Ni 离子的吸附速度前 20 min 很快,随后变慢,2 h 基本达到平衡,准一级动力学方程、准二级动力学方程和叶洛维奇方程能很好地描述蓖麻秸秆对 4 种重金属离子的吸附过程。

3) 等温吸附结果表明,Langmuir、Freundlich 和 Temkin 模型能更好地描述 Pb 离子在蓖麻秸秆粉末中的吸附,Langmuir 和 Temkin 模型能更好地描述 Hg 和 Cd 离子在蓖麻秸秆粉末中的吸附,Langmuir 模型能更好地描述 Ni 离子在蓖麻秸秆粉末中的吸附;4 种重金属离子的最大吸附量分别是 209.60、129.41、62.78 和 25.86 mg/g。

## 参考文献 References

- [1] 胡海洋. 重金属废水治理技术概况及发展方向[J]. 中国资源综合利用, 2008, 26(2): 22-25  
Hu H X. The summary and trend of heavy metals liquid waste processing technique [J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2008, 26(2): 22-25 (in Chinese)
- [2] 柏松. 农林废弃物在重金属废水吸附处理中的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(1): 94-98  
Bai S. Agricultural and forestry wastes material as potential adsorbent for heavy metal ions from aqueous solutions: A review [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 37(1): 94-98 (in Chinese)
- [3] Reddad Z, Gerente C, Andres Y, Le C P. Adsorption of several metal ions onto a low cost biosorbent: Kinetic and equilibrium studies [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(9): 2067-2073
- [4] Jacques R A, Lima E C, Dias S L P, Mazzocato A C, Pavan F A. Yellow passion-fruit shell as biosorbent to remove Cr(III) and Pb(II) from aqueous solution [J]. *Separation Purification Technology*, 2007, 57(1): 193-198
- [5] Ahluwalia S S, Goyal D. Removal of heavy metals from waste tea leaves from aqueous solution [J]. *Engineering in Life Sciences*, 2005, 5(2): 158-162
- [6] Saeed A, Iqbal M, Akhtar M W. Removal and recovery of lead from single and multiple (Cd, Ni, Cu, Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 117: 65-73
- [7] Taty-Costodes V C, Favdvet H, Porte C, Delacroix A. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto saw dust of Pinus sylvestris [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 105(1): 121-142
- [8] Raji C, Shubha K P, Anirudhan T S. Use of chemically modified sawdust in the removal of Pb(II) ions from aqueous media [J]. *Indian Journal of Environmental Health*, 1997, 39(3): 230-238
- [9] Basso M C, Cerrella E G, Cukierman A L. Lignocellulosic materials as potential bio-sorbents of trace toxic metals from waste water [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41: 3580-3585
- [10] Qaiser S, Saleemi A R, Ahmad M M. Heavy metal uptake by agro based waste materials [J]. *Environ Biotechnol*, 2007, 10: 409-416
- [11] 潘明珠, 周定国. 蓖麻秸秆化学组成及纤维素形态研究[J]. 纤维素科学与技术, 2007, 15(4): 39-42  
Pan M Z, Zhou D G. Research on chemical component and cell morphology of castor [J]. *Journal of Cellulose Science and Technology*, 2007, 15(4): 39-42 (in Chinese)
- [12] Zhou Y, Zhang R, Gu X, Gu X C, Lu J. Adsorption of divalent heavy metal ions from aqueous solution by citric acid modified



- pine sawdust[J]. *Separation Science & Technology*, 2015, 50(2):245-252
- [13] Kyriakopoulos G, Doulia D, Anagnostopoulos E. Adsorption of pesticides on porous polymeric adsorbents [J]. *Chemical Engineering Science*, 2005, 60: 1177-1186
- [14] 张再利, 况群, 贾晓珊. 花生壳吸附  $Pb^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Cd^{2+}$  和  $Ni^{2+}$  的动力学和热力学研究[J]. *生态环境学报*, 2010, 19(12):2973-2977
- Zhang Z L, Kuang Q, Jia X S. Study on the kinetics and thermodynamics of Pb, Cu, Cr, Cd and Ni adsorption onto peanut hull[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, 19(12):2973-2977 (in Chinese)
- [15] 郭晶晶. 改性果胶的制备及其对水溶液中汞离子的去除研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2009
- Guo J J. Preparation of the modified pectin and the research on its removal properties for mercury ions in aqueous solution [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2009 (in Chinese)
- [16] 梁莎. 化学改性生物吸附剂合成及其对重金属离子吸附行为研究[D]. 长沙: 中南大学, 2009
- Liang S. Study on preparation of chemically modified biosorbents and their adsorption behaviors for heavy metal ions [D]. Changsha: Central South University, 2009 (in Chinese)
- [17] Benavente M, Moreno L, Martinez J. Sorption of heavy metal from gold mining wastewater using chitosan[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2011, 42: 976-988
- [18] Karin C J, Valfredo T F, Mauro C M L, Ademir N, Peralt A R. Kinetics and equilibrium adsorption of Cu(II), Cd(II) and Ni(II) ions by chitosan functionalized with [bis-(pyridylmethyl)aminomethyl]-4-methyl-6-formylphenol [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2005, 291(2):369-374
- [19] 谭光群, 袁红雁, 刘勇, 肖丹. 小麦秸秆对水中  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的吸附特性[J]. *环境科学*, 2011, 32(8):2298-2340
- Tan G Q, Yuan H Y, Liu Y, Xiao D. Characteristics of Pb and Cd sorption in aqueous solution by wheat straw [J]. *Environmental Science*, 2011, 32(8):2298-2340 (in Chinese)
- [20] Elouear Z, Ben A R, Bouzid J, Boujelben N. Use of phosphate rock for the removal of  $Ni^{2+}$  from aqueous solutions; Kinetic and thermodynamics studies [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2009, 135: 259
- [21] Manzoor Q, Nadeem R, Iqbal M, Saeed R, Ansari T M. Organic acids pretreatment effect on *Rosa bourbonia*, phyto-biomass for removal of Pb(II) and Cu(II) from aqueous media [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 132(2):446-452
- [22] Mall I D, Srivastava V C, Agarwal NK, Mishra I M. Removal of Congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon; Kinetic study and equilibrium isotherm analyses [J]. *Chemosphere*, 2005, 61(4):492-501
- [23] Özacar M, Ayhan I, Sengil A. Kinetic study of metal complex dye sorption onto pine saw dust [J]. *Process Biochemistry*, 2005, 40:565-572
- [24] Yang X Y, Bushra A D. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on active carbon [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 287:25-34

责任编辑: 王燕华