

皂化交联改性橘子皮生物吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附

冯宁川^{1,2}, 郭学益¹, 梁莎¹, 田庆华¹

1. 中南大学 冶金科学与工程学院, 湖南 长沙, 410083;
2. 宁夏医学院 基础学院, 宁夏 银川, 750004

摘要: 以生物废料橘子皮(OP)为原料, 经乙醇、氢氧化钠和氯化钙处理, 得到2种改性橘子皮生物吸附剂 SOP 和 SCOP, 并将它们用于对 Cu^{2+} 的吸附。研究溶液 pH 值、吸附剂用量、吸附时间和 Cu^{2+} 初始质量浓度对 SOP 和 SCOP 吸附性能的影响。结果表明: Cu^{2+} 在橘子皮生物吸附剂上的吸附速率快, 可以用准二级动力学方程描述。SOP 和 SCOP 对 Cu^{2+} 的吸附等温线符合 Langmuir 模型, 根据 Langmuir 模型计算 SOP 和 SCOP 饱和吸附量, 分别为 50.17 mg/g 和 72.73 mg/g, 高于未改性的 OP 饱和吸附量(44.28 mg/g)。改性后的橘子皮生物吸附剂可以再生重复使用 5 次以上。橘子皮经过改性处理后, 化学稳定性提高, 吸附能力增强, 是性能良好的 Cu^{2+} 吸附剂。

关键词: 橘子皮; Cu^{2+} ; 化学改性; 吸附

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2009)04-0857-06

Adsorption of Cu^{2+} by saponified and cross-linked orange peel

FENG Ning-chuan^{1,2}, GUO Xue-yi¹, LIANG Sha¹, TIAN Qing-hua¹

- (1. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. School of Basic Medical Science, Ningxia Medical College, Yinchuan 750004, China)

Abstract: Two kinds of biosorbents (SOP and SCOP) were prepared by treating orange peel (OP) with ethanol, sodium hydroxide and calcium chloride and were used to adsorb Cu^{2+} from aqueous solution. Equilibrium isotherms and kinetics were obtained and the effects of solutions pH, biosorbent dosage, adsorption time and initial Cu^{2+} concentration were studied in batch experiments. Equilibrium was well described by Langmuir isotherms and kinetics was found to fit pseudo-second order type adsorption kinetics. According to the Langmuir equation, the maximum adsorption capacities of SOP and SCOP for Cu^{2+} are 50.17 and 72.73 mg/g, respectively, which are higher than untreated OP (40.28 mg/g). The loaded biosorbent is regenerated using HCl solution and can be used repeatedly for five times with little loss of adsorption capacity. The results show that additional chemical treatments of the orange peel by ethanol, sodium hydroxide and calcium chloride increase the adsorption capacity of Cu^{2+} .

Key words: orange peel; Cu^{2+} ; chemical treatment; adsorption

随着有色金属工业的发展, 重金属污染日趋严重。环境中的重金属离子通过各种途径而进入水体, 经过水体中各种生物链的富集, 最终由水体进入人体, 并对人的健康产生危害。除去水中重金属离子的方法很

多, 常用的有氢氧化物沉淀法、离子交换法和活性炭吸附法等。近十几年来, 许多研究者在探索利用廉价高效的生物吸附剂如菌类、藻类、工农业副产物等治理重金属废水污染^[1-2]。生物吸附法是一种新兴的重

收稿日期: 2008-09-15; 修回日期: 2008-11-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50774100)

通信作者: 郭学益(1966-), 男, 湖南长沙人, 教授, 从事资源循环与环境材料研究; 电话: 0731-88836207; E-mail: xyguo@mail.csu.edu.cn

金属废水处理技术,它利用廉价的生物材料对重金属进行吸附,尤其适宜低浓度重金属废水的处理^[3],并且具有吸附量高,吸附速度快等优点。柑橘渣是生物吸附剂的一种,它含有丰富的果胶、纤维素、半纤维素等多糖类高分子化合物和木质素^[4]。由于这些分子表面含有大量羟基、羧基等活性官能团,可以同重金属离子通过离子交换、螯合等方式结合,从而可用于溶液中重金属离子的净化。为开发利用柑橘渣类废弃物,国内外学者进行了许多研究^[5-8],Pérez-Maín等^[6]用柑橘渣除去水溶液中的镉,Ajmal等^[8]用橘子皮除去废水中的镍。但直接采用柑橘渣作吸附剂存在着吸附能力较低、由于可溶性有机物质的溶解而导致水中化学耗氧量增加等问题^[9-10]。

近年来,有研究者通过皂化、磷酸化、交联等方法^[11,13],对柑橘渣进行改性处理,使其活性官能团的数目提高,去除金属离子的能力增强。研究表明,对柑橘渣等废弃物进行化学改性,可以改善它们的物理化学性能,提高对重金属的吸附能力。在此,本文作者以橘子皮为基体,经乙醇、氢氧化钠和氯化钙处理,得到了2种改性橘子皮生物吸附剂SOP和SCOP,并将它们用于对Cu²⁺的吸附。通过实验比较未处理的橘子皮和改性橘子皮的稳定性以及吸附水溶液中Cu²⁺的能力,研究Cu²⁺在改性橘子皮生物吸附剂上的吸附,包括吸附平衡时间、初始浓度等对生物吸附的影响,分析生物吸附动力学及等温方程。

1 实验

1.1 仪器与试剂

仪器为:ASAP 2010全自动吸附仪(美国MICROMER ITICS);JSM-5600LV扫描电子显微镜(日本电子);瑞利130B原子吸收分光光度计(北京瑞利);PHS-3C酸度计(上海雷磁);SHA-C水浴恒温振荡器(江苏荣华)。采用重铬酸钾法测定吸附剂化学耗氧量(COD)。

试剂为:CuSO₄·5H₂O, HCl和NaOH等,均为分析纯。

1.2 改性橘子皮生物吸附剂的制备

1.2.1 未处理的干橘子皮(OP)

橘子皮(OP)经自来水和蒸馏水洗净后于80℃烘干至质量恒定,粉碎,过孔径为420μm的筛,储存备用。

1.2.2 无水乙醇-NaOH处理的橘子皮吸附剂(SOP)

取50g OP与250mL无水乙醇、125mL浓度为

0.5 mol/L的NaOH溶液与125mL水混合,浸泡并搅拌,24h后,水洗至pH值近中性,离心过滤,于70℃烘干24h,得吸附剂SOP。

1.2.3 无水乙醇-NaOH-CaCl₂处理的橘子皮吸附剂(SCOP)

取50g OP与250mL无水乙醇、125mL 0.5 mol/L NaOH和125mL 1.6 mol/L CaCl₂溶液混合,浸泡并搅拌,24h后,水洗至pH值近中性,抽滤,于70℃烘干24h,得吸附剂SCOP。

1.3 实验方法

在100mL锥形瓶中加入生物吸附剂及Cu²⁺溶液25mL,密闭瓶口以防实验过程中体积变化。将其放入水浴恒温振荡器振荡,每隔20~30min用0.1 mol/L HCl和0.1 mol/L NaOH调节溶液pH值,保证吸附在稳定的pH值下进行。至预定时间,离心分离并过滤,用原子吸收分光光度计测定滤液中Cu²⁺平衡浓度。用下式计算吸附量:

$$q = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m} \quad (1)$$

式中:V为溶液体积,mL;ρ₀和ρ_e分别为Cu²⁺的初始质量浓度和平衡质量浓度,mg/L;m为所用生物吸附剂的质量,mg。

1.3.1 pH试验

取Cu²⁺质量浓度为50mg/L的溶液25mL,加0.10g吸附剂,调节Cu²⁺溶液的pH值分别为2.5,3.5,4.5,5.0,5.5和6.0,于25℃恒温振荡2h后,离心分离,测定滤液中Cu²⁺质量浓度。

1.3.2 吸附剂量试验

取Cu²⁺质量浓度为50mg/L的溶液25mL,分别加入0.050,0.075,0.100,0.125和0.150g吸附剂,调节Cu²⁺溶液的pH值为5.3,于25℃恒温振荡2h后,离心分离,测定滤液中Cu²⁺质量浓度。

1.3.3 动力学试验

取Cu²⁺质量浓度为50mg/L的溶液25mL,加0.10g吸附剂,调节Cu²⁺溶液的pH值为5.3,于25℃恒温振荡不同时间后(0~120min),离心分离,测定滤液中Cu²⁺质量浓度。

在生物吸附动力学的研究中,通常用一级和二级动力学方程对试验数据进行模拟,分析金属离子质量浓度随吸附时间的变化关系。准二级动力学方程的线性表达式为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

式中:k₂为准二级速率常数,g/(mg·min);q_e为平衡时

的吸附量, mg/g ; t 为时间, min ; q_t 为时间 t 时的吸附量, mg/g 。

1.3.4 等温吸附试验

取 Cu^{2+} 质量浓度为 25~800 mg/L 的溶液 25 mL, 加 0.10 g 吸附剂, 调节 Cu^{2+} 溶液的 pH 值为 5.3, 于 25 $^{\circ}\text{C}$ 恒温振荡 2 h 后, 离心分离, 测定滤液中 Cu^{2+} 质量浓度。

用 Langmuir 和 Freundlich 方程对实验数据进行模拟。Langmuir 方程为:

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{1}{Q^0 b} + \frac{\rho_e}{Q^0} \quad (3)$$

其中: Q^0 为吸附剂饱和吸附量, mg/g ; b 为吸附常数, L/mg 。 Q^0 和 b 可分别由 ρ_e/q_e 对 ρ_e 作直线方程的斜率 ($1/Q^0$) 和截距 ($1/(Q^0 b)$) 求出。

Freundlich 方程为:

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg \rho_e \quad (4)$$

其中: K_F 和 $1/n$ 为经验常数。 n 和 K_F 分别由 $\lg q_e - \lg \rho_e$ 的直线斜率 ($1/n$) 和截距 ($\lg K_F$) 求出。

1.3.5 解吸附实验方法

将达到吸附平衡的生物吸附剂与溶液离心分离, 向吸附剂中加入 25 mL 0.1 mol/L HCl, 恒温振荡 3 h, 过滤, 测定滤液中 Cu^{2+} 质量浓度。吸附剂用蒸馏水洗至中性, 烘干。再生后的吸附剂被反复使用。

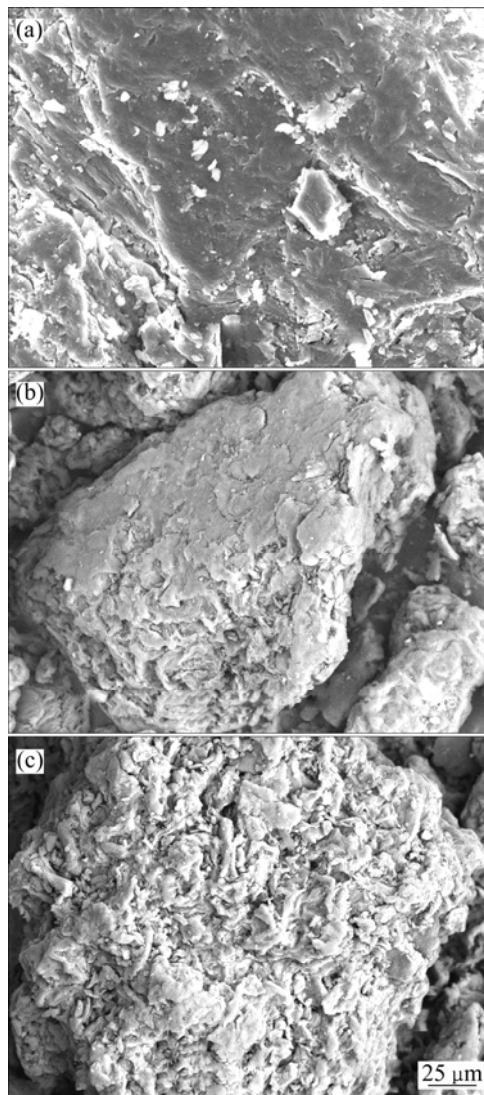
2 结果与讨论

2.1 生物吸附剂形貌分析

图 1 所示为 OP, SOP 和 SCOP 的 SEM 像。由图 1 可看出, OP, SOP 和 SCOP 的表面孔隙率依次增大, SOP 和 SCOP 的表面比未改性的 OP 粗糙、疏松而多孔, 这种表面结构更有利于吸附过程的进行。用 BET 法测得 OP, SOP 和 SCOP 的比表面积, 分别为 0.83, 1.17 和 1.49 m^2/g 。

2.2 橘子皮改性处理对 Cu^{2+} 吸附性能的影响

试验了 OP, SOP 和 SCOP 对 Cu^{2+} 吸附的效果, 结果见表 1。结果表明, 橘子皮改性后对 Cu^{2+} 的去除率提高, 这是因为经过乙醇、氢氧化钠和氯化钙的处理, 增加了生物吸附剂的空隙率和比表面积, 有了更多的活性位点。橘子皮除含有纤维素、半纤维素等高分子物质外, 还含有丰富的果胶。果胶的主要组成为半乳糖醛酸, 其中部分羧基被甲酯化。经过氢氧化钠和氯化钙的处理, 甲酯化的半乳糖醛酸被皂化^[14], 羧基的数目增加, 吸附能力提高。



(a) OP; (b) SOP; (c) SCOP

图 1 OP, SOP 和 SCOP 的 SEM 像

Fig.1 SEM images of OP(a), SOP(b) and SCOP(c)

表 1 橘子皮改性处理对吸附 Cu^{2+} 的影响

Table 1 Effects of orange peel pretreatment on Cu^{2+} adsorption

吸附剂	化学耗氧量/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	去除率/%
OP	1 416	72.8
SOP	156	93.1
SCOP	97	94.8

注: pH 值为 5.3, 吸附温度 25 $^{\circ}\text{C}$, 吸附剂量为 4 g/L, 吸附时间为 2 h, 初始 Cu^{2+} 质量浓度为 50 mg/L 。

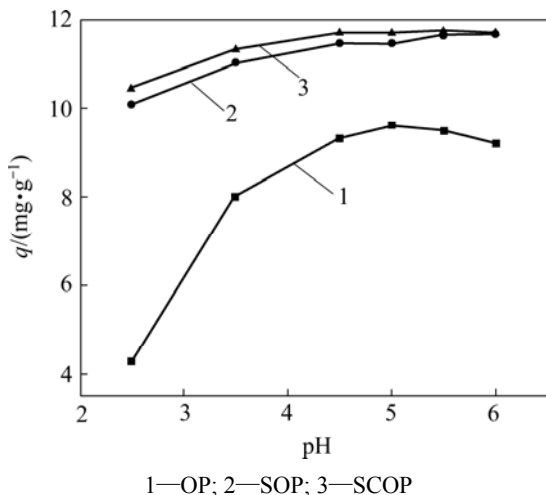
此外, 经改性的 SOP 和 SCOP 吸附后的溶液呈无色或显轻微的浅蓝色, 而未经改性的 OP 吸附后的溶液则

呈明显的黄色,且经 SOP 和 SCOP 吸附后,溶液的化学耗氧量 COD 较 OP 吸附后的溶液 COD 显著下降。这是因为未改性 OP 在金属溶液中浸泡时,有大量的色素物质及可溶性有机物流出,导致溶液的 COD 很高,而改性的 SOP 和 SCOP 中色素物质以及可溶性有机物在经乙醇、氢氧化钠和氯化钙处理过程中大部分被除去,使吸附剂的化学稳定性提高,COD 显著降低。

经乙醇-NaOH 处理的橘子皮吸附剂 SOP 与经乙醇-NaOH-CaCl₂ 处理的橘子皮吸附剂 SCOP 虽然在相同条件下对 50 mg/L Cu²⁺ 溶液的吸附能力基本相同,但 SCOP 使金属溶液的 COD 更低,化学稳定性更强;且在吸附剂的制备过程中,SCOP 比 SOP 更易洗涤处理。

2.3 酸度(pH)对吸附的影响

图 2 所示为溶液 pH 值对 OP, SOP 和 SCOP 吸附性能的影响。可以看出, pH 值对 OP 的吸附容量影响较大,而对 SOP 和 SCOP 吸附容量影响较小。当溶液 pH 值较低时,吸附容量低。当 pH 值从 2.5 增大到 4.5 时,吸附容量随之增加。以后随着 pH 值的继续增大,吸附容量基本不变(SCOP)或增加很少(SOP)。OP 的最大吸附发生在 pH 值为 5.0 时,此后,随 pH 值增加,吸附容量略有所降低。可能是因为较低 pH 值下 H⁺ 的质量浓度和活性较高,与其他的阳离子形成了竞争吸附,从而吸附量较低^[8]。随着 pH 值的增大, H⁺ 的质量浓度降低,暴露出更多的带负电荷的基团,有利于金属离子质量浓度接近并吸附在活性位点上^[15]。



吸附温度为 25 °C, 吸附剂量为 4 g/L, 吸附时间为 2 h, 初始 Cu²⁺ 质量浓度为 50 mg/L

图 2 pH 值对 Cu²⁺ 吸附的影响

Fig.2 Effects of pH on adsorption of Cu²⁺

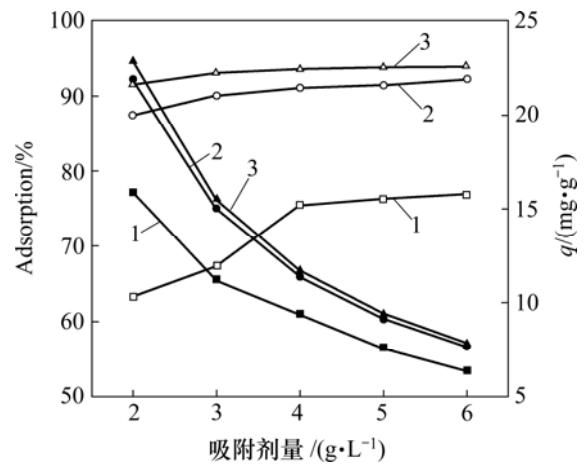
2.4 吸附剂对吸附的影响

图 3 所示为 OP, SOP 和 SCOP 的加入量对吸附

的影响。可以看出,随着吸附剂投入量的增加,吸附率增加。当吸附剂量达到 4 g/L 后,继续增大吸附剂用量时,吸附率增大缓慢。但随吸附剂量增加,吸附容量降低。这可能是由于吸附剂量增加使溶液中吸附官能团增多,吸附位点增多,因而吸附率提高;而吸附剂量的增加也引起了吸附剂粒子团聚,减小了吸附剂表面积;此外,在高吸附剂质量浓度下,粒子的相互作用也可能使一些在吸附剂表面结合较为松散金属离子解吸^[16],而造成吸附容量降低。文献[17-18]中也有类似的结果。本实验选择吸附剂量为 4 g/L。

2.5 吸附动力学

在 25 °C 时,吸附量随吸附时间的变化见图 4。可以看出,OP, SOP 和 SCOP 的吸附速率很快,在 20 min

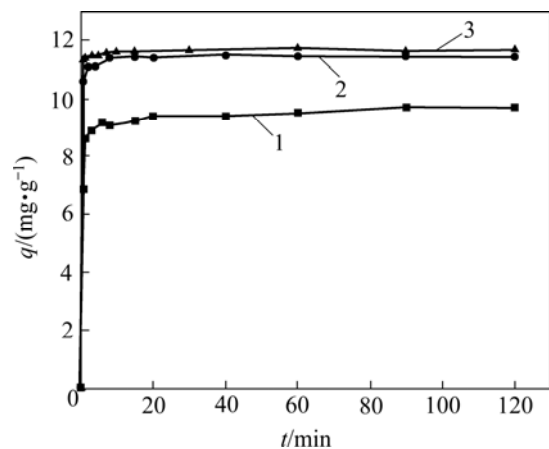


1—OP; 2—SOP; 3—SCOP

pH 值为 5.3, 吸附温度为 25 °C, 吸附时间为 2 h, 初始 Cu²⁺ 质量浓度为 50 mg/L

图 3 吸附剂对吸附的影响

Fig.3 Effects of biosorbent dosage on adsorption of Cu²⁺



1—OP; 2—SOP; 3—SCOP

pH 值为 5.3, 吸附温度为 25 °C, 吸附剂量为 4 g/L, 初始 Cu²⁺ 质量浓度为 50 mg/L

图 4 Cu²⁺ 的吸附动力学曲线

Fig.4 Adsorptions kinetics curves of Cu²⁺

内基本达到吸附平衡。根据试验结果, 将吸附时间选为 2 h, 以确保达到吸附平衡。

用准二级动力学方程对试验数据进行模拟, 结果见表 2。从表 2 可以看出, 试验结果可以很好地用准二级动力学方程进行模拟, 相关系数均达 0.999 8 以上, 且 q_e 的实验值与理论值相差很小。这表示吸附过程遵循准二级反应机理, 吸附速率被化学吸附所控制^[19]。

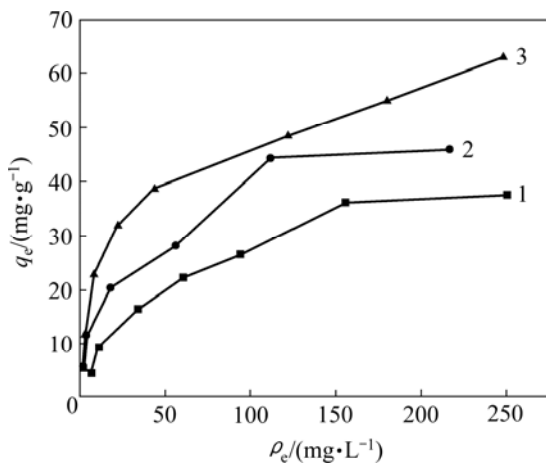
表 2 准二级反应动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of pseudo-second-order equation for Cu²⁺ adsorption

吸附剂	实验值		准二级动力学参数	
	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$k_2/(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	R^2
OP	9.73	0.19	9.74	0.999 8
SOP	11.45	1.73	11.45	1.000 0
SCOP	11.71	2.01	11.67	0.999 8

2.6 等温吸附曲线

图 5 所示为 25 °C 时, OP, SOP 和 SCOP 的等温吸附曲线。可以看出, 吸附量随溶液中 Cu²⁺ 质量浓度的增加而增加, 最后基本达到吸附平衡。用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型对图 5 中数据进行模拟, 结果见表 3。由表 3 可看出, OP, SOP 和 SCOP 对 Cu²⁺ 的吸附更符合 Langmuir 模型。Langmuir 吸附等温式是单分子层吸附模式, 显示该生物吸附剂对金属离子的吸附以化学吸附为主, 从吸附状态看属于单层吸附^[20]。



1—OP; 2—SOP; 3—SCOP
pH 值为 5.3, 吸附温度为 25 °C, 吸附剂量为 4 g/L, 吸附时间为 2 h

图 5 Cu²⁺ 的吸附等温曲线
Fig.5 Adsorptions isotherms curves of Cu²⁺

表 3 Langmuir 及 Freundlich 方程的参数及相关系数

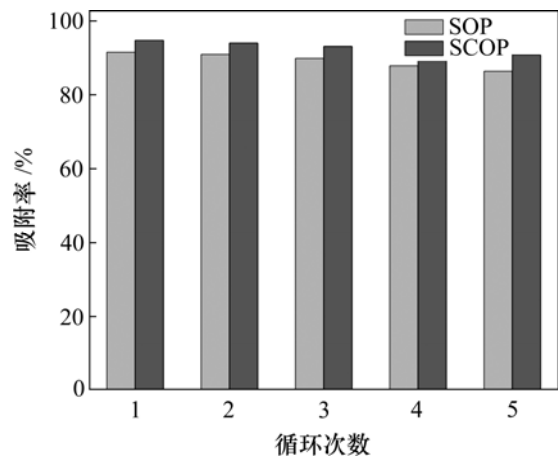
Table 3 Conform parameters of Langmuir and Freundlich equation

吸附剂	Langmuir 等温方程			Freundlich 等温方程		
	$Q^0/(mg \cdot g^{-1})$	$b/(L \cdot mg^{-1})$	R^2	K_f	n	R^2
OP	44.28	0.019	0.992 2	3.67	2.35	0.965 3
SOP	50.17	0.045	0.992 8	5.80	2.57	0.947 8
SCOP	72.73	0.027	0.987 0	6.42	2.37	0.866 7

根据 Langmuir 吸附等温式计算 OP, SOP 和 SCOP 的饱和吸附量分别为 44.28, 50.17 和 72.73 mg/g。显然, 化学改性后生物吸附剂的多孔、疏松结构为吸附的发生提供了巨大的表面积, 使众多的吸附位点有与金属离子接触的机会, 使得吸附能迅速发生。活性位点增加, 使其对 Cu²⁺ 的吸附能力增强。在生物吸附剂的制备过程中, 氯化钙的加入使得 SCOP 饱和吸附量比 SOP 的饱和吸附量更高, 这可能是钙离子的存在使活性成分半乳糖醛酸的溶解度降低。

2.7 解吸再生

研究了已吸附 Cu²⁺ 的 SOP 和 SCOP 的再生方法。将已经吸附 Cu²⁺ 的生物吸附剂加入 0.1 mol/L 的 HCl 溶液中, 振荡 3 h, 过滤, 解吸后的吸附剂再用去离子水洗至中性, 烘干, 反复使用, 结果见图 6。由图 6 可看出, 用再生后的生物吸附剂进行吸附试验, 吸附能力降低很少, 即改性后橘子皮吸附剂至少可以循环使用 5 次以上。



pH 值为 5.3, 吸附温度为 25 °C, 吸附剂量为 4 g/L, 吸附时间为 2 h, 初始 Cu²⁺ 质量浓度为 50 mg/L

图 6 SOP 和 SCOP 的吸附-脱附循环实验结果
Fig.6 Adsorption-desorption cycles results of SOP and SCOP

3 结 论

a. 以废弃物橘子皮为基体,经乙醇、氢氧化钠和氯化钙处理,得到了 2 种改性橘子皮生物吸附剂 SOP 和 SCOP。比表面积测定和形貌分析结果表明,SOP 和 SCOP 比未改性的 OP 更加疏松、多孔,有更大的比表面积;将它们用于对 Cu^{2+} 的吸附,去除率提高,化学稳定性增强,且它们可以再生重复使用,是性能良好的吸附剂。

b. 溶液 pH 值是影响生物吸附剂对 Cu^{2+} 吸附的重要因素,最佳吸附 pH 值为 5.0~5.5。 Cu^{2+} 在生物吸附剂上的吸附速率快,20 min 就达到吸附平衡。吸附动力学可以用准二级动力学方程很好地描述。吸附等温线结果表明,用 Langmuir 方程拟合效果优于用 Freundlich 方程拟合效果。根据 Langmuir 方程计算的 OP, SOP 和 SCOP 的饱和吸附量分别为 44.28, 50.17 和 72.73 mg/g。

参考文献:

- [1] Ozsoy H D, Kumbur H. Adsorption of Cu(II) ions on cotton boll[J]. *Journal of Hazardous Materials B*, 2006, B136: 911-916.
- [2] Ma W, Tobin J M. Determination and modelling of effects of pH on peat biosorption of chromium, copper and cadmium[J]. *Journal of Biochemistry Engineering*, 2004, 18(1): 33-40.
- [3] Wang X S, Qin Y. Equilibrium sorption isotherms for Cu^{2+} on rice bran[J]. *Process Biochemistry*, 2005, 40(2): 677-680.
- [4] 臧玉红. 柑橘皮的综合利用[J]. *食品与发酵工业*, 2005, 31(7): 145-146.
ZANG Yu-hong. Research on the extracting condition of useful substances from the orange peels[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2005, 31(7): 145-146.
- [5] Biswas B K, Inoue K, Ghimire K N, et al. The adsorption of phosphate from an aquatic environment using metal-loaded orange waste[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 312(2): 214-223.
- [6] Pérez-Marín A B, Zapata V M, Ortuño J F, et al. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste[J]. *Journal of Hazardous Materials B*, 2007, B139: 122-131.
- [7] Annadurai G, Juang R S, Lee D J. Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels[J]. *Water Science and Technology*, 2003, 47(1): 185-190.
- [8] Ajmal M, Rao R A K, Ahmad R, et al. Adsorption studies on *Citrus reticulata* (fruit peel of orange): removal and recovery of Ni(II) from electroplating wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials B*, 2000, B79: 117-131.
- [9] Noeline B F, Manohar D M, Anirudhan T S. Kinetic and equilibrium modelling of lead(II) sorption from water and wastewater by polymerized banana stem in a batch reactor[J]. *Separation and Purification Technology*, 2005, 45(2): 131-140.
- [10] Gaballah I, Goy D, Allain E, Kilbertus G, et al. Recovery of copper through decontamination of synthetic solutions using modified barks[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1997, B28: 13-23.
- [11] Dhakal R P, Ghimire K N, Inoue K. Adsorptive separation of heavy metals from an aquatic environment using orange waste[J]. *Hydrometallurgy*, 2005, 79(3/4): 182-190.
- [12] 冯宁川, 郭学益, 梁莎, 等. 橘子皮化学改性及其对 Cu(II) 离子的吸附性能[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(S1): 148-154.
FENG Ning-chuan, GUO Xue-yi, LIANG Sha, et al. Biosorption of Cu^{2+} on modified orange peel[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(S1): 148-154.
- [13] Li X, Tang Y, Xuan Z, Liu Y, et al. Study on the preparation of orange peel cellulose adsorbents and biosorption of Cd^{2+} from aqueous solution[J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 55(1): 69-75.
- [14] Marshall W E, Johns M M. Agricultural by-products as metal adsorbents: sorption properties and resistance to mechanical abrasion[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1996, 66(2): 192-198.
- [15] Aksu Z. Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorptions by *C. vulgaris* in a batch system: Effect of temperature[J]. *Separation and Purification Technology*, 2001, 21(3): 285-294.
- [16] Monahar D M, Anoop Krishnan K, Anirudhan T S. Removal of mercury(II) from aqueous solutions and chlor-alkal industry wastewater using 2-mercaptobenzimidazole-clay[J]. *Water Research*, 2002, 36(6): 1609-1619.
- [17] Özer A, Özer D, Özer A. The adsorption of copper(II) ions on to dehydrated wheat bran(DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters[J]. *Process Biochemistry*, 2004, 39(12): 2183-2191.
- [18] Chen G, Zeng G, Tang L, et al. Cadmium removal from simulated wastewater to biomass byproduct of *Lentinus edodes*[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(15): 7034-7040.
- [19] Özacar M, Şengil İ A. Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions[J]. *Journal of Hazardous Material B*, 2003, B98: 211-224.
- [20] 崔龙哲, 吴桂萍, 邓克俭. 质子化剩余污泥吸附染料的性能及机理[J]. *化工学报*, 2007, 58(15): 1290-1295.
CUI Long-zhe, WU Gui-ping, DENG Ke-jian. Adsorption performance and mechanism of binding of dye by protonated coke waste[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2007, 58(15): 1290-1295.