

## 橘子皮化学改性及其对 $\text{Cu(II)}$ 离子的吸附性能

冯宁川<sup>1,2</sup>, 郭学益<sup>1</sup>, 梁莎<sup>1</sup>, 田庆华<sup>1</sup>

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

**摘要:** 以橘子皮为基体, 经环氧氯丙烷交联后, 以  $\text{Ce}^{4+}$  为引发剂将丙烯酸甲酯单体接枝到橘子皮上, 再经过皂化制备改性橘子皮生物吸附剂。研究溶液 pH、吸附时间和  $\text{Cu}^{2+}$  初始浓度对生物吸附剂吸附性能的影响。结果表明, 在 pH 值为 5.5,  $\text{Cu}^{2+}$  初始质量浓度为 50 mg/L, 吸附时间为 3 h 的条件下, 该生物吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  去除率为 94.6%, 吸附容量为 24.41 mg/g。  $\text{Cu}^{2+}$  在该生物吸附剂上的吸附过程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, 该生物吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附用 Freundlich 方程拟合效果优于用 Langmuir 方程拟合效果。将该生物吸附剂用于含  $\text{Cu}^{2+}$  5.8 mg/L 的电镀废水,  $\text{Cu}^{2+}$  去除率可达 97%。通过红外光谱表征该生物吸附剂的结构, 说明羧基和羟基与金属离子的结合引起该生物吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附。该生物吸附剂可以再生重复使用 4 次以上。

**关键词:** 橘子皮; 化学改性;  $\text{Cu(II)}$  离子; 生物吸附

中图分类号: X 703.1

文献标识码: A

## Biosorption of $\text{Cu(II)}$ ion on modified orange peel

FENG Ning-chuan<sup>1,2</sup>, GUO Xue-yi<sup>1</sup>, LIANG Sha<sup>1</sup>, TIAN Qing-hua<sup>1</sup>

(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:** The chemically modified orange peel was prepared from hydrolysis of the grafted copolymer, which was synthesized by interacting methyl acrylate with cross-linking orange peel. Various factors were investigated by batch experiments, including pH value, adsorption time and initial concentration of  $\text{Cu}^{2+}$ , to study their effects on adsorption characteristics of the biosorbent on  $\text{Cu}^{2+}$ . The results show that when pH value is 5.5 and the initial concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  is 50 mg/L, the removal rate achieves 94.6% after 3 h adsorption, and the adsorption capacity is 24.41 mg/g. The kinetic characteristics of  $\text{Cu}^{2+}$  biosorption were investigated and the adsorption processes were found to follow pseudo-second order type adsorption kinetics. The adsorption isotherms results indicate that Freundlich model fits the adsorption process much better than the Langmuir model. The removal rate of 5.8 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  in 50 mL of electroplating wastewater is 97% when 1 g of the biosorbent is used at pH value of 5.5. The biosorbent was characterized by using infrared spectroscopy. The analysis of IR spectrum indicates that the adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  by the biosorbent caused the combination of carboxyl and hydroxyl groups with heavy metal. The biosorbent is suitable for repeated use more than four cycles.

**Key words:** orange peel; chemical modification;  $\text{Cu(II)}$  ion; biosorption

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, 经过水体中的各种生物链的富集, 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<sup>[1-2]</sup>。生物吸附法是一种新兴的重金属废水处理技术, 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<sup>[3]</sup>, 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。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。为了开发利用柑橘渣类废弃物, 国内外学者做了许多研究<sup>[4-7]</sup>, PÉREZ-MARÍN 等<sup>[5]</sup>用柑橘渣从水溶液中除去镉, AJMAL M 等<sup>[7]</sup>用橘子皮除去废水中的  $\text{Ni}(\text{II})$ 。但直接采用柑橘渣做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<sup>[8-9]</sup>。

近年来, 有学者通过皂化、磷酸化、交联等方法<sup>[10-12]</sup>, 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。但目前对果渣类生物吸附剂的改性主要是对果胶分子上甲酯化的羧基的皂化、纤维素分子中羟基的磷酸酯化和交联, 而通过羟基的醚化反应和亲核取代反应以及接枝共聚反应在其所含的纤维素、果胶等高分子骨架上引入活性官能团以提高吸附性能的改性尚未见报道。本文作者以橘子皮为基体, 经环氧氯丙烷交联后, 以  $\text{Ce}^{4+}$  为引发剂将丙烯酸甲酯单体接枝到橘子皮上, 再经过皂化制备了改性橘子皮生物吸附剂, 并由此研究  $\text{Cu}^{2+}$  在该吸附剂上的吸附, 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 材料与方 法

### 1.1 仪器与试剂

仪器: 3510 原子吸收分光光度计(安捷伦公司), PHS-3C 酸度计(上海雷磁), SHA-C 水浴恒温振荡器(江苏荣华), Nicolet 380 傅立叶变换红外光谱仪。

试剂:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$ , 环氧氯丙烷和丙烯酸甲酯等均为分析纯。

### 1.2 改性橘子皮生物吸附剂的制备

橘子皮(OP)经自来水和蒸馏水洗净后于在  $80\text{ }^\circ\text{C}$  烘箱中烘干 24 h, 粉碎, 取 1.5 mm 以下颗粒 5 g, 放

入三口瓶中, 加入乙醇 50 mL 和 2.5 mol/L  $\text{NaOH}$  溶液 50 mL, 搅拌 15 min 后, 加入 12 mL 环氧氯丙烷, 在  $45\text{ }^\circ\text{C}$  下搅拌回流 1 h。冷却至室温后用 2% 的盐酸调节 pH 值至 5 左右, 过滤, 以 60% 乙醇洗涤, 干燥, 得到的交联橘子皮, 简称为 COP。

在三口瓶中加入 2.8 g COP 和 100 mL 的  $2.5 \times 10^{-2}$  mol/L  $\text{HNO}_3$ , 搅拌并通入氮气, 30 min 后, 加入  $5.0 \times 10^{-3}$  mol/L 硝酸铈铵溶液和 15 mL 丙烯酸甲酯, 搅拌, 1 h 后, 加入 2 mL 5% 对苯二酚溶液中止反应。接枝产物过滤, 用蒸馏水洗涤多次, 在  $60\text{ }^\circ\text{C}$  下干燥至质量不变, 在索氏提取器中用丙酮洗去均聚物。干燥后的接枝产物(OPMA)在 0.5 mol/L  $\text{NaOH}$  溶液中于  $60\text{ }^\circ\text{C}$  下皂化 10 h; 冷却后, 用盐酸溶液调节 pH 值至 6.5 左右, 将产物 OPAA 过滤, 用丙酮洗涤, 在  $60\text{ }^\circ\text{C}$  下真空干燥, 研成粉末, 取粒径在 1.5 mm 以下的颗粒备用。

### 1.3 实验方法

静态吸附实验方法: 在 100 mL 锥形瓶中加入生物吸附剂 0.05 g 及  $\text{Cu}^{2+}$  溶液 25 mL, 用 0.1 mol/L 的  $\text{HCl}$  和 0.1 mol/L 的  $\text{NaOH}$  调节溶液 pH 值, 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, 控制温度  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , 离心分离并过滤, 用原子吸收分光光度计测定滤液中  $\text{Cu}^{2+}$  平衡浓度。用下式计算吸附量:

$$q = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (1)$$

式中  $V$  表示溶液体积,  $c_0$  和  $c_e$  分别表示  $\text{Cu}^{2+}$  的初始浓度和最终浓度,  $m$  表示所用生物吸附剂的质量。

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 的 0.1 mol/L  $\text{HCl}$ , 恒温振荡 3 h, 过滤, 测定滤液中  $\text{Cu}^{2+}$  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 橘子皮改性处理对吸附性能的影响

测试 OP 和 OPAA 对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附的效果, 结果如表 1 所列。由表 1 可见, 橘子皮改性后对  $\text{Cu}^{2+}$  的去除率提高, 这是由于聚丙烯酸分子被接枝到 OP 表面上, 吸附剂表面羧基官能团的数目增加, 对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附的能

力增强。橘子皮的改性处理不仅提高了它对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附能力,而且使吸附剂的化学稳定性也得以提高,化学需氧量明显降低。

表 1 橘子皮的预处理对吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响

Adsorbent	COD/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Removal rate of $\text{Cu}^{2+}/\%$
OP	192.1	68.6
OPAA	45.7	94.6

Contact time: 3 h;  $c_0=50 \text{ mg/L}$ ; Adsorbent dose: 2 g/L

## 2.2 pH 值的影响

图 1 所示为溶液 pH 值对吸附的影响。由图 1 可以看出, pH 值对 OPAA 的吸附容量影响很大。吸附容量在 pH 值为 2.0 时达到最低,且随着 pH 值的增加而增加。最大的吸附率(94.6%)出现在 pH 值为 5.5 时,以后随着 pH 值的继续增大,吸附容量降低。最低的吸附率出现在 pH 值为 2.0。这可能是因为较低 pH 值下  $\text{H}^+$  的浓度和活性较高,与其它的阳离子形成了竞争吸附,从而吸附率较低<sup>[7]</sup>。随着 pH 值的增大,  $\text{H}^+$  的浓度降低,带负电荷的配体比例增大,吸附率升高。羧基( $-\text{COOH}$ )是生物吸附剂对离子的吸附有重要影响的官能团。当 pH 值增大到 3~4 时,羧基去质子化带负电荷,因此易于吸引带正电荷的金属阳离子。

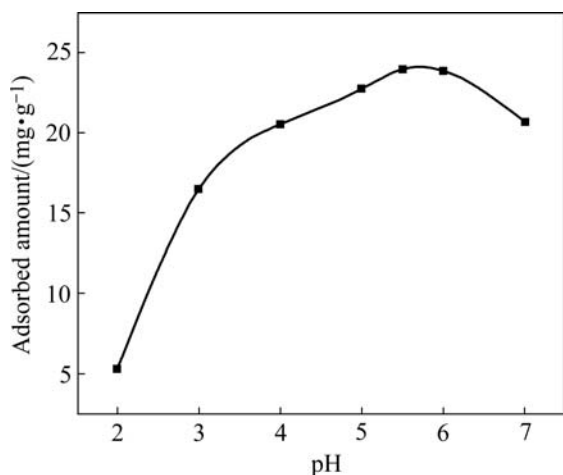


图 1 pH 值对吸附的影响

Fig.1 Effect of pH value on adsorption (Adsorbent dose: 2 g/L; Temperature: 30 °C; Agitation time: 3 h;  $c_0$ : 50 mg/L)

## 2.3 吸附动力学

在 30 °C 的溶液中,当  $\text{Cu}^{2+}$  初始浓度分别为 50 和 100 mg/L 时,吸附量随吸附时间的变化如图 2 所示。

从图中可以看出,在初始阶段(0~30 min),吸附量随着时间的增加迅速增大,即吸附速度较快;随后是一个速度较慢的吸附过程,最终达到吸附平衡(约 120 min)。从图中还可以看出,尽管  $\text{Cu}^{2+}$  初始浓度不同,但吸附速度的变化趋势相同,达到吸附平衡所需时间基本相同。根据实验的结果,选择实验时间为 3h,以确保达到吸附平衡。

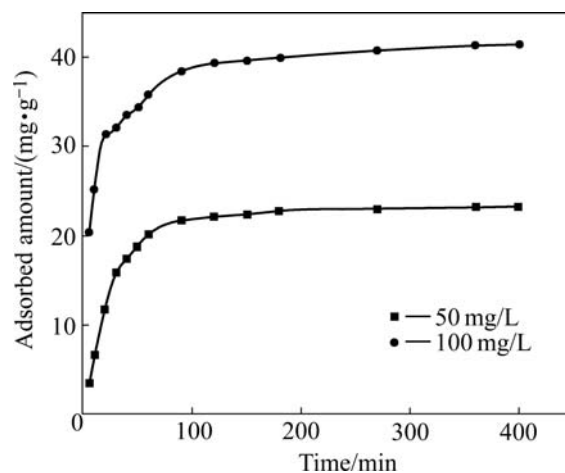


图 2 吸附时间对吸附的影响

Fig.2 Effect of contact time on adsorption (pH: 5.5; Temperature 30 °C; Adsorbent dose: 2 g/L)

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实验数据进行模拟,以分析金属离子浓度随吸附时间的变化关系<sup>[13]</sup>。准二级动力学方程<sup>[14]</sup>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  $k_2$  为准二级速率常数,  $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $q_e$  为平衡时的吸附量,  $\text{mg/g}$ ;  $q_t$  为时间  $t(\text{min})$  时的吸附量,  $\text{mg/g}$ 。利用上述方程对实验数据进行模拟,以  $t/q$  对  $t$  作图,可得到准二级动力学方程,如图 3 所示。表 2 中列出了准二级动力学方程的模拟结果。从图 3 和表 2 可以看出,实验结果可以很好地用准二级动力学方程进行模拟,两种金属离子浓度下的相关系数均达 0.999,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<sup>[15]</sup>。

## 2.4 等温吸附

图 4 所示为 30 °C 下  $\text{Cu}^{2+}$  初始浓度在 10~250 mg/L 范围内的吸附等温线。由图 4 可以看出,吸附量随溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  浓度的增加而增加。采用 Langmuir 和

表 2 Cu<sup>2+</sup> 吸附的准二级动力学方程的动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of pseudo-second-order equation for Cu<sup>2+</sup> adsorption

$c_0/(mg \cdot L^{-1})$	Calculated $q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$k_2/(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	$R^2$	Experimented $q_e/(mg \cdot g^{-1})$
50	25.56	0.002 24	0.999 0	24.41
100	43.38	0.002 67	0.999 8	42.63

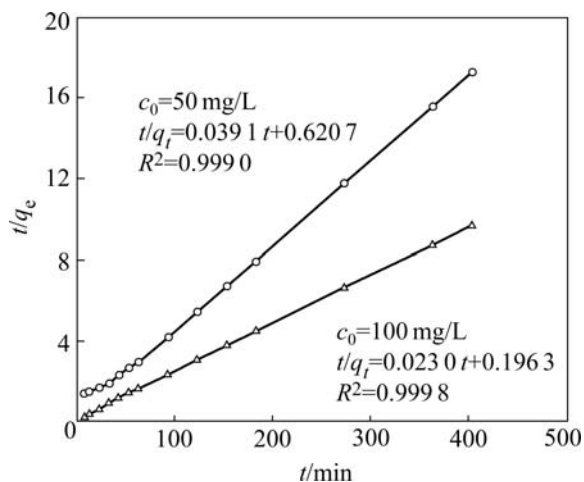


图 3 准二级吸附动力学方程模拟结果

Fig.3 Simulated result of pseudo second-order kinetics

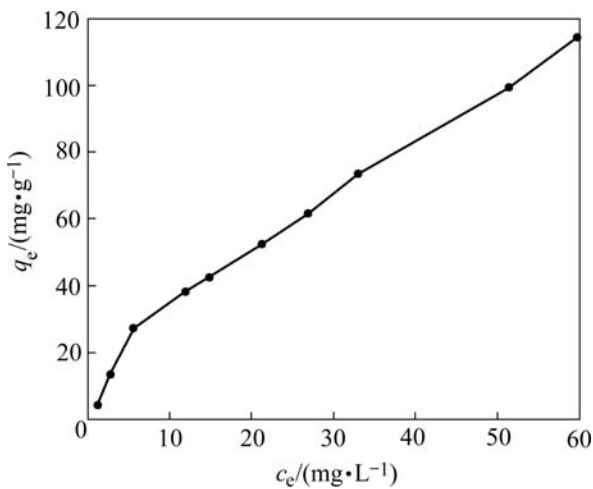


图 4 Cu<sup>2+</sup> 的吸附等温线

Fig.4 Adsorption isotherm of Cu<sup>2+</sup> (pH: 5.5; Adsorbent dose: 2 g/L; Temperature: 30 °C; Agitation time: 3 h)

Freundlich 吸附等温模型对图 4 数据进行模拟。Langmuir 方程为

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

式中  $Q^0$  为吸附剂最大吸附量, mg/g;  $b$  为吸附常数, L/mg。 $Q^0$  和  $b$  可由  $c_e/q_e$  对  $c_e$  作直线方程的斜率为  $1/Q^0$ ,

截距为  $1/(Q^0 b)$  求出。

Freundlich 方程为

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

式中  $K_F$  和  $1/n$  分别为经验常数。 $n$  和  $K_F$  由  $\lg q_e$  对  $\lg c_e$  作直线方程的斜率( $1/n$ )和截距( $\lg K_F$ )求出。

Langmuir 和 Freundlich 方程的模拟结果如图 5 和 6 所示。Langmuir 方程和 Freundlich 方程的相关系数分别为 0.937 和 0.986。可以看出, 实验结果用 Freundlich 方程模拟的结果较好。根据图 5 和 6 计算出  $Q^0$  和  $b$  的值分别为 180.8 mg/g 和 0.023 L/mg,  $K_F$  和  $1/n$  的值分别为 5.44 和 0.75。

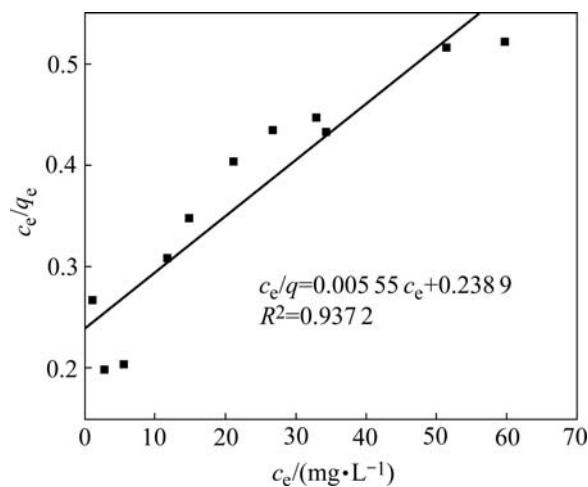


图 5 Langmuir 方程模拟结果

Fig.5 Simulated result of Langmuir isotherm equation

### 2.5 对电镀废水的吸附应用

将生物吸附剂用于长沙某电镀厂电镀废水的处理, 表 3 所列为长沙某电镀厂废水成分, 图 7 所示为生物吸附剂用量对电镀废水中 Cu<sup>2+</sup> 去除率的影响。从图中可以明显看出, 在 50 mL 含 Cu<sup>2+</sup> 为 5.8 mg/L 的废水中, 当生物吸附剂量为 500 mg 时, Cu<sup>2+</sup> 去除率可达到 80%; 当生物吸附剂量达到 1 500 mg 时, Cu<sup>2+</sup> 去除率可达到 97%。实验结果表明, 这种方法可以有效地去除废水中低浓度的 Cu<sup>2+</sup>。

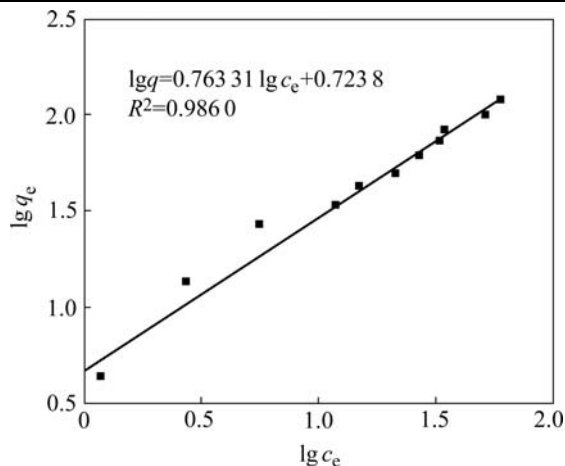


图6 Freundlich 方程模拟结果

Fig.6 Simulated result of Freundlich isotherm equation

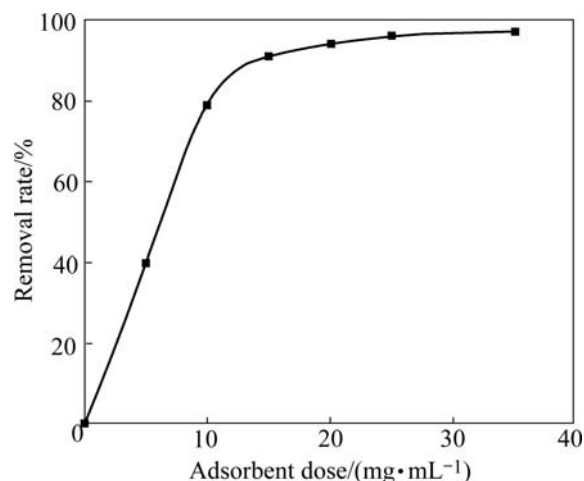
图7 吸附剂量对电镀废水中  $\text{Cu}^{2+}$  去除率的影响Fig.7 Effect of adsorbent dose on removal rate of  $\text{Cu}^{2+}$  from electroplating wastewater

表3 电镀废水的成分

Table 3 Component of electroplating wastewater(pH=2.4)

Metal ion	Concentration/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
Cr(VI)	28
Cu(II)	5.8
Ni(II)	10.1
Zn(II)	12.3
Pb(II)	1.5

## 2.6 再生

本文作者研究了已吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的 OPAA 生物吸附剂的再生方法。将已经吸附了  $\text{Cu}^{2+}$  的生物吸附剂放入 0.1 mol/L 的 HCl 溶液中, 浸泡 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。表 4 所列数据说明, 用再生后的生物吸附剂进行吸附实验, 吸附能力降低的程度很小。

## 2.7 红外光谱

OP、OPAA 和 OPAA 吸附  $\text{Cu}^{2+}$  后的红外光谱如图 8 所示。OP 主要成分有果胶、纤维素、半纤维素

和木质素等。3 430  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰较强且宽, 说明 OP 表面存在大量存在  $-\text{OH}$ , 2 920~2 800  $\text{cm}^{-1}$  之间的吸收峰为  $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$  中  $\text{C}-\text{H}$  键的伸缩振动, 出现在 1 744  $\text{cm}^{-1}$  的峰来自羧基中  $\text{C}=\text{O}$  特征伸缩振动, 在 1 638  $\text{cm}^{-1}$  出现吸收是木质素中芳香环的环伸缩振动。而 1 434  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为  $-\text{CH}_3$  和  $-\text{CH}_2$  中  $\text{C}-\text{H}$  的不对称弯曲振动峰。1 226  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收是木质素中苯羟基中  $\text{C}-\text{O}$  键的伸缩振动引起的。1 066  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收, 主要产生于  $\text{O}-\text{H}$  的弯曲振动和  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  (纤维素等中存在) 的伸缩振动<sup>[5]</sup>。将 OPAA 的红外光谱与 OP 比较, 可以发现在 1 410  $\text{cm}^{-1}$  和 1 575  $\text{cm}^{-1}$  处存在两个特征峰, 这是 OP 经交联、接枝、皂化水解后, 由接枝侧链上的  $-\text{COOCH}_3$  转变为  $-\text{COONa}$  的结果。比较 OPAA 吸附  $\text{Cu}^{2+}$  前后的红外光谱图, 可以发现生物吸附剂吸附  $\text{Cu}^{2+}$  后, 在 3 430  $\text{cm}^{-1}$  和 1 730  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰都增强和变宽了, 说明生物吸附剂表面的羟基和羧基是与  $\text{Cu}^{2+}$  发生反应的结合点<sup>[16]</sup>。

表4  $\text{Cu}^{2+}$  吸附-解吸实验结果Table 4 Results of  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption-desorption experiment

Cycle	Amount of $\text{Cu}^{2+}$ before adsorption/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Amount of $\text{Cu}^{2+}$ after adsorption/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Adsorption/%	Amount of $\text{Cu}^{2+}$ desorbed with 0.05 mol/L of HCl/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Recovery/%
1	50	2.7	94.6	45.6	96.4
2	50	3.5	93.0	44.2	95.1
3	50	5.6	88.8	40.7	91.7
4	50	7.4	85.2	36.5	85.7

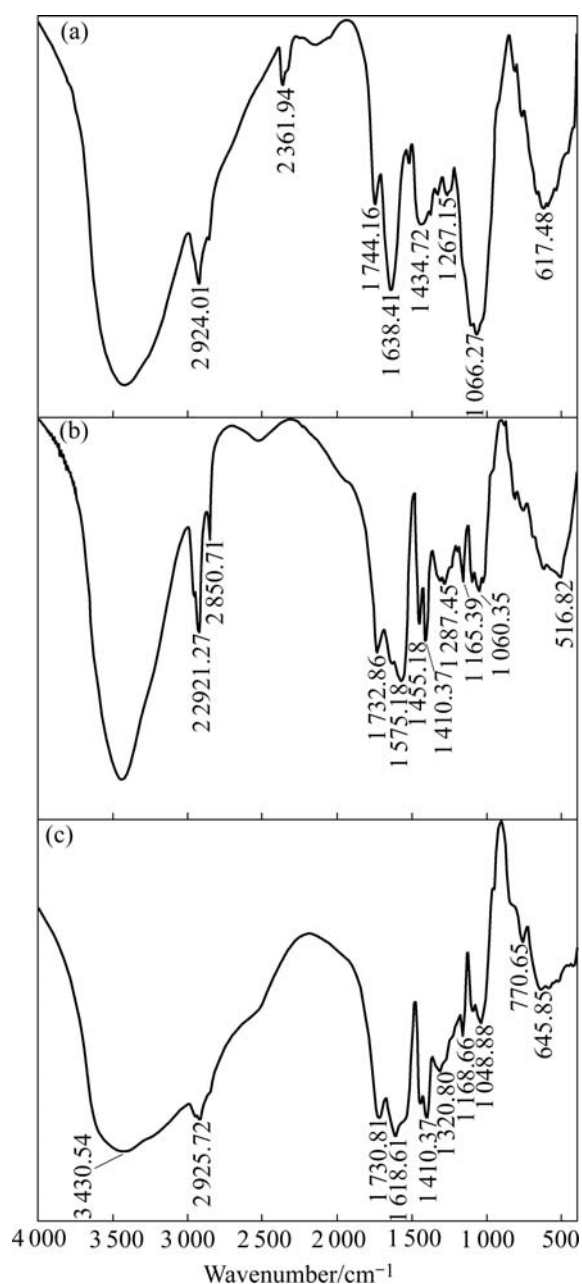


图 8 OP, COP 和 OPAA 红外光谱

Fig.8 FT-IR spectrum of OP, COP and OPAA: (a) OP; (b) OPAA; (c) OPAA- $\text{Cu}^{2+}$

### 3 结论

1) 以废弃物橘子皮为基体, 经环氧氯丙烷交联后, 以  $\text{Ce}^{4+}$  为引发剂将丙烯酸甲酯单体接枝到橘子皮上, 再经过皂化制备了改性橘子皮生物吸附剂。用该生物吸附剂处理低浓度含铜废水, 去除效率高, 且该生物吸附剂可以再生重复使用, 是一种性能良好的吸附剂。

2) 溶液 pH 值是影响生物吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附效果的重要因素, 在 pH 值为 5.5 时, 吸附量最大。 $\text{Cu}^{2+}$  在生物吸附剂上的吸附在初始 30 min 内进行很快, 随时间推移, 吸附量增加缓慢, 约 120 min 时达到吸附平衡。吸附动力学可以用准二级动力学方程很好的描述 ( $R^2=0.999$ )。吸附等温线结果表明, 用 Freundlich 方程拟合效果优于用 Langmuir 方程拟合效果。

3) 通过红外光谱, 表征了生物吸附剂的结构, 说明了羧基和羟基与金属离子的结合引起生物吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附。

### REFERENCES

- [1] OZSOY H D, KUMBUR H. Adsorption of Cu(II) ions on cotton boll [J]. Journal of Hazardous Materials, 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: 33-40.
- [3] WANG X S, QIN Y. Equilibrium sorption isotherms for  $\text{Cu}^{2+}$  on rice bran [J]. Process Biochem, 2005, 40(2): 677-680.
- [4] BISWAS B K, INOUE K, GHIMIRE K N, OHTA S, HARADA H, OHTO K, KAWAKITA H. 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.
- [5] PÉREZ-MARÍN A B, ZAPATA V M, ORTUÑO J F, AGUILAR M, SÁEZ J, LLORÉNS M. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, B139: 122-131.
- [6] 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.
- [7] AJMAL M, RAO R A K, AHMAD R, AHMAD J. Adsorption studies on Citrus reticulata (fruit peel of orange): removal and recovery of Ni(II) from electroplating wastewater [J]. Journal of Hazardous Materials, 2000, B79: 117-131.
- [8] 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 Purification Technology, 2005, 45: 131-140.
- [9] GABALLAH I, GOY D, ALLAIN E, KILBERTUS G, THAURONT J. Recovery of copper through decontamination of synthetic solutions using modified barks [J]. Metallurgical and Materials Transactions, 1997, B28: 13-23.
- [10] 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.
- [11] GHIMIRE K N, INOUE K, YAMAGUCHI H, MAKINO K, MIYAJIMA T. Adsorptive separation of arsenate and arsenite anions from aqueous medium by using orange waste [J]. Water Research, 2003, 37(20): 4945-4953.
- [12] LI X, TANG Y, XUAN Z, LIU Y, LUO F. Study on the preparation of orange peel cellulose adsorbents and biosorption of  $Cd^{2+}$  from aqueous solution [J]. Separation and Purification Technology, 2007, 55: 69-75.
- [13] YAN G Y, VIRARAGHAVAN T. Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii* [J]. Water Research, 2003, 37: 4486-4496.
- [14] HO Y S, MCKAY G. Pseudo-second order model for sorption processes [J]. Process Biochem, 1999, 34: 451-465.
- [15] ÖZACAR M, ŞENGİL İ A. Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions [J]. Journal of Hazardous Material, 2003, B98: 211-224.
- [16] 李克斌, 刘维屏, 邵颖. 重金属离子在腐殖酸上吸附的研究 [J]. 环境污染与防治, 1997, 19(1): 9-11.
- LI Ke-bin, LIU Wei-ping, SHAO Yin. Adsorption of heavy metal ions on humic acid [J]. Environmental Pollution & Control, 1997, 19(1): 9-11.

(编辑 何学锋)