

发酵秸秆吸附水中重金属离子性能研究

董婧^{1,2,3}, 孙长虹^{1,2}, 王永刚^{1,2}, 王建龙³

1. 北京市环境保护科学研究院, 北京 100037
2. 国家城市环境污染控制工程技术研究中心, 北京 100037
3. 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100083

摘要 生物吸附法是一种新兴的废水处理方法, 高效廉价生物吸附剂的研发是生物吸附技术研究的关键之一。以甜高粱秸秆发酵产乙醇残渣(FSSR)为吸附剂, 研究了其对Pb(II)的吸附特性。研究表明, FSSR对Pb(II)的吸附过程符合拟二级动力学模型, 吸附过程是化学吸附过程。发酵后材料对Pb(II)的吸附容量有显著提高, 平衡时吸附容量由3.32 mg/g提高到6.92 mg/g。当温度由10℃升高到40℃时, FSSR对Pb(II)最大吸附容量由5.92 mg/g提高到7.23 mg/g, 等温吸附过程符合Langmuir模型。多元体系中FSSR对离子的选择性为Pb(II)>Cu(II)>Zn(II)。发酵后材料有更多的活性官能团裸露在材料的表面, 为吸附反应的发生提供了有利的条件, 可以提高材料对金属离子的吸附容量。

关键词 甜高粱秸秆; 发酵; 吸附; 重金属

随着中国重金属生产和消费量的显著增加, 大量重金属污染物通过沉降、废水排放等途径进入水体, 导致重金属污染越来越严重^[1]。吸附法是一种操作简单、工艺多样的高效处理方法, 被广泛应用于重金属废水处理的工程中, 其核心是吸附剂的开发和应用。因此, 研究和开发廉价高效的吸附材料是目前的研究热点和重点。

农林废弃物种类繁多, 数量巨大, 因焚烧等不当处置方式造成严重空气污染。农林废弃物具有较大的表面积和丰富的活性官能团, 可对重金属进行多种方式的吸附, 是天然的吸附剂。各类农林废弃物直接或经改性后作为重金属吸附剂, 可变废为宝, 实现资源化。

由于农林废弃物结构、组成多样, 其与不同重金属离子的吸附机理较为复杂, 主要机理为表面络合、离子交换、静电吸附、氧化还原和无机微沉淀等^[2]。为此, 研究产量较大的农林废弃物对典型重金属的吸附特性非常有意义。目前已有多种产量较大的农林废弃物被用于吸附水中重金属离子, 如小麦秸秆^[3]、水稻秸秆^[4]、玉米秸秆^[5]、谷壳^[6]、木屑^[7]。甜高粱是在中国广泛种植的农作物, 其被大量的用于发酵产乙醇, 产生了大量的发酵残渣。这些发酵残渣少量被用作家畜饲料、燃料或肥料, 但仍有大量的未得到有效利用。

本研究以发酵产乙醇后的甜高粱秸秆残渣为原料进行吸附实验, 研究其吸附剂性能。

1 材料与方法

1.1 材料来源

甜高粱秸秆(sweet sorghum residue, SSR)取自河北沧州。秸秆通过传统固态发酵的方法发酵乙醇, 残余的秸秆残渣呈酸性, 且表面含有杂质, 浸入水中溶出有机物及色度。将残渣用水浸泡和洗涤至中性后, 60℃烘干, 过40目筛备用, 简称FSSR(fermented sweet sorghum residue)。

1.2 吸附动力学分析

铅离子反应液初始浓度为100 mg/L(以PbCl₂配制), 初始pH值为5.0, 反应温度为30℃, 分别称取0.1 g SSR和FSSR, 取样时间点设置为1、10、20、30、45、60、90、120、150和240 min。FSSR和SSR吸附Pb(II)的试验数据分别以拟一级动力学模型^[8]、拟二级动力学模型^[9]和Elovich模型^[10]进行拟合。

1.3 等温吸附分析

称取0.1 g吸附剂FSSR, 离子反应液初始浓度为25、50、75、100、150、200、250 mg/L, 以PbCl₂配制, 初始pH值为5.0, 反应平衡时间为4 h, 研究不同温度(10、20、30、40℃)情况下

收稿日期: 2016-11-15; 修回日期: 2017-08-04

基金项目: 中国博士后科学基金项目(2015M581018); 北京市青年骨干人才项目(201500001733G171)

作者简介: 董婧, 博士, 研究方向为环境污染治理技术, 电子邮箱: dongjing1098@sina.com; 王建龙(通信作者), 教授, 研究方向为水污染控制、辐射防护与环境保护, 电子邮箱: wangjl@tsinghua.edu.cn

引用格式: 董婧, 孙长虹, 王永刚, 等. 发酵秸秆吸附水中重金属离子性能研究[J]. 科技导报, 2017, 35(18): 80-85; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2017.18.010

FSSR对Pb(II)的等温吸附过程,为更好的揭示吸附机理,说明吸附剂和吸附反应的特性,吸附实验数据以线性Langmuir^[11]、Freundlich^[12]、Tempkin^[13]等温吸附模型和非线性的Redlich-Peterson等温吸附模型^[14]进行拟合。

1.4 静态竞争吸附分析

竞争吸附实验以铜离子和锌离子为干扰离子,考察二元体系和三元的竞争体系下材料对吸附性能,分别配置含有相同质量浓度的Pb-Zn、Zn-Cu和Cu-Pb-Zn金属离子溶液,浓度分别为75、100、150、200、250、300、350 mg/L(以CuCl₂、PbCl₂和ZnCl₂配制)初始pH值均为5.0,反应温度为30℃。称取0.1 g吸附材料,加入到15 mL反应体系中,置于空气浴恒温振荡箱,150 r/min下振荡吸附4 h至平衡,以滤膜分离并收集上清液,以原子吸收分光光度计测上清液中金属元素浓度。

1.5 红外光谱分析

取适量的SSR、FSSR和吸附Pb(II)离子的FSSR粉末,分别与KBr研磨、压片,以傅里叶变换红外光谱仪(Perkin-Elmer GX)测定红外光谱,红外光谱的分辨率为4 cm⁻¹,光谱范围为400~4000 cm⁻¹。

1.6 吸附特性分析

取一定质量的吸附剂加入15 mL PbCl₂溶液,置于恒温振荡箱中,转速为150 r/min。空白样1个,平行样3个。以滤膜分离并收集上清液,以原子吸收分光光度计测得上清液中铅离子浓度。为研究秸秆及其发酵残渣对典型金属离子的吸附性能,进行吸附实验。吸附容量计算为

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1)$$

式中, q_e 为吸附剂的重金属吸附容量,mg/g; C_e 为吸附平衡后溶液中重金属离子的浓度,mg/L; C_0 为吸附前重金属溶液的初始浓度,mg/L; W 为吸附剂用量,g; V 为重金属离子溶液的体积,mL。

2 结果与分析

2.1 吸附动力学分析

为了研究吸附机理和吸附反应的限速步骤,通常需要进行动力学模型的拟合。最常见的描述木质纤维素材料吸附重金属的动力学模型是拟一级动力学模型、拟二级动力学模型和Elovich模型。

SSR与FSSR的Pb(II)吸附动力学结果如图1所示。FSSR对Pb(II)吸附的初始速度很快,在吸附60 min后基本保持不变。平衡时SSR的吸附容量为3.32 mg/g,FSSR的平衡吸附容量为6.92 mg/g。其他生物吸附剂对Pb(II)的吸附与此类似。

随着吸附反应的进行,反应液pH值快速降低。FSSR在吸附开始后5 min时就由5.0降低至平衡状态的3.8,而SSR的反应液pH值由5.0下降到4.1。这种结果可能与离子交换机制有关。在吸附的过程中,阳离子交换是吸附的第一步,也是速度最快的一步。材料表面的氢离子与溶液中的铅离子发生离子交换,从而导致反应液的pH值迅速降低,铅离子吸

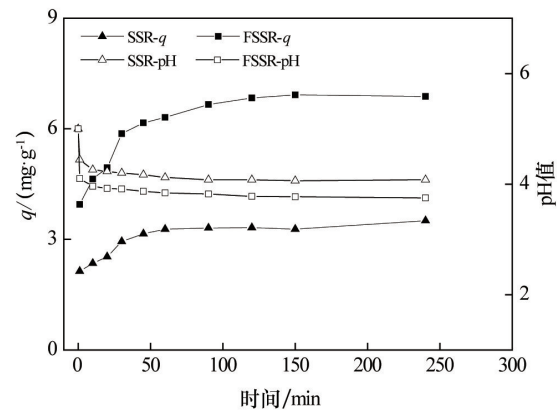


图1 接触时间对SSR和FSSR吸附铅的影响
Fig. 1 Effects of contact time on lead adsorption by SSR and FSSR

附到材料表面。

同时,FSSR平衡时的吸附容量为6.92 mg/g,较SSR平衡时的吸附容量提高1倍以上,这可能是由于酿酒酵母在发酵过程中对SSR表面的修饰改性,使得吸附反应易于发生,从而提高吸附容量。

FSSR和SSR吸附Pb(II)的试验数据分别以拟一级动力学模型、拟二级动力学模型和Elovich模型进行拟合。结果表明,拟一级动力学模型拟合效果非常差,相关性系数 R^2 均不足0.90,因此,FSSR和SSR对Pb(II)的吸附过程不符合拟一级动力学模型。FSSR和SSR对Pb(II)的吸附以Elovich动力学模型的拟合效果也不理想,相关性系数 R^2 小于0.95,因此FSSR和SSR对Pb(II)的吸附过程不符合拟FSSR和SSR对Pb(II)的吸附过程不符合Elovich动力学模型。FSSR和SSR对Pb(II)的吸附过程以拟二级动力学模型的拟合效果最好(图2), R^2 均高于0.99(表1),表明FSSR和SSR吸附Pb(II)的过程符合拟二级动力学模型,扩散步骤对吸附过程的影响可以忽略,而吸附过程是化学吸附过程,其限速步骤为化学反应过

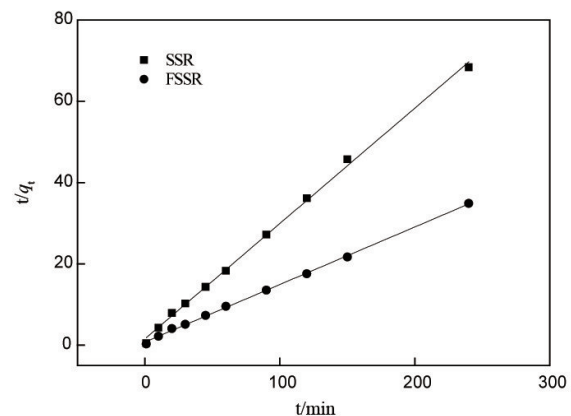


图2 SSR和FSSR吸附铅的拟二级动力学拟合曲线
Fig. 2 Pseudo-second-order Kinetics curve fitting of lead adsorption by SSR and FSSR

程, 化学反应包括价力、吸附剂和吸附质间的电子交换、络合作用、配位作用或螯合作用。大多数生物材料对重金属的吸附过程符合拟二级动力学模型^[3-4, 15-17]。

表1 SSR和FSSR吸附铅的动力学模型拟合参数
Table 1 Parameters of kinetics models for lead adsorption on to SSR and FSSR

	拟二级动力学模型		
	k_2	q_e	R^2
SSR	0.052	0.65	0.998
FSSR	0.027	1.33	0.999

2.2 等温吸附分析

FSSR对Pb(II)在10、20、30和40℃等温吸附结果如图3所示, 平衡吸附容量 q_e 分别为5.93、6.09、6.98以及7.23 mg/g。结果表明, 当温度由10℃提高到40℃时, FSSR对Pb(II)的 q_e 有所提高。较高的吸附反应温度有利于FSSR对Pb(II)吸附反应的发生, Pb(II)初始浓度由25 mg/L提高到250 mg/L, q_e 提高并达到平衡。Rafatullah以木屑为吸附剂^[7], 当温度由10℃提高到40℃对Pb(II)的平衡吸附容量也有所提高, 因此温度是吸附反应十分重要的因素。而当初始浓度Pb(II)由50 mg/L提高到200 mg/L时, q_e 迅速提高并达到平衡。

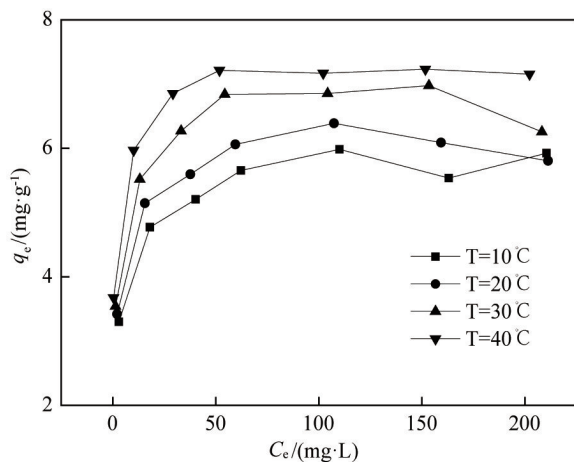


图3 不同温度下FSSR吸附Pb(II)的等温吸附曲线
Fig. 3 Isotherms for the adsorption of Pb(II) at different temperature

FSSR对Pb(II)的等温吸附数据以常用的线性Langmuir、Freundlich、Tempkin等温吸附模型和非线性的Redlich-Peterson等温吸附模型拟合。以非线性的Redlich-Peterson等温吸附模型和线性的Langmuir等温吸附模型拟合效果最佳, 4个温度下拟合的相关性系数 R^2 均高于0.99(表2); 而以Freundlich、Tempkin等温吸附模型拟合的相关性系数 R^2 均小于0.98, 因此FSSR对Pb(II)的等温吸附过程不符合Freundlich和Tempkin等温吸附模型。当温度为10、20、30和40℃时, 由

Redlich-Peterson等温吸附模型拟合出的 βR 值分别为0.984、0.916、0.960和0.912, 均在0~1.0之间, 且接近1.0, 使得Redlich-Peterson等温吸附模型趋近于Langmuir模型。当温度为10、20、30和40℃时, 以线性的Langmuir等温吸附模型拟合出Pb(II)的最大吸附容量 q_m 分别为5.921、5.988、6.515和7.225 mg/g, 与实验值所得平衡吸附容量接近。多种天然木质纤维素材料对重金属的吸附过程符合Langmuir模型^[3, 18-19]。Langmuir模型基于单分子层吸附, 吸附剂表面均质, 被吸附的分子间没有相互作用力的假设。因此, FSSR等温吸附的拟合结果表明其表面均匀, 对典型二价金属阳离子的吸附机理为单分子层吸附。

表2 FSSR吸附Pb(II)两种等温吸附模型拟合参数
Table 2 Isotherm parameters of two isotherm models for lead adsorption on to FSSR

模型	参数	温度/℃			
		10	20	30	40
Langmuir	q_m	5.921	5.988	6.515	7.225
	K_L	0.275	3.098	1.601	0.994
	R^2	0.997	0.997	0.994	1.000
Redlich-Peterson	K_R	2.159	1.035	1.072	4.690
	α_R	0.398	0.092	0.070	0.607
	β_R	0.984	0.916	0.960	0.912
	R^2	0.996	0.998	0.995	1.000

2.3 静态竞争吸附分析

图4、图5、图6分别为材料FSSR对二元体系Pb-Zn、Pb-Cu和三元体系Pb-Zn-Cu等温吸附曲线。可以看出, Pb-Zn体系中平衡时FSSR对Pb(II)、Zn(II)的吸附容量分别为5.60 mg/g(Pb(II))、1.49 mg/g(Zn(II)), 材料对Pb(II)的吸附容量远大于Zn(II); Pb-Cu体系中平衡时FSSR对Pb(II)、Cu(II)的吸附容量分别为6.29 mg/g(Pb(II))、1.53 mg/g(Cu(II)), 同样材料对Pb(II)的吸附容量远大于Cu(II)。Pb-Zn-Cu三元体系平衡时Pb(II)、Zn(II)、Cu(II)的吸附容量分别为5.67 mg/g(Pb(II))、1.36 mg/g(Cu(II))、1.17 mg/g(Zn(II))。当体系中存在Pb(II)时, FSSR对Pb(II)的吸附容量显著高于Cu(II)和Zn(II)。FSSR对单一体系的Pb(II)的吸附容量为6.51 mg/g。多元体系中, 材料FSSR对Pb(II)略有降低, 但依然高于其他两种金属离子的吸附容量。材料FSSR的主要活性官能团为-OH, 配位原子为氧原子。离子半径和电负性是影响离子交换顺序以及形成配位体稳定性的主要参数, 离子的电负性反映其接受电子能力, Cu(II)、Pb(II)、Zn(II)的电负性大小顺序为Pb(2.33)>Cu(1.90)>Zn(1.65), 离子半径大小顺序为Pb>Cu≈Zn, 因此, 在多元体系中, 材料对3种离子吸附容量的大小顺序为Pb(II)>Cu(II)>Zn(II)。

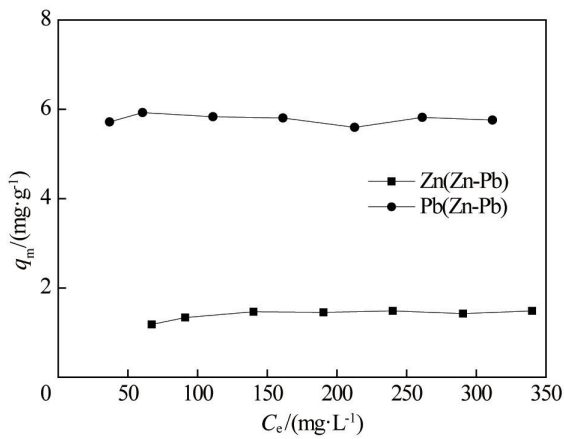


图4 Pb-Zn体系中FSSR吸附Pb(II)、Zn(II)的等温吸附曲线
Fig. 4 Isotherms for the adsorption of Pb(II) and Zn(II) in Pb-Zn system

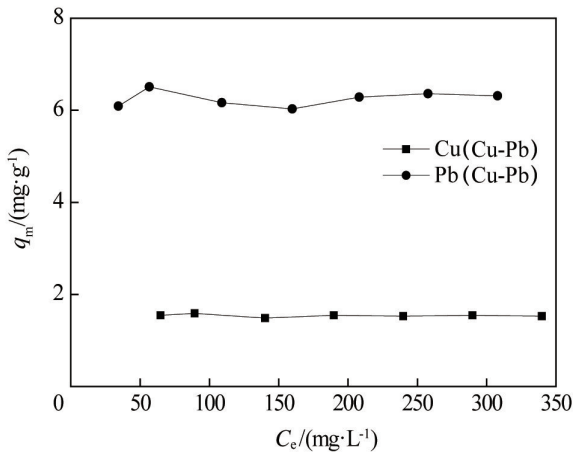


图5 Pb-Cu体系中FSSR吸附Pb(II)、Cu(II)的等温吸附曲线
Fig. 5 Isotherms for the adsorption of Pb(II) and Cu(II) in Pb-Cu system

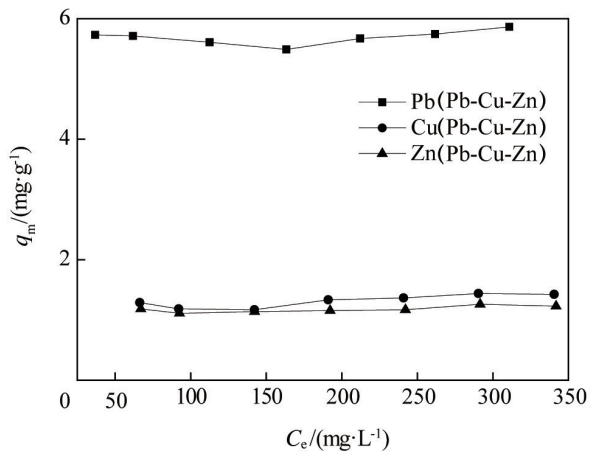


图6 Pb-Zn-Cu体系中FSSR吸附Pb(II)、Zn(II)、Cu(II)的等温吸附曲线
Fig. 6 Isotherms for the adsorption of Pb(II), Zn(II) and Cu(II) in Pb-Zn-Cu system

以原始的线性Langmuir模型、线性Freundlich模型和线性的竞争Langmuir模型(LCM)^[20]对FSSR二元、三元体系下离子竞争吸附数据进行拟合,拟合结果如表3所示,其中线性Freundlich模型的拟合结果最差,相关性系数 R^2 均小于0.9,因此等温吸附过程不符合Freundlich等温吸附模型。等温吸附数据以线性Langmuir模型和线性的竞争Langmuir模型拟合的相关性系数基本都大于0.98,其中竞争的Langmuir模型拟合出的最大吸附容量 q_m 并不完全符合实验数据。Zn-Pb二元体系中拟合出Zn(II)的最大 q_m 为0.9276 mg/g,小于实际测定值,且拟合出的 $K_{L,2}/K_{L,1}$ 值为负值。因此,Zn-Pb吸附数据不符合LCM模型。以原始的线性Langmuir模型拟合的效果最佳,不仅相关性系数 R^2 均大于0.98,且拟合出的最大吸附容量 q_m 与实验结果相近,因此FSSR对多元体系中Cu(II)、Pb(II)、Zn(II)的吸附结果符合原始的Langmuir模型。

表3 多元体系中FSSR对Cu(II)、Pb(II)、Zn(II)的等温吸附模型拟合参数

Table 3 Isotherm parameters for Cu(II), Pb(II) and Zn(II) adsorption by FSSR in ternary system

金属离子	Langmuir			LCM		
	b	q_m	R^2	q_m	$K_{L,2}/K_{L,1}$	R^2
Cu(Cu-Pb)	2.2233	1.5314	0.9994	1.6008	0.0525	0.9913
Pb(Cu-Pb)	0.5054	6.3412	0.9990	6.3091	0.0076	0.9818
Zn(Zn-Pb)	0.0741	1.5375	0.9966	0.9276	-0.4242	0.9879
Pb(Zn-Pb)	1.3377	5.7372	0.9992	5.6402	-0.0186	0.99
Zn(Zn-Pb-Cu)	0.0774	1.2724	0.9954	0.5967	0.5191	0.9819
Pb(Zn-Pb-Cu)	0.2684	5.8377	0.9985	6.5274	0.9428	0.9818
Cu(Zn-Pb-Cu)	0.0382	1.5302	0.9908	0.6540	0.5930	0.9748

2.4 红外光谱分析

吸附动力学结果表明FSSR吸附Pb(II)的过程是化学吸附过程,其限速步骤为化学反应过程。因此,FSSR吸附Pb(II)的过程必然有活性官能团发挥作用。为此,对SSR、FSSR和FSSR吸附Pb(II)离子后的红外光谱的进行分析,典型特征峰分析如表4所示。可以看出,与SSR相比,FSSR位于3424、1376、1054和668 cm^{-1} 的吸收峰都有明显的增加,而其中O—H和C—H峰的位置也发生了一定的偏移,分别从3339 cm^{-1}

表4 主要吸收峰的红外光谱分析
Table 4 The spectra of the main absorption peaks

频率/ cm^{-1}	结构	%T		
		SSR	FSSR ^[21]	FSSR-Pb
3424	—OH 伸展振动	74.47	59.60	60.21
2919	C—H 伸展振动	78.15	73.71	75.48
1515	芳香环的甲氧基	82.50	77.01	76.87
1376	酚羟基的伸展振动	77.28	71.36	73.16
1054	平面内C—OH弯曲振动	55.08	68.06	59.08
668	平面外C—OH弯曲振动	78.63	82.07	80.13

迁移至 3424 cm^{-1} 和 2922 cm^{-1} 迁移至 2919 cm^{-1} 。这种变化可能是由发酵造成的,在发酵过程中 *S. cerevisiae* 不仅利用还原糖,还会对木质纤维素的结构造成破坏,打断了分子间及分子内的氢键,进而使得更多的活性官能团裸露在材料的表面,这些都为吸附反应的发生提供了有利的条件,也可以解释经发酵后材料的吸附容量较原始秸秆有所提高的现象,说明发酵后的材料更适合作为重金属离子的吸附剂。

FSSR 吸附 Pb(II) 离子后,表征羟基的伸缩振动峰向低频方向移动到 3432 cm^{-1} 位置,可能是由于部分羟基官能团参与了吸附反应,从而引起伸缩振动峰的位移,因此—OH 在材料 FSSR 吸附 Pb(II) 过程中可能发挥了作用。 1376 cm^{-1} 位置的吸收峰代表酚羟基的伸展振动^[21]。FSSR 在吸附 Pb(II) 后 1376 cm^{-1} 位置的吸收峰明显降低,表明酚羟基参与了吸附反应,同时也说明酚羟基官能团是吸附反应的主要作用基团。 1054 cm^{-1} 位置的吸收峰代表了糖类的 C—O—H 的伸缩振动^[23],在吸附 Pb(II) 后变为 1053 cm^{-1} ,吸收峰也有所降低,这表明糖类物质中 C—O—H 参与了吸附反应。红外光谱的结果表明,醇羟基和酚羟基官能团是 FSSR 对吸附 Pb(II) 起主要作用的活性官能团。以发酵后的水稻秸秆吸附 Cu(II) 离子时,起作用的主要是—OH、C=O、—C=O 等官能团^[4]。

3 结论

甜高粱秸秆发酵残渣作为一种农业废弃物,其高效的资源化利用方式可以实现废物再利用,变废为宝。经发酵之后的甜高粱秸秆材料的吸附容量较原料有显著提高,这使得原料在无附加成本的情况下实现改性再利用。

1) 甜高粱秸秆原料及发酵残渣对 Pb(II) 的吸附过程符合拟二级动力学模型,吸附过程是化学吸附过程。发酵后材料对 Pb(II) 的吸附容量显著提高,平衡时吸附容量由 3.32 mg/g 提高到 6.92 mg/g 。

2) 当温度由 10°C 提高到 40°C 时,甜高粱秸秆发酵残渣对 Pb(II) 最大吸附容量由 5.92 mg/g 提高到 7.23 mg/g ,因此温度是吸附反应十分重要的因素,等温吸附过程符合 Langmuir 模型。

3) 发酵后材料有更多的活性官能团裸露在材料的表面,为吸附反应的发生提供了有利的条件,提高了材料对金属离子的吸附容量。

参考文献 (References)

[1] 毕斌, 卢少勇, 于亚军, 等. 湖泊沉积物重金属赋存形态研究进展[J]. 科技导报, 2016, 34(18): 162-169.
Bi Bin, Lu Shaoyong, Yu Yajun, et al. Research progress on the speciation of heavy metals in lake sediments[J]. Science & Technology Review, 2016, 34(18): 162-169.

[2] 王永林, 刘攀, 汤琪. 农林废弃物吸附脱除废水中重金属研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(4): 1208-1215.
Wen Yonglin, Liu Pan, Tang Qi. Review of removal of heavy metal ions from wastewater with agricultural and forestry waste as adsorbent[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(4): 1208-1215.

[3] Dang V B H, Doan H D, Dang-Vu T, et al. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw[J]. Biore-source Technology, 2009, 100(1): 211-219.

[4] Wang J Y, Cui H, Cui C W, et al. Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by *Aspergillus niger*-treated rice straw[J]. Ecological Engineering, 2016, 95: 793-799.

[5] Vafakhah S, Bahrololoom M E, Bazarganlari R. Removal of copper ions from electroplating effluent solutions with native corn cob and corn stalk and chemically modified corn stalk[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014, 2(1): 356-361.

[6] Sarkar D, Das S K, Bandyopadhyay A. Analysis of bio-sorption of Cr (VI) onto raw rice husk by a hybrid theoretical model using results of batch experiments[J]. Adsorption Science & Technology, 2013, 31(8): 747-766.

[7] Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, et al. Adsorption of copper (II), chromium (III), nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 170(2): 969-977.

[8] Kumar K V, Sivanesan S. Selection of optimum sorption kinetics: comparison of linear and non-linear method[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 134(1): 277-279.

[9] Ho Y S. Review of second-order models for adsorption systems[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 136(3): 681-689.

[10] 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 Material, 2007, 139(1): 122-131.

[11] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. Journal of the American Chemical Society, 1918, 40 (9): 1361-1403.

[12] Tofighy M A, Mohammadi T. Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 185(1): 140-147.

[13] Allen S J, Gan Q, Matthews R, et al. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu[J]. Bioresource Technology, 2003, 88(2): 143-152.

[14] Redlich O, Peterson D L. A useful adsorption isotherm[J]. Journal of Physical Chemistry, 1959, 63(6): 1024-1024.

[15] Asasian N, Kaghazchi T, Soleimani M. Elimination of mercury by adsorption onto activated carbon prepared from the biomass material[J]. Journal of Industrial And Engineering chemistry, 2012, 18(1): 283-289.

[16] Reddy D H K, Seshiah K, Reddy A V R, et al. Optimization of Cd (II), Cu (II) and Ni (II) biosorption by chemically modified *Moringa oleifera* leaves powder[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 88(3): 1077-1086.

[17] 陈素红. 玉米秸秆的改性及其对六价铬离子吸附性能的研究[D]. 济南: 山东大学, 2012.
Chen Suhong. Study on the modification of corn stalks and its adsorption properties of hexavalent chromium ion[D]. Jinan: Shandong University, 2012.

[18] 李荣华, 岳庆玲, 杨亚提, 等. 巯基改性玉米秸秆吸附 Hg(II) 的热力学特征研究[J]. 环境科学学报, 2012, 32(10): 2435-2442.
Li Ronghua, Yue Qingling, Yang Yati, et al. Thermodynamics of mercury ions adsorption by thiol-modified corn stalk[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, 32(10): 2435-2442.

[19] 于春光. 改性山核桃壳吸附水中重金属的效能研究[D]. 哈尔滨: 哈

- 尔滨工业大学, 2013.
- Yu Chunguang. The study of adsorption efficiency of heavy metal from aqueous solution using modified chinese walnut shell[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
- [20] Xue W B, Yi A H, Zhang Z Q, et al. A new competitive adsorption isothermal model of heavy metals in soils[J]. *Pedosphere*, 2009, 19(2): 251-257.
- [21] Dong J, Hu J, Wang JL. Radiation-induced grafting of sweet sorghum stalk for copper removal from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 262(15): 845-852.
- [22] Takács E, Wojnárovits L, Földvéri C, et al. Radiation activation of cotton-cellulose prior to alkali treatment[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2001, 27(7-8): 837-845.
- [23] Wang S L, Lee J F. Reaction mechanism of hexavalent chromium with cellulose[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 174(1): 289-295.

Adsorption characteristics of heavy metal ions from aqueous solution by fermented stalk

DONG Jing^{1,2,3}, SUN Changhong^{1,2}, WANG Yonggang^{1,2}, WANG Jianlong³

1. Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing 100037, China
2. National Engineering Research Center for Urban Environmental Pollution Control, Beijing 100037, China
3. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract The biosorption is a new technology, which can be widely applied for the removal of heavy metals from wastewater. The development of an efficient and low-cost adsorbent is a key in the biosorption technology. The adsorption performance of Pb(II) by the fermented sweet sorghum stalks (FSSR) is discussed in this paper. The adsorption process is a chemical one and follows the pseudo-second order kinetics. After fermented, the equilibrium adsorption capacity of the material is increased from 3.32 mg/g to 6.92 mg/g. The isotherm adsorption is fitted well with the linear Langmuir model. When the temperature rises from 10°C to 40°C, the maximum adsorption capacity of Pb(II) is increased from 5.92 mg/g to 7.23 mg/g. In binary and ternary systems, the adsorption capacities are in the order of Pb(II)>Cu(II)>Zn(II). There are more active functional groups on the surface of the stalk after fermentation, and these changes will be beneficial to the adsorption reaction and can improve the adsorption capacity.

Keywords sweet sorghum stalk; fermentation; adsorption; heavy metal

(责任编辑 祝叶华)