

柚子皮生物碳质对4-氯硝基苯的吸附动力学及吸附平衡特征

李登勇¹ 吴超飞¹ 韦朝海^{1*} 卢彬²

(1. 华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510006; 2. 广州境天环保科技有限公司, 广州 510640)

摘要 考虑到水环境或工业废水中低浓度、低溶解度有机氯化物的普遍存在, 拟构建仿生吸附原理分离低剂量组分, 选用柚子皮为生物质代表, 在炭化温度为 600 °C 的条件下制备生物碳质吸附剂, 考察 4-氯硝基苯 (pCNB) 的吸附特征数据, 通过观察等温吸附模型和吸附动力学方程, 分析了可能的吸附机理。研究表明, 实验在 25 ± 1 °C 条件下, 当初始浓度为 35 mg/L, pCNB 的吸附去除率为 85.88%, 吸附过程分成 2 个阶段, 第 1 阶段为物理吸附, 第 2 阶段为化学吸附, 8 h 达到吸附平衡; 吸附反应符合二级动力学方程 ($R^2 = 0.999$), 动力学参数 k_2 为 1.450 g/(mg · h), 平衡吸附量 q_e 为 30.06 mg/g; 吸附等温线结果表明, 生物碳质对 pCNB 的吸附可以用 Langmuir 模型很好描述, 表面吸附在生物碳质对 pCNB 的吸附过程中占主导地位, 柚子皮生物碳质对 pCNB 的最大吸附量达到 64.52 mg/g, 是从低浓度含 pCNB 废水中去除目标污染物的廉价与良好吸附剂。

关键词 生物碳质 动力学 仿生吸附 4-氯硝基苯

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2010)03-0481-06

Kinetics and equilibrium of 4-nitrochlorobenzene adsorption on biological carbon prepared by pomelo peel

Li Dengyong¹ Wu Chaofei¹ Wei Chaohai¹ Lu Bin²

(1. College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China;

2. Jingtian Environmental Protection Technology Co. Ltd., Guangzhou 510640, China)

Abstract Considering the existence of the organic chlorides with low concentration and solubility in water environment or industrial wastewater, the simulation of a biomimetic adsorption principle to separate the low-dose component from water was studied. Pomelo peel was selected as the biomass and the carbonaceous adsorbents were prepared at 600 °C to investigate the pCNB's adsorption efficiency. The adsorption mechanism was proposed by studying the effect of substrate concentration on the adsorption effects, adsorption isotherm model and adsorption kinetic equation. It was found that pCNB removal efficiency was 85.88% and the first adsorption stage was physical adsorption, the second was chemical adsorption when its initial concentration was 35 mg/L at 25 ± 1 °C and pCNB adsorption reached a balance after 8 h. The adsorption reaction was consistent with second-order kinetic equation ($R^2 = 0.999$), kinetic parameter (k) was 1.450 g/(mg · h), equilibrium adsorption capacity (q_e) was 30.06 mg/g. Adsorption isotherm results showed that pCNB adsorption by biological carbon could be described well with Langmuir model, and surface absorption played a leading role in the process of pCNB adsorption into biological carbon. The largest amount of pCNB adsorption by pomelo peel prepared biological carbon was up to 64.52 mg/g, suggesting that the biological carbon could remove pCNB with low concentration in wastewater as a cheap and effective adsorbent.

Key words biological carbon; kinetics; biomimetic adsorption; pCNB

硝基苯卤代芳香族化合物是主要的化工原料, 而 4-氯硝基苯 (4-nitrochlorobenzene, pCNB) 是一种典型、常见的硝基苯卤代芳香族化合物, 其中硝基和卤原子均表现为强吸电子能力, 造成在自然界中较难降解且具有“三致”作用^[1], 而环境中生物碳质对有机物的吸附是影响土壤和水体中有机物传输和归

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20777018); 国家“863”高技术研究发展计划项目 (2006AA06Z378); “十一五”国家科技支撑计划重点项目 (2008BAC32B06-1)

收稿日期: 2009-03-11; **修订日期:** 2009-04-08

作者简介: 李登勇 (1981 ~), 男, 硕士研究生, 主要从事废水处理技术研究工作。E-mail: ldy235@163.com

* 通讯联系人, E-mail: cechwei@scut.edu.cn

宿的主要过程。目前国内关于生物碳质的报道较少,陈宝梁等^[2]研究发现,以松针为炭化对象,在600℃条件制得生物碳质对4-硝基甲苯的吸附量为60.36 mg/g。关于生物碳质的吸附机理与自身结构特点、表面物理化学性质的定量关系还有待进一步深入探讨,如橘皮^[3]、香蕉和陈皮^[4]、花生壳^[5]、榛子^[6]、稻草^[7]和棕榈灰^[8]等作为碳质吸附剂已经成为一个热点的研究方向。

本实验以柚子皮为材料制备生物碳质,应用3种吸附平衡模型和吸附动力学方程进行拟合研究,内容包括吸附平衡时间、初始浓度等对吸附的影响,以期筛选出能够稳定和准确反映柚子皮生物碳质吸附有机物的吸附平衡模型及动力学方程,并可以探讨生物碳质表面化学结构对吸附动力学参数的影响程度,同时也为研究有机物在土壤和水体中的运移、归趋以及防治提供一定的依据。

1 材料与方法

1.1 样品与试剂

实验采用柚子皮(pomelo peel)作为代表,来源于广州大学城,去掉外皮,经过蒸馏水洗3次,风干48 h,然后在80℃的烘箱内烘干48 h;粉碎,过100目筛,于棕色瓶保存,待用。4-氯硝基苯为分析纯,其理化性质:浅黄色单斜棱形晶体,其分子量、水中溶解度和辛醇水分配系数(K_{ow})分别为:157.56、300 mg/L(25℃)和245.5。用去离子水配置溶液,其他试剂均为分析纯。

1.2 生物碳质的制备

生物碳质的制备采用程序升温炭化法,具体操作:称量1 g 柚子皮粉末于炭化管中,升温速率为10℃/min,通入 N_2 速率为50 mL/min,在温度为600℃下炭化3 h,继续通入氮气冷却至室温取出;制得炭化产物用酸洗1 h,然后用蒸馏水煮沸,过滤,于80℃下烘干,备用。制得的生物碳质标记为PP600,PP表示柚子皮,数字表示炭化温度,用来表征结构和吸附实验。

1.3 吸附实验

1.3.1 吸附动力学实验

动力学实验是0.1 g 生物碳质与100 mL浓度为0~50 mg/L的pCNB溶液置于250 mL具塞三角瓶中,在温度为 25 ± 1 ℃,pH 7,0.01 mol/L $CaCl_2$ 和200 mg/L NaN_3 混合液作为吸附背景溶液的条件下恒温振荡(140 r/min)。每间隔一定时间取样分析,在3 000 r/min下离心30 min,取上清液5 mL分析。重复2次操作。空白实验表明:容器壁吸附、挥

发、光降解可忽略不记。

用还原-偶氮分光光度法在545 nm下测定其吸光度,通过标准曲线计算其溶液剩余pCNB浓度,再用式(1)计算出不同时刻生物碳质的吸附量:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)v}{m} \quad (1)$$

式中, q_t 为 t 时刻生物碳质对pCNB的吸附量(mg/g); C_0 为pCNB的初始浓度(mg/L); C_t 为 t 时刻的剩余浓度(mg/L); v 为溶液体积(L); m 为生物碳质质量(g)。

1.3.2 等温吸附实验

吸附平衡实验是0.1 g 生物碳质与100 mL不同浓度(0~50 mg/L)的pCNB溶液置于250 mL具塞三角瓶中恒温振荡23 h。平衡后,对溶液中pCNB浓度进行分析。

1.4 分析方法

pCNB测定采用还原-偶氮分光光度法;PP600表面含氧官能团测定用Boehm法^[9~12]:分别加入50 mL浓度为0.05 mol/L的碱溶液($NaHCO_3$ 、 Na_2CO_3 和NaOH)于装有1 g PP600的磨口锥形瓶中,在25℃条件下150 r/min恒温振荡吸附48 h,取上层清液以0.05 mol/L的HCl进行反滴定,以甲基橙做指示剂。从滴定结果的差额即可计算出酸性基团、羧基和酚羟基数量。总碱性官能团数量以0.1 mol/L HCl进行滴定,上层清液以0.05 mol/L NaOH反滴定。

2 实验结果与讨论

2.1 pCNB的吸附进程

研究不同浓度pCNB在生物碳质上的吸附量随时间的变化,如图1所示。可以看出,生物碳质对不同初始浓度(C_0 为20、30、35、40、45和50 mg/L)下,生物碳质对pCNB的吸附动力学曲线有相同趋势,吸附量均随着初始浓度的增大而增大,并且8 h达到吸附平衡。其吸附过程分成2个阶段,第1个阶段:在反应开始时(1 h),进行非常迅速属于被动吸附,随着时间的增加,吸附量也进一步增加,直到8 h达到平衡,这可能是在第2阶段吸附过程中pCNB与生物碳质表面基团发生复杂的结合,从而导致吸附量的增加。吸附8 h后浓度为25~50 mg/L的pCNB吸附去除率为89.5%~81.9%,可见此生物碳质可用来处理低浓度的pCNB。同时,根据尺寸排斥效应和polanyi理论:吸附质只能进入到孔径大于其分子直径的吸附剂空隙中且最先是在最小孔中发生,然后是更大的一些孔。随着吸附的进行pCNB

浓度减小,吸附质扩散阻力变大,因此导致吸附速率变慢,说明比表面积和孔结构是影响生物碳质吸附性能之一,还要考虑生物碳质表面基团对吸附的影响。

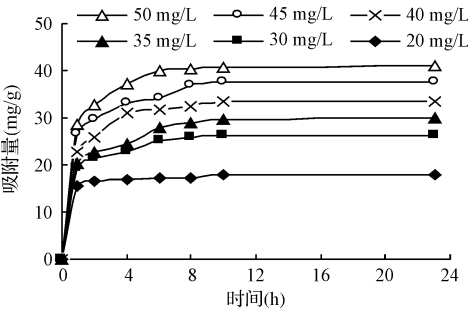


图 1 pCNB 吸附量随时间的关系
Fig. 1 Time course of pCNB biosorption

2.2 pCNB 吸附动力学

吸附过程的动力学主要是用来描述吸附剂吸附溶质的速率快慢,通过动力学模型对数据进行拟合,从而推断其吸附机理。本实验选择在转速为 140 r/min,温度为 25 ± 1 ℃,pH 7 的条件下,对不同初始浓度的 pCNB 进行吸附的实验,并运用 3 种动力学模型对所得实验数据进行拟合。

采用 Lagergren 的准一级动力学方程的线性表达式^[13]:

log(q_e - q_t) = logq_e - k₁t/2.303 (2)

准二级动力学吸附方程的线性表达式^[14]:

t/q_t = 1/k₂q_e² + t/q_e (3)

颗粒内扩散方程表达式:

q_t = k_{id}t^{1/2} (4)

k_{id} 描述吸附和解析中分子的扩散转运机制^[15,16]。

式(2)、(3)和(4)中 q_e、q_t 分别为吸附平衡及 t 时的吸附量 (mg/g); k₁、k₂、k_{id} 分别表示准一级、二级、颗粒内扩散系数; t 表示时间 (h)。

从拟合结果可以看出 (图 2 和表 1): 准一级动力学、准二级动力学和内扩散方程描述的吸附动力学数据的相关系数 (R²) 都分别在 0.802 ~ 0.987、0.9993 ~ 0.9998 和 0.66 ~ 0.78 之间, 均有显著水平, 以准二级动力学方程的拟合效果最佳, 其次是准一级动力学和颗粒内扩散。准一级动力学可以得出最大吸附量和表观吸附速率, 当初始浓度相差一倍时, 其平衡吸附量也相差一倍, 说明初始浓度与平衡吸附量密切相关, 但是 k₁ 变化不明显且拟合的平衡

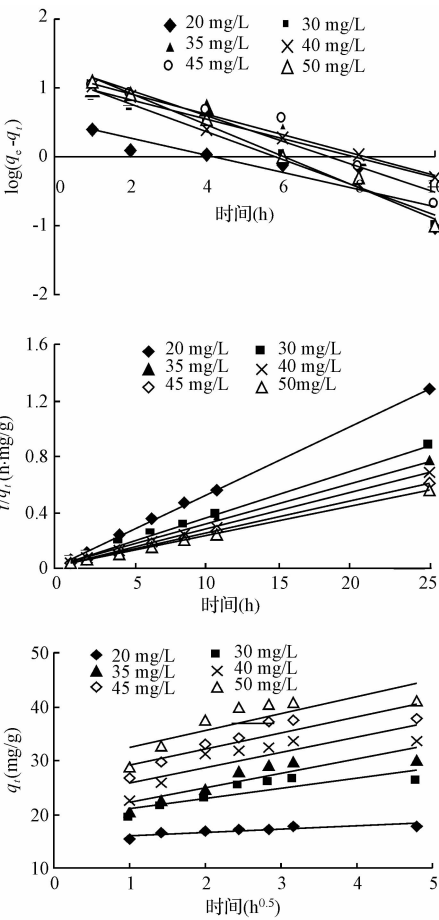


图 2 PP600 吸附 pCNB 的准一级动力学方程、准二级动力学方程、颗粒内扩散方程模拟结果
Fig. 2 Simulated result of pseudo-first-order kinetics, pseudo-second-order kinetics, intraparticle diffusion

吸附量与实验值差别很大,因此只能用来描述初始阶段的吸附过程,而不能准确描述整个吸附过程;颗粒内扩散方程常用 b 值来描述表观扩散速率,但是从相关系数看颗粒内扩散方程并不适合描述生物碳质对 pCNB 的吸附过程,同时也说明生物碳质对 pCNB 的吸附主要发生在表面,也证明了膜扩散的观点;实验数据与准二级动力学方程具有较好的拟合性,能准确反应吸附的整个过程。6 种浓度下用模型计算得出的 q_e 分别为 18.08、26.81、31.05、34.48、38.76 和 41.84 mg/g, 与实验值 (分别为 17.89、26.21、30.06、33.58、37.71 和 40.93 mg/g) 的非常接近,相对误差不超过 3%。从动力学曲线 (图 1) 和 k₂ 值的变化情况可以看出, pCNB 的吸附分为快速反应和慢速反应, 且 k₂ 变化明显, 因此认为反应主要为快反应所控制。

表 1 比较不同 pCNB 浓度的准一级动力学、准二级动力学、颗粒内扩散速率常数和 q_e 的计算值和实验值

Table 1 Comparison of the pseudo-first-order, pseudo-second-order sorption, intraparticle diffusion rate constants and calculated and experimental q_e values obtained at different initial pCNB concentrations

C_0 (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	准一级动力学模型			准二级动力学模型			颗粒内扩散模型		
		$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_1 (h^{-1})	R^2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_2 ($g/(mg \cdot h)$)	R^2	k_{id} ($mg/(g \cdot h^{1/2})$)	C	R^2
20	17.89	1.68	0.288	0.802	18.08	4.066	0.9998	0.598	15.48	0.75
30	26.21	3.18	0.464	0.972	26.81	2.261	0.9995	1.892	19.05	0.72
35	30.06	3.32	0.339	0.980	31.05	1.450	0.9993	2.671	19.56	0.78
40	33.58	3.08	0.329	0.972	34.48	2.014	0.9997	2.769	23.15	0.68
45	37.71	3.86	0.432	0.930	38.76	1.817	0.9995	2.941	26.29	0.77
50	40.93	3.99	0.525	0.987	41.84	2.464	0.9997	3.109	29.42	0.66

2.3 等温吸附模拟

为了得到 pCNB 在生物碳质上平衡吸附时的最大吸附量,研究了溶液中 pCNB 的平衡浓度与吸附量之间的关系,结果如图 3 所示。吸附量随溶液中 pCNB 浓度的增加而增加,当溶液中 pCNB 浓度高达一定值时,吸附量基本保持不变。这可以解释为当生物碳质量不变时,随着 pCNB 浓度的增加,生物碳质表面的吸附位逐渐被 pCNB 占据。

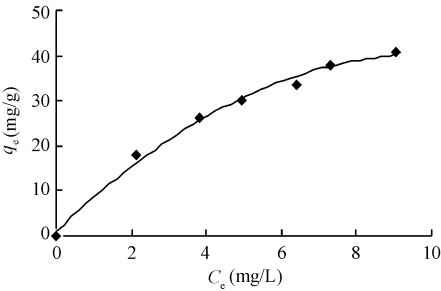


图 3 溶液中 pCNB 的平衡浓度与吸附量之间的关系

Fig. 3 Relationship between equilibrium concentrations of pCNB and equilibrium uptake values

Langmuir、Freundlich 及 Temkin 方程是经典的等温吸附模型,本研究将实验数据用这 3 个方程进行模拟,用来描述物理吸附和化学吸附,以期求出不同浓度 pCNB 下的吸附量和帮助说明生物碳质的吸附机制。模拟结果如图 4 所示。

(1) Langmuir 方程属于理论推导公式^[17]:

$$q_e = q_m b C_e / (1 + b C_e) \tag{5}$$

它假定:吸附是单分子层且吸附层中溶质与溶剂是二维理想溶液,溶质与溶剂分子的体积近似相等或有相同的吸附位;将溶质的吸附看作是体相溶液中溶质分子与吸附层中被吸附的溶剂分子交换的结果^[18]。

(2) Freundlich 是指数型吸附等温线,属于纯经验公式:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \tag{6}$$

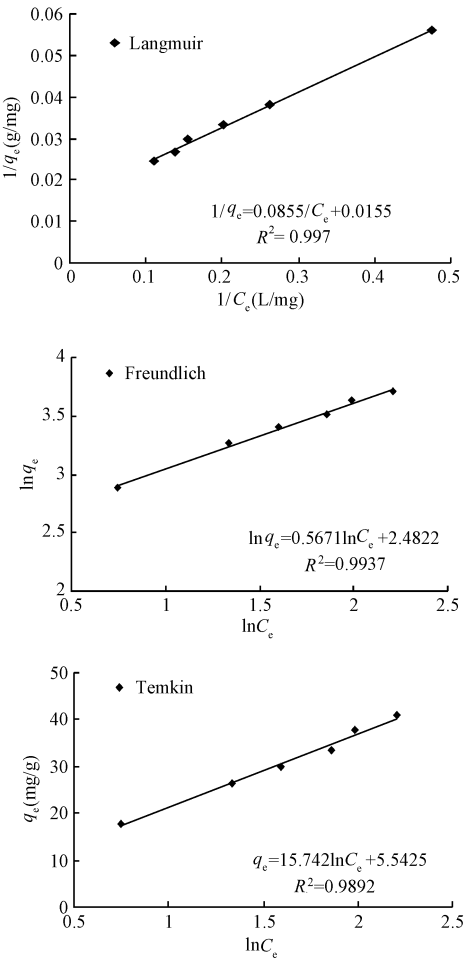


图 4 pCNB 在 PP600 的 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 吸附等温方程模拟结果

Fig. 4 Simulated result of Langmuir, Freundlich, Temkin isotherm for pCNB sorption onto PP600

它假定:吸附是可逆的且吸附过程仍为无限吸附量的吸附模式^[19]。

(3) Temkin 方程

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \tag{7}$$

它假定:吸附过程中分子之间的吸附热是成线

性降低

式(5)、(6)和(7)中 q 表示吸附量 (mg/g); b 、 C 、 k 、 n 表示为常数。

用上述 3 个等温方程对实验数据进行拟合,以求出不同 pCNB 浓度下的吸附量。结果见图 4 和表 2,比较 3 种吸附等温模型,它们都有很好的相关性 ($R^2 > 0.98$),但不同浓度的 pCNB 溶液,只有 Langmuir 模拟平衡吸附量与实验值基本一致,而其

他 2 个方程模拟效果较差,因此,吸附行为符合 Langmuir 模型,即主要发生单分子层吸附,计算得出 Langmuir 参数值, q_m 为 64.52 mg/g, b 为 0.18。同时,由图 3 可知,生物碳质对 pCNB 的吸附等温线是向上凸的 Langmuir 曲线,按照 BDDT^[20] 分类,属于类型 I,表明液相中 pCNB 很低的情况下,仍有相当高的吸附平衡量,说明生物碳质表面对 pCNB 有较强的吸附作用。

表 2 pCNB Langmuir, Freundlich 和 Temkin 等温吸附模型常数及相关性

Table 2 Langmuir, Freundlich and Temkin model constants and correlation coefficients for sorption of pCNB

Langmuir 模型			Freundlich 模型			Temkin 模型		
q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_F	n	R^2	A (L/g)	B	R^2
64.52	0.18	0.997	11.97	1.76	0.994	1.42	15.74	0.989

Langmuir 方程实质可以表示成无量纲常数 R_L : $R_L = 1/(1 + K_L C_0)$, 其中 R_L 表征吸附性能,可以预测吸附质和吸附剂的结合力,当 $0 < R_L < 1$ 时有利于吸附^[21,22]。由图 5 可知,分离因子 R_L 随着浓度的升高而减小(0.217 ~ 0.100),表明初始浓度越高越有利于吸附。

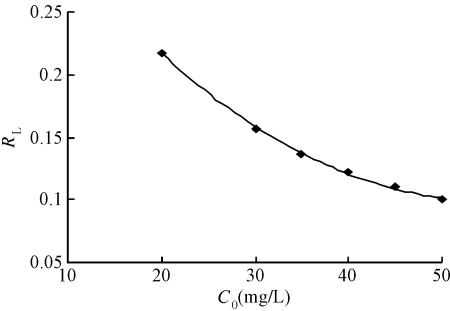


图 5 分离因子与初始浓度的关系曲线
Fig. 5 Relationship between separation factor and initial concentration of pCNB

2.4 吸附机理

有机物在生物碳质上的吸附主要有分配作用和表面吸附作用。分配作用表现为线性等温吸附,表面吸附表现为非线性等温吸附,而对于每一个批处理吸附反应,都是分配作用和表面吸附综合作用的结果,因此总的等温线可以表示为线性和非线性之和:

$$Q = K_1 C_e + Q_0 C_e / (K_2 + C_e) \tag{8}$$

式中 Q 为总的吸附量 (mg/g); Q_0 为表面吸附饱和和吸附量 (mg/g); C_e 为平衡浓度 (mg/L); K_1 和 K_2 为经验常数, K_1 越大, K_2 越小,说明分配作用起主导,等温线接近线性,反之则表面吸附起主导,等

温线为非线性。

由图 1 可知,其等温吸附曲线为非线性,因此在高温炭化制得的生物碳质对低浓度的 pCNB 吸附主要以表面吸附为主。拟合实验数据得线性方程: $Q = 3.273 C_e + 12.723$ (相关性 $R^2 = 0.974$),由拟合结果与(7)式比较可以看出:分配系数 ($K_1 = 3.273$ L/mg) 很小,说明分配作用的贡献比较小,这部分作用为表面的官能团所决定。Chiou 等^[23] 和 Park 等^[24] 研究认为:在氢键和极化作用下,极性有机物极性越强与极性基团的作用越明显。pCNB 属于弱极性有机物,根据“相似相溶”原理和生物碳质的特性,pCNB 在生物碳质上的分配作用为表面的极性基团作用决定。根据 Boehm 法滴定结果:酸性基团、碱性基团、酚羟基和羧基分别为 0.75、0.25、0.34 和 0.41 mmol/g,可以看出碱性官能团数量明显小于酸性官能团,其中 Boehm 中的羧基来自生物碳质表面和更多的则来自表面的羧酸酐水解而变成的羧基。尽管 Boehm 滴定法不能精确反应生物碳质表面官能团的准确数量^[25],但其所得出的半定量值仍表示一定的趋势。同时,酸性基团中氢与电负性强的原子形成氢键,从而提高生物碳质的吸附容量,又因为 pCNB 中氯原子与硝基取代基的电负性很强和生物碳质表面含有酸性基团,因此认为生物碳质表面的化学性质促进了吸附作用。

3 结 论

(1) pCNB 在柚子皮生物碳质的批处理动力学实验,8 h 即达平衡,吸附第 1 阶段进行得很快。随着时间的推移,pCNB 的吸附量略微增加。浓度为 35 mg/L 的 pCNB 在柚子皮生物碳质的吸附可以用

准二级动力学方程很好地描述 ($R^2 = 0.999$), pCNB 的平衡吸附量 q_e 为 30.06 mg/g, 吸附去除率 85.88%。

(2) 基于模型的准确性和稳定性方面考虑, 吸附平衡结果表明: pCNB 在生物碳质上的吸附可以用 Langmuir 方程来描述, 等温线呈非线性且吸附为表面吸附作用决定, 生物碳质对 pCNB 的最大吸附量 64.52 mg/g。

(3) 以柚子皮生物碳质作为吸附介质可用于处理低浓度含 pCNB 的废水, 吸附饱和的生物碳质可以作为载体在生物流化床中循环利用。

参考文献

- [1] Legube B., Karpel N., Leitner V. Catalytic ozonation: A promising advanced oxidation technology for water treatment. *Catalysis Today*, **1999**, 53(1): 61 ~ 72
- [2] 陈宝梁, 周丹丹, 朱利中, 等. 生物碳质吸附剂对水中有机污染物的吸附作用及机理. *中国科学 B 辑: 化学*, **2008**, 38(6): 530 ~ 537
- [3] Sivaraj R., Namasivayam C., Kadirvel K. Orange peel as an adsorbent in the removal of acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions. *Waste Manage.*, **2001**, 21: 105 ~ 110
- [4] Annadurai G., Juang R. S., Lee D. J. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater. B*, **2002**, 92: 263 ~ 274
- [5] Gong R., Suna Y., Chen J., *et al.* Effect of chemical modification on dye adsorption capacity of peanut hull. *Dyes Pigments*, **2005**, 67: 175 ~ 181
- [6] Ferrero F. Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust. *J. Hazard. Mater.*, **2007**, 142: 144 ~ 152
- [7] Robinson T., Chandran B., Nigam P. Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw. *Water Res.*, **2002**, 36: 2824 ~ 2830
- [8] Ahmad A. A., Hameed B. H., Aziz N. Adsorption of direct dye on palm ash: Kinetic and equilibrium modeling. *J. Hazard. Mater.*, **2007**, 141: 70 ~ 76
- [9] 刘守新, 陈曦, 张显权, 等. 活性炭孔结构和表面化学性质对吸附硝基苯的影响. *环境科学*, **2008**, 29(5): 1192 ~ 1196
- [10] Valdes H., Sanchez M., Rivera J., *et al.* Effect of ozone treatment on surface properties of activated carbon. *Langmuir*, **2002**, 18(6): 2111 ~ 2116
- [11] Rivera Utrilla J., Bautista Toledo I., Ferro Garcia M. A., *et al.* Bioadsorption of Pb(II), Cd(II), and Cr(VI) on activated carbon from aqueous solutions. *Carbon*, **2003**, 41: 323 ~ 330
- [12] 余漠鑫, 李忠, 夏启斌, 等. 活性炭表面热氧化对其吸附二苯并噻吩性能的影响. *化工学报*, **2007**, 58(4): 939 ~ 944
- [13] Lagergren S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakad. Handl.*, **1898**, 24: 1 ~ 39
- [14] Ho Y. S., McKay G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chem. Eng. J.*, **1998**, 70: 115 ~ 124
- [15] Weber W. J., Morris J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, **1963**, 89: 31 ~ 59
- [16] Hameed B. H., Mahmoud D. K., Ahmad A. L. Sorption of basic dye from aqueous solution by pomelo (Citrus grandis) peel in a batch system. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng.*, **2008**, 316: 78 ~ 84
- [17] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, **1918**, 40(9): 1361 ~ 1403
- [18] 赵振国. Langmuir 方程在稀溶液吸附中的应用. *大学化学*, **1999**, 14(5): 7 ~ 12
- [19] Mead J. A. A comparison of the Langmuir, Freundlich and Temkin equations to describe phosphate adsorption properties of soils. *Australian Journal of Soil Research*, **1981**, 19(3): 333 ~ 342
- [20] Brunauer S., Deming L. S., Deming W. E., *et al.* Chemisorptions of gases on iron synthetic ammonia catalysts. *Amer. Chem. Soc.*, **1940**, 62(7): 1732 ~ 1746
- [21] Hall K. R., Eagleton L. C., Acrivos A., *et al.* Pore and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *I&EC Fundam.*, **1966**, 5: 212 ~ 223
- [22] Al-Rub F. A. A., El-Naas M. H., Benyahia F., *et al.* Biosorption of nickel on blank alginate beads, free and immobilized algal cells. *Process Biochemistry*, **2004**, 39: 1767 ~ 1773
- [23] Chiou C. T., Kile D. E. Effects of polar and nonpolar groups on the stability of organic-compounds in soil organic-matter. *Environ. Sci. Technol.*, **1994**, 28: 1139 ~ 1144
- [24] Park S. J., Park B. J., Ryu S. K. Electrochemical treatment on activated carbon fibers for increasing the amount and rate of Cr(VI) adsorption. *Carbon*, **1999**, 37: 1223 ~ 1226
- [25] Von Open B., Kordel W., Klein W. Sorption of nonpolar and polar compounds to soils: Processes, measurement and experience with the applicability of the modified OECD-guideline. *Chemosphere*, **1991**, 22: 285 ~ 304