

荞麦皮生物吸附去除水中 Pb^{2+} 的性能研究

李辰曦¹, 罗倩², 党艳², 魏红^{3*}

(1. 西北大学附属中学, 陕西 西安 710075;

2. 西北大学 化学与材料科学学院 合成与天然功能分子化学教育部重点实验室, 陕西 西安 710069;

3. 西安理工大学 西北水资源与环境生态教育部重点实验室, 陕西 西安 710048)

摘要: 农业废弃物荞麦皮用作廉价生物吸附材料, 研究其吸附去除水中 Pb^{2+} 的性能和影响因素. 采用间歇实验考察了 pH、吸附剂用量、粒径、 Pb^{2+} 初始浓度、吸附时间和温度对荞麦皮吸附去除水中 Pb^{2+} 的影响. 结果显示: pH 在 2.0~5.5 之间, 荞麦皮对 Pb^{2+} 的吸附量随 pH 增加不断增大, 然后趋于恒定; 吸附容量随荞麦皮粒径和用量的增大在减小. 荞麦皮吸附 Pb^{2+} 的过程相对较快, 5 h 基本达到平衡, 吸附动力学过程可用新建立的 QS 模型描述. 吸附等温线分别采用 Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich 和 Temkin 方程进行拟合, 结果发现它们都能较好的描述等温吸附数据, 其中 Langmuir 等温线方程拟合最好, 45 °C 时对应的最大吸附量 q_{max} 为 31.78 mg/g. Pb^{2+} 在荞麦皮上的吸附过程的自由能的变化值 ΔG 约为 -22.01 (± 0.65) kJ/mol, Dubinin-Radushkevich 平均吸附能 E 约为 10.43 (± 0.45) kJ/mol, 且受温度影响较小, 表明该吸附过程是一个自发的离子交换化学吸附. 此外, 采用酸和碱对荞麦皮进行预处理, 结果显示酸处理会降低荞麦皮对 Pb^{2+} 的吸附, 而碱处理能稍微提高其对 Pb^{2+} 的吸附. 本研究结果表明荞麦皮可作为廉价、绿色吸附材料用于水中 Pb^{2+} 的吸附去除.

关键词: 荞麦皮; 生物吸附; Pb^{2+} ; 吸附等温线; 吸附动力学

中图分类号: X506

文献标志码: A

文章编号: 1672-9102(2017)04-0066-07

Investigation of Biosorption of Lead (II) from Aqueous Solution Using Buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) Husk

Li Chenxi¹, Luo Qian², Dang Yan², Wei Hong³

(1. High School Attached to Northwest University, Xi'an 710075, China;

2. Key Laboratory of Synthetic and Natural Functional Molecule Chemistry of Ministry of Education, College of Chemistry and Materials Science, Northwest University, Xi'an 710069, China;

3. Key Laboratory of Northwest Water Resources, Environment and Ecology of Ministry of Education, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: Buckwheat husk, an agricultural waste, is used as a potential biosorbent to remove lead ions from aqueous solution. The batch experiments are conducted to investigate the influence of solution pH, adsorbent dosage, particle size of sorbent, initial concentration of lead ion, reaction time and temperature on the adsorption capacity of buckwheat husk to lead ion. Furthermore, isotherms, kinetics and thermodynamics of the biosorption are explored as well. Experimental results show that the adsorption capacity of buckwheat husk to lead ion increases with the increase of solution pH values from 2.0 to 5.5, and increases with increasing adsorbent concentration, but decreases with an increase in particle size of adsorbent. Adsorption of lead on buckwheat is a relatively fast process with a shorter equilibration time about 5 hours. The adsorption kinetic data can be fitted by a new developed model, which is based on the concept of a quick equilibrium adsorption followed by a slow adsorption process. The adsorption isotherms are analyzed by using Langmuir, Freundlich, Dubinin -

收稿日期: 2017-10-30

基金项目: 西安理工大学开放课题(2016KFKT-3)

* 通信作者, E-mail: weihong0921@163.com

Radushkevich and Temkin isotherm equations. Results indicate that all of them can describe equilibrium data reasonable, but the Langmuir equation gives the best results according to the corresponding values of R^2 . The maximum adsorption capacity from the Langmuir isotherm is found to be about 31.78 mg/g at 45°C. The changes in Gibbs free energy (ΔG) and the mean free energy (E) calculated from Dubinin-Radushkevick equation for adsorption of lead ion on buckwheat husk are about $-22.01 (\pm 0.65)$ kJ/mol and $10.43 (\pm 0.45)$ kJ/mol, respectively. The values of ΔG and E further indicate that the adsorption of lead ions on buckwheat is a spontaneously ion-exchange chemical sorption. In addition, the effect of acid-basic pretreatment on lead adsorption by buckwheat husk is also examined. Results have revealed that the acid treatment decreases the adsorption of lead ions, while the basic treatment slightly enhances the adsorption of lead ions. This study suggests that the buckwheat husk can be used as a low cost and environmentally-friendly adsorption material for the removal of lead from water.

Keywords: buckwheat husk; bioadsorption; lead ions; isotherms; adsorption kinetics

矿山资源在开发过程中,酸性废水的排放加大了重金属的迁移和释放,矿业活动引起的环境污染已成为全球十大环境问题之一^[1,2].铅是铅锌矿等矿物开采过程中产生的污染重金属元素之一.由于铅在环境中不能被生物降解,容易在生物组织内累积,因此它能够通过食物链浓缩易被人体吸收^[3].铅同时又是十分有害,人体铅中毒可引起严重的肾脏、肝脏、血液、肺、神经系统和生殖系统的严重损伤^[4,5].世界卫生组织(WHO)规定饮用水中铅的最大允许含量不超过 50 $\mu\text{g/L}$;我国国家标准规定饮用水中铅的允许含量不得超过 0.01 mg/L,废水排放时铅元素的含量不超过 1.0 mg/L.因此,去除水中铅离子对保护生态环境和人体健康具有十分重要的意义.

通常水中铅离子的去除有化学沉淀、离子交换、反渗透、电化学、膜分离和吸附去除等方法.但这些方法多数操作费用较高,相比而言吸附法具有操作简单、费用低、选择性和处理效率高等优点,已证明是从污染源中去除重金属污染物最可行的一种高效方法^[6].20世纪90年代兴起的生物吸附法作为重金属废水处理的一项新技术,因其具有巨大的应用前景,近年来受到国内外的广泛关注^[7].该方法是利用活的或死的生物质材料作为吸附剂吸附去除环境中的有害物质.迄今为止,已有许多农业副产物、废弃物,如麦秆、稻壳、甘蔗渣、茶叶渣、木屑和大豆皮等用做吸附材料去除水中的有害物质^[8-16],并展现较好的去除效果.因而寻找或发现具有较高吸附容量的新型、经济易得的吸附剂材料一直以来成为国内外研究人研究的热点之一,也成为开发切实可行的生物处理技术的关键.

受早些的研究发现:生长于铅污染的土壤中的荞麦能够累积大量的铅于叶、茎和根^[17]启发,以及荞麦皮含有大量的纤维素、木质素及多糖,而这些成分的分子结构中含有大量的羟基、羧基、酚羟基等活性官能团^[18],它们能够与重金属离子发生相互作用的理论分析.本文尝试评价农业废物荞麦皮作为生物吸附剂对水中 Pb^{2+} 的吸附性能;系统考察溶液 pH、吸附剂用量、粒径大小、 Pb^{2+} 初始浓度、吸附温度、化学改性等对荞麦皮吸附 Pb^{2+} 性能的影响;研究吸附过程的热力学、动力学以及吸附等温线,为水中 Pb^{2+} 的去除或回收寻找新材料,同时为农业废弃物的深度利用探索新途径.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:紫外-可见分光光度计(754PC,上海光谱有限公司);PHS-25 数显酸度计(上海虹益仪器仪表有限公司);E-201-C-9 型 pH 复合电极(上海罗素科技);气浴恒温振荡器 SHZ-82(常州国华电器有限公司).

试剂: $Pb(NO_3)_2$, 浓 HNO_3 , NH_4Cl , HCl , $NaOH$, H_3PO_4 , H_2SO_4 , 无水乙醇,柠檬酸,酒石酸等均为分析纯.

材料:荞麦皮产自陕西省咸阳地区,清洗后烘干,粉碎,过孔径为 0.600, 0.250, 0.150, 0.075 mm 的筛,分级,然后用 65%乙醇提取其中的色素,用去离子水洗至溶液无色,最后烘干备用.

1.2 实验

Pb^{2+} (1.0 mg/mL) 储备溶液配制:准确称取 0.799 0 g 固体 $Pb(NO_3)_2$ 溶于少量水中,加入 2.5 mL 浓 HNO_3 ,最后用蒸馏水定容至 500 mL 备用.实验使用时,再次稀释.实验前所有的玻璃器皿均在

2.0 mol/L HNO₃溶液中浸泡 12 h,后用去离子水清洗,处理过的玻璃器壁对 Pb²⁺的吸附可以忽略不计.实验中除动力学实验外,其他实验均采用三重复实验,结果取其平均值.

1.2.1 pH 值对吸附的影响

将浓度为 60 mg/L 的 Pb²⁺溶液 50 mL 置于 250 mL 锥形瓶中,加入 0.1 g 荞麦皮(过 0.600 mm 孔径筛),用 1.0 mol/L NaOH 和 HNO₃ 调节 pH 值,密封后置于恒温振荡器((30±1) °C)中振荡(150 r/min) 24 h后取出过滤,测定滤液中 Pb²⁺的浓度.Pb²⁺浓度的测定采用文献[19]建立的方法.

吸附量和去除率分别按式(1)和式(2)计算:

$$q_e = (c_0 - c_e) V/m; \quad (1)$$

$$\eta = 1 - c_e/c_0. \quad (2)$$

式中: q_e 为平衡吸附量,mg/g; c_0 为初始 Pb²⁺浓度,mg/L; c_e 为吸附平衡时 Pb²⁺浓度,mg/L; V 为溶液体积, L; m 为荞麦皮用量, g; η 为去除率.

1.2.2 吸附剂用量的影响

将浓度为 120 mg/L 的 Pb²⁺溶液 50 mL 置于 250 mL 锥形瓶中,调节 pH 为 5.5,分别加入 0.05,0.1, 0.2,0.3,0.4,0.5,0.6 g 荞麦皮(过 0.600 mm 孔径筛),密封置于(30±1) °C 恒温振荡箱中振荡(150 r/min) 24 h, 接下来的操作步骤同 1.2.1.

1.2.3 粒径对吸附量的影响

加入 0.2 g 不同粒径(过 0.600,0.250,0.150,0.075 mm 孔径筛)的荞麦皮,其他同 1.2.2.

1.2.4 吸附动力学实验

分别将浓度为 60,80 和 120 mg/L 的 Pb²⁺溶液调节 pH 为 5.5,移取 50 mL 上述浓度 Pb²⁺溶液于 250 mL 锥形瓶中,加入 0.2 g 荞麦皮(过 0.600 mm 孔径筛),密封置于(30±1) °C 的恒温振荡器中振荡(150 r/min),在预订定时间取样分析溶液中 Pb²⁺的浓度.

1.2.5 吸附等温线测定

将浓度分别为 80,100,120,140,160,180 mg/L 的 Pb²⁺溶液 50 mL 置于 250 mL 锥形瓶中,加入 0.2 g 荞麦皮,调节 pH 为 5.5,密封后分别置于 20,30,40,45 °C 恒温振荡器中振荡 24 h,其余同 1.2.1.

1.2.6 化学改性及其对吸附的影响

分别配制 1.0 mol/L 的 HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄, 柠檬酸, 酒石酸, NaOH 溶液各 100 mL, 各加入 5 g 荞麦皮(过 0.600 mm 孔径筛),密封,振荡 24 h,取出过滤,用去离子水洗至 pH 恒定后烘干.按上述方法测定他们在 pH= 5.5, Pb²⁺浓度为 120 mg/L, 吸附剂用量为 0.2 g, 溶液体积为 50 mL 时的平衡吸附量.

2 结果与讨论

2.1 pH 值的影响

图 1 为 pH 值对荞麦皮吸附 Pb²⁺的影响.由图 1 可见,pH 值对荞麦皮吸附 Pb²⁺影响很大,吸附量随着 pH 值的升高而增加.当 pH=5.5 时,吸附量最大可达 28.65 mg/g,随后趋于平衡.这是因为 pH 值较低时,溶液中存在大量 H₃O⁺,会与金属离子竞争活性吸附位点,从而导致荞麦皮对 Pb²⁺的吸附能力减小.pH 值较高时,吸附剂表面官能团大部分带负电荷,强烈吸引重金属阳离子,因此对 Pb²⁺的吸附量增加.但当溶液 pH>6.0 时,溶液中有白色 Pb(OH)₂ 沉淀生成^[20],沉淀物附着在荞麦皮表面,减少荞麦皮的吸附活性位点,从而导致荞麦皮对 Pb²⁺的吸附变的缓慢.因此,确定荞麦皮吸附重金属的最适宜 pH 值为 5.50.

2.2 吸附剂用量的影响

图 2 是荞麦皮用量对其吸附 Pb²⁺的吸附量和去除率的影响情况.从图中可以看出,吸附剂用量从 0.05 g 增大到 0.6 g 时,吸附量从 32.11 mg/g 降低到 9.75 mg/g,而去除率从 26.8% 增大到 97.5%.因为溶液中金属离子浓度是恒定

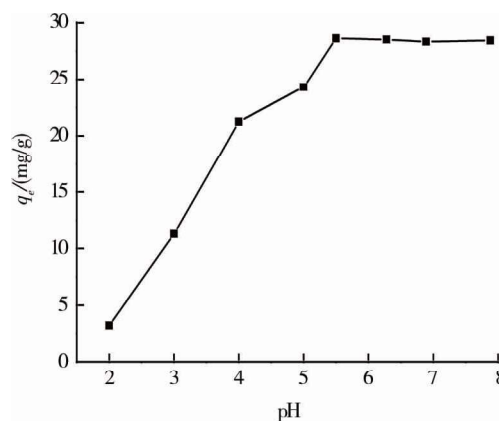


图 1 pH 对荞麦皮吸附铅的影响

的,吸附剂用量增大,反应体系中吸附活性点数目增多,因此对 Pb^{2+} 的去除率提高.然而增加反应系统中的吸附剂用量同时会引起吸附剂相互碰撞和聚结加剧,导致单位质量吸附剂上可利用吸附点减少,因此结合 Pb^{2+} 的量减小^[21].为了能够有较高的去除率和尽可能充分利用荞麦皮的活性吸附位点,最佳吸附剂用量选取 0.2 g.

2.3.3 吸附剂粒径对吸附的影响

粒径对荞麦皮吸附 Pb^{2+} 的影响如图 3 所示.图 3 可见,吸附量随着荞麦皮粒径的减小而增大,当荞麦皮的粒径从过 0.600 mm 孔径的筛减小到过 0.075 mm 孔径的筛,对应的吸附量从 25.29 mg/g 增大到 28.02 mg/g,这表明吸附主要发生在吸附剂表面.荞麦皮粒径越小,其比表面积越大,单位质量吸附一定浓度重金属的活性位点越多^[10],所以吸附量逐渐增大.考虑实际操作情况,实验选择过孔径为 0.600 mm 筛的荞麦皮.

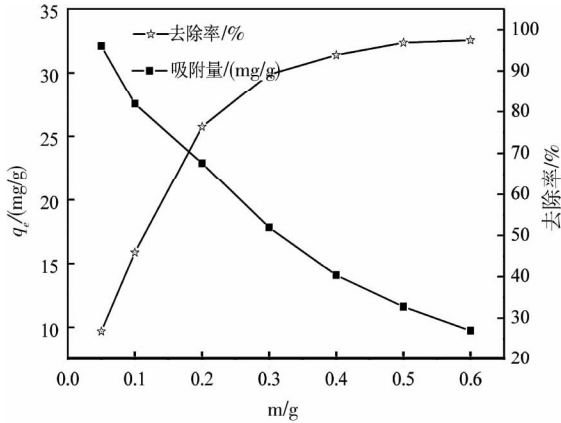


图 2 吸附剂用量对荞麦皮吸附 Pb^{2+} 的影响

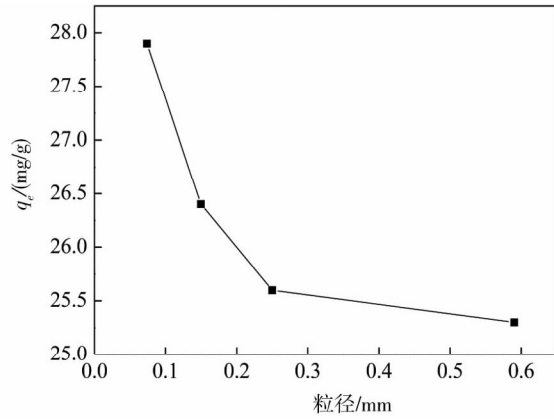


图 3 粒径对荞麦皮吸附 Pb^{2+} 的影响

2.3.4 吸附时间的影响

图 4 为 3 个不同 Pb^{2+} 初始浓度下, Pb^{2+} 在荞麦皮上的吸附随时间的变化情况.由图 4 可见,在最初的 30 min, 吸附速度都非常快,达到了平衡吸附量的 90%以上.这可能是因为反应前期,荞麦皮表面有大量空的吸附力较强的吸附位点^[22],能够有效的吸附 Pb^{2+} 离子.浓度越高,吸附量越大,是因为 Pb^{2+} 浓度越大,吸附剂表面和游离 Pb^{2+} 碰撞的机会较大,因此有较多的活性位点吸附 Pb^{2+} 所致.随着时间的延长,5 h 后吸附量几乎没有明显的变化,说明吸附已经达到了平衡.为了使吸附过程完全达到平衡,平衡吸附实验选择吸附时间为 24 h.

2.5 等温吸附线

等温吸附线能够接受吸附剂对吸附质的吸附特征和机理,获得吸附剂对吸附质的吸附容量,是吸附实验设计的基础数据.图 5 给出了不同温度下 Pb^{2+} 在荞麦皮上的等温线吸附数据.

从图 5 可见,温度对荞麦皮吸附 Pb^{2+} 的影响并不是十分显著;随着 Pb^{2+} 初始浓度的增大,吸附量也逐渐增大.

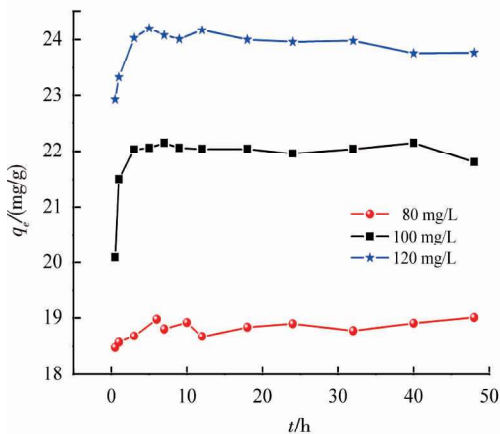


图 4 Pb^{2+} 在荞麦皮上的吸附动力学曲线

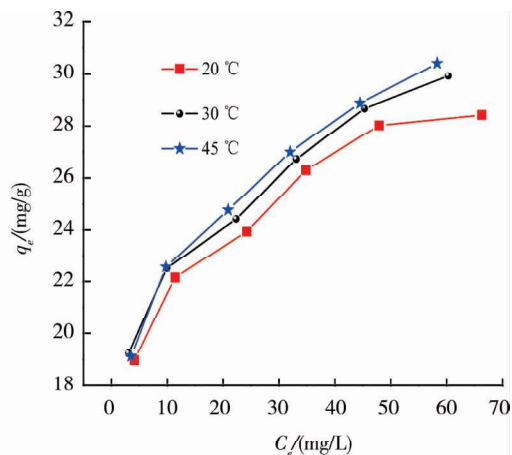


图 5 Pb^{2+} 在荞麦皮上的等温吸附曲线

进一步采用 Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich 和 Temkin 等温吸附线方程对实验数据拟合, 结果列于表 1.

Langmuir 方程表达式为

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L q_{\max}} \quad (3)$$

Freundlich 方程表达式为

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

Dubinin-Radushkevich 方程表达式为

$$\ln q_e = \ln q_s - K_{DR} \varepsilon^2; \quad (5)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e} \right) \quad (6)$$

Temkin 方程表达式为

$$q_e = B \ln K_T + B \ln c_e \quad (7)$$

式中: q_{\max} 为最大吸附量, mg/g; q_s 为 D-R 单层吸附量, mg/g; q_e 为平衡吸附量, mg/g; K_L 为朗格缪尔模型吸附系数, L/mg; K_F , n 为 Freundlich 模型常数; ε 为波兰尼势; K_{DR} 为与平均吸附能 E (kJ/mol) 有关的常数, $E = 1/(2K_{DR})^{0.5}$; B , K_T 是 Temkin 模型常数, B 与吸附热有关, K_T 为平衡结合常数, L/mg.

表 1 Pb^{2+} 在荞麦皮上吸附等温线 (Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich 和 Temkin) 拟合参数

T/K	$Q_{\text{exp}}(\text{mg/g})$	Langmuir			Freundlich		
		$q_{\max}/(\text{mg/g})$	$K_L/(\text{L/mg})$	R^2	$K_F/(\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1})$	$1/n$	R^2
293	28.43	29.91	0.250	0.996 2	15.27	0.150 6	0.985 7
303	29.93	31.15	0.253	0.992 8	16.07	0.147 4	0.982 4
318	30.42	31.78	0.239	0.993 7	15.47	0.162 8	0.993 5

T/K	Langmuir			Temkin		
	$q_e/(\text{mmol/g})$	$E/(\text{kJ/mol})$	R^2	B	$K_T/(\text{L/mg})$	R^2
293	142.2	9.96	0.939 1	3.534 8	47.47	0.976 9
303	145.3	10.89	0.905 7	3.545 4	62.29	0.963 9
318	148.8	10.68	0.939 9	3.945 3	32.08	0.980 5

由表 1 可见, 4 种吸附等温线模型都能较好的拟合实验数据, $R^2 > 0.91$. 不过, Langmuir 吸附等温线拟合最好, $R^2 > 0.99$. Langmuir 等温吸附模型最大吸附量随着温度由 293 K 升高到 318 K, 其值从 29.91 mg/g 增大到 31.78 mg/g. Freundlich 等温吸附常数 n 值与吸附强度有关, 当 $0.1 < 1/n < 0.5$ 时吸附比较容易, $1/n > 2$ 吸附困难^[23]. 表 1 给出了拟合的各种参数, 不同温度下的 $1/n$ 在 0.1~0.2 之间, 表明该吸附反应很容易进行. Dubinin-Radushkevich 等温吸附模型主要用于描述非均匀表面的吸附行为, 从 E 值可以确定吸附类型. 当 E 值在 1~8 kJ/mol 时为物理吸附, 9~16 kJ/mol 时为化学吸附或离子交换^[24], 由此可以看出荞麦皮对 Pb^{2+} 的吸附为化学吸附或离子交换. 由 Temkin 等温吸附模型知在 30 °C 时 K_T 大于其他温度下的 K_T , 说明在该温度下吸附反应间的作用力大, 吸附效果好.

通过 $\ln(q_e/c_e)$ 对 q_e 作图, 并外推 $q_e = 0$ 得到不同温度下的热力学平衡常数 K_0 ^[25], 并根据 $\Delta G = -RT \ln K_0$ 计算不同温度下荞麦皮吸附 Pb^{2+} 的热力学状态函数, 结果见表 2.

从表 2 看出, 负的标准焓变表明荞麦皮吸附 Pb^{2+} 的过程是一个放热过程; 3 个不同温度下的 ΔG 值都小于 0, 表明吸附是一个自发进行的过程; ΔS 为正, 表明随着吸附的进行吸附剂和吸附质的构型发生变化, 体系自由度增大.

表 2 Pb^{2+} 在荞麦皮上吸附的热力学函数

T/K	$K_0/(\text{L/g})$	$\Delta G/(\text{kJ/mol})$	$\Delta H/(\text{kJ/mol})$	$\Delta S/(\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K}))$
293	347.21	-31.08		
303	418.43	-32.61	-11.68	67.32
318	250.38	-32.87		

2.6 吸附动力学

Pb²⁺在荞麦皮上的初始吸附速度较快,30 min 可以达到平衡吸附量的 90%以上(图 4).粒径对吸附的影响结果(图 3)显示吸附主要是吸附剂表面上的吸附.因此,推测 Pb²⁺在荞麦皮上的吸附存在 2 个过程,即 Pb²⁺与荞麦皮上吸附活性点的快速平衡和此后的慢吸附过程.假设平衡吸附符合 Langmuir 吸附等温线,慢吸附过程符合一级动力学,则吸附过程可表示为



$$\frac{dq_t}{dt} = kq_{Pb^{2+}-S}; \tag{10}$$

$$q_{Pb^{2+}-S} = \frac{q_{max}KC}{1 + KC}; \tag{11}$$

$$q_t = V(C_0 - C_t)/m. \tag{12}$$

式中:*S*为吸附剂;*K*为平衡常数(=*K_L*);*k*为一级速率常数;*c₀*和*c_t*为*t*=0和*t*时刻的 Pb²⁺浓度,mg/L;*q_t*为*t*时刻的吸附量.结合式(10)~式(12),并进行定积分,可得 QS 模型:

$$\frac{1}{t} \ln\left(\frac{c_0}{c_t}\right) = \beta K_L - K_L \left(\frac{c_0 - c_t}{t}\right). \tag{13}$$

式中: $\beta = (m/V)kq_{max}$; $q_{Pb(II)-S}$ 为快速步骤对应的吸附量.

以(1/*t*)ln(*c₀*/*c_t*)对(*c₀*-*c_t*)/*t*对图 4 中的吸附动力学数据作图 6,可见吸附动力学实验数据与模型吻合很好,*R*²>0.99.

2.7 化学改性对吸附量的影响

图 7 为化学改性对荞麦皮对吸附 Pb²⁺的影响.图 7 清楚的显示酸处理降低了荞麦皮对 Pb²⁺的吸附,而 NaOH 处理过的荞麦皮吸附能力稍有增大.

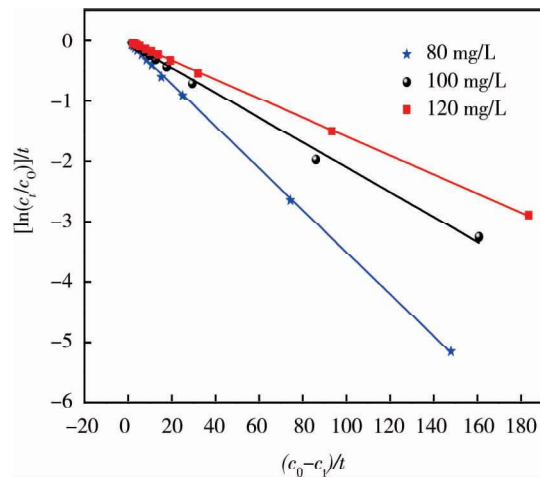


图 6 1/tln(c₀/c₁) vs. (c₀-c₁)/t 作图

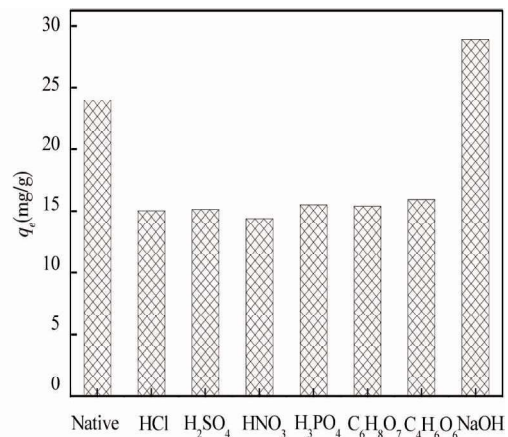


图 7 不同处理条件下荞麦皮对 Pb²⁺ 的吸附

3 结论

1) 荞麦皮对 Pb²⁺的吸附量在 pH=2.0~5.5 之间随着 pH 的增加而增大,最后趋于稳定;随着荞麦皮粒径、用量的增大而减小.

2) 荞麦皮对 Pb²⁺的吸附符合 Langmuir 等温线方程, 45 °C时的最大吸附量 *q_{max}*为 31.78 mg/g.吸附自由能 Δ*G*为-22.01 kJ/mol, Dubinin-Radushkevich 吸附能 *E*约为 10.43 kJ/mol,吸附是一个自发的化学吸附.

3) Pb²⁺在荞麦皮上的吸附较快,5 h 能基本达到平衡.吸附动力学过程符合新建立的 QS 模型:

$$\frac{1}{t} \ln\left(\frac{c_0}{c_t}\right) = \beta K_L - K_L \left(\frac{c_0 - c_t}{t}\right).$$

参考文献:

- [1] 刘敬勇, 罗建中. 元素-铅同位素示踪环境中铅污染物来源的研究[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(8): 3743-3746.
- [2] 付善明, 周永章, 张澄博, 等. 粤北大宝山矿尾矿铅污染迁移及生态系统环境响应[J]. 现代地质, 2007, 21(3): 570-577.
- [3] Muñoz A J, Espínola F, Ruiz E. Removal of Pb(II) in a packed-bed column by a *Klebsiella sp.* 3S1 biofilm supported on porous ceramic Raschig rings[J]. J Ind Eng Chem, 2016, 40: 118-127.
- [4] Gupta V K, Agarwal S, Saleh T A. Synthesis and characterization of alumina-coated carbon nanotubes and their application for lead removal[J]. J Hazard Mater, 2011, 185: 17-23.
- [5] Amarasinghe B M W P K, Williams R A. Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater[J]. Chem Eng J, 2007, 132: 299-309.
- [6] Özcan A S, Gök Ö, Özcan A. Adsorption of lead (II) ions onto 8-hydroxy quinoline-immobilized bentonite[J]. J Hazard Mater, 2009, 161: 499-509.
- [7] Gadd G M. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment [J]. J Chem Technol Biotechnol, 2009, 84: 13-28.
- [8] Wong K K, Lee C K, Low K S, et al. Removal of Cu and Pb from electroplating wastewater using tartaric acid modified rice husk[J]. Process Biochem, 2003, 39:437-445.
- [9] Krkošková B, Mrázová Z. Prophylactic components of buckwheat[J]. Food Res Int, 2005, 38:561-568.
- [10] Bulut Y, Baysal Z. Removal of Pb(II) from wastewater using wheat bran[J]. J Environ Manage, 2006, 78:107-113.
- [11] 范春晖, 张颖超, 张颖. 新型低成本吸附剂稻壳对 Cu(II) 的去除行为研究[J]. 化学学报, 2010, 68: 2175-2180.
- [12] Noeline B F, Manohar D M, Anirudhan T S. Kinetic and equilibrium modeling of lead(II) sorption from water and wastewater by polymerized banana stem in a batch reactor[J]. Sep Purif Technol, 2005, 45: 131-140.
- [13] Božić D, Stanković V, Gorgievski M, et al. Adsorption of heavy metal ions by sawdust of deciduous trees[J]. J Hazard Mater, 2009, 171: 684-692.
- [14] Özer A. Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions by sulphuric acid-treated wheat bran[J]. J Hazard Mater, 2007, 141: 753-761.
- [15] Gupta V K, Sharma S. Removal of zinc from aqueous solutions using bagasse fly ash-a low cost adsorbent [J]. Ind Eng Chem Res, 2003, 42: 6619-6624.
- [16] Kumar U, Bandyopadhyay M. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk[J]. Bioresour Technol, 2006, 97: 104-109.
- [17] Tamura H, Honda M, Sato T, et al. Pb hyperaccumulation and tolerance in common buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) [J]. J Plant Res, 2005, 118: 355-359.
- [18] Bhatnagar A, Sillanpää M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment - A review[J]. Chem Eng J, 2010, 157: 277-296.
- [19] 范晓燕, 董杰. Pb(II)-双硫脲-PAR 水相光度法测定样品中铅[J]. 理化检验-化学分册, 2001, 37: 258-260.
- [20] Yao L, Ye Z F, Wang Z Y, et al. Characteristics of Pb²⁺ biosorption with aerobic granular biomass[J]. Chin Sci Bull, 2008, 53: 948-953.
- [21] Syamsiah S, Hadi I S. Adsorption cycles and effect of microbial population on phenol removal using natural zeolit[J]. Sep Purif Technol, 2004, 34: 125-133.
- [22] 陆朝阳, 姜笔存, 李爱民, 等. 单宁酸与苯酚在复合功能树脂上的竞争吸附研究[J]. 化学学报, 2010, 68: 437-442.
- [23] 周洪英, 王学松, 李娜, 等. 3种大型海藻对含铅废水的生物吸附研究[J]. 环境工程学报, 2010(4): 331-336.
- [24] Saeed M M, Ahmed M, Ghaffar A. Adsorption modeling of antimony (V) on diphenylthiocarbazone loaded polyurethane foam [J]. J Radioanal Nucl Chem, 2003, 256: 121-126.
- [25] Alam J B, Dikshit A K, Bandyopadhyay M. Evaluation of thermodynamic properties of sorption of 2, 4-D and atrazine by tire rubber granules[J]. Sep Purif Technol, 2005, 42: 85-90.