

吸附温度对 MgAl 金属氧化物微观结构和 吸附 Cr(VI)性能的影响

徐理华, 曾虹燕, 廖梦尘, 徐 圣, 张治青, 李 巧

(湘潭大学 化工学院, 湘潭 411105)

摘 要: 研究了 MgAl 水滑石(LDH)焙烧产物(LDO)对 Cr(VI)的吸附性能。考察了吸附温度对 LDO 吸附性能的影响, 研究了吸附过程的热力学和动力学行为。结合 XRD 和 FT-IR 表征, 阐明其吸附机理。结果表明, CrO_4^{2-} 已成功插入水滑石层间, 适当提高吸附温度有利于 LDO 恢复 LDH 晶相。在 20~60℃ 范围内, 随吸附温度升高, LDO 对 Cr(VI) 吸附量增大, 50~60℃ 时, Cr(VI) 吸附量为 91 mg/g。Cr(VI) 的吸附平衡数据符合 Langmuir 模型方程, ΔG° 为负值说明吸附过程为自发过程, ΔS° 和 ΔH° 为正值表明吸附为熵增的吸热过程。吸附动力学符合伪二级动力学模型, LDO 的吸附活化能为 20.04 kJ/mol, 表现为扩散控制的活性化学吸附过程。

关 键 词: 镁铝金属氧化物; 吸附; 铬(VI)

中图分类号: TB321 文献标识码: A

Effect of Temperature on Microstructure and Cr(VI) Adsorption Capacity of MgAl Metal Oxides

XU Li-Hua, ZENG Hong-Yan, LIAO Meng-Chen, XU Sheng, ZHANG Zhi-Qing, Li Qiao

(School of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: The adsorption properties of Cr(VI) on the double oxides (LDO) from calcined MgAl hydrotalcites (LDH) were investigated. The effect of temperature on the adsorption performances of the LDO was studied, and the adsorption kinetics and thermodynamics were studied at different adsorption temperatures. The samples were characterized by XRD and FT-IR to clarify the adsorption mechanism. The results indicated that CrO_4^{2-} had intercalated into the interlayer structures of Mg-Al hydrotalcites. Moderately increasing temperature was beneficial for the reconstruction of LDH crystalline structure from LDO. In the temperature range of 20℃–60℃, adsorption capacity of the LDO was increased with temperature rising, it reached 91 mg/g in the temperature range from 50℃ to 60℃. The experimental data were well fit to the Langmuir equation. The negative values of ΔG° indicated that the adsorption process was spontaneous, and positive values of ΔH° and ΔS° showed the endothermic and entropy-increasing nature of the process. The adsorption was consistent with the pseudo-second order kinetic model. The active energy value was 20.04 kJ/mol, which implying that the internal diffusion was the rate-determining step in the chemical adsorption.

Key words: MgAl metal oxides; adsorption; chromium(VI)

收稿日期: 2013-08-30; 收到修改稿日期: 2013-10-28

基金项目: 湖南省自然科学基金重点项目(12JJ2008); 湖南省高校创新平台开放基金(12K048); 2012 年湖南省大学生创新性实验计划

Key Project of Hunan Provincial Natural Science Foundation of China (12JJ2008); Open Project of Hunan Provincial University Innovation Platform (12K048); Hunan Province Undergraduate In-novative Experiment Program (2012)

作者简介: 徐理华(1987–), 男, 硕士研究生. E-mail: xulihua_kami@163.com

通讯作者: 曾虹燕, 教授. E-mail: hyzeng@xtu.edu.cn

中国部分地区饮用水源受到重金属 Cr(VI) 不同程度的污染, 对人类健康构成严重威胁^[1]。吸附法是目前最为广泛有效的净化水体污染技术之一, 其中水滑石类材料及其焙烧态对阴离子污染物具有高效吸附性能^[2]。目前水滑石吸附 Cr(VI) 研究集中在焙烧态镁铝水滑石(MgAl-LDO)上, 研究发现 500℃煅烧的水滑石对 Cr(VI) 有很强吸附力^[3], 但温度对其吸附 Cr(VI) 行为的影响尚鲜见报道。吸附温度可影响重金属在吸附剂表面的吸附过程。因此, 研究固-液界面吸附的宏观温度效应及微观机理, 对于阐明 LDO 对水体中 Cr(VI) 吸附行为具有重要意义。本工作结合 XRD 和 FT-IR 技术, 以水体中 MgAl-LDO 吸附体系为研究对象, 探明温度变化对其吸附 Cr(VI) 性能的影响规律, 从而阐明宏观温度效应及微观机理。

1 实验方法

1.1 MgAl-LDO 的制备

MgAl-LDO 的制备方法参照文献[3]。准确称 Mg/Al 摩尔比为 4 的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (金属离子总量 0.5 mol), 用去离子水配成混合盐液。另准确称取定量尿素(尿素/ NO_3^- 摩尔比为 4), 溶解后将配好的上述两种溶液在三口烧瓶中混合均匀, 溶液体积调为 400 mL。105℃油浴内强力搅拌反应 10 h, 80℃晶化 10 h。抽滤、洗涤、干燥, 得 MgAl-LDH, 记为 LDH。部分样品在 500℃煅烧得到 MgAl-LDO, 记为 LDO。

1.2 Cr(VI) 吸附

分别在不同温度(20、30、40、50和60℃)下进行平衡吸附试验。精确称取 0.10 g 的 LDO, 分别置于初始 Cr(VI) 浓度(C_0)为 50、100、200、400 和 600 mg/L 的 100 mL 溶液(初始 pH 6.0)的三角烧瓶中, Cr(VI) 主要以阴离子态 CrO_4^{2-} 的形式存在。在一定温度下振荡(200 r/min), 吸附平衡后, 8000 r/min 离心, 测上清液中 CrO_4^{2-} 浓度(C_e)。去离子水洗沉淀物 3 次, 干燥, 用于 XRD 和 FT-IR 表征。以 LDH 为对照重复试验。 CrO_4^{2-} 的平衡吸附量(q_e)计算方法如下(式 1)。

$$q_e = (C_0 - C_e)V/m \quad (1)$$

其中, m 为吸附剂用量(g); V 为反应液体积(L)。

1.3 表征

采用日本理学 D/MAX-3C 型粉末 X 射线衍射仪进行 XRD 表征, Cu $K\alpha$ 辐射, 扫描速度 4°/min; 采用美国 PE 公司 Specrum Qne B 型傅立叶变换红外光谱仪进行 IR 分析(KBr 压片); 日立 UV-3400 型分光

光度计。 CrO_4^{2-} 浓度采用二苯碳酰二肼分光光度法(GB 7467-87)测定。

2 结果与讨论

2.1 表征分析

2.1.1 XRD 分析

对不同温度吸附 Cr(VI) 样品进行 XRD 结构分析, 结果见图 1。LDO 样品的水滑石特征衍射峰消失, 显现强(200)和(220) MgO 晶型衍射峰, 层状结构被完全破坏, 晶相发生改变, 生成 Mg-Al-O 混合氧化物。所有吸附 Cr(VI) 样品的 XRD 图谱均出现典型水滑石晶体结构衍射峰^[4], 与 LDH 的十分吻合, LDO 的“记忆效应”重构恢复原有 LDH 晶体结构。随着温度升高, 吸附样品的水滑石特征衍射峰峰强度增大、峰型变得更为尖锐, (110)和(113)处衍射峰更为清晰可辨, 杂峰逐渐消失, XRD 图谱基线趋于稳定, 说明随着温度升高吸附样品结晶度逐渐增高、结构规整度逐渐增大, 晶相单一化程度增强, 晶体结构向有序化转变, 从而可推断高温有利于水滑石的微观结构的重构。20~40℃吸附样品在(003)峰附近均有一 $\text{Al}_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 衍射峰。其中, 20℃吸附样品的(003)衍射峰发生分裂, 呈现出两个明显衍射峰($2\theta=7.74^\circ$ 和 9.22°), 这可能由于 $\text{Al}_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 杂相含量过高产生晶格畸变导致(003)衍射峰劈裂的缘故。30℃和 40℃吸附样品在(003)附近仅有弱 $\text{Al}_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 杂相衍射峰, 说明吸附温度升高, $\text{Al}_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 杂相逐渐减少, 达到 50℃时, 该杂相衍射峰消失。60℃吸附样品(003)衍射峰较尖锐, 水滑石各典型衍射峰清晰可辨, 几乎无杂峰(基线平

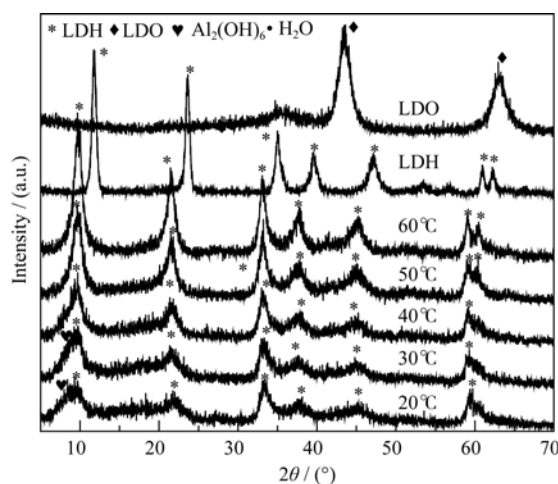


图 1 不同温度吸附 Cr(VI) 后样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the samples absorbed Cr(VI) at different temperatures

稳), 说明 60℃ 吸附样品结晶度高、晶相单一、结构规整。LDH、20、30、40、50 和 60℃ 吸附样品的 d_{003} 值分别为 0.7562、0.9589、0.9258、0.921、0.9041、0.9023 nm, MgAl- CrO_4 的 d_{003} 约为 0.903 nm^[5], 说明样品中 CrO_4^{2-} 插入 LDH 层间, 致使层间距增大。

2.1.2 FT-IR 分析

图2为LDO在不同温度下吸附 CrO_4^{2-} 后所得样品的FT-IR图谱。由图2可知, 所有样品具有典型的MgAl水滑石红外特征吸收峰^[3]。相对于LDH, 吸附 CrO_4^{2-} 样品在881 cm^{-1} 附近有一新峰出现, 该峰为层间 CrO_4^{2-} 的Cr-O振动峰^[6]。随吸附温度的升高, 该吸收峰向高波数位移且峰强增强, 可能是由于吸附温度升高导致 CrO_4^{2-} 与层间结晶 H_2O 或层板-OH形成的Cr-O键增强的缘故, 该峰峰强增强, 吸附样品中 CrO_4^{2-} 的含量增多。吸附样品在1375 cm^{-1} 处和683 cm^{-1} 处 CO_3^{2-} 吸收振动峰峰强大幅减弱, 1140 cm^{-1} 处弱C-O伸缩振动峰消失, 表明层间存在 CO_3^{2-} 的含量大大降低, 这可能是由于LDO“记忆效应”重构时 CrO_4^{2-} 插入层间, 同时环境中少量 CO_3^{2-} 插层。吸附样品在1651 cm^{-1} 处有 H_2O 的弯曲振动峰。

2.2 LDO 的 Cr(VI)吸附热力学

2.2.1 吸附等温曲线

温度对 LDO 吸附 CrO_4^{2-} 的影响如图 3 所示,

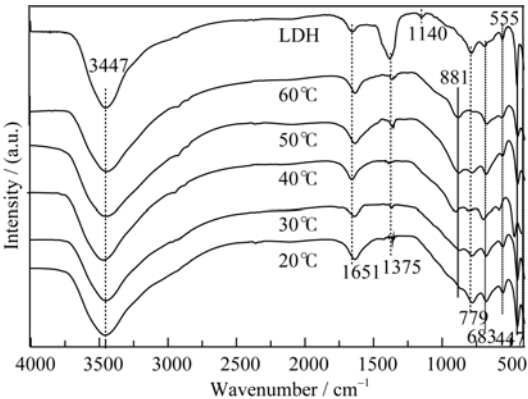


图2 不同温度吸附 Cr(VI)样品的红外图谱
Fig. 2 FT-IR spectra of the samples adsorbed Cr(VI) at different temperatures

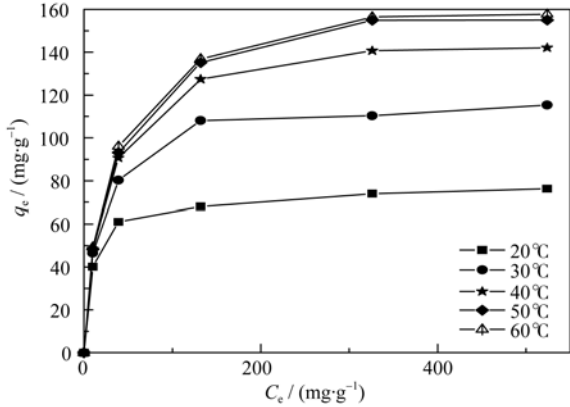


图3 LDO 吸附 CrO_4^{2-} 的吸附等温线
Fig. 3 Adsorption equilibrium isotherm of the samples LDO adsorbed CrO_4^{2-}

CrO_4^{2-} 平衡吸附量呈现随温度升高而增大的特点, 说明该吸附为吸热过程, 高温有利于 LDO 对 CrO_4^{2-} 的吸附。在 20~50℃ 温度范围, 随着温度的升高, CrO_4^{2-} 平衡吸附量急速增大; 50~60℃ 温度范围, 随着温度升高, CrO_4^{2-} 吸附量仅略有上升, 影响不明显。结合 XRD 和 FT-IR 分析, 温度越高, 吸附重构样品结晶度越高, 对 CrO_4^{2-} 吸附力越强。

吸附等温线是描述吸附过程的经验模型, LDO 吸附 CrO_4^{2-} 的等温线属于 I 型等温线, 可采用 Langmuir (式 2)和 Freundlich(式 3)方程来描述^[7]。根据拟合相关性系数 R^2 和剩余标准差 s 验证模型的可信度。其中, q_m : 理论最大吸附量(mg/g); q_e : 平衡吸附量(mg/g); C_e : 吸附平衡浓度(mg/L); b 和 n 分别为吸附等温参数。Langmuir 吸附等温式和 Freundlich 吸附等温式的拟合参数见表 1。

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$$
 (2)

$$\lg q_e = \lg k_F + \frac{1}{n} \lg C_e$$
 (3)

由表 1 可知, 在 Cr(VI)初始浓度为 50~600 mg/L、pH 6.0 和 20~60℃ 温度范围, Langmuir 等温模型的拟合度 $R^2 > 0.99$, 剩余标准差 s 均小于 Freundlich

表 1 Langmuir 和 Freundlich 吸附模型参数
Table 1 Parameters of Langmuir and Freundlich model

$T/^\circ\text{C}$	$Q_m/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	Langmuir				Freundlich			
		$q_m/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$b/(\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2	s	n	$k_F/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	R^2	s
20	76.20	76.20	10.4167	0.9930	0.0004	6.5789	30.9742	0.8668	0.0410
30	115.32	115.30	23.2558	0.9945	0.0008	5.6180	41.9759	0.9799	0.0008
40	142.06	142.04	42.0168	0.9936	0.0006	5.0761	52.3600	0.8622	0.0798
50	155.00	155.00	50.0000	0.9951	0.0009	5.4348	51.4044	0.8870	0.0665
60	157.69	157.01	100.0000	0.9954	0.0007	5.8480	61.3762	0.8697	0.0770

* Q_m : Maximum experimental adsorbing capacity (mg/g)

的 s , 实验值与计算值随平衡浓度的变化规律一致, 理论饱和吸附量 q_m 与实验值 Q_m 相差甚小, 说明 Langmuir 吸附等温方程对实验数据的拟合度好, 该方程能很好地描述平衡吸附量随 CrO_4^{2-} 平衡浓度的变化过程, 吸附是单层吸附。吸附常数 b 值越大, 吸附质与吸附位点的亲和力越强。 b 随温度升高逐渐增大, 表明吸附位点对 CrO_4^{2-} 的亲和力随温度升高而增大, 适当升高温度有利于 LDO 吸附 CrO_4^{2-} 。

2.2.2 吸附 Cr(VI) 热力学

吸附温度对 LDO 的 CrO_4^{2-} 吸附量影响可通过吸附表观热力学函数, 即自由能变 ΔG° 、熵变 ΔS° 和标准焓变 ΔH° 加以解释。根据图 3 的 Langmuir 拟合数据, 表观热力学参数可由 Van't Hoff 方程得出^[8] ($R^2 > 0.97$)。 $\Delta H^\circ = 43.04 \text{ kJ/mol} > 40 \text{ kJ/mol}$, 说明吸附为吸热过程, 吸附质与吸附剂之间存在化学键力, 为化学吸附^[6]。 $\Delta S^\circ = 167.30 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$, 说明该吸附为熵增的表面吸附过程。 CrO_4^{2-} 吸附使其在溶液中自由度减小, 溶剂 H_2O 分子的解吸引起的熵增超过吸附 CrO_4^{2-} 引起的熵减, 因此系统的熵增, CrO_4^{2-} 倾向优先选择在 LDO 表面上吸附。在 20、30、40、50、60℃ 下的 ΔG° 分别为 -5.71、-7.93、-9.73、-10.51 和 -12.75 kJ/mol, 均小于零, 且其绝对值随温度升高而增大, 因此温度升高有利于吸附 CrO_4^{2-} 的自发进行。

2.3 LDO 的 Cr(VI) 吸附动力学-扩散行为

2.3.1 LDO 的 Cr(VI) 吸附动力学

在 Cr(VI) 浓度恒定为 100 mg/L 和 pH 6.0 的条件下, 以伪一级动力学模型(式 4)和伪二级动力学模型(式 5)^[9] 分别研究 LDO 对 Cr(VI) 的吸附动力学行为, 确定吸附动力学模型和控速步骤, 从而探讨其吸附机理, 模拟结果见表 2。

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

其中, q_t : t 时刻的吸附量(mg/g); $k_1(\text{min}^{-1})$ 、 $k_2(\text{g/(mg} \cdot \text{min)})$: 分别为伪一和伪二级吸附速率常数。

由表 2 可知, LDO 对 CrO_4^{2-} 吸附过程中两种动力学模型的 R^2 均大于 0.99, 但伪二级动力学的 s 较小, 说明伪二级动力学方程能更好地描述整个吸附过程。 k_2 随温度升高逐渐增大, 表明升高温度有利于吸附的进行。

根据 Arrhenius 方程, 选取伪二级动力学方程的速率常数 k_2 , 对 $\ln k_2 \sim 1/T$ 进行线性拟合 ($R^2 > 0.99$), 估

算 CrO_4^{2-} 在 LDO 的吸附活化能 E_a 。化学吸附力通常有两种类型, 活性和非活性化学吸附。活性化学吸附的活化能在 8.4~83.7 kJ/mol 之间, 非活性化学吸附的活化能接近 0 kJ/mol^[10]。本实验 LDO 吸附 CrO_4^{2-} 的活化能 E_a 为 20.04 kJ/mol, 说明 LDO 吸附 CrO_4^{2-} 为活性化学吸附, 且其表观活化能小于 30.0 kJ/mol, 该吸附又为扩散控制^[11]。

2.3.2 Cr(VI) 在 LDO 的扩散行为

吸附扩散过程包含外部液膜扩散和内部颗粒扩散。 CrO_4^{2-} 在 LDO 的扩散行为可以用 Boyd 液膜扩散模型(式 6)和 Weber-Morris (W-M) 粒内扩散模型(式 7)进行拟合^[12]。式中: R_d : Boyd 扩散速率常数; K_t : W-M 扩散速率常数。

$$R_d t = -\ln(1 - q_t/q_e) \quad (6)$$

$$q_t = K_t t^{1/2} + 1 \quad (7)$$

按式(6)和(7)对图 5 中前 60 min 的数据进行拟合, 结果见表 2。由表 2 可知, W-M 模型的 R^2 可达 0.95 以上, 大于 Boyd 模型的 R^2 , W-M 模型相比 Boyd 模型对吸附的数据拟合较好, 说明颗粒内扩散方程能更好地描述吸附过程。W-M 拟合曲线不过原点, K_t 值随温度升高而增大, 且随温度的升高, 反应数据点趋近拟合曲线, 表明温度越高 CrO_4^{2-} 越易在吸附剂内部扩散。

2.4 吸附温度对 LDO 吸附 Cr(VI) 影响机理

CrO_4^{2-} 从溶液中扩散到 LDO 表面, 被表面吸附。LDO 与 H_2O 分子接触, 其表面即刻与 H_2O 结合使表面 -OH 化。 CrO_4^{2-} 迅速嵌入层间, 一方面 CrO_4^{2-} 与层板金属离子配位, 同时形成表面氢键作用力, 构成多重氢键而形成复杂的氢键网络, 另一方面 CrO_4^{2-} 与水滑石层板(整体带正电荷)存在静电作用, 使得 CrO_4^{2-} 在水滑石层板表面吸附, 进而快速恢复形成 LDH 层板结构。

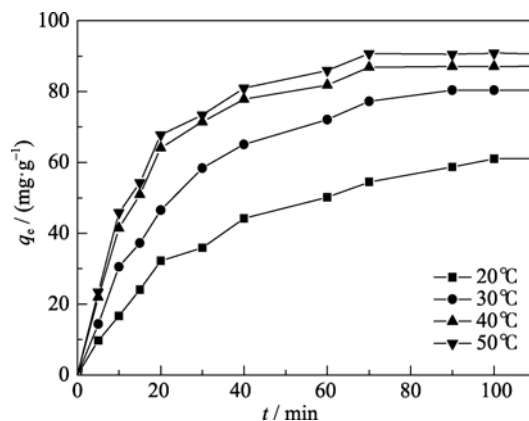


图 4 LDO 对 Cr(VI) 吸附量随时间的变化曲线

Fig. 4 Change of LDO adsorption capacity to Cr(VI) with time

表 2 Cr(VI)吸附动力学拟合和扩散拟合参数
Table 2 Kinetic and diffusion parameters of the Cr(VI) adsorption

T/°C	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order			Boyd		W-M	
	k_1/min^{-1}	R^2	s	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	R^2	s	R_d	R^2	K_i	R^2
20	0.0312	0.9941	1.6131	0.0003	0.9962	0.0311	0.0261	0.9533	6.5581	0.9763
30	0.0420	0.9977	1.3373	0.0004	0.9965	0.0287	0.0280	0.9497	9.1976	0.9687
40	0.0615	0.9968	1.6489	0.0007	0.9955	0.0234	0.0543	0.9067	10.9090	0.9517
50	0.0639	0.9947	2.1821	0.0008	0.9942	0.0217	0.1008	0.9093	12.3047	0.9501

在 20~60℃内, 吸附样品结晶度随温度升高呈明显递增趋势, 60℃时结晶程度最高(图 1), 高温有利于 LDO 恢复 LDH 晶相。LDO 吸附 CrO_4^{2-} 重构由热力学和动力学两因素决定: 1)高温可使反应体系分子具更高能量, 增大分子间相互碰撞及穿过表面液层的机率, 促进 CrO_4^{2-} 进入层间, 提高传质推动力, 加快传质速率, 也即增加 CrO_4^{2-} 扩散进入层间的能量; 2)高温可使 LDO 本身晶格原子有足够能量通过迁移和扩散来释放应力。过低温度易造成晶格原子扩散能力不足, 形成杂晶 $\text{Al}_2(\text{OH})_6\cdot\text{H}_2\text{O}$, 且增大 LDH 晶体内禀应力; 而过高温导致晶格原子扩散频繁, 晶格原子稳定性降低, 无序度加大, 也可形成杂晶。当吸附重构温度 60℃时, 吸附 Cr(VI) 样品结晶度最高, 是由于在此温度下 LDO 氧化物可更有序改变自身形状以适配 LDH 晶体晶格, 即具最为合适的晶格动力, 使得 LDH 层板晶体结构有序性最好、最完整, CrO_4^{2-} 扩散进入最快, 吸附量最大。

3 结论

在 20~60℃吸附重构温度范围内, 吸附 CrO_4^{2-} 的样品均具良好水滑石晶体结构, 样品的结晶度随温度升高而增强, 20℃低温重构 LDH 晶体结晶度较差, 形成杂晶 $\text{Al}_2(\text{OH})_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ 。

CrO_4^{2-} 在 LDO 的吸附过程符合伪二级动力学, 活化能 E_a 为 20.04 kJ/mol, 说明其为扩散控制的活性化学吸附, 扩散行为符合 W-M 模型, CrO_4^{2-} 以颗粒内部扩散插入 LDH 层间为主。LDO 对 CrO_4^{2-} 的吸附等温线符合 Langmuir 等温方程, 是吸热熵增过程, ΔG° 均小于零, 说明 Cr(VI) 倾向于从溶液到吸附剂表面, 是自发吸附过程, 其绝对值随温度升高而增大, 说明温度升高有利于吸附进行。

参考文献:

[1] YE YING, YANG SHUAI-JIE, ZHENG LI-BO, *et al.* Comparison and discussion on the adsorption capacity of several compounds

with layered structure. *Journal of Inorganic Materials*, 2004, **19**(6): 1379–1385.

[2] LV LIANG, HE JING, WEI MIN, *et al.* Factors influencing the removal of fluoride from aqueous solution by calcined Mg-Al- CO_3 layered double hydroxides. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **133**(1): 119–128.

[3] ZENG HONG-YAN, DENG XIN, WANG YA-JU, *et al.* Preparation of Mg-Al hydrotalcite by urea method and its catalytic activity for transesterification. *AIChE Journal*, 2009, **55**(5): 1229–1235.

[4] ZHAO CE, ZENG HONG-YAN, WANG YA-JU, *et al.* “Memory effect” of Mg-Al hydrotalcites and its chromium(VI) adsorption property. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(8): 874–880.

[5] MALHERBE F, BESSE J P. Investigating the effects of guest-host interactions on the properties of anion-exchanged Mg-Al hydrotalcites. *Journal of Solid State Chemistry*, 2000, **155**(2): 332–341.

[6] CASSER M S, MORAD G H A, ALY H F. Batch kinetics and thermodynamics of chromium ions removal from wastes solutions using synthetic adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **142**(1): 118–129.

[7] LIMOUSIN G, GAUDET J P, CHARLET L. Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, 2007, **22**(2): 249–275.

[8] HSU T C, YU C C, YEH C M. Adsorption of Cu^{2+} from water using raw and modified coal fly ashes. *Fuel*, 2008, **87**(7): 1355–1359.

[9] HO Y S, MCKAY G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 1999, **34**(5): 451–465.

[10] ZOU WEI-HUA, HAN RUN-PING, CHEN ZONG-ZHANG, *et al.* Kinetic study of adsorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions using manganese oxide coated zeolite in batch mode. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, **279**(1): 238–246.

[11] ZHANG LEI, LIU XUE-YAN, JIANG XIAO-QING, *et al.* Adsorption properties of nano- TiO_2 for Mo(VI). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, **20**(2): 238–246.

[12] CHU H C, CHEN K M. Reuse of activated sludge biomass: II. The rate processes for the adsorption of basic dyes on biomass. *Process Biochemistry*, 2002, **37**(10): 1129–1134.