

研究简报

改性玉米芯吸附溶液中 U(VI) 的动力学和热力学

李小燕^{1,2}, 花 明¹, 刘义保¹, 刘云海¹, 高 柏¹

(¹ 核资源与环境省部共建国家重点实验室培育基地, 放射性地质勘探与技术国防重点学科实验室, 东华理工大学, 江西 南昌 330013; ² 中国原子能科学研究院, 北京 102413)

关键词: 高锰酸钾; 改性; 玉米芯; 铀; 吸附

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2012.12.047

中图分类号: TQ 317

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2012) 12-4068-07

Kinetics and thermodynamics of U(VI) adsorption from aqueous solution by modified corncob

LI Xiaoyan^{1,2}, HUA Ming¹, LIU Yibao¹, LIU Yunhai¹, GAO Bai¹

(¹ State Key Laboratory Breeding Base of Nuclear Resources and Environment, Fundamental Science on Radioactive Geology and Exploration Technology Laboratory, East China Institute of Technology, Nanchang 330013, Jiangxi, China; ² China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

Abstract: The corncob was microwave-assistedly modified by KMnO_4 and used for adsorption of U(VI) ions from aqueous solution. The kinetics and thermodynamics of their adsorption were measured using batch experiments. The results show that the kinetics of adsorption follows well the pseudo-second order equation, indicating that the uranium adsorption by the modified corncob is mainly chemisorption. The Langmuir, Freundlich and D-R isothermal adsorption models were used to relate the equilibrium data, finding that Langmuir isotherm of monolayer adsorption is better fitting them, pointing out that the adsorption mainly occurs on surface active sites of modified corncob. The values of apparent activation energy E_a and average adsorption energy E_s support also the suggestion that adsorption of U(VI) on modified corncob is mainly chemisorption, although some physical adsorption can not be got rid of. The thermodynamic parameters (ΔH , ΔS and ΔG) calculated from the adsorption isotherms at various temperatures indicated that the adsorption of U(VI) on modified corncob is an endothermic, spontaneous process and more favorable at higher temperature.

Key words: potassium permanganate; modification; corncob; uranium; adsorption

2012-05-26 收到初稿, 2012-08-18 收到修改稿。

联系人及第一作者: 李小燕 (1974—), 女, 博士研究生, 讲师。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41162007, 11205030); 核资源与环境省部共建国家重点实验室培育基地项目 (101111); 放射性地质勘探与技术国防重点学科实验室项目 (2011RGET06)。

Received date: 2012-05-26.

Corresponding author: LI Xiaoyan, xyli@ecit.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (41162007, 11205030), the State Key Laboratory Breeding Base of Nuclear Resources and Environment (101111) and the Fundamental Science on Radioactive Geology and Exploration Technology Laboratory (2011RGET06).

引 言

随着全球核能事业的不断发展,核燃料主要是铀的需求不断加大,在铀矿采冶过程中产生带有天然放射性核素如铀、钍、镭等放射性废水的量也在逐年增加,废水中的铀既有放射性,又有高的化学毒性,在环境中对人体健康和生态平衡造成严重威胁^[1],世界各国高度重视铀矿采冶过程中产生的放射性废水处理技术的发展和运用。吸附法是一种很有潜力的方法,能克服传统方法的诸多不足,而经济高效的吸附材料选择是吸附法的关键,故开发高效、廉价的吸附剂成为当前研究的重点。废弃农林生物质具有不溶于水、多孔、比表面积大等特点,经化学改性后可以再生利用,具有成为高效重金属污染物吸附剂的潜力^[2]。玉米芯是一种年产量很大的农业副产物,我国年产玉米量为 1.1 亿~1.3 亿吨,副产物玉米芯约 2000 万吨,每年都有大量玉米芯被丢弃,或作燃料,造成很大浪费^[3]。玉米芯表面有很多活性官能团,如羟基、羧基、氨基等,这些官能团可以与重金属离子发生离子交换或化学吸附^[4]。但原玉米芯对重金属的吸附容量不高,为了提高玉米芯的吸附容量,要对其进行一定的改性。近年来,微波加热技术引起了研究者的广泛关注,与传统加热方法相比,微波加热具有:加热均匀,热效率高;加热速度快,只需常规方法 1%~10% 的时间;物料升温速度快;耗能低、设备简单等优点,已成功地用于化学、环境保护、分析检测等领域。而用高锰酸钾借助微波加热技术对玉米芯进行改性,目前国内还未见报道,本文以微波辅助高锰酸钾改性玉米芯为吸附材料来吸附溶液中的 U(VI),研究吸附剂吸附 U(VI) 的动力学和热力学特征,建立吸附过程的等温方程和动力学模型。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

硝酸、氢氧化钠、偶氮胂 III、2-4-二硝基酚、高锰酸钾等均为分析纯。

U(VI) 储备液的配制:用化学纯八氧化三铀配制浓度为 1000 mg·L⁻¹ 的 U(VI) 标准溶液,将该溶液稀释后进行实验。

玉米芯改性处理:将收集于农户的玉米芯洗净,于 80℃ 恒温烘干 12 h 至恒重,研磨过 0.3

mm 的筛子。称取 5.0 g 玉米芯于 500 ml 烧杯中,加入 200 ml 浓度为 12 mmol·L⁻¹ KMnO₄ 溶液,在 210 W 微波中反应 3 min 后,用蒸馏水洗涤至洗液无色,过滤,在 65℃ 真空干燥箱中烘干备用。

1.2 仪器设备

722 型分光光度计(浙江托普仪器有限公司);pHS3C 型酸度计(上海雷磁仪器厂);JA1003 电子天平(上海垒固仪器有限公司);Spectrum400 红外光谱仪(珀金埃尔默仪器(上海)有限公司);DZF-6090 型真空干燥箱(上海精密仪器仪表有限公司)。

1.3 吸附动力学实验

在一系列锥形瓶中,分别加入 0.18 g 改性玉米芯和 50 ml 初始 pH 为 5.5、U(VI) 初始质量浓度为 30 mg·L⁻¹ 的溶液,在 30℃ 水浴振荡器上振荡 30、60、90、120、150、180、210 min 后离心,取上清液用分光光度法测 U(VI) 平衡质量浓度,计算 U(VI) 的吸附量($q_e/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。

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

1.4 吸附热力学实验

在一系列锥形瓶中,分别加入 0.18 g 改性玉米芯和 50 ml 初始 pH 为 5.5、U(VI) 初始质量浓度分别为 40、50、60、70、80、90、100 mg·L⁻¹ 的溶液,在 30℃ 水浴振荡器上振荡 120 min 后离心,取上清液用分光光度法测 U(VI) 的平衡质量浓度,按式(1)计算 U(VI) 的吸附量。

2 实验结果与讨论

2.1 吸附动力学

利用式(1)求得各时间下吸附剂对 U(VI) 的吸附量,绘制吸附动力学曲线如图 1 所示。

由图 1 可以看出,改性玉米芯对 U(VI) 的吸附具有较好的动力学性能。各温度下吸附剂对 U(VI) 的吸附量随时间的延长而增加,90 min 之前,吸附速度较快,120 min 后趋于平衡。这是因为在开始时,U(VI) 主要被吸附在改性玉米芯的外表面,吸附较快。随着吸附过程的进行,溶液中 U(VI) 的浓度逐渐减小,同时吸附质向吸附剂内部扩散,扩散阻力逐渐增加,吸附速率主要受扩散控制,导致吸附速率变慢,吸附量减小。吸附后期,U(VI) 主要在吸附剂内表面吸附,且浓度推动力越来越小,吸附已基本达到平衡^[5-6]。从图 1

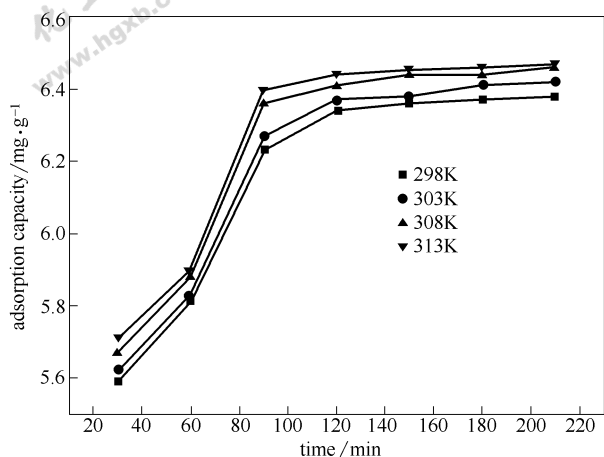


图 1 U(VI) 的吸附动力学曲线

Fig. 1 Adsorption kinetic curves of U(VI) ions

还可以看出,在同一反应时间下,随着温度的升高,铀的吸附量增加,说明升温有利于吸附进行。后续实验取 90 min 为吸附平衡时间。

吸附过程的动力学研究主要用来描述吸附剂吸附溶质的速率,吸附速率控制了固-液界面上吸附质的滞留时间,常用准一级和准二级动力学模型对实验数据进行拟合^[7]。

准一级动力学模型

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

准二级动力学模型

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

用上述两个方程分别对实验数据进行线性拟合,结果见表 1。由表 1 可以看出,在 4 种温度下,根据准一级动力学模型计算得到的 q_e 理论值 ($1.35 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 与实验实测值 ($6.50 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 相差较大,且相关系数较低。而根据准二级动力学模型计算得到的 q_e 理论值 ($6.70 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 与实验实测值 ($6.50 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 比较接近,且相关系数较高,表明准二级动力学模型能更好地描述改性玉米芯吸附 U(VI) 的过程,表明改性玉米芯对铀的吸附主要是化学吸附过程^[8]。从表 1 还可以看出,

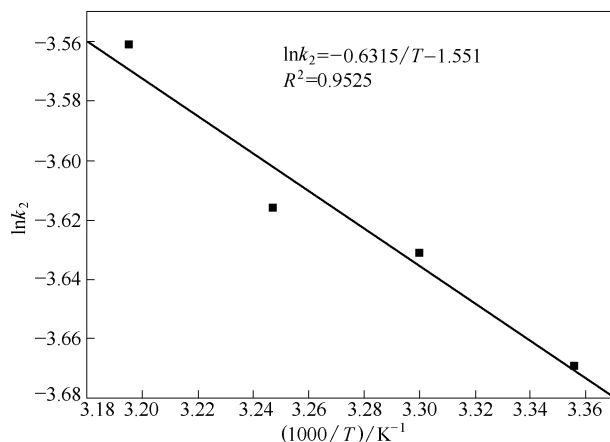
随着温度的升高,准二级动力学吸附速率常数逐渐升高,其吸附量也逐渐增加并趋于稳定。

准二级动力学常数 k_2 与温度 $1/T$ 之间的关系可用 Arrhenius 公式来表示^[9]

$$\ln k_2 = \ln k_0 - E_a/RT \quad (4)$$

将表 1 数据以 $\ln k_2$ 对 $1/T$ 作图,见图 2。

从图 2 可以看出, $\ln k_2$ 与 $1/T$ 之间有一定的线性关系,从曲线的斜率可求出表观活化能 $E_a = 5.25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。据文献报道, E_a 值小于 $4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为物理吸附, E_a 值在 $4 \sim 6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间为化学吸附^[10]。由此可进一步说明,改性玉米芯对铀的吸附主要是化学吸附过程。

图 2 $\ln k_2$ 与温度 $1/T$ 之间的关系Fig. 2 Relationship between $\ln k_2$ and $1/T$

2.2 等温吸附研究

改性玉米芯对铀的吸附等温线见图 3。

由图 3 可知,随着 U(VI) 初始质量浓度的增加,改性玉米芯对 U(VI) 的吸附量一直在增加,当 U(VI) 初始质量浓度超过 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以后, U(VI) 的吸附量增加幅度非常小,对于一定量的吸附剂来说,吸附已经接近饱和,故吸附达到稳定状态。此外,从图 3 可以看出,在同一 U(VI) 初始质量浓度下,随着温度的升高,改性玉米芯对 U(VI) 的吸附量也在增加,说明改性玉米芯对 U(VI) 的吸附是吸热反应,提高温度有利于反应进

表 1 动力学模型的拟合参数

Table 1 Parameters of kinetics models

T/K	Pseudo-first order kinetic model			Pseudo-second order kinetic model		
	$q_e/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	k_1/min^{-1}	r^2	$k_2/\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	$q_e/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	r^2
298	1.347	2.11×10^{-2}	0.9287	2.55×10^{-2}	6.57	0.9997
303	1.349	1.96×10^{-2}	0.946	2.65×10^{-2}	6.62	0.9997
308	1.141	1.78×10^{-2}	0.8972	2.69×10^{-2}	6.66	0.9996
313	1.080	1.93×10^{-2}	0.8732	2.84×10^{-2}	6.66	0.9996

表 2 改性玉米芯对 U(VI) 的吸附等温线拟合参数

Table 2 Parameters of regression equations for adsorption isotherm

T/K	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm			Dubinin-Radushkevich isotherm			
	$Q_{\max}/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	K_L	r^2	K_F	$1/n$	r^2	$Q_{\max}/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$\beta/\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$	$E_s/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	r^2
298	19.65	0.625	0.9976	9.895	0.209	0.7772	17.92	0.687	0.853	0.9515
303	20.16	0.602	0.9981	10.014	0.214	0.7854	18.247	0.647	0.879	0.9562
308	20.41	0.614	0.9982	10.166	0.214	0.7836	18.486	0.598	0.914	0.9624
313	20.88	0.616	0.9979	10.268	0.221	0.777	18.878	0.566	0.940	0.9602

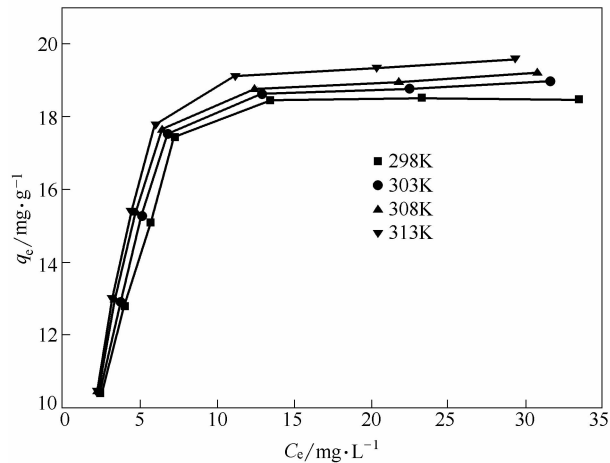


图 3 改性玉米芯对 U(VI) 的吸附等温线

Fig. 3 Adsorption isotherm on U(VI) by modified corn cob

行。可能是由于随着温度的升高，使玉米芯内部结构膨大，增大了改性玉米芯的孔径，提高了改性玉米芯的表面积，并暴露出更多的吸附位点，增加了改性玉米芯对 U(VI) 的吸附；也可能是增加温度加速了 U(VI) 由溶液向改性玉米芯表面及内部的扩散速率。

分别用 Langmuir 方程、Freundlich 方程及 D-R 方程研究等温吸附过程^[11]。

Langmuir 等温吸附方程

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_{\max}} + \frac{1}{Q_{\max} K_L} \tag{5}$$

Freundlich 等温吸附方程

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \tag{6}$$

Dubinin-Radushkevich (D-R) 方程

$$\ln q_e = \ln Q_{\max} - \beta \epsilon^2 \tag{7}$$

$$\epsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right] \tag{8}$$

$$E_s = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \tag{9}$$

将吸附平衡数据分别用 Langmuir 方程、Freundlich 方程及 D-R 方程进行拟合，拟合结果见表 2。

从表 2 可以看出，改性玉米芯对 U(VI) 的吸附与 Langumir 等温方程符合程度最好，说明吸附主要发生在改性玉米芯表面的活性区位，属于单层吸附且离子间无相互作用^[12]。在 Freundlich 等温吸附方程中，一般认为 $0.1 < 1/n < 0.5$ 时易于吸附， $1/n > 2$ 时则难以吸附。由表 2 可知， $1/n$ 在 $0.2 \sim 0.3$ 之间，表明改性玉米芯对 U(VI) 的吸附较容易进行。D-R 方程的相关系数在 0.9 以上，由于玉米芯具有一定的微孔结构，因此，以微孔吸附容积充填理论为基础建立的 D-R 方程能较好地描述其对溶液中 U(VI) 的吸附作用。由相关文献可知，平均吸附能 E_s 值在 $1 \sim 8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为物理吸附， E_s 值在 $9 \sim 16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为离子交换吸附， E_s 大于 $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为化学吸附^[13]。由表 2 可知，改性玉米芯吸附 U(VI) 的 E_s 值约为 $0.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，由此推断，此吸附过程存在一定的物理吸附。由表 2 还可以看出，随着温度的升高，由 Langmuir 和 D-R 等温方程计算的最大吸附量也增大，即升温有助于反应进行。

无穷小量分离因子 R_L 可用来评价吸附剂吸附性能的优劣，其公式如下

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \tag{10}$$

R_L 表示吸附剂对吸附质的亲和力，在 $0 \sim 1$ 的范围内，其值越大，表示吸附剂对吸附质的亲和力越大，吸附强度越大，有利于吸附^[14]；若 $R_L > 1$ ，吸附性能不好；若 $R_L = 1$ ，则属于线性关系；若 $R_L = 0$ ，则吸附过程不可逆^[15]。由式(10)作出 R_L 与 C_0 的关系曲线见图 4。

从图 4 可以看出，在不同温度下 R_L 值均在 $0 \sim 1$ 之间，表明改性玉米芯对 U(VI) 有较好的吸附性能。

2.3 吸附热力学

热力学关系可通过温度对吸附平衡的影响，计算出吸附焓 ΔH 及不同温度下的吸附 Gibbs 自由能 ΔG 和吸附熵 ΔS 。热力学计算公式如下^[16]

表 3 改性玉米芯吸附 U(VI) 的热力学参数

Table 3 Thermodynamics parameters on adsorption of U(VI) by modified corncob

Initial concentration $C_0/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\Delta H/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S/\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$	$\Delta G/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$			
			298 K	303 K	308 K	313 K
40	4.22	26.1	-3.554	-3.701	-3.823	-3.949
50	10.97	47.05	-2.934	-3.155	-3.414	-3.625
60	13.88	57.37	-2.413	-2.734	-2.994	-3.237
70	9.98	40.99	-2.22	-2.418	-2.594	-2.845
80	11.6	39.9	-0.012	-0.015	-0.017	-0.023
90	8.8	27.52	0.008	0.007	0.005	0.002
100	9.35	26.5	0.016	0.016	0.015	0.014

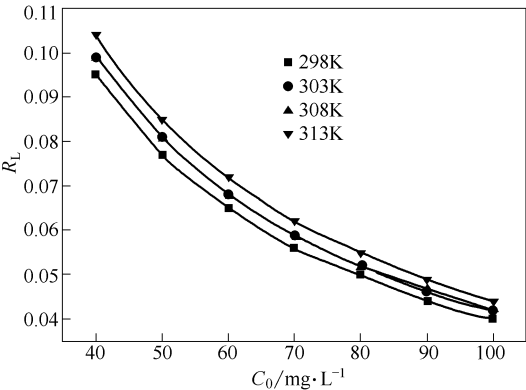


图 4 分离因子 R_L 与 C_0 的关系

Fig. 4 Relationship between R_L and C_0

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \tag{11}$$

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \tag{12}$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \tag{13}$$

根据实验数据，由式(12)对 $\ln K_d$ 和 $1/T$ 的关系进行拟合计算，计算结果列于表 3。

从表 3 可以看出，焓变 ΔH 为正，表明反应是吸热反应，也证明了改性玉米芯对 U(VI) 的吸附量随着温度的增加而增加。在 U(VI) 初始质量浓度小于等于 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，不同温度下 ΔG 都为负值，说明 U(VI) 倾向于从溶液到吸附剂表面的吸附，即改性玉米芯对 U(VI) 的吸附过程是一个自发的过程，且温度越高自发的程度越大。当 U(VI) 初始浓度大于 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以后，不同温度下 ΔG 都为正，且随着温度的增加而减小，说明反应不能自发进行，改性玉米芯对 U(VI) 的吸附达到稳定状态。熵变 ΔS 为正，说明吸附过程在固液界面的无序性增加^[17]。

2.4 傅里叶变换红外光谱结果分析

傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 结果分析见图 5。

对图 5 进行分析得出，玉米芯在整个波数范围

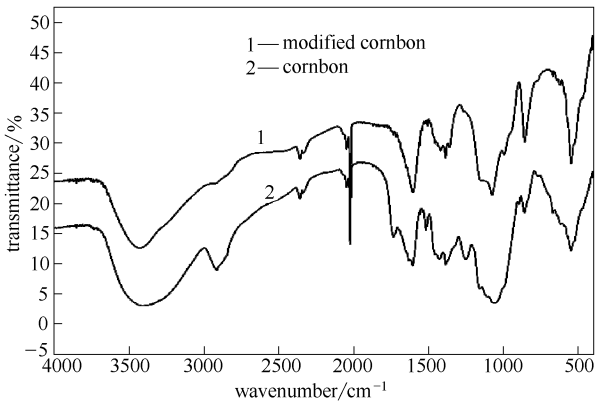


图 5 吸附剂的红外光谱图

Fig. 5 FT-IR spectra of adsorbent

内均有明显的吸收，其中 3408 cm^{-1} 的吸收峰较强且宽，为玉米芯纤维素中 $-\text{COOH}$ 的 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动峰^[18]。 2918 cm^{-1} 处的峰为纤维素中 $-\text{CH}_3$ 的 $\text{C}-\text{H}$ 不对称伸缩振动峰。 1733 cm^{-1} 处的峰为半纤维素中的酯类或羰基的特征吸收峰^[19]。 1605 cm^{-1} 处的峰为羧酸盐中的 $\text{C}=\text{O}$ 的特征伸缩振动峰。 1428 cm^{-1} 处的峰为羧基中 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动峰。 1250 cm^{-1} 处的吸收峰则是木质素苯羟基中的 $\text{C}-\text{O}$ 键伸缩振动峰。 1383 cm^{-1} 处的峰是纤维素中的 $\text{C}-\text{H}$ 对称伸缩振动峰。 1060 cm^{-1} 处的峰为纤维素中 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动峰^[20]。

玉米芯经高锰酸钾改性后有些谱峰没有发生太大的变化，只是位置发生位移。有几个谱峰消失，其中 2918 cm^{-1} 和 1060 cm^{-1} 处峰的消失，说明改性前后纤维素有较大幅度的降解（断裂）。 1733 cm^{-1} 处木质素的特征吸收峰几乎消失，说明改性对木质素的影响较大。由于半纤维素自身的非晶态和低聚合度很容易受到破坏，在高锰酸钾作用下，使得半纤维素大部分降解。也有少数新谱峰出现， 2359 cm^{-1} 处为材料表面吸附 CO_2 的吸收峰， 1385 cm^{-1} 处的峰可能是 $\text{Mn}-\text{O}$ 键的特殊吸收所产生的

特征吸附峰^[21], 说明改性后玉米芯表面有新生态 MnO₂ (δ -MnO₂) 生成^[22-23]。1077 cm⁻¹ 的尖峰主要产生于纤维素、半纤维素及木质素中的 C—O—C 的伸缩振动, 也可能含有 P—O—C 的伸缩振动^[24]。858 cm⁻¹ 处出现的吸收峰可能是 Si—O—Si 的对称伸缩振动引起的^[25-26]。由此推断, 改性玉米芯中可能含有 C—O—C、—OH、C=O、Si=O、Mn—O 等活性基团。

3 结 论

(1) 微波辅助 KMnO₄ 改性玉米芯对溶液中 U(VI) 有较好的吸附作用, 吸附过程符合准二级动力学模型, 表观活化能 $E_a = 5.25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 等温吸附研究表明, 改性玉米芯对 U(VI) 的吸附符合 Langmuir 等温方程; D-R 方程也能较好地描述其对溶液中 U(VI) 的吸附作用, 其平均吸附能 E_s 约为 $0.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(3) 热力学研究结果表明, 随着反应温度的增加, 改性玉米芯对 U(VI) 的吸附加快。 ΔH 大于零, 表明反应是吸热反应; 在 U(VI) 初始浓度小于等于 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, ΔG 小于零, 表明改性玉米芯对 U(VI) 的吸附过程是一个自发的, 且温度越高自发程度越大; ΔS 大于零, 说明反应是增熵过程。

虽然改性玉米芯对铀有较好的吸附效果, 但其吸附机理比较复杂, 目前对改性机制尚不是很清楚, 故需更进一步对吸附材料进行表征研究, 更好地解释改性机制及吸附机理, 为改性玉米芯的实际应用提供科学依据。

符 号 说 明

C_e ——吸附平衡时溶液中铀的初始质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

C_0 ——溶液中铀的初始质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

E_a ——表观活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

E_s ——吸附过程的平均吸附能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

ΔG ——吸附自由能变, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

ΔH ——吸附焓变, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

K_d ——吸附分配系数, $\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$

K_F ——Freundlich 吸附系数

K_L ——Langmuir 吸附平衡常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$

k_0 ——常数

k_1 ——一级动力学吸附速率常数, min^{-1}

k_2 ——二级动力学吸附速率常数, $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$

m ——吸附材料用量, g

n ——Freundlich 常数

$Q_{\max}$ ——单分子层饱和吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$

q_t ——吸附时间 t 时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$

R ——理想气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$

ΔS ——吸附熵变, $\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$

T ——热力学温度, K

t ——吸附时间, min

V ——吸附溶液体积, L

β ——与吸附能量有关的常数, $\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$

ϵ ——Polanyi 吸附势

References

- [1] Zou Weihua, Zhao Lei, Han Runping. Removal of uranium (VI) by fixed bed ion-exchange column using natural zeolite coated with manganese oxide [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2009, **17** (4): 585-593
- [2] Li Xiaosen (李晓森), Lu Diannan (卢滇楠), Liu Zheng (刘铮). Adsorption removal and recovery of heavy metal pollutants by agricultural and forestry wastes [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress* (化工进展), 2012, **31** (4): 915-918
- [3] Liu Yan (柳岩). Basic study on the comprehensive utilization of the corncob [D]. Changchun: University of Jilin, 2009
- [4] Zhang Qingle (张庆乐), Zhang Wenping (张文平), Dang Guangyao (党光耀), et al. Adsorption mechanism of heavy metals in wastewater by corncob and its influence factors [J]. *Pollution Control Technology* (污染控制技术), 2008, **21** (5): 21-23
- [5] Huang Yongru (黄永如), Li Zhongjin (李仲谨), Wang Haifeng (王海峰), Miao Zongcheng (苗宗成), Liu Jiegen (刘节根). Study on adsorption and kinetics of anion starch microspheres for Cr^{3+} [J]. *Applied Chemical Industry* (应用化工), 2009, **38** (8): 1093-1097
- [6] Yuan Hongjiang (袁红江), Quan Xuejun (全学军), Ran Xiuzhi (冉秀芝), Xiang Jinxin (项锦欣), Jiang Li (蒋丽). Adsorption performance of camelliacakes as bioadsorbent for removal of Ni^{2+} [J]. *CIESC Journal* (化工学报), 2011, **62** (4): 986-973
- [7] Serap Seyhan Bozkurt, Zehra Bekci Molu, Levent Cavas, Melek Merdivan. Biosorption of uranium (VI) and thorium (IV) onto *Ulva gigantea* (Kützting) bliding: discussion of adsorption isotherms, kinetics and thermodynamic [J]. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2011, **288**: 867-874
- [8] Özerog lu C, Kec eli G. Investigation of Cs(I) adsorption on densely crosslinked poly (sodiummethacrylate) from aqueous solutions [J]. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2011, **289** (2): 577-586
- [9] Finn J. Activation energies and the Arrhenius equation [J]. *Qual. Reliab. Eng. Int.*, 1985, **1**: 13-17
- [10] Danijela D Maksin, Radmila V Hercigonja, et al. Modeling of kinetics of pertechnetate removal by amino functionalized glycidyl methacrylate copolymer [J]. *Polym. Bull.*,

- 2012, **68**: 507-528
- [11] Sabriye Yusan A E, Mahmoud A A Aslani, Alkim Turkozu D, Hasan A Aycan, Sule Aytas, Sema Akyil. Adsorption and thermodynamic behaviour of U(VI) on the Tendurek volcanic tuff [J]. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2010, **283**: 231-238
- [12] Deepthi Rani R, Sasidhar P. Sorption of cesium on clay colloids; kinetic and thermodynamic studies [J]. *Aquat. Geochem.*, 2012, **18** (4): 281-296
- [13] Wu Yunhai (吴云海), Xie Zhengwei (谢正威), Hu Yue (胡玥), Hu Xin (胡忻). Arsenic adsorption from aqueous solution by waste tea; kinetic and thermodynamics studies [J]. *Hubei Agricultural Sciences* (湖北农业科学), 2010, **49** (4): 859-862
- [14] Donat R, Cg G K, Aytas S, Cetisli H. Thermodynamic parameters and sorption of U(VI) on ACS D [J]. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2009, **279** (1): 271-280
- [15] Huang Guolin (黄国林), Chen Zhongsheng (陈中胜), Liang Xizhen (梁喜珍), Shi Jeffrey. Adsorption behavior of U(VI) ions from aqueous solution on novel cross linked magnetic chitonsan beads [J]. *CIESC Journal* (化工学报), 2012, **63** (3): 834-940
- [16] Li Qin, Liu Yunhai, Cao Xiaohong, *et al.* Biosorption characteristics of uranium (VI) from aqueous solution by pummelo peel [J]. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2012, **293** (1): 67-73
- [17] Zhao Donglin, Yang Shubin, Chen Shaohua, Guo Zhiqiang, Yang Xin. Effect of pH, ionic strength and humic substances on the adsorption of uranium (VI) onto Na-rectorite [J]. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2011, **287**: 557-565
- [18] Estevinho B N, Ratola N, Alves A, *et al.* Pentachlorophenol removal from aqueous matrices by sorption with almond shell residues [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **B137**: 1175-1181
- [19] Cemal Özeroglu, Nilüfer Metin. Adsorption of uranium ions by crosslinked polyester resin functionalized with acrylic acid from aqueous solution [J]. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2012, **292**: 923-935
- [20] Bontea D, Mita C, Humelnicu D. Removal of uranyl ions from wastewaters using cellulose and modified cellulose materials [J]. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2006 (2): 305-311
- [21] Liang Huifeng (梁慧锋), Ma Zichuan (马子川), Liu Zhanniu (刘占牛). Fresh MnO_2 : properties and pH effect on arsenate removal [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* (无机化学学报), 2006, **22** (4): 743-747
- [22] Zhao Meiqing (赵梅青), Ma Zichuan (马子川), Zhang Liyan (张立艳). Effect of modification with KMnO_4 on the Cu^{2+} adsorption of granular activated carbon [J]. *Metal Min.*, 2008, **389** (11): 110-113
- [23] Khouya E, Fakhri S, Hannache H, Abbe J C, Andres Y, Naslain R, Pailler R, Nourredine A. New adsorbents from oils hales; preparation, characterization and U, Th isotope adsorption tests [J]. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2004, **260** (1): 159-166
- [24] Wang Xiao (王晓), Xia Liangshu (夏良树), Zheng Weina (郑伟娜), Tan Kaixuan (谭凯旋). Adsorption behavior and mechanism of uranium (VI) on modified wheat straw [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering* (过程工程学报), 2010, **10** (6): 1084-1090
- [25] Lu Yongquan (卢涌泉), Deng Zhenhua (邓振华). Analysis of IR Spectra (实用红外光谱解析)[M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 1989: 21
- [26] Abram Farid Bishay. Environmental application of rice straw in energy production and potential adsorption of uranium and heavy metals [J]. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2010, **286**: 81-89