

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2020.19.014

# 铝基质硅藻土污泥的制备及其吸附除磷效能

刁 寒, 艾恒雨, 张桂玲, 林家宝

(哈尔滨理工大学 化学与环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

**摘 要:** 通过向含硅藻土的水样中投加聚合氯化铝和氢氧化钠,得到铝基质硅藻土污泥(ADS),考察了 ADS 对水体中磷的吸附性能及吸附机理。结果表明,ADS 的比表面积和平均孔径分别为  $78.092 \text{ m}^2/\text{g}$  和  $5.065 \text{ nm}$ ,比表面积较硅藻土增加了 13.5 倍,为吸附反应提供了大量位点,表现出介孔材料的特性;pH 值对吸附效率的影响较大,pH 值为中性时吸附效果较好,pH 值=6 和 pH 值=8 条件下的除磷率分别达到了 83.0% 和 80.9%;ADS 对磷的吸附原理主要是化学沉积反应和静电吸附,且化学吸附起主导作用,符合准二级反应动力学模型;ADS 吸附除磷过程以单分子层吸附为主,吸附位点分布均匀,符合 Langmuir 吸附等温模型;ADS 对磷的最大吸附量为  $15.54 \text{ mg/g}$ ,其最大理论平衡吸附量为  $15.97 \text{ mg/g}$ 。

**关键词:** 铝基质硅藻土污泥; 吸附除磷; pH 值; 吸附机理

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)19-0083-07

## Preparation of Aluminum Matrix Diatomite Sludge and Its Adsorption and Removal Efficiency of Phosphorus

DIAO Han, AI Heng-yu, ZHANG Gui-ling, LIN Jia-bao

(School of Chemical and Environmental Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China)

**Abstract:** Aluminum matrix diatomite sludge (ADS) was prepared by adding polyaluminum chloride and sodium hydroxide into diatomite water sample, and the adsorption efficiency and adsorption mechanism of phosphorus in water by ADS was explored. Specific surface area and average pore diameter of ADS were  $78.092 \text{ m}^2/\text{g}$  and  $5.065 \text{ nm}$ , respectively. The specific surface area of ADS was 13.5 times higher to that of diatomite, which provided a large number of sites for adsorption reaction and exhibited the characteristics of mesoporous materials. pH value had a great influence on adsorption efficiency. The adsorption efficiency was better when pH value was neutral. When pH was 6 and 8, removal efficiencies of phosphorus reached 83.0% and 80.9%, respectively. Adsorption mechanism of phosphorus by ADS was mainly chemical deposition reaction and electrostatic adsorption, and chemical adsorption played a leading role, which conformed to the quasi-secondary reaction kinetics model. The phosphorous adsorption and removal process of ADS was mainly monolayer adsorption, and the adsorption sites were evenly distributed, which was consistent with the Langmuir isotherm adsorption model. The maximum adsorption capacity of phosphorus by ADS was  $15.54 \text{ mg/g}$ , and the maximum theoretical equilibrium adsorption capacity was  $15.97 \text{ mg/g}$ .

**Key words:** aluminum matrix diatomite sludge; phosphorous adsorption and removal; pH value; adsorption mechanism

目前对于含磷废水的处理方法主要有化学沉淀法、生物法、土地直接利用法和吸附法<sup>[1]</sup>。尽管化学除磷具有很多优点,但是,为进一步除磷需要投加几倍于磷含量的化学药剂量,这不仅造成经济上的浪费,还会增加二次污染物。生物法除磷对工艺条件(如pH值、温度和污泥龄等)的变化较化学除磷工艺更为敏感,除磷效果不稳定。土地直接利用法会导致重金属离子在土壤中的积累,造成土壤污染,有时甚至会污染地下水<sup>[2]</sup>。吸附法除磷技术是利用某些多孔或者大比表面积固体物质,对水中磷酸根离子吸附去除的一种物理化学方法,具有占地面积小、无二次污染、操作简单等优点,并且吸附剂可以通过解吸处理实现磷的回收,有利于资源的再利用<sup>[3]</sup>。吸附容量和吸附速率是制约吸附法除磷的主要因素,研发高效吸附剂是吸附法除磷的关键所在<sup>[4]</sup>。为此,在充分利用硅藻土多孔结构的基础上,通过向含硅藻土水样中加入聚合氯化铝和氢氧化钠制成固体吸附材料——铝基质硅藻土污泥(ADS),并将其应用到水体除磷过程中,考察ADS对磷的吸附特性与吸附机理,旨在为ADS吸附除磷的实际应用提供理论指导。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 试剂、仪器与分析方法

主要试剂:硅藻土、聚合氯化铝、磷酸二氢钾、氢氧化钠、盐酸,均为分析纯。

主要仪器:Apero C型扫描电子显微镜(SEM)、ASAP2020比表面积分析仪、T6新世纪紫外可见分光光度计。

总磷采用钼锑抗分光光度法测定。

### 1.2 材料制备

将1.0 g硅藻土、0.8 g聚合氯化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 质量分数为28%)及3 mL的1.0 mol/L氢氧化钠溶液配制成500 mL溶液,进行搅拌实验,搅拌速度分别为300、150和30 r/min,搅拌时间分别为0.5、5和15 min,得到混凝污泥,之后于烘箱(110℃)中烘干3 h,并将其研磨得到粉末状ADS。

### 1.3 磷的吸附

#### 1.3.1 pH值对吸附的影响

向500 mL磷含量为8 mg/L的磷酸二氢钾水样

中加入1.0 g制备好的ADS,并用盐酸或氢氧化钠溶液调节不同水样的pH值为2~10,之后在100 r/min下搅拌,在不同时刻取出水样后,以3 000 r/min离心10 min,上清液经定量滤纸过滤后,测定滤液中磷的含量。

#### 1.3.2 吸附等温线

依次配制磷含量为5、10、15、20、25、30 mg/L的磷酸二氢钾溶液500 mL,并调节pH值为6.5~7.0,分别加入1.0 g的ADS,以100 r/min搅拌,在25、30、35℃条件下进行吸附实验,吸附反应时间不少于12 h,测定吸附平衡时ADS的饱和吸附量。

#### 1.3.3 吸附动力学

控制水样在25℃下进行吸附实验。分别向500 mL初始pH值为6.5~7.0、磷含量均为30 mg/L的不同水样中加入0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 g的ADS,在100 r/min下搅拌,并于不同反应时间取水样,经定量滤纸过滤后,测定滤液中磷的含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料表征

对硅藻土和ADS进行SEM分析,结果见图1。可以看出,硅藻土表面光滑,孔径较大;ADS表面较粗糙,孔径变小,比表面积增大,并且有一部分孔隙被填充。对比能谱分析结果(见图2)和成分分析结果(见表1)可知,铝被负载到孔隙内。

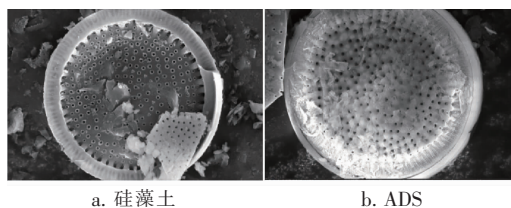
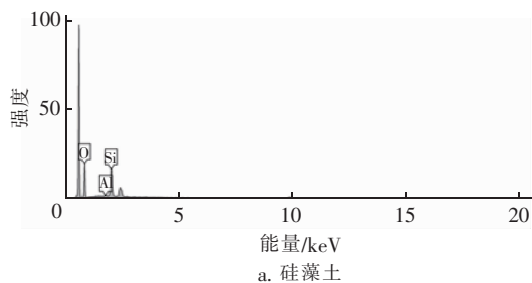


图1 硅藻土和ADS的SEM图像

Fig.1 SEM image of diatomite and ADS



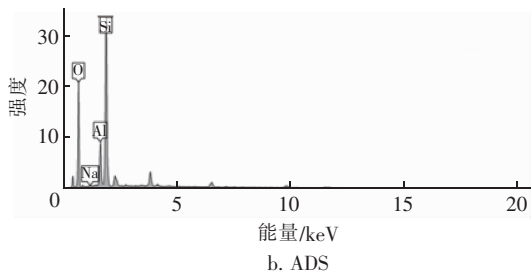


图2 硅藻土和ADS的能谱图

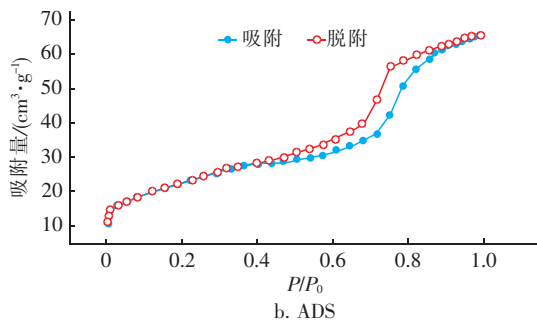
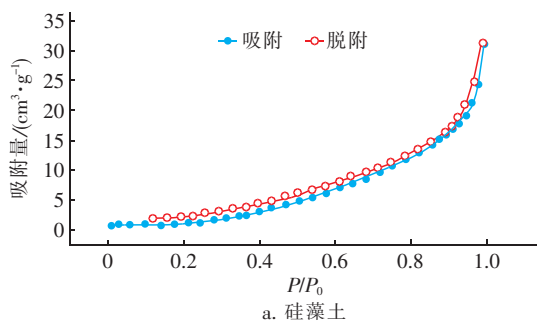
Fig. 2 Energy spectrum of diatomite and ADS

表1 硅藻土和ADS成分分析

Tab. 1 Composition analysis of diatomite and ADS

项 目	硅藻土		ADS	
	质量分数	原子百分数	质量分数	原子百分数
O	70.13	80.45	55.00	68.00
Na	—	—	0.32	0.27
Al	1.20	0.82	8.86	6.50
Si	28.67	18.73	35.82	25.23
总量	100.00	100.00	100.00	100.00

进一步采用气体吸附 BET 法对硅藻土和 ADS 进行比表面积测试。结果发现,硅藻土的比表面积和平均孔径分别为  $5.369 \text{ m}^2/\text{g}$  和  $10.471 \text{ nm}$ , ADS 的比表面积和平均孔径分别为  $78.092 \text{ m}^2/\text{g}$  和  $5.065 \text{ nm}$ ,比表面积较硅藻土增加了 13.5 倍。硅藻土和 ADS 的  $\text{N}_2$  吸附/脱附曲线见图 3。

图3 硅藻土和ADS的 $\text{N}_2$ 吸附/脱附曲线Fig. 3  $\text{N}_2$  adsorption/desorption curve of diatomite and ADS

由图 3 可知,硅藻土的  $\text{N}_2$  吸附/脱附曲线为 III 型曲线<sup>[5]</sup>,表明硅藻土和磷酸根的吸附作用小于磷酸根之间的相互作用,在憎液性表面产生多分子层,硅藻土对磷酸根进行多层吸附,吸附量随着相对压力的增加而增大,表现为有孔充填;ADS 的  $\text{N}_2$  吸附/脱附曲线为 IV 型曲线<sup>[5]</sup>,在相对压力约为 0.43 时,吸附、脱附等温线形成不同曲线路径,开始发生毛细孔凝聚,吸附从孔内半径大的位置开始逐步充满细孔,脱附则从半径小的孔口开始,吸附质在同一孔内的凝集和解聚现象发生在不同的相对压力,在相对压力  $>0.43$  时,脱附等温线吸附量比吸附等温线上的吸附量高,表现出介孔材料的特性<sup>[4]</sup>。

## 2.2 pH 值对 ADS 除磷效果的影响

pH 值是影响 ADS 吸附除磷的重要因素<sup>[6]</sup>(见图 4),pH 值 = 2 时 ADS 对磷的吸附效率最低,且随吸附时间的延长去除率有所下降,吸附平衡时的去除率仅为 42.0%;pH 值 = 4 和 pH 值 = 10 时 ADS 对磷的吸附效率也较低,稳定后磷的去除率分别为 66.1% 和 62.6%;pH 值 = 6 和 pH 值 = 8 时,ADS 对磷的吸附效率较高,吸附平衡时去除率可以达到 83.0% 和 80.9%。由此可见,初始 pH 值在中性左右时,ADS 对磷的吸附效果较好。

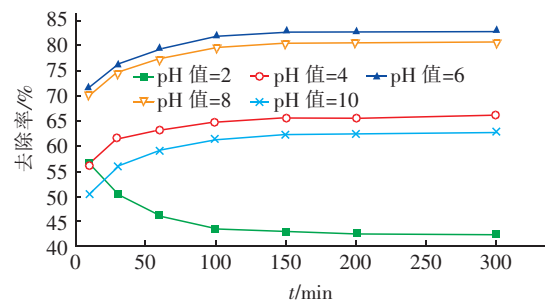


图4 pH 值对 ADS 吸附除磷的影响

Fig. 4 Effect of pH on adsorption dephosphorization by ADS

较多学者认为,ADS 对磷的吸附作用为物理吸附、沉积反应和静电吸附共同作用的结果<sup>[6]</sup>。静电吸附作用的效果与磷酸根所带电荷数密切相关,由于不同 pH 值下,磷酸根分别以  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  形式存在,因此不同 pH 值条件下 ADS 与磷酸根发生静电吸附的能力不同。当 pH 值 = 2 时,ADS 中的铝被置换出,在污泥表面以  $\text{Al}^{3+}$  或  $[\text{Al}_n(\text{OH})_m]^{(3n-m)+}$  的形式存在,此时磷酸铝的溶解度较高<sup>[7]</sup>,吸附作用以静电吸附为主。低 pH 值时磷酸根的电负性较弱,静电吸附作用也较弱,磷的去

除率较低。pH 值为中性时,ADS 中的铝盐以  $\text{Al}^{3+}$  和羟基铝的形式存在,其中  $\text{Al}^{3+}$  可与  $\text{H}_n\text{PO}_4^{(3-n)-}$  发生如下反应:  $\text{Al}^{3+} + \text{H}_n\text{PO}_4^{(3-n)-} = \text{AlPO}_4 \downarrow + n\text{H}^+$ , 生成的磷酸铝在 pH 值 = 6.3 时有最小溶解度<sup>[7]</sup>,而在酸性条件下  $\text{AlPO}_4$  的生成量则较少;此外,ADS 污泥絮体中羟基铝配合物与胶体颗粒形成的多孔结构也增加了 ADS 的静电吸附位点,而在酸性条件下该多孔结构易受破坏,因此 pH 值为中性条件时的去除率较高。当溶液的碱性较强时,聚合氯化铝中铝的水解产物多以负离子  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  形式存在,此时  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 、 $\text{OH}^-$  和带负电荷的磷酸根竞争 ADS 中的正电荷,静电吸附作用大大减弱<sup>[8]</sup>,同时过多的  $\text{OH}^-$  也阻碍了磷酸根与  $\text{Al}^{3+}$  的沉积反应,导致 ADS 吸附除磷效率降低。

## 2.3 吸附热力学

实验结果表明,不同温度下 ADS 对磷的平衡吸

表 2 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型拟合结果

Tab.2 Fitting results of Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models

温度/℃	Langmuir 吸附等温模型			Freundlich 吸附等温模型		
	$Q_{0,\text{cal}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$R^2$	$n$	$K_F$	$R^2$
25	9.55	0.360 5	0.994 0	2.03	2.653 8	0.976 0
30	10.41	0.564 7	0.993 3	2.11	3.464 6	0.976 4
35	10.64	0.633 7	0.994 2	2.12	3.695 1	0.971 3

为进一步验证分析结果,对初始磷浓度为 30 mg/L、pH 值 = 6~7、水温为 25℃、ADS 用量为 2 g/L 的吸附样品进行 EDS、SEM、Mapping 分析,结果见表 3、图 5 和图 6。

表 3 ADS 吸附磷后的成分分析

Tab.3 Composition analysis after ADS adsorption of phosphorus

项目	质量分数	原子百分数
O	62.46	74.29
Na	0.14	0.11
Al	10.13	7.15
Si	26.83	18.18
P	0.44	0.27

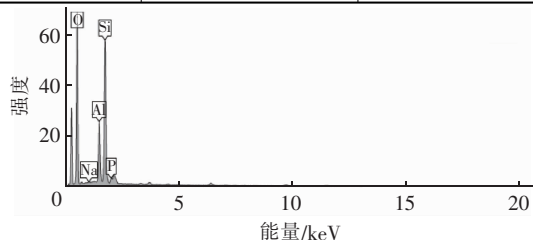


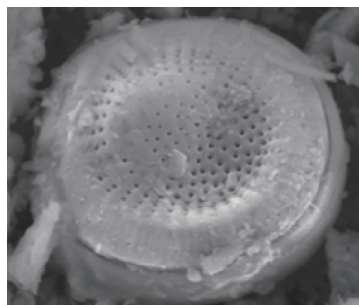
图 5 ADS 吸附磷后的能谱分析结果

Fig.5 Energy spectrum of ADS after adsorption of phosphorus

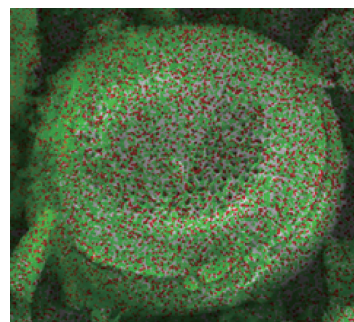
附量  $Q_e$ 。随着温度的升高而增大;在同一温度下,  $Q_e$  随磷平衡浓度的增加而增大。为进一步探究 ADS 吸附磷的性能,考察了 ADS 吸附除磷的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型。

### 2.3.1 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型

采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型对 ADS 的吸附除磷过程进行拟合,结果见表 2。可知,在不同温度下,Langmuir 吸附等温模型的  $R^2$  均在 0.99 以上,其模拟效果优于 Freundlich 模型,计算得到的  $Q_{0,\text{cal}}$  与实验测得的  $Q_{0,\text{exp}}$  接近,在水温为 35℃ 时,单位质量 ADS 吸收磷的最大值为 10.64 mg/g,  $K_L$  (Langmuir 平衡常数, L/mg) 和  $Q_0$  (单位质量 ADS 吸附磷的最大值, mg/g) 与温度呈正相关。ADS 主要以单分子层吸附为主,ADS 表面的吸附位点分布均匀且对磷具有相同的亲和力<sup>[9]</sup>。在 Freundlich 模型中吸附强度  $n > 2$ ,表明磷易于被 ADS 吸附<sup>[10]</sup>。



a. ADS 吸附磷后的 SEM 照片



b. ADS 吸附磷后的 Mapping 照片

图 6 ADS 吸附磷后的 SEM 和 Mapping 照片

Fig.6 SEM and Mapping images after ADS adsorption of phosphorus



对比表1和表3、图2(b)和图5可知,磷被吸附到ADS上,且分布得较为均匀。

### 2.3.2 吸附热力学参数

由2.3.1节实验结果看出Langmuir吸附等温模型拟合效果较好,由于实验中采用的磷溶液为稀溶液,故可用Langmuir平衡常数 $K'_L$ (L/mol)代替热力学吸附平衡常数 $K_c$ 计算吉布斯能量 $\Delta G^0$ 变化,并判断吸附过程的自发程度<sup>[11]</sup>。以 $\ln K'_L$ 对 $1/T$ 作图,根据 $\ln K'_L - 1/T$ 拟合直线的斜率和截距,分别计算出标准熵变 $\Delta S^0$ 和标准焓变 $\Delta H^0$ 。利用 $\Delta H^0$ 数据和式(1)得到吸附过程的表观活化能 $E_a$ <sup>[12]</sup>,结果见表4。

$$E_a = \Delta H^0 + RT \quad (1)$$

式中: $K'_L$ 为Langmuir平衡常数,可根据表2中的 $K_L$ 按 $K'_L = 31\,000 K_L$ 求得,L/mol; $R$ 为通用气体常数,8.314 J/(mol·K)。

表4 ADS吸附磷的热力学参数

Tab.4 Thermodynamic parameters of ADS adsorption of phosphorus

$T/K$	$\Delta G^0/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta H^0/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta S^0/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	$E_a/(kJ \cdot mol^{-1})$
298	-23.09	42.94	222.10	45.42
303	-24.59			45.46
308	-25.30			45.50

根据表4数据,吸附过程的 $\Delta G^0$ 为负值,说明ADS对磷的吸附是自发的;温度由298 K变化到308 K时, $\Delta G^0$ 的绝对值增大,说明提高温度有利于吸附过程的进行;同时 $\Delta H^0 > 0$ ,证明吸附过程需要吸热,提高温度会增强吸附效果; $\Delta S^0$ 为正值,说明固液界面的自由度增加,ADS对磷吸附具有亲和力<sup>[13]</sup>;  $E_a$ 约为45 kJ/mol(>42 kJ/mol),说明ADS

对磷的吸附为化学控速过程<sup>[14]</sup>。

### 2.4 吸附动力学

吸附时间对ADS的吸附量( $q_e$ )有较大影响(见图7),在30 min之前,吸附量随着时间的延长而快速增加,在30~200 min之间吸附量的增速减小,200 min之后磷的吸附量趋于平缓。当ADS投加量由1.0 g/L增至6.0 g/L时,单位质量ADS对磷的去除率呈现降低趋势,磷的吸附量由15.54 mg/g降至4.04 mg/g。ADS表面存在大量的多孔结构,在吸附初期孔隙率较大,磷液经过污泥孔隙时流速慢、水流剪切力小<sup>[15]</sup>,其对磷液与ADS之间的黏附影响较小,在浓度差的传质推动力下,磷易填充到孔隙内部,初期吸附速度也较快;随着吸附的进行,污泥孔隙中的吸附位点被磷、水分子等物质大量占据,孔隙率变小,磷液经过污泥孔隙时流速变快、水流剪切力增大,过流状况对磷液与ADS之间的黏附影响较大,磷不易被吸附。由此可见,单位质量污泥的吸附能力是有限的。

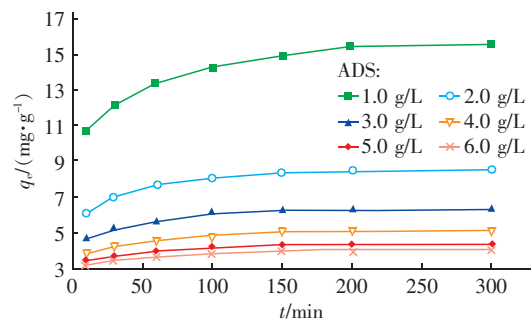


图7 ADS吸附量随时间的变化曲线

Fig.7 Change of ADS adsorption amount with time

根据图7的实验结果,分别采用准一级动力学模型和准二级动力学模型对吸附反应过程进行拟合,结果见表5。

表5 准一级、准二级动力学模型拟合结果

Tab.5 Fitting results of quasi-first-order and quasi-second-order kinetics model

吸附剂投加量/ (g·L <sup>-1</sup> )	$q_{e,exp}/$ (mg·g <sup>-1</sup> )	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		$q_{e,cal}/(mg \cdot g^{-1})$	$k_1$	$R^2$	$q_{e,cal}/(mg \cdot g^{-1})$	$k_2$	$R^2$
1.0	15.54	6.78	0.019 5	0.928 2	15.97	0.007 0	0.999 3
2.0	8.51	3.01	0.020 7	0.992 0	8.71	0.017 3	0.999 7
3.0	6.28	2.16	0.022 5	0.988 2	6.42	0.057 6	0.999 7
4.0	5.13	1.75	0.020 3	0.984 5	5.24	0.114 9	0.999 6
5.0	4.33	1.13	0.020 7	0.995 8	4.40	0.303 8	0.999 9
6.0	4.04	1.24	0.021 7	0.989 8	4.12	0.410 8	0.999 8

由表5可以看出,ADS对磷的最大吸附量为15.54 mg/g,其最大理论平衡吸附量为15.97 mg/g。

较一级动力学模型而言,ADS对磷的吸附过程更符合准二级动力学模型,各种ADS投加量下的相关

系数  $R^2$  均大于 0.99, 根据拟合方程计算的最大饱和吸附量  $q_{e,cal}$  与实验测得的饱和吸附量  $q_{e,exp}$  非常接近, 这也说明 ADS 对磷的吸附过程主要受化学作用所控制。

### 3 结论

① ADS 的比表面积和平均孔径分别为  $78.092 \text{ m}^2/\text{g}$  和  $5.065 \text{ nm}$ , 比表面积较硅藻土增加了 13.5 倍, 表现出介孔材料的特性, 为吸附除磷提供了较多的吸附点位。

② pH 值偏中性时 ADS 对磷的吸附效果较好, 磷初始浓度为  $20 \text{ mg/L}$ 、pH 值分别为 6 和 8 条件下, 对磷的去除率分别达到了 83.0% 和 80.9%; ADS 对磷的吸附为物理吸附和化学吸附共同作用的结果, 但化学吸附起主导作用; pH 值为碱性或酸性时以静电吸附为主, pH 值为中性时静电吸附、沉积反应两者兼起作用。

③ ADS 对磷的吸附过程符合 Langmuir 吸附等温模型, 吸附平衡方程符合准二级动力学方程; ADS 对磷的最大吸附容量为  $15.54 \text{ mg/g}$ , 其最大理论平衡吸附量为  $15.97 \text{ mg/g}$ 。

### 参考文献:

- [1] 郝晓地, 王崇臣, 金文标. 磷危机概观与磷回收技术 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2011.  
Hao Xiaodi, Wang Chongchen, Jin Wenbiao. Overview of Phosphorus Crisis and Phosphorus Recovery Technology [M]. Beijing: Higher Education Press, 2011 (in Chinese).
- [2] 方晖. 利用净水厂污泥回收污水中磷的实验与机理研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2013.  
Fang Hui. Experimental and Mechanism Research on Phosphorus Recovery in Wastewater Using Waterworks Sludge [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2013 (in Chinese).
- [3] Kuzawa K, Jung Y J, Kiso Y, *et al.* Phosphate removal and recovery with a synthetic hydrotalcite as an adsorbent [J]. *Chemosphere*, 2006, 62(1): 45–52.
- [4] 张志辉. 改性硅藻土的制备及其除磷性能研究 [D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2011.  
Zhang Zhihui. Study on Preparation and Phosphorus Adsorption Capacity of Modified Diatomite [D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2011 (in Chinese).
- [5] 徐如人. 分子筛与多孔材料化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- Xu Ruren. *Molecular Sieve and Porous Material Chemistry* [M]. Beijing: Science Press, 2004 (in Chinese).
- [6] 仇付国, 王瑜. 水厂铝污泥去除水中污染物研究进展 [J]. *水处理技术*, 2014, 40(6): 1–8, 13.  
Qiu Fuguo, Wang Yu. Research progress on the pollutants removal performances in water by aluminum-based water treatment residuals [J]. *Technology of Water Treatment*, 2014, 40(6): 1–8, 13 (in Chinese).
- [7] Metcalf & Eddy. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse* [M]. 4th ed. New York: McGraw-Hill, 2003.
- [8] 陈毅忠, 王利平, 杜尔登, 等. 自来水厂脱水铝污泥对水中磷的吸附去除研究 [J]. *中国给水排水*, 2011, 27(23): 88–91.  
Chen Yizhong, Wang Liping, Du Erdeng, *et al.* Adsorption removal of phosphorus from wastewater by dewatered alum sludge from waterworks [J]. *China Water & Wastewater*, 2011, 27(23): 88–91 (in Chinese).
- [9] 刘步云, 姚忠, 周治, 等. 螯合树脂对铜离子的吸附动力学和热力学 [J]. *过程工程学报*, 2009, 9(5): 865–870.  
Liu Buyun, Yao Zhong, Zhou Zhi, *et al.* Kinetics and thermodynamics of the adsorption of copper (II) onto chelating resin [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2009, 9(5): 865–870 (in Chinese).
- [10] Aber S, Daneshvar N, Soroureddina S, *et al.* Study of acid orange 7 removal from aqueous solutions by powdered activated carbon and modeling of experimental results by artificial neural network [J]. *Desalination*, 2007, 211: 87–95.
- [11] Liu Y. Is the free energy change of adsorption correctly calculated? [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2009, 54(7): 1981–1985.
- [12] Abd El-Latif M M, Ibrahim A M, El-Kady M F, *et al.* Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using biopolymer oak sawdust composite [J]. *Journal of American Science*, 2010, 6(6): 267–283.
- [13] Hassina Z B, Boutahala M. Adsorption of 2, 4, 5-trichlorophenol by organo-montmorillonites from aqueous solutions: Kinetics and equilibrium studies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 170(1): 120–126.

(下转第 94 页)