

玉米秸秆改性生物炭对铜、铅离子的吸附特性

汪怡, 李莉, 宋豆豆, 刘伟婷

引用本文:

汪怡, 李莉, 宋豆豆, 等. 玉米秸秆改性生物炭对铜、铅离子的吸附特性[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(6): 1303–1313.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-1343>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

生物炭和乙醇改性生物炭对铜的吸附研究

尹英杰, 朱司航, 徐东昊, 楚龙港, 陈冲, 赵晶晶, 商建英

农业环境科学学报. 2017, 36(9): 1877–1883 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0269>

微波加热硝酸氧化改性稻壳基生物质炭对Pb(II)和亚甲基蓝的吸附作用

车晓冬, 丁竹红, 胡忻, 陈逸珺

农业环境科学学报. 2016, 35(9): 1773–1780 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-0285>

玉米秸秆碱化处理制备的生物炭吸附锌的特性研究

朱银涛, 李业东, 王明玉, 马秀兰, 张秋萍, 王玉军

农业环境科学学报. 2018, 37(1): 179–185 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0917>

MnO_x负载生物质炭对Cu²⁺、Zn²⁺的吸附机理研究

陆嫚嫚, 马洁晨, 张学胜, 李玉成, 王宁

农业环境科学学报. 2018, 37(10): 2297–2303 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1684>

纳米羟基磷灰石改性生物炭对铜的吸附性能研究

朱司航, 赵晶晶, 楚龙港, 尹英杰, 陈冲, 商建英

农业环境科学学报. 2017, 36(10): 2092–2098 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0525>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

汪 怡, 李 莉, 宋豆豆, 等. 玉米秸秆改性生物炭对铜、铅离子的吸附特性[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(6): 1303–1313.

WANG Yi, LI Li, SONG Dou-dou, et al. Copper and lead ion adsorption characteristics of modified corn stalk biochars[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(6): 1303–1313.



开放科学 OSID

玉米秸秆改性生物炭对铜、铅离子的吸附特性

汪 怡¹, 李 莉^{1,2*}, 宋豆豆¹, 刘伟婷¹

(1. 吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130118; 2. 吉林省商品粮基地土壤资源可持续利用重点实验室, 长春 130118)

摘 要:探究改性生物炭对重金属的吸附性能,为不同改性生物炭对铜、铅离子的有效去除提供理论依据。以玉米秸秆为原料,经 500 °C 限氧热解制备生物炭(BC),再分别经 KOH 和聚乙烯亚胺(PEI)改性得到碱改性生物炭(KBC)和 PEI 改性生物炭(PBC),探讨 3 种生物炭对 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 的单一吸附效果及对复合体系中 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 的竞争吸附。3 种生物炭对 Cu²⁺、Pb²⁺ 的吸附动力学均符合准二级动力学方程,改性后生物炭的吸附速率均高于 BC;吸附等温线均符合 Langmuir 模型,最大吸附量表现为:PBC>KBC>BC。3 种生物炭的饱和吸附量和吸附容量遵循 Pb²⁺>Cu²⁺;通过竞争吸附试验发现,Pb²⁺ 在 3 种生物炭上的竞争吸附能力均高于 Cu²⁺。结果表明:KBC 和 PBC 对 Cu²⁺、Pb²⁺ 的吸附能力明显优于 BC,有成为新型重金属吸附剂的潜力。

关键词:吸附;碱改性;生物炭;玉米秸秆;Cu²⁺;Pb²⁺;聚乙烯亚胺改性

中图分类号:X712 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2020)06-1303-11 doi:10.11654/jaes.2019-1343

Copper and lead ion adsorption characteristics of modified corn stalk biochars

WANG Yi¹, LI Li^{1,2*}, SONG Dou-dou¹, LIU Wei-ting¹

(1.School of Resources and Environment, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China; 2.Key Laboratory of Sustainable Use of Soil Resources in Jilin Province's Commodity Grain Base, Changchun 130118, China)

Abstract: The aim of this study is to explore the heavy metal adsorption performance of modified biochars and provide a theoretical basis for the effective removal of copper and lead ions by different modified biochars. At 500 °C, corn straw as the raw material was pyrolyzed in an oxygen-limited environment to produce biochar(BC). BC was modified with KOH and polyethyleneimine(PEI) to obtain alkali-modified biochar(KBC) and PEI-modified biochar(PBC). The single-solute adsorption of these biochars for Cu²⁺ and Pb²⁺ and the competitive adsorption of Cu²⁺ and Pb²⁺ were investigated. The adsorption kinetics of Cu²⁺ and Pb²⁺ by the three biochars fit the quasi-second-order kinetic equation well. The adsorption rates of the modified biochars were higher than those of the original BC. All the adsorption isotherms conformed to the Langmuir model and the maximum adsorption capacity followed the order of PBC>KBC>BC. The adsorption capacity and adsorption parameter of the three biochars were in the order of Pb²⁺>Cu²⁺. Competitive adsorption experiments indicated that the competitive adsorption capacity of Pb²⁺ on the three biochars was higher than that of Cu²⁺. The adsorption ability of KBC and PBC for Cu²⁺ and Pb²⁺ was greater than that of BC, which demonstrates that KBC and PBC have the potential to become new adsorbents for heavy metals.

Keywords: adsorption; alkali modification; biochar; corn stalk; Cu²⁺; Pb²⁺; polyethyleneimine modification

收稿日期:2019-12-06 录用日期:2020-02-13

作者简介:汪 怡(1995—),女,安徽芜湖人,硕士研究生,主要从事生态环境修复研究。E-mail:1365240284@qq.com

*通信作者:李 莉 E-mail:573803381@qq.com

基金项目:国家自然科学基金项目(401877136);国家重点研发计划项目(2017YFD0801104)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(401877136); The National Key R&D Program of China(2017YFD0801104)

随着我国工农业的快速发展,采矿、冶炼以及农药、化肥施用等行为所导致的重金属污染问题日趋严重^[1],而重金属具有高富集、难降解特性及致癌性,且可通过水、土及食物链等途径在生物体内累积,影响农产品的安全,进而危害人类健康^[2-3]。因此寻求一种效果好、成本低、操作便捷的重金属废水处理技术尤为重要。

近年来利用成本低廉、效果显著的吸附剂吸附污染物是广大学者研究的热点^[4-5]。生物炭作为一种新型环保型吸附剂,由于其原材料易得且表面官能团丰富,对重金属及有机污染物具有较强的吸附能力^[6],已成为农业生产废弃物资源化利用的主要方式之一^[7];但与传统活性炭相比,生物炭对环境中污染物的去除并无明显优势^[8],因此,研究者往往通过对生物炭进行改性来提高其吸附性能^[9-12]。生物炭改性研究中,酸碱改性法研究较普遍,而有机物改性是近几年兴起的一种新型改性方法^[13],其中经聚乙烯亚胺(PEI)改性后的生物炭,由于其对重金属具有较强的吸附能力而备受关注^[14]。胡绍中等^[15]利用聚乙烯亚胺与二硫代氨基甲酸盐交联出的高分子材料吸附镉(Ⅱ)、铜(Ⅱ)、铅(Ⅱ)重金属离子,发现吸附容量分别达到205.99、215.02、451.79 mg·kg⁻¹。Ma等^[16]用聚乙烯亚胺对稻壳生物炭进行改性,发现改性后的生物炭含氧官能团更加丰富,对六价铬的吸附容量为435.7 mg·kg⁻¹。

目前,以PEI交联改性生物炭作为吸附剂应用于重金属吸附的报道较多,但以玉米秸秆为原料进行PEI交联改性的还鲜有报道,而东北地区拥有极其丰富的玉米秸秆资源,大量玉米秸秆得不到有效利用,因此,本研究以农业废弃物玉米秸秆为原料制备生物炭,并对其进行了碱化改性和聚乙烯亚胺交联改性,探讨3种生物炭对重金属铜、铅的吸附特性,为废弃玉米秸秆资源化利用以及制备新型重金属吸附剂提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 生物炭的制备及表征

试验用玉米秸秆采自吉林农业大学试验田,试验前,将其清洗后烘干、粉碎,过20目筛。将粉碎后的玉米秸秆样品放入石墨坩埚内,在氮气的保护下,于500℃马弗炉中热解3h,冷却至室温后取出,记为BC(原始生物炭)。

向BC中加入3 mol·L⁻¹ KOH,按浸渍比1:10浸泡

24h后过滤,用去离子水洗至中性,85℃烘干,记为KBC(碱改性生物炭)。

向KBC中加入质量浓度为10%的PEI/甲醇溶液,浸渍比1:10,在30℃、160 r·min⁻¹的条件下振荡24h后转移至质量浓度为1%的戊二醛溶液中交联,30℃搅拌30min,用去离子水洗涤,85℃烘干,记为PBC(PEI改性生物炭)。

利用比表面积、孔径分析仪(3H-2000PS1型,北京贝士德公司),测定生物炭样品的比表面积及孔隙结构;采用Boehm滴定法测定生物炭表面的酸碱基团含量;采用元素分析仪(vario ELcube,德国Elementar公司),测定生物炭样品的N、C、H元素含量;采用傅里叶红外光谱仪(IRTracer-100,日本岛津公司),测定生物炭样品表面官能团。利用扫描电镜(SS-550型,日本岛津公司),测定生物炭样品的表面微观结构。

1.2 试验设计

1.2.1 吸附动力学试验

配制浓度均为1 000 mg·L⁻¹的Cu²⁺和Pb²⁺标准储备液,4℃下储存待用。吸附试验参照OECD guideline 106(《化学品批平衡法检测 吸附/解吸附试验》)进行^[17]。以0.01 mol·L⁻¹ NaNO₃为背景电解质溶液,准确称取一定量的BC、KBC和PBC至聚乙烯离心管中,分别加入初始浓度为30 mg·L⁻¹、pH为4(用一定浓度的NaOH和HNO₃调节)的Cu²⁺和Pb²⁺标准溶液,生物炭添加量为2 g·L⁻¹,置于25℃恒温振荡器中以180 r·min⁻¹的速率分别振荡0、5、10、20、30、60、120、240、480 min,经4 000 r·min⁻¹离心后过滤,取上清液用原子吸收分光光度计(TAS-986F型,北京普析通用仪器有限责任公司)测定Cu²⁺和Pb²⁺的浓度。每组试验均设置3次重复。

1.2.2 等温吸附试验

(1)单一体系:以0.01 mol·L⁻¹ NaNO₃为背景电解质溶液,准确称取一定量的BC、KBC和PBC至聚乙烯离心管中,加入pH为4、初始浓度分别为20、40、60、80、100、120 mg·L⁻¹的Cu²⁺(或Pb²⁺)标准溶液,生物炭添加量为2 g·L⁻¹,置于25℃恒温振荡器中以180 r·min⁻¹的速率振荡240 min至吸附达到平衡,与1.2.1相同,离心、过滤测定。

(2)复合体系:参照1.2.2(1),于聚乙烯离心管中分别加入初始浓度10、20、30、40、50、60 mg·L⁻¹的Cu²⁺、Pb²⁺混合标准溶液,研究Cu²⁺、Pb²⁺的竞争吸附。

1.2.3 吸附热力学试验

参照1.2.2(1)试验方法,分别于15、25、35℃进行

吸附试验。

1.3 数据分析

溶液的吸附量 Q_t 计算公式:

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m}$$

式中: Q_t 为 t 时刻的 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_0 为初始溶液浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_t 为 t 时刻 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为溶液体积, mL ; m 为生物炭的质量, mg 。

吸附动力学数据采用准一级、准二级动力学方程来进行拟合:

$$\text{准一级动力学方程: } \lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - k_1 \times t$$

$$\text{准二级动力学方程: } \frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$$

式中: Q_e 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; Q_t 为 t 时刻 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1 为准一级动力学方程的反应速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级动力学方程的反应速率常数, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

等温吸附数据用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程来进行拟合:

$$\text{Langmuir 方程: } Q_e = \frac{Q_m \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e}$$

$$\text{Freundlich 方程: } \lg Q_e = \lg K_f + \frac{1}{n} \lg C_e$$

式中: C_e 为吸附平衡时溶液中 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; Q_e 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; Q_m 为饱和吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_L 为 Langmuir 常数, 表示吸附材料表面的吸附点位对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 亲和力的大小, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; K_f 为吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$; n 为 Freundlich 常数, 表示吸附强度。

2 结果与讨论

2.1 生物炭的表征

2.1.1 生物炭 SEM 表征分析

利用扫描电镜 (SEM) 观察不同处理生物炭的表面结构特征。从图 1 可以看出, BC 表面较为光滑、平

整,但也形成表面散落一定碎片的明显孔道。KBC 孔隙结构清晰、明显,且无碎片附着,这可能是由于 KOH 溶液将堵住吸附通道的碎片溶解带走,使得生物炭暴露出更多的吸附点位^[18]。PBC 孔隙结构增加,横截面呈蜂窝状,表面有明显的管束结构,且有些许的凹凸,这应该是聚乙烯亚胺 (PEI) 成功嫁接到生物炭上的标志,为生物炭提供了更多的活性吸附点位^[19]。

2.1.2 红外光谱分析

BC、KBC 和 PBC 的红外光谱图如图 2 所示,由图可知,改性前后生物炭的 FT-IR 光谱图改变并不明显,只是 KBC 和 PBC 在 3440 cm^{-1} 的吸收强度略有增加, PBC 在 2348 cm^{-1} 有新的吸收峰出现。

3440 cm^{-1} 处的峰是羟基 O-H 的伸缩振动峰或 N-H 伸缩振动峰,二者有所重合,与 BC 相比, KBC 和 PBC 此处峰均有增大,说明改性处理使得 O-H 或者 N-H 基团增多。PBC 在 2348 cm^{-1} 有新的吸收峰出现,应该是由 C=N 伸缩振动引起的; 1636 cm^{-1} 处的吸收峰是由 C=O 的伸缩振动或 N-H 的面内弯曲振动提供的,改性后的 PBC 此处峰值略有增大,说明其中可

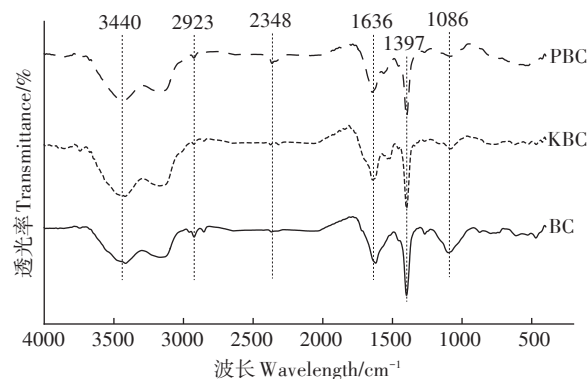


图 2 BC、KBC 和 PBC 的红外光谱图

Figure 2 FT-IR image of BC, KBC and PBC

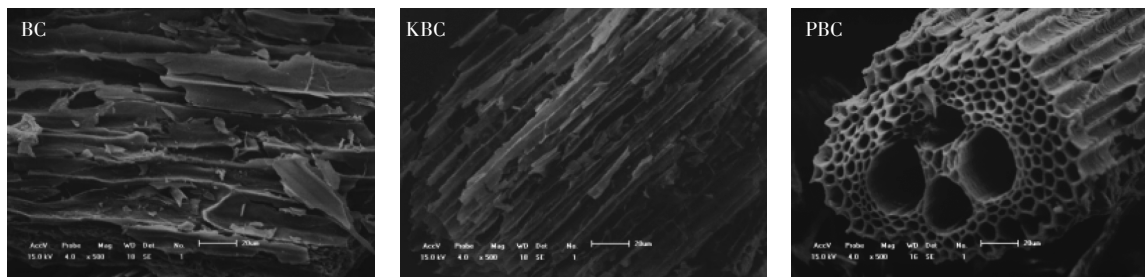


图 1 BC、KBC 和 PBC 的扫描电镜图 (500 倍)

Figure 1 SEM images of BC, KBC and PBC (500 times)

能还有酰胺基中的N-H弯曲振动的贡献。1397 cm⁻¹处的吸收峰为O-H的面内弯曲振动峰,或C-N的伸缩振动峰;1086 cm⁻¹处特征峰为C-O的伸缩振动峰。PEI改性后,3440、2348、1636 cm⁻¹均有不同程度的增加,由此可以证明PEI成功嫁接至原始生物炭表面。

2.1.3 生物炭的比表面积及官能团含量

生物炭BC、KBC和PBC的元素含量、酸碱基团含量、比表面积及孔隙结构参数见表1。由表可知,PBC的C、N和H元素含量均有所增加,说明PEI成功嫁接到生物炭表面,与红外光谱结果一致。KBC和PBC碱性基团含量较BC分别增加了1.9倍和2.4倍,基团总和分别增加31%和71%。改性后的生物炭生成了大量的羟基、氨基等碱性官能团,提供了更多吸附位点。安增莉等^[20]研究表明,水稻秸秆生物炭对溶液中Pb(Ⅱ)的去除形式主要与生物炭表面碱性阴离子形成沉淀。因此推断,碱性基团的增加是改性后生物炭KBC和PBC对Cu²⁺、Pb²⁺吸附量增大的原因之一。

改性后生物炭KBC和PBC的比表面积较未改性生物炭BC有所减小,但总孔体积和平均孔径均有增加。与BC相比,KBC和PBC的总孔体积分别增加了1.05倍和1.6倍;平均孔径分别增加了1.2倍和2.0倍。

这是由于化学改性中KOH溶液对生物炭的强腐蚀性,使得孔隙之间的碎片以及孔壁被腐蚀,小孔隙连通形成大孔隙,PBC在KBC的基础上进行了PEI交联,大分子有机物附着在炭表面,使得生物炭由纳米孔到介孔和大孔的变形,形成了更大的孔径。

2.2 吸附动力学

BC、KBC和PBC对Cu²⁺、Pb²⁺的吸附量随时间的变化曲线见图3,当Cu²⁺和Pb²⁺的初始浓度分别为31.62 mg·L⁻¹和23.19 mg·L⁻¹时,3种生物炭对Cu²⁺、Pb²⁺的吸附过程基本一致,吸附量均随吸附时间的延长而增大,且均在240 min达到吸附平衡。在0~30 min内,BC、KBC和PBC对Cu²⁺的吸附量均达到平衡吸附量的88%以上,平均吸附速率分别为0.303、0.408、0.445 mg·g⁻¹·min⁻¹;对Pb²⁺的吸附量均达到平衡吸附量的93%以上,平均吸附速率分别为0.277、0.328、0.383 mg·g⁻¹·min⁻¹;且吸附速率均表现为PBC>KBC>BC。在30~240 min内吸附速率明显降低,3种生物炭对Cu²⁺、Pb²⁺的平均吸附速率分别低于0~30 min内平均吸附速率的1.7%和1.0%。这表明3种生物炭对Cu²⁺和Pb²⁺的吸附过程分为快速吸附和慢速吸附阶段,在吸附的初始阶段,生物炭表面吸附点位较多,Cu²⁺和Pb²⁺可快速被生物炭所吸附,吸附速率较高;随着吸

表1 BC、KBC和PBC的理化性质参数
Table 1 Physicochemical parameters of BC, KBC and PBC

样品 Sample	N/%	C/%	H/%	酸性基团 Acidic group/ mmol·g ⁻¹	碱性基团 Alkaline group/ mmol·g ⁻¹	基团总和 Group summation/ mmol·g ⁻¹	比表面积 Specific surface area/m ² ·g ⁻¹	总孔体积 Total pore volume/cm ³ ·g ⁻¹	微孔体积 Micro pore volume/cm ³ ·g ⁻¹	平均孔径 Average pore size/nm
BC	2.270	59.86	3.036	0.389 5	0.588	0.977	3.459	0.025 4	0.001 8	29.37
KBC	2.585	67.50	3.324	0.183 0	1.096	1.279	2.911	0.026 7	0.001 1	35.31
PBC	5.755	64.92	4.509	0.266 5	1.407	1.673	2.839	0.041 5	0.009 0	58.47

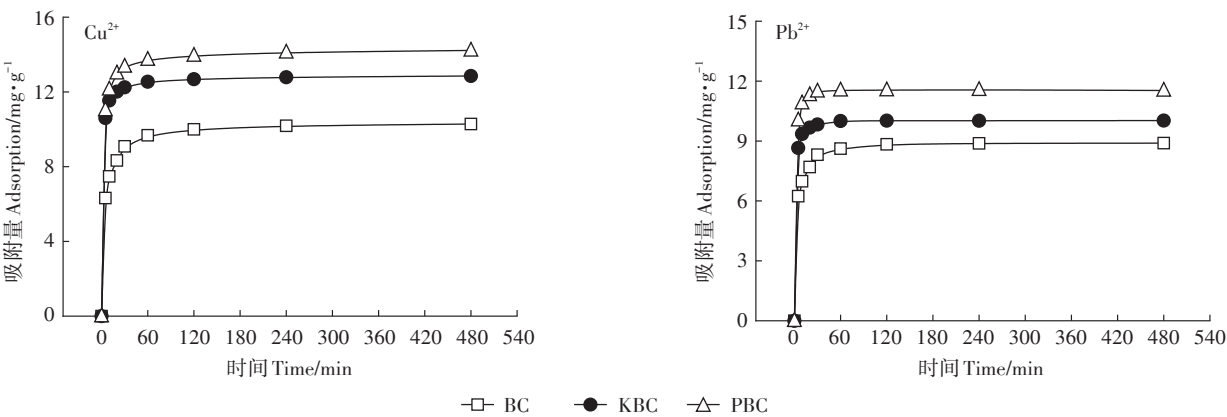


图3 生物炭对Cu²⁺和Pb²⁺的吸附动力学曲线
Figure 3 Adsorption kinetics of biochars for Cu²⁺ and Pb²⁺

附时间的延长,吸附点位大部分被占据,有效点位减少,且随着吸附剂表面吸附质量的增加,吸附质的扩散作用也随之降低,致使 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附速率降低并趋于平缓。

将3种生物炭对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附过程分别用准一级和准二级动力学方程进行拟合,拟合结果见表2。由表可知,准一级和准二级动力学方程的相关系数均达到极显著相关,但准二级动力学方程的相关系数大于准一级动力学方程的相关系数,因此用准二级动力学方程可更好地描述 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 在3种生物炭上的吸附过程,且其平衡吸附量 Q_e 与实际所测得的吸附量更接近。这说明BC、KBC和PBC对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附并不是单一吸附过程,而是由多重吸附过程如外部液膜扩散、表面吸附以及颗粒内扩散等组成^[21],与许多研究者得到的结论相同^[22-25]。此外,改性后的生物炭(KBC和PBC)其反应速率常数 k_1 和 k_2 均高于BC,说明改性后生物炭的吸附速率均有提高。

2.3 吸附等温线

2.3.1 单一体系吸附等温线

25℃条件下,3种生物炭对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附等温线如图4所示。由图4可知, Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 在3种生物炭上的吸附量均随平衡浓度的增加而增大,且改性生物炭(KBC和PBC)的吸附量均高于原始生物炭(BC)。

用Langmuir和Freundlich方程对吸附等温线进行拟合,比较生物炭改性后对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附差异,具体拟合参数见表3。由表可知,两种等温吸附方程对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 在3种生物炭中的拟合程度均达到极显著相关。比较Langmuir方程中的饱和吸附量 Q_m 可知,改性生物炭KBC和PBC的 Q_m 均比BC有所提高, Cu^{2+} 分别提高了14.6%和29.8%; Pb^{2+} 分别提高了22.2%和35.5%。 Cu^{2+} 在KBC和PBC的吸附容量(K_f)分别是BC的2.10倍和3.75倍; Pb^{2+} 在KBC和PBC的吸附容量(K_f)分别是BC的1.83倍和2.82倍。可见,生物炭改性后对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附具有促进作用。而

表2 生物炭对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附动力学方程拟合参数
Table 2 Adsorption kinetic equation fitting parameters of biochars for Cu^{2+} and Pb^{2+}

重金属 Heavy metals	生物炭 Biochar	准一级动力学 Quasi-first-order dynamics			准二级动力学方程 Quasi-second-order dynamics		
		$Q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_1	r	$Q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_2	r
Cu^{2+}	BC	9.52	0.180 6	0.982 3**	10.18	0.028 8	0.998 1**
	KBC	12.38	0.369 4	0.996 7**	12.75	0.075 3	0.999 9**
	PBC	13.54	0.310 6	0.994 1**	14.07	0.048 8	0.999 7**
Pb^{2+}	BC	8.45	0.229 7	0.986 4**	8.92	0.046 6	0.998 2**
	KBC	9.86	0.406 3	0.998 4**	10.09	0.120 7	0.999 9**
	PBC	11.44	0.407 8	0.999 0**	11.69	0.109 3	0.999 8**

注: $n=9$; $r_{0.01}=0.798$; $r_{0.05}=0.666$; **表示极显著相关($P<0.01$); *表示显著相关($P<0.05$)。
Note: $n=9$, $r_{0.01}=0.798$, $r_{0.05}=0.666$, ** indicate statistical significance at $P<0.01$, * indicate statistical significance at $P<0.05$.

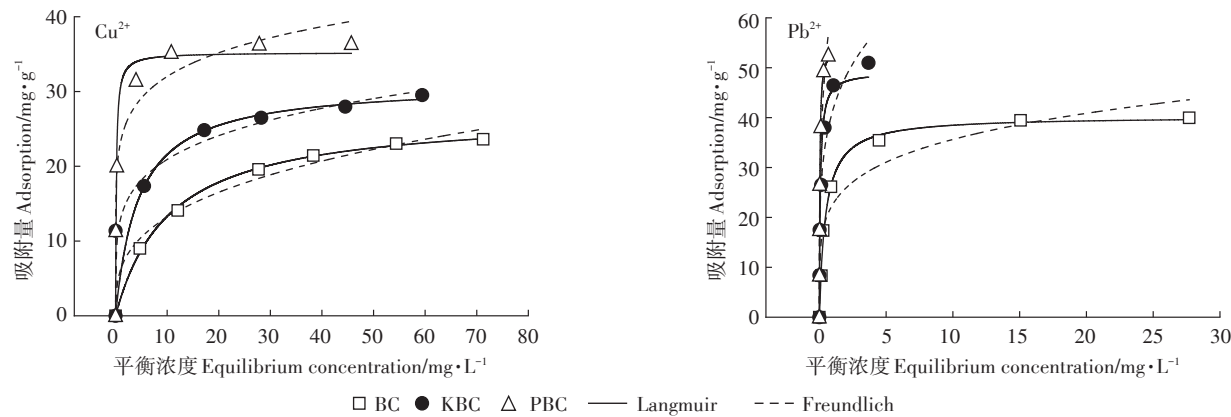


图4 3种生物炭对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附等温线及其拟合曲线

Figure 4 Adsorption isotherms of three kinds of biochar for Cu^{2+} and Pb^{2+} and their fitted curves

且,两种金属在3种生物炭上的吸附容量均为 $Pb^{2+}>Cu^{2+}$;3种生物炭的 Q_m 和 K_L 也遵循 $Pb^{2+}>Cu^{2+}$ 的顺序,说明相比于 Cu^{2+} , Pb^{2+} 具有更高的 K_L 值,表明 Pb^{2+} 与官能团亲和力更高,3种生物炭对 Pb^{2+} 的吸附能力更强。在王棋等^[26]的研究中,玉米秸秆生物炭吸附对 Pb^{2+} 的吸附容量 ($22.46\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 也大于对 Cu^{2+} 的吸附容量 ($12.48\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$),这与本研究结论一致。

Freundlich 方程的 n 值反映吸附的非线性程度及吸附机理的差异,当 $n<1$ 时,属于“S”型吸附等温线;当 $n>1$ 时,属于“L”型吸附等温线; n 越接近于1,吸附等温越趋于线性。由此可见,3种生物炭对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附均为非线性吸附,且属于“L”型吸附等温线,这与图4的吸附曲线表现一致。

通过 Langmuir 方程中的 K_L 计算 R_L ,用 R_L 值来判断吸附过程的难易程度。 R_L 值可以用下式来进行计算:

$$R_L=\frac{1}{1+K_L\times C_0}$$

一般认为: $R_L=0$,吸附为不可逆; $0<R_L<1$,有利于吸附; $R_L=1$,吸附反应呈线性关系; $R_L>1$,吸附过程很难进行。由表4可知,在试验范围内, R_L 值均在0到

1.0之间,说明3种生物炭对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附是容易进行的。

2.3.2 复合体系竞争吸附

为研究在复合金属体系中3种生物炭对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的亲合顺序及吸附效果,考察了 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的竞争吸附,结果见图6。由图可知,相比于单一吸附,3种生物炭对 Cu-Pb 复合体系中两种离子的 Q_m 和 K_L 均有所下降。在 Cu-Pb 复合体系中,吸附过程存在相互抑制作用,致使3种生物炭对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量较单一吸附均有下降。这是因为生物炭表面的总吸附点位是一定的,离子之间存在的相互竞争对其吸附过程产生了消极作用。Saha 等^[27]在对 Cd、Zn、Pb 竞争吸附的研究中指出,在低浓度的条件下(离子浓度 $<0.02\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),吸附主要是专性吸附,不存在离子对吸附位的竞争;高浓度时离子强度增加了竞争吸附位的重叠,从而使各离子的吸附量降低,存在着竞争吸附。

竞争吸附的选择性与重金属本身的性质,如相对原子质量、水解常数、电负性及水合离子半径等因素有关^[28]。金属的吸附亲和力随水解常数负对数(pK)的增大而减小,即吸附剂对离子的专性吸附降低;对

表3 生物炭对单一体系中 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附等温拟合参数

Table 3 Isothermal fitting parameters of biochars for Cu^{2+} and Pb^{2+} adsorption in a single system

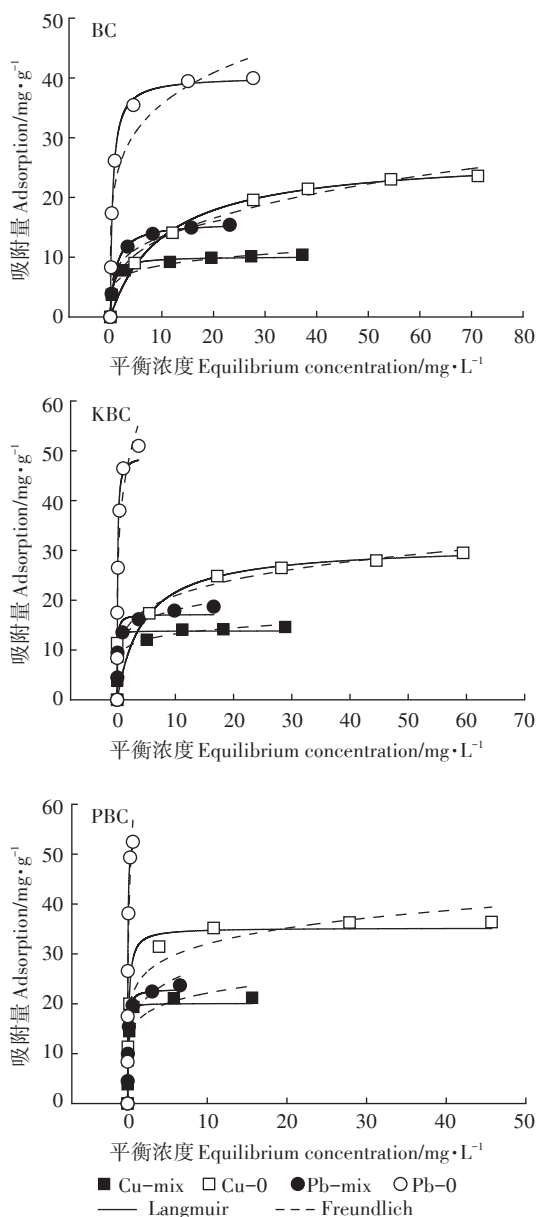
重金属 Heavy metals	生物炭 Biochar	Langmuir			Freundlich		
		$Q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	r	$K_f/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$	n	r
Cu^{2+}	BC	27.14	0.096	0.999 2**	6.23	3.071	0.991 8**
	KBC	31.10	0.226	0.881 6**	13.08	4.900	0.877 9**
	PBC	35.21	6.861	0.988 6**	23.38	7.328	0.978 3**
Pb^{2+}	BC	40.25	2.169	0.996 7**	22.60	5.056	0.954 8**
	KBC	49.19	12.500	0.977 8**	41.39	4.480	0.974 9**
	PBC	54.51	27.260	0.991 1**	63.77	3.433	0.963 6**

注: $n=7$; $r_{0.01}=0.875$; $r_{0.05}=0.754$; **表示极显著相关($P<0.01$); *表示显著相关($P<0.05$),下同。
Note: $n=7$, $r_{0.01}=0.875$, $r_{0.05}=0.754$, ** indicates statistical significance at $P<0.01$, * indicates statistical significance at $P<0.05$. The same below.

表4 生物炭对单一体系中 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的等温吸附 R_L 拟合值

Table 4 R_L fitted values of isothermal adsorption of Cu^{2+} and Pb^{2+} in a single system by biochars

重金属 Heavy metals	生物炭 Biochar	初始浓度 Initial concentration/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$					
		20	40	60	80	100	120
Cu^{2+}	BC	0.342 00	0.206 27	0.147 67	0.115 00	0.094 16	0.079 72
	KBC	0.181 03	0.099 52	0.068 62	0.052 37	0.042 34	0.035 53
	PBC	0.007 24	0.003 63	0.002 42	0.001 82	0.001 46	0.001 21
Pb^{2+}	BC	0.022 53	0.011 39	0.007 63	0.005 73	0.004 59	0.003 83
	KBC	0.003 99	0.002 00	0.001 33	0.001 00	0.000 80	0.000 67
	PBC	0.001 83	0.000 92	0.000 61	0.000 46	0.000 37	0.000 31



■ Cu-mix □ Cu-0 ● Pb-mix ○ Pb-0
— Langmuir --- Freundlich
Cu-0、Pb-0表示单一体系; Cu-mix、Pb-mix表示混合体系
Cu-0 and Pb-0 represent single systems; Cu-mix and Pb-mix represent mixed systems

图5 生物炭对Cu²⁺、Pb²⁺吸附等温线

Figure 5 Isotherms of Cu²⁺ and Pb²⁺ adsorption by biochars

于相同价态的阳离子,吸附能力的大小主要取决于水合离子半径,水合离子半径越小,越容易与吸附剂发生离子交换;相对原子质量越大,电负性越强,与吸附剂的亲和力越大^[29]。由表6可知,Pb²⁺在3种生物炭上的亲和力高于Cu²⁺,这与试验结果一致。

一般认为,当吸附剂分子中有-NH₂和-OH基团存在时,可与重金属离子发生配位反应,形成配位键,不同离子的配位原子也是不同的^[30],这与3种生物炭的FT-IR表征结果一致。因此,可以推测,Cu²⁺可能只有N原子参与了配位,而Pb²⁺可能有N、O原子均参与了配位^[31]。根据软硬酸碱(HSAB)理论^[32],金属离子按官能团所含原子N>O的顺序与官能团相互作用,共价指数则按Pb(6.41)>Cu(2.64)的顺序降低,表明Pb比Cu对孤对电子具有更强的吸引力^[33],这与单一体系的吸附研究结果一致。

另外,还可以根据选择性系数定量描述两种金属离子在3种生物炭上的竞争效应和选择性顺序。选择性系数可以根据下式进行计算:

$$S_i = \frac{Q_i^{mix}}{Q_j^{mix} + Q_j^{mix}} \times 100\%$$

图6为3种生物炭对二元复合体系中两种金属的选择性系数。由图可知,Pb²⁺的选择性系数明显大于Cu²⁺,说明3种生物炭更偏好对Pb²⁺的吸附。但Cu²⁺和Pb²⁺在3种生物炭上的选择性系数分别为:PBC>KBC>BC、BC>KBC>PBC。说明改性生物炭对Cu²⁺在

表6 基于重金属性质的吸附亲和力作用大小

Table 6 Adsorption affinity based on heavy metal properties

重金属元素性质 Properties of heavy metal elements	金属离子亲和性顺序 Affinity sequence of metal ions
水合半径/nm	Pb ²⁺ (0.401)>Cu ²⁺ (0.419)
相对原子质量	Pb ²⁺ (207.2)>Cu ²⁺ (63.5)
电负性	Pb ²⁺ (2.33)>Cu ²⁺ (1.90)
pK	Pb ²⁺ (7.71)>Cu ²⁺ (8.0)

表5 生物炭对混合体系中Cu²⁺、Pb²⁺的吸附等温拟合参数

Table 5 Adsorption isotherm fitting parameters of Cu²⁺ and Pb²⁺ in mixed system by biochars

重金属 Heavy metals	生物炭 Biochar	Langmuir			Freundlich		
		$Q_m/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	r	$K_f/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$	n	r
Cu ²⁺	BC	10.12	1.745	0.993 6**	5.767	5.686	0.987 6**
	KBC	13.83	29.64	0.983 4**	9.900	7.945	0.971 7**
	PBC	20.08	34.96	0.979 5**	16.07	7.184	0.942 6*
Pb ²⁺	BC	15.89	0.923 8	0.997 4**	7.689	4.112	0.979 7**
	KBC	17.17	13.74	0.974 8**	12.49	6.251	0.974 7**
	PBC	22.99	13.92	0.995 7**	18.10	5.492	0.955 1**

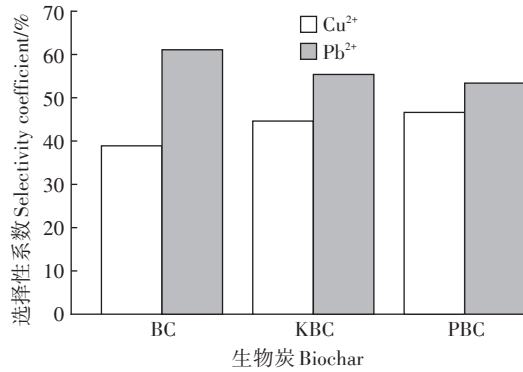


图6 生物炭对二元复合体系中 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的选择性系数
Figure 6 Selectivity coefficients of biochars for Cu^{2+} and Pb^{2+} in a binary composite system

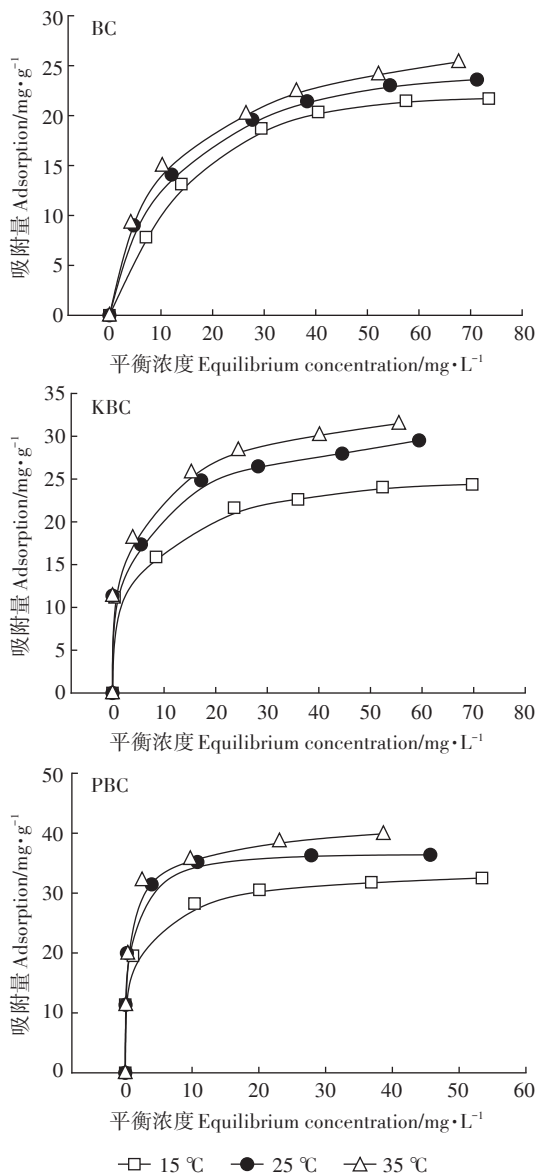


图7 不同温度条件下3种生物炭对 Cu^{2+} 的吸附等温线
Figure 7 Adsorption isotherms of three kinds of biochar on Cu^{2+} under different temperature conditions

复合体系中的竞争有所促进,但对 Pb^{2+} 的竞争有所抑制。

2.4 吸附热力学

温度是影响重金属离子吸附行为的重要因素之一。试验研究了不同温度(15、25、35 °C)条件下,3种生物炭对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附特性,结果见图7和图8。由图可知,在低浓度范围内,随着温度的升高, Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 在3种生物炭中的吸附量变化并不明显;但随着试验浓度的升高,3种生物炭对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附与温度呈正相关,即温度升高有利于生物炭对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附,表明其吸附为吸热过程。

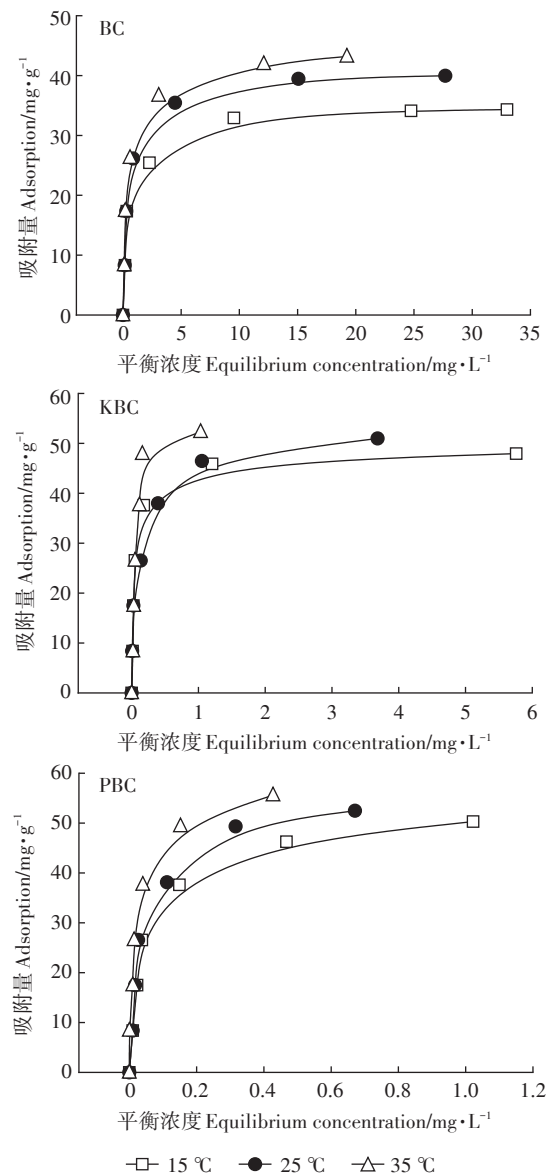


图8 不同温度条件下3种生物炭对 Pb^{2+} 的吸附等温线
Figure 8 Adsorption isotherms of three kinds of biochar on Pb^{2+} under different temperature conditions

吸附热力学参数可以反映吸附剂的吸附特性,从而推断出吸附机制,Cu²⁺和Pb²⁺在3种生物炭上的吸附热力学参数见表7,由表可知,在15、25、35℃条件下,BC、KBC和PBC的 ΔG 均小于0且 $|\Delta G|$ 均小于40 kJ·mol⁻¹,表明吸附过程为自发进行的物理吸附^[34],是与生物炭表面吸附位点结合的表面吸附; ΔH 大于0,说明该吸附过程为吸热反应,升温有利于吸附的进行^[35],这与热力学试验结果一致。 ΔS 大于0,说明固液界面分子运动混乱程度增大,表明生物炭对Cu²⁺和Pb²⁺有较好的亲和力^[36]。

3 结论

(1)比表面积并不是生物炭对Cu²⁺、Pb²⁺吸附能力大小的决定性指标。吸附活性官能团所提供的吸附位点数量才是3种生物炭对Cu²⁺和Pb²⁺吸附量产生差异的根本原因。

(2)BC、KBC和PBC和对Cu²⁺和Pb²⁺的吸附过程分为快速吸附和慢速吸附两个阶段,均符合准二级动力学方程,Langmuir和Freundlich两种等温吸附模型拟合均达到极显著相关。

(3)3种生物炭对Cu²⁺、Pb²⁺的吸附能力排序为PBC>KBC>BC,且3种生物炭对Cu²⁺、Pb²⁺的吸附均为

自发、吸热和无序的过程。

(4)在Cu-Pb复合体系中,两者存在竞争吸附,Pb²⁺的竞争吸附能力均大于Cu²⁺,生物炭改性对Cu²⁺在复合体系中的竞争有所促进,但对Pb²⁺的竞争有所抑制。竞争吸附对3种生物炭吸附量的限制作用为KBC>PBC>BC。

参考文献:

- [1] 宋承远,夏建国,李琳佳,等. 羟基磷灰石对铅锌矿区土壤吸附Zn²⁺、Cd²⁺的影响[J]. 水土保持学报, 2019, 33(4): 349-356.
SONG Cheng-yuan, XIA Jian-guo, LI Lin-jia, et al. Effect of hydroxyapatite on adsorption of Zn²⁺ and Cd²⁺ in lead-zinc mine area soils[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2019, 33(4): 349-356.
- [2] Bogusz A, Oleszczuk P. Effect of biochar addition to sewage sludge on cadmium, copper and lead speciation in sewage sludge-amended soil [J]. *Chemosphere*, DOI:10. 1016/j. chemosphere. 2019. 124719.
- [3] Wang M, Zhu Y, Cheng L, et al. Review on utilization of biochar for metal-contaminated soil and sediment remediation[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 63(1): 156-173.
- [4] 曹健华,刘凌沁,黄亚继,等. 原料种类和热解温度对生物炭吸附Cd²⁺的影响[J]. 化工进展, 2019, 38(9): 4183-4190.
CAO Jian-hua, LIU Ling-qin, HUANG Ya-ji, et al. Effects of feed-stock type and pyrolysis temperature on Cd²⁺ adsorption by biochar[J]. *Chemical Industry Progress*, 2019, 38(9): 4183-4190.
- [5] 吕宏虹,宫艳艳,唐景春,等. 生物炭及其复合材料的制备与应用研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(8): 1429-1440.
LÜ Hong-hong, GONG Yan-yan, TANG Jing-chun, et al. Advances in preparation and applications of biochar and its composites[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(8): 1429-1440.
- [6] Lahori A H, Guo Z Y, Zhang Z Q, et al. Use of biochar as an amendment for remediation of heavy metal-contaminated soils: Prospects and challenges[J]. *Pedosphere*, 2017, 27(6): 991-1014.
- [7] 陈温福,张伟明,孟 军. 生物炭与农业环境研究回顾与展望[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(5): 821-828.
CHEN Wen-fu, ZHANG Wei-ming, MENG Jun. Biochar and agro-ecological environment: Review and prospect[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(5): 821-828.
- [8] 计海洋,汪玉瑛,刘玉学,等. 生物炭及改性生物炭的制备与应用研究进展[J]. 核农学报, 2018, 32(11): 2281-2287.
JI Hai-yang, WANG Yu-ying, LIU Yu-xue, et al. Advance in preparation and application of biochar and modified biochar research[J]. *Journal of Nuclear Agriculture*, 2018, 32(11): 2281-2287.
- [9] 朱司航,赵晶晶,楚龙港,等. 纳米羟基磷灰石改性生物炭对铜的吸附性能研究[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(10): 2092-2098.
ZHU Si-hang, ZHAO Jing-jing, CHU Long-gang, et al. Comparison of copper adsorption onto unmodified and nano-hydroxyapatite-modified wheat straw biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(10): 2092-2098.
- [10] 李 冉,孟海波,沈玉君,等. 改性生物炭对猪粪堆肥过程重金属

表7 三种生物炭对Cu²⁺和Pb²⁺的热力学参数
Table 7 Thermodynamic parameters of three kinds of biochar for Cu²⁺ and Pb²⁺

重金属 heavy metals	生物炭 Biochar	温度 Temperature /℃	ΔG	ΔH	ΔS
Cu	BC	15	-3.45	244.01	12.54
		25	-4.49		
		35	-4.98		
	KBC	15	-11.74	322.19	2.80
		25	-6.60		
		35	-7.55		
	PBC	15	-10.57	257.66	3.06
		25	-15.06		
		35	-13.89		
Pb	BC	15	-14.71	106.42	12.48
		25	-15.13		
		35	-16.21		
	KBC	15	-20.07	129.94	8.37
		25	-19.47		
		35	-20.69		
	PBC	15	-20.35	175.52	5.61
		25	-21.40		
		35	-23.75		

- 钝化效果研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(10):2304-2311.
- LI Ran, MENG Hai-bo, SHEN Yu-jun, et al. Immobilization of heavy metals by modified biochar during composting of pig manure[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(10):2304-2311.
- [11] 陆漫漫, 马洁晨, 张学胜, 等. MnO_2 负载生物质炭对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(10):2297-2303.
- LU Man-man, MA Jie-chen, ZHANG Xue-sheng, et al. The properties mechanism of Cu^{2+} and Zn^{2+} sorption by MnO_2 -loaded biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(10):2297-2303.
- [12] 朱银涛, 李业东, 王明玉, 等. 玉米秸秆碱化处理制备的生物炭吸附锌的特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(1):179-185.
- ZHU Yin-tao, LI Ye-dong, WANG Ming-yu, et al. Adsorption characteristics of biochar prepared by corn straw alkalization on zinc[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(1):179-185.
- [13] 孙越, 严晓菊, 张延, 等. 生物炭的主要改性方法及其在污染物去除方面的应用[J]. 当代化工, 2019, 48(8):1700-1703.
- SUN Yue, YAN Xiao-ju, ZHANG Yan, et al. Main modification methods of biochar and its application in pollutant removal[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2019, 48(8):1700-1703.
- [14] 陈豪宇, 张胜利, 凯橙橙, 等. 聚乙烯亚胺改性纤维素纤维对 Cr(VI) 的吸附研究[J]. 环境科学学报, 2018, 38(8):3090-3098.
- CHEN Hao-yu, ZHANG Sheng-li, KAI Cheng-cheng, et al. Polyethyleneimine modified cellulose fiber for Cr(VI) removal from aqueous solution[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 38(8):3090-3098.
- [15] 胡绍中, 周悦, 周立宏, 等. PEI二硫代氨基甲酸盐交联材料的制备及吸附镉、铜、铅离子[J]. 功能材料, 2018, 49(11):11145-11150.
- HU Shao-zhong, ZHOU Yue, ZHOU Li-hong, et al. Preparation of the polythyleneimine dithiocarbamate crosslinked adsorbing material and its adsorption of cadmium, copper and lead ions[J]. *Functional Materials*, 2018, 49(11):11145-11150.
- [16] Ma Y, Liu W J, Zhang N, et al. Polyethyleneimine modified biochar adsorbent for hexavalent chromium removal from the aqueous solution[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 169:403-408.
- [17] 王秀娟, 雷育涛, 曾经文, 等. 生物炭对三氯生的吸附热动力学研究[J]. 环境科学学报, 2019, 39(6):1790-1800.
- WANG Xiu-juan, LEI Yu-tao, ZENG Jing-wen, et al. Thermodynamic study on biochar's adsorption of triclosan[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 39(6):1790-1800.
- [18] 徐升, 弓晓峰, 刘春英. 农林废弃物吸附重金属废水的强化措施研究进展[J]. 现代化工, 2016, 36(3):34-37.
- XU Sheng, GONG Xiao-feng, LIU Chun-ying. Research progress of strengthening measures for treatment of heavy metal ion containing wastewater by agricultural and forestry waste materials[J]. *Modern Chemical Industry*, 2016, 36(3):34-37.
- [19] 马缨. 改性碳基吸附剂去除水中重金属和染料的研究[D]. 合肥:中国科学技术大学, 2014.
- MA Ying. Modified carbonaceous adsorbent for heavy metals and dye removal from the aqueous solution[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2014.
- [20] 安增莉, 侯艳伟, 蔡超, 等. 水稻秸秆生物炭对 Pb(II) 的吸附特性[J]. 环境化学, 2011, 30(11):1851-1857.
- AN Zeng-li, HOU Yan-wei, CAI Chao, et al. Lead (II) adsorption characteristics on different biochars derived from rice straw[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(11):1851-1857.
- [21] 徐楠楠, 林大松, 徐应明, 等. 玉米秸秆生物炭对 Cd^{2+} 的吸附特性及影响因素[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(5):958-964.
- XU Nan-nan, LIN Da-song, XU Ying-ming, et al. Adsorption of aquatic Cd^{2+} by biochar obtained from corn stover[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(5):958-964.
- [22] 谢超然, 王兆炜, 朱俊民, 等. 核桃青皮生物炭对重金属铅、铜的吸附特性研究[J]. 环境科学学报, 2016, 36(4):1190-1198.
- XIE Chao-ran, WANG Zhao-wei, ZHU Jun-min, et al. Adsorption of lead and copper from aqueous on biochar produced from walnut green husk[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 36(4):1190-1198.
- [23] 王彤彤, 马江波, 曲东, 等. 两种木材生物炭对铜离子的吸附特性及其机制[J]. 环境科学, 2017, 38(5):2161-2171.
- WANG Tong-tong, MA Jiang-bo, QU Dong, et al. Characteristics and mechanism of copper adsorption from aqueous solutions on biochar produced from sawdust and apple branch[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(5):2161-2171.
- [24] Macías-García A, Gómez Corzo M, Alfaro Domínguez M, et al. Study of the adsorption and electroadsorption process of Cu(II) ions within thermally and chemically modified activated carbon[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 328:46-55.
- [25] 李严, 王欣, 黄金田. 沙柳活性炭纤维对铜离子的吸附及动力学分析[J]. 应用化工, 2018, 47(2):231-233.
- LI Yan, WANG Xin, HUANG Jin-tian. A kinetic analysis and adsorption of cupric ion onto *Salix psammophila*-based activated carbon fibers[J]. *Applied Chemicals*, 2018, 47(2):231-233.
- [26] 王棋, 王斌伟, 谈广才, 等. 生物炭对 Cu(II) 、 Pb(II) 、 Ni(II) 和 Cd(II) 的单一及竞争吸附研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2017, 53(6):1122-1132.
- WANG Qi, WANG Bin-wei, TAN Guang-cai, et al. Single and competitive adsorption of Cu(II) , Pb(II) , Ni(II) and Cd(II) onto biochar[J]. *Journal of Peking University (Natural Science Edition)*, 2017, 53(6):1122-1132.
- [27] Saha U K, Taniguchi S, Sakurai K. Simultaneous adsorption of cadmium, zinc, and lead on hydroxyaluminum- and hydroxyaluminosilicate-montmorillonite complexes[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2002, 66(1):117-128.
- [28] 刘剑楠, 封吉猛, 李丹, 等. 牛粪和核桃壳生物炭对水溶液中 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附研究[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(5):1142-1150.
- LIU Jian-nan, FENG Ji-meng, LI Dan, et al. The adsorption of Cd^{2+} and Zn^{2+} in aqueous solutions by dairy manure and walnut shell biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(5):1142-1150.
- [29] 林大松, 徐应明, 孙国红, 等. 土壤pH、有机质和含水氧化物对镉、铅竞争吸附的影响[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(2):510-515.
- LIN Da-song, XU Ying-ming, SUN Guo-hong, et al. Effects of pH, organic matter and oxides on competitive adsorption of Cd^{2+} and Pb^{2+}

- by soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(2): 510-515.
- [30] 朱再盛, 罗三来, 钟 娜, 等. 交联壳聚糖对 Zn^{2+} 的吸附性能[J]. 应用化学, 2008, 25(5): 617-621.
- ZHU Zai-sheng, LUO San-lai, ZHONG Na, et al. Adsorption properties of crosslinked chitosan for Zn^{2+} [J]. *Applied Chemistry*, 2008, 25(5): 617-621.
- [31] 邢 云, 李素娟, 李步海. 交联壳聚糖对常见金属离子的吸附性能及机理探讨[J]. 冶金分析, 2014, 34(9): 58-65.
- XING Yun, LI Su-juan, LI Bu-hai. Discussion on the adsorption performance and mechanism of cross-linked chitosan on common metal ions[J]. *Metallurgical Analysis*, 2014, 34(9): 58-65.
- [32] Nieboer E, Richardson D H S. The replacement of the nomenclature term 'heavy metals' by a biologically and chemical significant classification of metal ions[J]. *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*, 1980, 1(1): 3-26.
- [33] Chen C, Wang J. Influence of metal ionic characteristics on their bio-sorption capacity by *Saccharomyces cerevisiae*[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2007, 74(4): 911-917.
- [34] 周溢甜, 徐璐奕, 徐黎蔚, 等. Zn/Ni/Cu-BTC 强化吸附刚果红性能研究[J]. 中国环境科学, 2019, 39(5): 2021-2027.
- ZHOU Yi-tian, XU Lu-yi, XU Li-wei, et al. Enhanced adsorptive of Congo red by Zn/Ni/Cu-BTC[J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(5): 2021-2027.
- [35] Wang W, Ma X L, Sun J, et al. Adsorption of enrofloxacin on acid/alkali-modified corn stalk biochar[J]. *Spectroscopy Letters*, 2019, 52(7): 367-375.
- [36] 曾庆辉, 王雨薇, 李 莉. 土壤酸化作用对磺胺氯哒嗪吸附行为的影响[J]. 土壤, 2019, 51(2): 359-365.
- ZENG Qing-hui, WANG Yu-wei, LI Li. Effect of acidification on adsorption behavior of sulfachloropyridazine (SCP) by black soil[J]. *Soil*, 2019, 51(2): 359-365.