

## 高铁酸钾/高锰酸钾改性生物炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附研究

蒋子昀, 徐敏, 伍钧

引用本文:

蒋子昀, 徐敏, 伍钧. 高铁酸钾/高锰酸钾改性生物炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附研究[J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(4): 876–883.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1123>

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

### CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>气氛下热解工艺对稻秆生物炭吸附Cd<sup>2+</sup>的影响

周红卫, 陈振焱, 胡超, 张亚平, 顾东清

*农业环境科学学报*. 2020, 39(7): 1605–1612 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-1406>

### 生物炭基硫酸盐还原菌(SRB)对Cr(VI)的吸附效应及作用机制

朱晓丽, 李雪, 寇志健, 王军强, 尚小清, 陈超

*农业环境科学学报*. 2021, 40(4): 866–875 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1156>

### 锰氧化物改性生物炭对水中四环素的强化吸附

赵志伟, 陈晨, 梁志杰, 崔福义

*农业环境科学学报*. 2021, 40(1): 194–201 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0803>

### 双孢菇菌糠生物炭吸附Pb<sup>2+</sup>机制及其环境应用潜力

张国胜, 程红艳, 张海波, 苏龙, 何小芳, 田鑫, 宁瑞艳

*农业环境科学学报*. 2021, 40(3): 659–667 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0961>

### 黄腐酸改性膨润土对氮素淋失和氮肥利用率的影响

孔柏舒, 焦树英, 李永强, 沈玉文, 李焱, 张子胥, 付春雨

*农业环境科学学报*. 2020, 39(10): 2371–2379 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0838>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

蒋子阳, 徐敏, 伍钧. 高铁酸钾/高锰酸钾改性生物炭对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附研究[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(4): 876–883.

JIANG Zi-yang, XU Min, WU Jun. Adsorption of Cd<sup>2+</sup> by potassium ferrate/potassium permanganate-modified vinasse biochar[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2021, 40(4): 876–883.



开放科学 OSID

# 高铁酸钾/高锰酸钾改性生物炭对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附研究

蒋子阳, 徐敏, 伍钧\*

(四川农业大学环境学院, 成都 611130)

**摘要:**为增强生物炭对 Cd 的吸附性能,以 600 °C 制备的酒糟生物炭(BC)为原料,采用 K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>和 KMnO<sub>4</sub>氧化活化的方式制备改性生物炭,分别标记为 BCFE 和 BCMN,采用全自动比表面积和孔隙度分析仪(BET)、电子显微镜-能谱仪(SEM-EDS)对改性前后酒糟生物炭的性质进行分析,并探究改性生物炭对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附效果。结果表明,添加 K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>和 KMnO<sub>4</sub>可有效地将 Fe 和 Mn 负载到生物炭上,分别在生物炭表面生成铁氧化物与锰氧化物。BCFE 的总官能团含量分别是 BC 和 BCMN 的 1.8 倍和 1.5 倍,BCFE 的含氧官能团与芳香性结构更为丰富。K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>和 KMnO<sub>4</sub>改性显著提高了生物炭的比表面积,3 种材料比表面积表现为:BCFE(2 302.0 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)>BCMN(521.3 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)>BC(245.9 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)(*P*<0.05),BCFE 的比表面积分别是 BC 和 BCMN 的 9.4 倍和 4.4 倍。吸附试验结果显示,当达到吸附平衡时,3 种材料对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附量大小表现为 BCFE(7.46 mg·g<sup>-1</sup>)>BCMN(5.61 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)>BC(1.46 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)(*P*<0.05)。3 种生物炭对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附动力学模型均符合准二级动力学模型,吸附速率由快到慢排序为:BCFE>BCMN>BC;吸附等温模型均符合 Langmuir 模型,吸附过程为单分子层吸附,最大吸附量(*Q<sub>m</sub>*)表现为:BCFE>BCMN>BC。因此,K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>和 KMnO<sub>4</sub>改性处理显著改善了生物炭的结构,提高了对 Cd 的吸附能力,且 K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>改性效果明显优于 KMnO<sub>4</sub>。可见,经 K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>改性的生物炭具有较好的吸附潜力,可作为 Cd 废水处理的有效材料。

**关键词:**酒糟生物炭;高铁酸钾;高锰酸钾;改性;Cd<sup>2+</sup>;吸附

中图分类号:X703 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2021)04-0876-08 doi:10.11654/jaes.2020-1123

## Adsorption of Cd<sup>2+</sup> by potassium ferrate/potassium permanganate-modified vinasse biochar

JIANG Zi-yang, XU Min, WU Jun\*

(College of Environmental Sciences, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130, China)

**Abstract:** Vinasse biochar (BC) pyrolyzed at 600 °C was modified by K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> (BCFE) or KMnO<sub>4</sub> (BCMN). The modified biochar was characterized by BET and SEM-EDS. The results showed that Mn-oxide and Fe-oxide were successfully loaded onto BCMN and BCFE, respectively. The total functional group content of BCFE was 1.8 times and 1.5 times higher than that of BC and BCMN, respectively. BCFE had more oxygen-containing functional groups and conjugated aromatic structures than the other biochars. The order of the specific surface area was BCFE (2 302.0 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)>BCMN (521.3 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)>BC (245.9 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) (*P*<0.05), with the specific surface area of BCFE being 9.4 times and 4.4 times higher than that of BC and BCMN, respectively. The adsorption capacities of Cd<sup>2+</sup> by BC, BCMN, and BCFE were 1.46, 5.61, and 7.46 mg·g<sup>-1</sup>, respectively, with significant differences among the three biochars (*P*<0.05). The adsorption kinetics of Cd<sup>2+</sup> on BC, BCMN, and BCFE were described by the pseudo-second-order kinetic model. The adsorption rate of Cd by different biochars was in the order of BCFE>BCMN>BC. Isothermal adsorption of Cd<sup>2+</sup> by BC, BCMN, and BCFE was described by the Langmuir isotherm, thereby indicating that the adsorption by biochar was single molecular layer adsorption. The order of the maximum adsorption capacity (*Q<sub>m</sub>*) was as follows: BCFE>BCMN>BC. The addition of K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>/KMnO<sub>4</sub> improved the structure of the biochar and increased the adsorption capacity of Cd, and the adsorption capacity of Cd by BCFE was higher than that of the BCMN. The results demonstrate that BCFE has an effective Cd removal ability from wastewater.

**Keywords:** vinasse biochar; K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>; KMnO<sub>4</sub>; modification; Cd<sup>2+</sup>; adsorption

收稿日期:2020-09-24 录用日期:2020-11-25

作者简介:蒋子阳(1997—),男,浙江台州人,硕士研究生,主要从事土壤重金属治理。E-mail:994030879@qq.com

\*通信作者:伍钧 E-mail:wuj1962@163.com

基金项目:四川省科技支撑计划项目(2015SZ0007,2016NZ0039)

Project supported: The Provincial Science and Technology Support Program of Sichuan Province, China (2015SZ0007, 2016NZ0039)

Cd是一种致癌的重金属,其在环境中具有持久性、不可降解性等特点<sup>[1-2]</sup>。近年来,随着我国工业化迅速发展,越来越多的废水排入水体中,导致水体Cd污染日益严重,从而直接或间接地危害人类健康<sup>[3-4]</sup>。因此,采取相应的措施对水环境中的Cd污染进行治理显得十分必要。目前,去除水中Cd的方法有膜分离法、化学沉淀法、氧化还原法、离子交换、电化学法以及吸附法<sup>[5-7]</sup>。吸附法因操作简单、净化高效、节省资源且不易产生二次污染物等特点,在重金属废水处理方面有一定的优势。

生物炭是生物质在完全或部分缺氧情况下经热解产生的碳质材料<sup>[8-11]</sup>,具有较大的孔隙度和比表面积<sup>[12]</sup>,且表面富含羧基、羟基、羰基等官能团<sup>[13]</sup>。目前,研究表明大多农林废弃物制备的生物炭是有效的吸附剂,例如玉米秸秆<sup>[14]</sup>、核桃青皮<sup>[15]</sup>和花生壳<sup>[16]</sup>等。马锋锋等<sup>[17]</sup>以小麦秸秆制备生物炭,研究其对Cd<sup>2+</sup>的吸附性能,结果表明小麦秸秆生物炭对Cd<sup>2+</sup>的最大吸附量为17.83 mg·g<sup>-1</sup>。

通过简单热裂解炭化产生的生物炭其官能团、比表面积和孔隙度等有限<sup>[18]</sup>,对重金属离子的吸附能力达不到实际需求。改进生物炭吸附能力的方法包括酸碱活化、氧化、负载金属等<sup>[19-25]</sup>。通过氧化和碱活化可以增加比表面积、含氧官能团并丰富孔隙结构。如Xue等<sup>[26]</sup>发现H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>处理的花生壳生物炭对Pb<sup>2+</sup>的吸附量由处理前的0.88 mg·g<sup>-1</sup>上升至22.82 mg·g<sup>-1</sup>;沈王庆等<sup>[27]</sup>采用NaOH/KOH对柠檬渣生物炭活化,发现活化后的柠檬渣生物炭比表面积和对Pb<sup>2+</sup>的吸附量均为活化前的3倍。此外,通过负载金属氧化物可增强生物炭对重金属离子的吸附能力<sup>[28-29]</sup>。胡学玉等<sup>[30]</sup>将Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>负载至玉米秸秆生物炭,制得的生物炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附量比原先提高了1.8倍。

高锰酸钾(KMnO<sub>4</sub>)具有强氧化性,分解能够生成MnO<sub>2</sub>,目前被广泛地应用为改性试剂,且取得了良好的改性效果<sup>[31-33]</sup>。高铁酸钾(K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>)是一种具备强氧化能力的铁盐,其氧化性强于高锰酸钾,且溶于水分解生成KOH,因此,K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>作为改性剂同时包含了氧化活化、铁氧化物负载和KOH活化的功能。然而,目前鲜有K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>改性生物炭的相关研究。为此,本研究以酒糟生物炭(BC)为原料,以K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>、KMnO<sub>4</sub>为活化剂,通过搅拌混合的方式制备负铁生物炭(BCFE)和负锰生物炭(BCMN),分析其结构性质的变化,考察其对模拟废水中Cd<sup>2+</sup>的吸附性能及吸附机理,为废水中Cd的去除提供理论及数据支撑,同时推进生物

炭的广泛应用。

## 1 材料与方法

### 1.1 生物炭的制备

酒糟取自四川省邛崃市某酒业有限公司。将酒糟风干,于80℃烘箱中烘干,粉碎过100目筛。粉碎后的酒糟置于马弗炉中,在限氧条件下,600℃热解2h,待自然冷却后取出,再次过100目筛,制得酒糟生物炭,标记为BC。

取50g酒糟生物炭于500mL烧杯中,分别加入250mL 2%的KMnO<sub>4</sub>溶液、5g K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>粉末,逐步、分次加入高纯水250mL,同时用玻璃棒搅拌30min,然后在80℃磁力搅拌器下搅拌6h,置于105℃烘箱中烘干至质量无变化,粉碎,过100目筛。将上述样品置于马弗炉中,限氧条件下,600℃热解1h,待自然冷却后取出,再次过100目筛,制得高锰酸钾改性生物炭、高铁酸钾改性生物炭,分别标记为BCMN、BCFE。

### 1.2 生物炭性质分析

采用高温马弗炉灼烧法测定灰分;利用pH计测定生物炭pH值;采用全自动比表面积和孔隙度分析仪(ASAP2460, Micromeritics, 美国)分析生物炭比表面积和孔径分布;采用Boehm滴定法测定生物炭表面酸碱基团含量;以上的检测数据均重复3次。生物炭表面形貌与元素组成(C、O、K、Fe、Mn)采用扫描电子显微镜-能谱仪(MERLIN Compact, ZEISS, 德国)分析;表面官能团的分布变化情况,采用傅里叶变换红外光谱仪(VERTEX 70, Bruker, 德国)测定,采用KBr压片制样,扫描区域为400~4 000 cm<sup>-1</sup>。生物炭矿物成分采用X射线衍射仪(D8 Advance, Bruker, 德国)分析。

### 1.3 吸附试验

#### 1.3.1 不同材料对Cd<sup>2+</sup>的吸附试验

用CdCl<sub>2</sub>配制浓度为1 000 mg·L<sup>-1</sup>的Cd<sup>2+</sup>储备液,于4℃下储存。分别称取0.05g的BC、BCMN、BCFE于50mL离心管中,加入20mL的20 mg·L<sup>-1</sup>的Cd<sup>2+</sup>溶液,采用0.1 mol·L<sup>-1</sup>的HNO<sub>3</sub>和0.1 mol·L<sup>-1</sup>的NaOH调节溶液pH值为6.0±0.1,以0.01 mol·L<sup>-1</sup>的NaNO<sub>3</sub>为支持电解质。离心管于25℃、150 r·min<sup>-1</sup>下振荡18h,以4 000 r·min<sup>-1</sup>速度离心20min,过0.45 μm滤膜,用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, 7700x, Agilent, 美国)测定滤液中Cd<sup>2+</sup>的浓度。

#### 1.3.2 吸附动力学试验

分别称取0.05g的BC、BCMN、BCFE于50mL离

心管中,加入 20 mL  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cd}^{2+}$  溶液,调节 pH 值为  $6.0 \pm 0.1$ ,振荡,分别于 5、20、40 min 和 1、2、4、6、8、12、24 h 取样,随后离心 20 min,过滤,用 ICP-MS 测定滤液中  $\text{Cd}^{2+}$  的浓度。

### 1.3.3 吸附等温线试验

分别称取 0.05 g 的 BC、BCM、BCFE 于 50 mL 离心管中,分别加入 20 mL 浓度为 2、10、20、40、60、80  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Cd}^{2+}$  溶液,调节 pH 值为  $6.0 \pm 0.1$ ,振荡 18 h,振荡结束后,离心 20 min,过滤后用 ICP-MS 测定滤液中  $\text{Cd}^{2+}$ 。

### 1.4 数据处理

吸附平衡时生物炭对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附量计算公式为:

$$Q_e = V(p_0 - p_e) / m$$

式中: $Q_e$  为生物炭平衡吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $p_e$  为溶液吸附平衡浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $p_0$  为初始溶液中  $\text{Cd}^{2+}$  质量浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $V$  为溶液体积, L;  $m$  为生物炭烘干质量, g。

吸附动力学数据采用 Lagergren 准一级动力学方程和准二级动力学方程进行拟合:

$$\text{准一级动力学方程: } Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t})$$

$$\text{准二级动力学方程: } Q_t = Q_e k_2 t / (1 + Q_e k_2 t)$$

式中: $Q_t$  和  $Q_e$  分别为  $t$  时刻的吸附量和平衡时的吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $t$  为时间, h;  $k_1$  为一级吸附速率常数,  $\text{h}^{-1}$ ;  $k_2$  为二级吸附速率常数,  $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

等温吸附数据用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程进行拟合,方程如下:

$$\text{Langmuir 方程: } Q_e = Q_m K_L p_e / (1 + K_L p_e)$$

$$\text{Freundlich 方程: } Q_e = K_F p_e^n$$

式中: $Q_m$  为生物炭饱和吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $Q_e$  为生物炭平衡吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $p_e$  为溶液吸附平衡浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $K_L$  为 Langmuir 吸附特征常数,  $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ;  $K_F$  和  $n$  为 Freundlich 特征常数,  $K_F$  为与吸附容量有关的参数,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $n$

为吸附质分子与吸附剂表面作用强度有关的参数。

采用 SPSS 23.0 与 Excel 2016 进行统计分析,最小显著差异法(LSD)用于多重比较,显著性水平  $P$  取 0.05;采用 Jade 6.0 软件对生物炭样品进行物相分析;作图采用 Origin 8.0 软件。

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性生物炭基本理化性质分析

改性前后生物炭的性质如表 1 所示。可知,改性后生物炭的 pH 表现出增加的趋势,且 3 种生物炭的 pH 值差异显著 ( $P < 0.05$ )。BCM、BCFE 的灰分含量分别是 BC 的 2.0、2.2 倍,这主要与改性后引入了 Mn、Fe 氧化物有关。此外,灰分的增加与 pH 的提高密切相关,因此灰分的增加也是改性后 pH 增加的原因之一。3 种生物炭的表面积由大到小依次为 BCFE ( $2302.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) > BCM ( $521.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) > BC ( $245.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) ( $P < 0.05$ ), BCFE 的比表面积分别是 BC 和 BCM 的 9.4 倍和 4.4 倍。微孔比表面积表现为 BCFE ( $941.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) > BCM ( $158.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) > BC ( $87.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) ( $P < 0.05$ ), BCM 和 BCFE 微孔比表面积分别是 BC 的 1.8 倍和 10.7 倍;平均孔径表现为 BC > BCM > BCFE ( $P < 0.05$ )。由此可见,两种改性方式均显著增加了酒糟生物炭的比表面积和微孔数量,但是高铁酸钾改性的效果更佳,这可能是由于高铁酸钾溶于水后会分解生成 KOH,在活化时酒糟生物炭表面可以与 KOH 发生反应,促进其孔径形成<sup>[34]</sup>。除此之外,高铁酸钾的氧化性比高锰酸钾更强,更有利于改善生物炭的表面结构。

生物炭的官能团影响生物炭的酸碱性,同时也是影响其吸附效果的重要指标。官能团包括酸性基团(羧基、酚羟基)及碱性基团(羰基、苯并吡喃、醚基和吡喃酮等),此外,共轭  $\pi$  结构也会导致生物炭呈碱

表 1 不同生物炭的基本性质

Table 1 Physical and chemical properties of BC, BCM and BCFE

项目 Projects	BC	BCM	BCFE
pH 值 pH Value	9.60±0.20c	10.70±0.26b	11.50±0.17a
灰分 Ash content/%	13.76±1.01c	27.67±1.80b	30.94±1.80a
比表面积 Specific area/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	245.9±25.6c	521.3±4.5b	2302.0±111.5a
t-plot 微孔比表面积 Specific surface area of micropores/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	87.7±7.1c	158.8±8.5b	941.6±23.9a
平均孔径 Average pore diameter /nm	4.627±0.224a	3.735±0.067b	2.656±0.238c
总官能团 Total functional groups/( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ )	1.214±0.043c	1.453±0.055b	2.185±0.107a
酸性官能团 Acid functional groups/( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ )	0.129±0.018b	0.068±0.009c	0.505±0.013a
碱性官能团 Basic functional groups/( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ )	1.085±0.101c	1.385±0.035b	1.680±0.081a

注:数字为平均值±标准差( $n=3$ ),同行不同字母表示差异显著( $P < 0.05$ )。下同。

Note: Data indicate mean ± standard errors ( $n=3$ ), and different letters in the same row indicate significant differences ( $P < 0.05$ ). The same below.

性<sup>[35-36]</sup>。研究表明通过碱改性或负铁可显著增加生物炭的官能团数量。汪怡等<sup>[37]</sup>利用KOH改性玉米秸秆生物炭,发现改性后的玉米秸秆生物炭碱性基团含量较玉米秸秆生物炭增加了90%;Li等<sup>[38]</sup>利用FeCl<sub>3</sub>改性油菜秸秆生物炭,发现改性后生物炭的酸性基团含量增加了520%。本研究发现,3种生物炭的含氧官能团总量表现为:BCFE(2.185 mmol·g<sup>-1</sup>)>BCMN(1.453 mmol·g<sup>-1</sup>)>BC(1.214 mmol·g<sup>-1</sup>)(*P*<0.05)。其中,BCFE和BCMN碱性官能团较BC分别增加了54.8%和27.6%;BCFE酸性官能团含量较BC增加了291.5%,而BCMN较BC减少了47.3%,因此,与高锰酸钾处理相比,高铁酸钾产生的强氧化作用和KOH活化作用同时丰富了碱性官能团含量,而负载在生物炭表面的铁氧化物同时提供了更多的酸性基团,高铁酸钾结合了碱改性与铁盐改性的优点,对生物炭官能团含量提升更显著。

表2为3种生物炭元素组成。可知,C元素的含量表现为:BC>BCMN>BCFE;O元素的含量表现为:BCFE>BCMN>BC。O/C质量比可以表征生物炭的极性程度,BC、BCMN和BCFE的O/C原子比分别为0.33、0.56和0.82,可见,与BC相比,BCMN和BCFE的极性表现出增加的趋势,芳香结构更丰富。BCMN和BCFE的K元素分别是BC的5.1倍和6.1倍,可见改性后生物炭的K元素显著增加,K成功的负载到生物炭上。BCMN中的Mn元素达10.40%,BCFE中的Fe元

素含量高达14.96%,证实了Fe和Mn有效地负载到了生物炭上。

图1为不同生物炭的电镜扫描图,由图可见,BC表面光滑,结构整齐,孔径分布少。BCMN的孔隙大小不均匀,且分布不规则,表面粗糙,分布着许多颗粒,这可能是MnO<sub>2</sub>颗粒。BCFE表面大量孔状分布,有明显的类似网状的孔隙结构,孔隙疏松,这可能是K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>的强氧化作用及其分解产生的KOH活化的作用,使酒糟生物炭表面产生更多微孔结构,从而可增加污染物与生物炭的接触面积,利于污染物的去除。此外,BCFE表面存在细小的颗粒,可能是铁氧化物颗粒附着在生物炭表面。

BC、BCMN和BCFE的红外光谱图如图2所示。3种生物炭在3 230~3 551、812 cm<sup>-1</sup>和448 cm<sup>-1</sup>处均出现了相似的一OH伸缩振动峰、芳环C—H吸收峰和Si—O振动峰。1 699、1 600 cm<sup>-1</sup>和1 104 cm<sup>-1</sup>处分别为C=O、C=C和C—O伸缩振动,其中C—O键可能来自芳香/醚键,BCMN和BCFE在这3处的振幅较BC明显,说明BCFE和BCMN具备更多的羰基、芳环结构和碱性基团。BCFE在1 379 cm<sup>-1</sup>处出现了明显的一NO<sub>2</sub>振动峰,一NO<sub>2</sub>是共轭体系,因此BCFE的共轭结构比较丰富。551、560 cm<sup>-1</sup>处分别对应的是Mn—O振动峰和Fe—O振动峰。BCMN处理下Mn—O振幅明显,BCFE处理下Fe—O振幅明显,表明生物炭经KMnO<sub>4</sub>或K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>处理有效地负载了氧化锰或氧化铁。KMnO<sub>4</sub>或K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>改性使得BCFE和BCMN表面碱性官能团丰富、 $\pi$ 共轭芳香性结构更显著。

对比3种生物炭吸附Cd<sup>2+</sup>后官能团的变化发现,一OH、C=O和C—O振动峰发生了较明显的变化,说明含氧官能团与Cd<sup>2+</sup>发生了络合反应。一NO<sub>2</sub>振动峰消失,芳环C—H吸收峰和C=C振动峰发生位移, $\pi$ 共轭芳香性结构与Cd<sup>2+</sup>发生反应形成稳定结构。Mn—O和Fe—O振动峰均有位移和减弱,可能是

表2 不同生物炭的元素含量

Table 2 Elements content of BC, BCMN and BCFE

样品 Samples	元素组成 Elements composition/%				
	C	O	K	Fe	Mn
BC	64.46	21.20	0.89	—	—
BCMN	50.19	28.28	4.54	—	10.40
BCFE	40.12	33.02	5.45	14.96	—

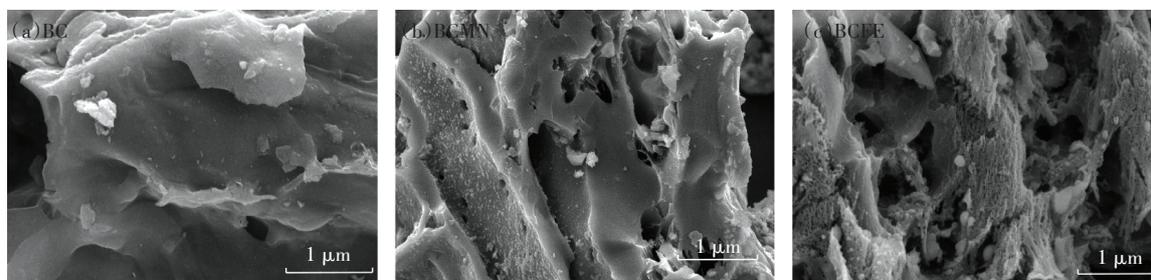


图1 不同生物炭的电镜扫描图(×2 000倍)

Figure 1 The SEM-EDS images of BC, BCMN and BCFE(×2 000 times)

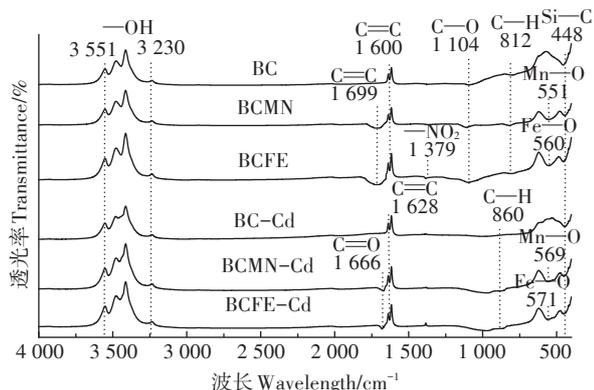


图2 不同生物炭吸附 Cd<sup>2+</sup>前后的红外光谱

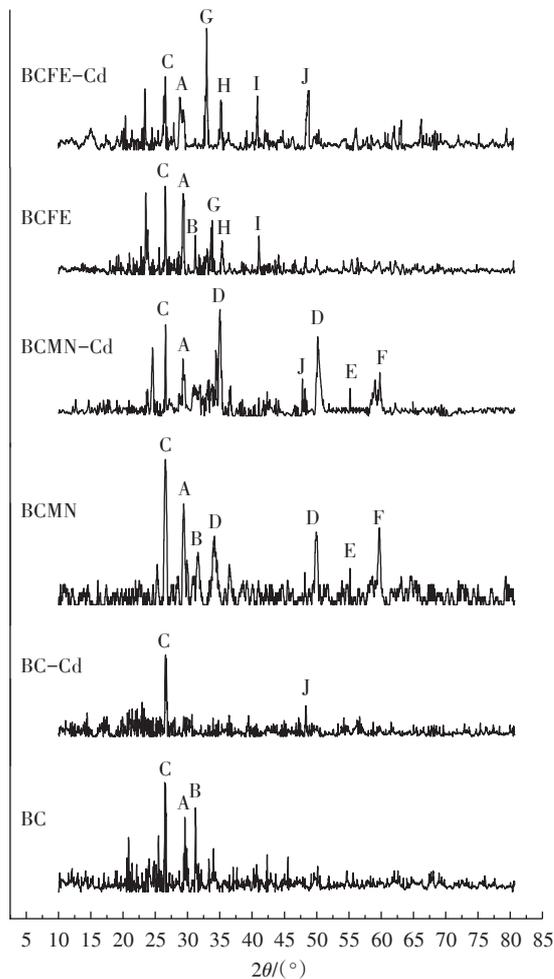
Figure 2 FT-IR spectra of BC, BCMN and BCFE before and after Cd<sup>2+</sup> adsorption

锰氧化物和铁氧化物与 Cd<sup>2+</sup>发生络合或者静电吸附。

生物炭对 Cd<sup>2+</sup>吸附前后的 XRD 图如图 3 所示。可知 3 种生物炭在 2θ=31.9°左右的强峰说明 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的存在, BCMN 于 2θ=34.7°和 49.5°出现了 MnO<sub>2</sub> 衍射峰, 于 2θ=55.1°和 59.1°分别出现了 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MnSiO<sub>4</sub> 衍射峰, BCFE 于 2θ=33.5°、35.4°、41.1°附近分别生成了 Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衍射峰, 表明改性过程中生成了不同价态的锰氧化物或铁氧化物, 锰氧化物、铁氧化物分别成功地嵌入生物炭中。3 种生物炭吸附 Cd<sup>2+</sup>后发生了明显的变化, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 衍射峰强度均消失, BC 的 CaCO<sub>3</sub> 衍射峰消失, 3 种生物炭均于 2θ=48.2°生成了 CdCO<sub>3</sub> 衍射峰, 说明 CaCO<sub>3</sub> 和 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 参与了 Cd<sup>2+</sup> 的吸附过程, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 与 Cd<sup>2+</sup> 反应生成矿物相沉淀, BC 中碳酸盐含量较少, 经过吸附 Cd<sup>2+</sup> 后基本上消失, 而 BCMN 和 BCFE 中碳酸盐含量较多, 吸附 Cd<sup>2+</sup> 后仍含有未被消耗的碳酸盐, 对 Cd<sup>2+</sup> 的沉淀能力仍未饱和, 因此改性提高了生物炭对 Cd<sup>2+</sup> 的沉淀能力。

### 2.2 不同生物炭对 Cd 吸附量差异

生物炭对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附量如图 4 所示。BC、BCMN 和 BCFE 对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附量分别为 1.46、5.61 mg·g<sup>-1</sup> 和 7.46 mg·g<sup>-1</sup>, 不同生物炭对 Cd 的吸附能力表现为 BCFE>BCMN>BC (P<0.05)。由此可见, 高锰酸钾和高铁酸钾改性有效提高了酒糟生物炭对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附能力, 与 BC 相比, BCMN 和 BCFE 对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附量分别提高了 2.8 倍和 4.1 倍。且与 BCMN 相比, BCFE 吸附量更高, 说明高铁酸钾对酒糟生物炭的改性效果比高锰酸钾好, 这可能是因为 BCFE 具有更大的比表面积、更丰富的孔隙结构, 富含更多的含氧官能团和 π 共轭芳香性结构。除此之外, 负载的铁氧化物能够有效地吸附 Cd<sup>2+</sup>。



A: CaCO<sub>3</sub>; B: K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; C: SiO<sub>2</sub>; D: MnO<sub>2</sub>; E: Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; F: MnSiO<sub>4</sub>; G: Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; H: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; I: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; J: CdCO<sub>3</sub>

图3 不同生物炭吸附 Cd<sup>2+</sup>前后的 XRD 图谱

Figure 3 X-ray diffraction patterns of BC, BCMN and BCFE before and after Cd<sup>2+</sup> adsorption

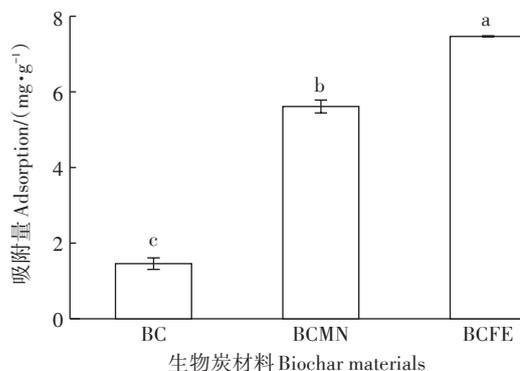


图4 不同生物炭对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附量

Figure 4 Adsorption capacities of Cd<sup>2+</sup> by BC, BCMN and BCFE

### 2.3 不同生物炭对 Cd 吸附动力学分析

BC、BCMN 和 BCFE 对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附量随时间的变

化曲线见图5。3种生物炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附曲线类型基本一致,吸附量均随时间的延长而增加。BC在8h左右基本达到饱和状态,BCFE和BCMN于12h左右曲线趋向水平,吸附达到平衡。0~4h内,3种生物炭均处于快速吸附阶段。4~8h内,BCFE和BCMN吸附速率仍然较快,而BC吸附速率逐渐缓慢。吸附进行到8h时,3种生物炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附量表现为BCFE(7.50 mg·g<sup>-1</sup>)>BCMN(4.14 mg·g<sup>-1</sup>)>BC(1.44 mg·g<sup>-1</sup>),此时BC、BCMN和BCFE的吸附量分别达到饱和和吸附量的85%、79%和89%。这说明BCFE前8h的吸附效率最高,其次是BC,BCMN的吸附效率最低,可能是因为BCFE比表面积大、孔隙疏松,表面的吸附位点能够快速与溶液中Cd<sup>2+</sup>接触且发生反应;而BC表面光滑,结构单一,Cd<sup>2+</sup>的移动顺畅,吸附过程阻力较小;BCMN虽然比表面积较大,但是表面负载了许多颗粒,可能会造成孔隙堵塞,导致Cd<sup>2+</sup>的移动受阻。

经准一级动力学方程和准二级动力学方程拟合得到的3种生物炭的吸附动力学相关参数见表3。由表知,BC、BCFE、BCMN的准二级动力学方程拟合系数R<sup>2</sup>分别为0.967、0.963和0.988,均大于准一级动力学方程。因此,准二级动力学方程更适合描述3种生物炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附过程。准二级动力学模型主要与

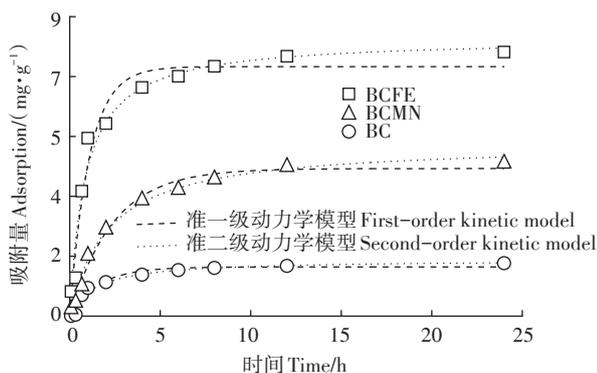


图5 不同生物炭的吸附动力学曲线

Figure 5 Adsorption kinetic curves of BC, BCMN and BCFE

表3 吸附动力学模型拟合参数

Table 3 Adsorption kinetic models of BC, BCMN and BCFE

样品 Samples	一级动力学方程 First-order kinetic equation			二级动力学方程 Second-order kinetic equation		
	$Q_e/$ (mg·g <sup>-1</sup> )	$k_1/h^{-1}$	$R^2$	$Q_e/$ (mg·g <sup>-1</sup> )	$k_2/$ (g·mg <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )	$R^2$
BC	1.54	0.475	0.961	1.69	0.428	0.967
BCMN	4.43	0.419	0.986	5.20	0.091	0.988
BCFE	7.79	0.689	0.944	8.35	0.138	0.963

化学吸附有关,因此,3种生物炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附以化学作用为主,其吸附饱和量 $Q_e$ 表现为BCFE(8.35 mg·g<sup>-1</sup>)>BCMN(5.20 mg·g<sup>-1</sup>)>BC(1.69 mg·g<sup>-1</sup>),BCMN和BCFE的 $Q_e$ 分别为BC的3.1倍和4.9倍,说明BCFE的吸附位点多于BCMN,且远多于BC。准二级动力学模型拟合得到的吸附速率常数 $k_2$ 可以反映吸附过程的快慢, $k_2$ 越大,表明吸附达到平衡所需要的时间越短。3种生物炭吸附达到平衡的速率由快至慢为BC(0.428 g·mg<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>)>BCFE(0.138 g·mg<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>)>BCMN(0.091 g·mg<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>),可见BCFE的达到平衡所需时间较BC更长。结合上文所述,在0~8h内BCFE的吸附速率较BC快,8h后BCFE吸附速率下降,此时BCFE对Cd<sup>2+</sup>的吸附主要通过表面含氧官能团和 $\pi$ 共轭芳香性结构对Cd<sup>2+</sup>的络合及阳离子- $\pi$ 作用,此类反应速率较慢,因此降低了BCFE的吸附速率,但是这类吸附机制对Cd<sup>2+</sup>的固定更牢固,不易受环境的影响。

#### 2.4 生物炭对Cd吸附的等温曲线分析

采用Langmuir等温吸附模型和Freundlich等温吸附模型拟合的吸附结果见图6,相关参数如表4所示。由表知,3种生物炭的Langmuir方程拟合系数R<sup>2</sup>均大于Freundlich方程,可见BC、BCMN和BCFE对Cd<sup>2+</sup>的吸附过程更符合Langmuir模型,表明该吸附过程为单分子层吸附。 $Q_m$ 为最大吸附量,3种生物炭的 $Q_m$ 表现为BCFE(12.90 mg·g<sup>-1</sup>)>BCMN(6.65 mg·g<sup>-1</sup>)>BC(2.81 mg·g<sup>-1</sup>),BCFE和BCMN的 $Q_m$ 分别是BC的4.6倍和2.4倍。 $K_L$ 值反映的是生物炭对Cd<sup>2+</sup>的亲合力,BCFE的 $K_L$ 值(0.725 L·mg<sup>-1</sup>)和BCMN的 $K_L$ 值(0.628 L·mg<sup>-1</sup>)分别是BC(0.089 L·mg<sup>-1</sup>)的8.1倍和7.1倍,可见,改性后均可显著提高酒糟生物炭对Cd<sup>2+</sup>的亲合力及饱和吸附量,其中高铁酸钾改性的效果更

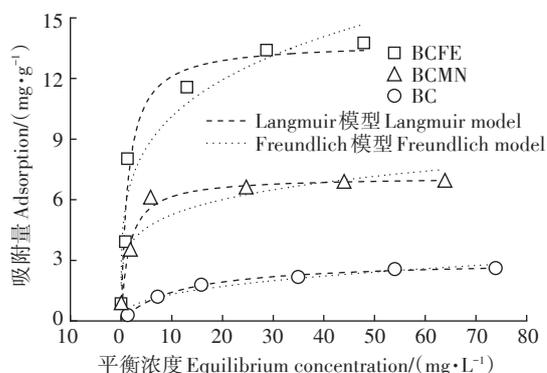


图6 不同生物炭的吸附等温曲线

Figure 6 Adsorption isotherm of BC, BCMN and BCFE

表4 吸附等温线模型拟合参数

Table 4 Adsorption isotherm models of BC, BCMN and BCFE

	Langmuir			Freundlich		
	$Q_m/(mg \cdot g^{-1})$	$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	$R^2$	$n$	$K_F$	$R^2$
BC	2.81	0.089	0.994	0.378	0.514	0.937
BCMN	6.65	0.628	0.965	0.192	3.156	0.866
BCFE	12.90	0.725	0.951	0.238	5.459	0.919

为显著,与前文结果一致。

### 3 结论

(1)  $K_2FeO_4$ 和 $KMnO_4$ 改性可很好地将Fe和Mn负载到生物炭上,在生物炭表面分别生成铁氧化物与锰氧化物。两种改性方式均能显著提高生物炭的pH值、增加矿物成分、富含氧官能团与 $\pi$ 共轭芳香性结构、活化孔隙结构以及增大比表面积,且 $K_2FeO_4$ 改性的效果较 $KMnO_4$ 更好。

(2) BCMN和BCFE对 $Cd^{2+}$ 的吸附量分别为 $5.61 mg \cdot g^{-1}$ 和 $7.46 mg \cdot g^{-1}$ ,二者对 $Cd^{2+}$ 的吸附量分别为BC的3.8倍和5.1倍,说明改性提高了生物炭对 $Cd^{2+}$ 的吸附。BCMN和BCFE对 $Cd^{2+}$ 吸附机制基本相同,包括静电吸附、表面官能团络合、 $\pi$ 共轭芳香性结构的阳离子- $\pi$ 作用、矿物沉淀。且BCFE对 $Cd^{2+}$ 吸附效果比BCMN更好。

(3) BCFE对 $Cd^{2+}$ 的吸附符合Langmuir等温吸附模型,吸附为单分子层吸附,最大吸附量为 $12.90 mg \cdot g^{-1}$ ,是BC的4.6倍。BCFE对 $Cd^{2+}$ 的吸附符合准二级动力学方程,吸附过程分为两个阶段,前期的快速阶段主要依赖于比表面积和孔隙结构,后期的慢速阶段主要通过沉淀作用、表面含氧官能团和 $\pi$ 共轭芳香性结构对 $Cd^{2+}$ 络合及阳离子- $\pi$ 作用。

#### 参考文献:

[1] Song Z G, Lian F, Yu Z H, et al. Synthesis and characterization of a novel  $MnO_2$ -loaded biochar and its adsorption properties for  $Cu^{2+}$  in aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 242(4): 36-42.

[2] Deng Y Y, Huang S, David A, et al. Adsorption behaviour and mechanisms of cadmium and nickel on rice straw biochars in single and binary-metal systems[J]. *Chemosphere*, 2019, 218(3): 308-318.

[3] Kalderis D, Koutoulakis D, Paraskeva P, et al. Recent epidemiological studies on itai-itai disease as achronic cadmium poisoning in Japan[J]. *Water Science & Technology*, 2000, 42(8): 147-154.

[4] Ritusmita G, Jaehong S, Shantanu D, et al. Characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from *Ipomoea*

*fistulosa* at different pyrolytic temperatures[J]. *Ecological Engineering*, 2016, 97(1): 444-451.

- [5] 谢晓君,王方园,王光军,等.中国地表水重金属污染的进展研究[J].*环境科学与管理*, 2017, 42(2): 31-34. XIE Xiao-jun, WANG Fang-yuan, WANG Guang-jun, et al. Research progress of heavy metal pollution of surface water in China[J]. *Environmental Science and Management*, 2017, 42(2): 31-34.
- [6] 孙维锋,肖迪.水体重金属污染现状及治理技术[J].*能源与节能*, 2012(2): 49-50. SUN Wei-feng, XIAO Di. Current situation and treatment technology of heavy metal pollution in water[J]. *Energy and Energy Conservation*, 2012(2): 49-50.
- [7] 邓景衡,余侃萍,肖国光,等.吸附法处理重金属废水研究进展[J].*工业水处理*, 2014, 34(11): 4-7. DENG Jing-heng, YU Kan-ping, XIAO Guo-guang, et al. Research progress on treatment of heavy metal wastewater by adsorption method[J]. *Industrial Water Treatment*, 2014, 34(11): 4-7.
- [8] Conti R, Fabbri D, Vassura I, et al. Comparison of chemical and physical indices of thermal stability of biochars from different biomass by analytical pyrolysis and thermogravimetry[J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2016, 122(1): 160-168.
- [9] Collins A A, Jolanta K M, Steven F, et al. Restoration of soil quality using biochar and brown coal waste: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 722(10): 785-852.
- [10] Emma M. Putting the carbon back: Black is the new green[J]. *Nature*, 2006, 442(8): 624-626.
- [11] Schulz H, Dunst G, Glaser B. Positive effects of composted biochar on plant growth and soil fertility[J]. *Agronomy for Sustainable Development*, 2013, 33(4): 817-827.
- [12] Davarnejad R, Panahi P.  $Cu^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  removal from aqueous solutions by adsorption on Henna and optimization of effective parameters by using the response surface methodology[J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2016, 33(2): 270-275.
- [13] Sandeep K, Reginad E M, Lal C R, et al. Biochar preparation from parthenium hysterophorus and its potential use in soil application[J]. *Ecological Engineering*, 2013, 55(11): 67-72.
- [14] 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 characteristics and influencing factors of corn stover biochar to  $Cd^{2+}$ [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(5): 958-964.
- [15] 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. Research on adsorption characteristics of walnut green peel biochar to heavy metals of lead and copper[J]. *Environmental Science*, 2016, 36(4): 1190-1198.
- [16] 王震宇,刘国成,李锋民,等.不同热解温度生物炭对 $Cd(II)$ 的吸附特性[J].*环境科学*, 2014, 35(12): 4735-4744. WANG Zhen-yu, LIU Guo-cheng, LI Feng-min, et al. Different pyrolysis temperatures biochar adsorption properties for  $Cd(II)$ [J]. *Environmental Science*, 2014, 35(12): 4735-4744.

- [17] 马锋锋, 赵保卫, 刁静茹. 小麦秸秆生物炭对水中Cd<sup>2+</sup>的吸附特性研究[J]. 中国环境科学, 2017, 37(2): 551-559. MA Feng-feng, ZHAO Bao-wei, DIAO Jing-ru. Study on adsorption of Cd<sup>2+</sup> in water from wheat straw biochar[J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(2): 551-559.
- [18] 胡立鹏, 吴峰, 彭善枝, 等. 生物质活性炭的制备及应用进展[J]. 化学通报, 2016, 79(3): 205-212. HU Li-juan, WU Feng, PENG Shan-zhi, et al. Progress in the preparation and application of biomass activated carbon[J]. *Chemistry*, 2016, 79(3): 205-212.
- [19] Ma Y, Liu W J, Zhang N, et al. Polyethylenimine modified biochar adsorbent for hexavalent chromium removal from the aqueous solution [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 169(6): 403-408.
- [20] Shen L C, Nguyen X T, Hankins N P. Removal of heavy metal ions from dilute aqueous solutions by polymer-surfactant aggregates: A novel effluent treatment process[J]. *Separation & Purification Technology*, 2015, 152(2): 101-107.
- [21] Loukia H, Melpomeni P, Ioannis P. Activated biochar derived from cactus fibres: Preparation, characterization and application on Cu( II ) removal from aqueous solutions[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 159(3): 460-464.
- [22] Rajapaksha A U, Chen S S, Tsang D C, et al. Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: Potential and implication of biochar modification[J]. *Chemosphere*, 2016, 148(2): 276-291.
- [23] Tom S, Teresa F, Gökçen A, et al. Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 246(7): 34-47.
- [24] Petrovi J T, Stojanovi M D, Milojkovi J V, et al. Alkali modified hydrochar of grape pomace as a perspective adsorbent of Pb<sup>2+</sup> from aqueous solution[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 182(9): 292-300.
- [25] Huff M D, Lee J W. Biochar-surface oxygenation with hydrogen peroxide[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 165(1): 17-21.
- [26] Xue Y, Gao B, Yao Y, et al. Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar(hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: Batch and column tests[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 200(2): 673-680.
- [27] 沈王庆, 雷阳, 陈月铃. NaOH/KOH 改性柠檬渣吸附 Cu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 和 Cr<sup>6+</sup> 的研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(11): 189-193. SHEN Wang-qing, LEI Yang, CHEN Yue-ling. Study on adsorption of Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Cr<sup>6+</sup> by NaOH/KOH modified lemon residue[J]. *New Chemical Materials*, 2017, 45(11): 189-193.
- [28] 逯秀. 双氧水改性对活性炭纤维表面结构的影响[J]. 科技风, 2019(8): 163. LU Xiu. The effect of hydrogen peroxide modification on the surface structure of activated carbon fiber[J]. *Technology Wind*, 2019(8): 163.
- [29] Wang M C, Sheng G D, Qiu Y P. A novel manganese-oxide/biochar composite for efficient removal of lead( II ) from aqueous solutions[J]. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 2015, 12(5): 1719-1726.
- [30] 胡学玉, 陈窃君, 张沙沙, 等. 磁性玉米秸秆生物炭对水体中Cd的去除作用及回收利用[J]. 农业工程学报, 2018, 34(1): 208-218. HU Xue-yu, CHEN Yao-jun, ZHANG Sha-sha, et al. Removal and recycling of Cd in water by magnetic corn stalk biochar[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2018, 34(1): 208-218.
- [31] 解宇峰, 程德义, 石佳奇, 等. 高锰酸钾改性小麦秸秆吸附 Cd<sup>2+</sup> 的性能研究[J]. 生态与农村环境学报, 2019, 35(5): 668-674. XIE Yu-feng, CHENG De-yi, SHI Jia-qi, et al. Study on the absorption performance of potassium permanganate modified wheat straw for Cd<sup>2+</sup> [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2019, 35(5): 668-674.
- [32] Zhang J Z, Ma X F, Yuan L, et al. Comparison of adsorption behavior studies of Cd<sup>2+</sup> by vermicompost biochar and KMnO<sub>4</sub>-modified vermicompost biochar[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 256(9): 1-11.
- [33] 丁春生, 邹邦文, 缪佳, 等. 高锰酸钾改性活性炭的表征及其吸附 Cu<sup>2+</sup> 的性能[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2012, 43(5): 2016-2022. DING Chun-sheng, ZHOU Bang-wen, MIU Jia, et al. Characterization of potassium permanganate modified activated carbon and its Cu<sup>2+</sup> adsorption performance[J]. *Journal of Central South University*, 2012, 43(5): 2016-2022.
- [34] 孟莉蓉, 俞浩丹, 杨婷婷, 等. 改性豆饼生物质炭对铅的吸附特性[J]. 生态与农村环境学报, 2018, 34(7): 643-650. MENG Li-rong, YU Hao-dan, YANG Ting-ting, et al. Adsorption properties of lead from modified bean cake biomass charcoal[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2018, 34(7): 643-650.
- [35] Waled S, James B. Modification of biochar surface by air oxidation: Role of pyrolysis temperature[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2016, 85(1): 1-11.
- [36] Boehm. Acidity of carbon characterized by their continuous pH[J]. *Carbon*, 1977, 35(1): 83-94.
- [37] 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. Adsorption properties of copper and lead ions by modified corn stalk biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(6): 1303-1313.
- [38] Li B, Yang L, Wang C Q, et al. Adsorption of Cd( II ) from aqueous solutions by rape straw biochar derived from different modification processes[J]. *Chemosphere Environmental Toxicology & Risk Assessment*, 2017, 175(8): 332-340.