

生物炭/凹凸棒石复合材料对铅镉的吸附

李贝贝, 张亚平, 郭炳跃, 杨鲲鹏, 沈凯, 胡文友

引用本文:

李贝贝, 张亚平, 郭炳跃, 杨鲲鹏, 沈凯, 胡文友. 生物炭/凹凸棒石复合材料对铅镉的吸附[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(5): 1116–1127.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0797>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氧化老化过程对生物炭吸附镉的影响及机制

何玉垒, 宋宁宁, 林大松, 孙约兵, 王芳丽

农业环境科学学报. 2021, 40(9): 1877–1887 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0310>

改性棕榈树纤维生物质炭的制备及其对溶液中 Pb^{2+} 的吸附性能分析

温嘉伟, 王辉, 张浩, 姜军

农业环境科学学报. 2021, 40(5): 1088–1096 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1252>

丝瓜络固定生物氧化锰吸附重金属离子

孟佑婷

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 859–865 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1033>

双孢菇菌糠生物炭吸附 Pb^{2+} 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>

定量分析秸秆和猪粪生物炭对镉的吸附作用

陈乔, 任心豪, 贺飞, 杨淑媛, 郭军康

农业环境科学学报. 2021, 40(3): 668–676 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0974>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

李贝贝, 张亚平, 郭炳跃, 等. 生物炭/凹凸棒石复合材料对铅镉的吸附[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(5): 1116–1127.

LI B B, ZHANG Y P, GUO B Y, et al. Adsorption characteristics of Cd²⁺ and Pb²⁺ on biochar/attapulgite composites[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(5): 1116–1127.

生物炭/凹凸棒石复合材料对铅镉的吸附

李贝贝^{1,3}, 张亚平^{1*}, 郭炳跃², 杨鲲鹏¹, 沈凯¹, 胡文友³

(1. 东南大学能源与环境学院, 能源热转换及其过程测控教育部重点实验室, 南京 210096; 2. 江苏省地质勘查技术院, 南京 210008; 3. 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210042)

摘要:为探讨生物炭/凹凸棒石复合材料对废水中重金属的吸附效果与作用机理,以水稻、小麦秸秆与凹凸棒石为原料,在缺氧条件下热解制备生物炭/凹凸棒石复合材料。通过批量吸附实验研究时间、浓度及pH等因素对复合材料吸附溶液中Cd²⁺和Pb²⁺的影响,利用SEM、BET、XRD、FTIR等方法对吸附前后的复合材料进行表征分析,从定性和定量的角度分析其作用机理,明确主导吸附机制。结果表明:准二级动力学和Langmuir等温模型更符合复合材料对Cd²⁺和Pb²⁺的吸附过程。与原始生物炭和凹凸棒石相比,水稻秸秆与凹凸棒石比例为5:1时制备的复合材料RABC5-1和小麦秸秆与凹凸棒石比例为3:1时制备的复合材料WABC3-1具有更好的吸附效果,对Cd²⁺的最大吸附量分别为132.97 mg·g⁻¹与132.39 mg·g⁻¹,对Pb²⁺的最大吸附量分别为222.60 mg·g⁻¹与220.55 mg·g⁻¹。机理分析表明,复合材料对Cd²⁺和Pb²⁺的吸附机理主要包括沉淀作用、官能团络合作用、离子交换作用和阳离子- π 作用。定量分析进一步证明,沉淀作用在RABC5-1、WABC3-1吸附Cd²⁺的过程中所占比例分别为84.6%、77.3%,在吸附Pb²⁺的过程中所占比例分别为82.0%、78.3%,是复合材料吸附重金属的主要机理,其次为阳离子交换作用,官能团络合作用和阳离子- π 作用对吸附的整体贡献率较小。研究表明,复合材料RABC5-1与WABC3-1具有良好的吸附Cd²⁺和Pb²⁺的性能,是一种极具潜力的吸附材料,且沉淀作用是复合材料吸附重金属的主导机制。

关键词:生物炭;凹凸棒石;重金属;吸附;定量分析

中图分类号:X703 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2023)05-1116-12 doi:10.11654/jaes.2022-0797

Adsorption characteristics of Cd²⁺ and Pb²⁺ on biochar/attapulgite composites

LI Beibei^{1,3}, ZHANG Yaping^{1*}, GUO Bingyue², YANG Kunpeng¹, SHEN Kai¹, HU Wenyue³

(1. Key Laboratory of Energy Thermal Conversion and Control of Ministry of Education, School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China; 2. Geological Exploration Technology Institute of Jiangsu Province, Nanjing 210008, China; 3. Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210042, China)

Abstract: A novel low-cost biochar/attapulgite composite material was prepared by pyrolysis under anoxic conditions with different proportions of rice straw, wheat straw, and attapulgite. Batch adsorption experiments were conducted to investigate the effects of adsorption time, initial concentration, and pH on the adsorption efficiency of Cd²⁺ and Pb²⁺. SEM, BET, XRD, and FTIR were used to characterize the composite materials before and after adsorption, and the adsorption mechanisms were studied from qualitative and quantitative perspectives. The results showed that the Pseudo-second-order kinetic model and the Langmuir isotherm model could describe the Cd²⁺ and Pb²⁺ adsorption processes of the composites better. Compared with the original biochar and attapulgite, the composites RABC5-1 (the

收稿日期:2022-08-05 录用日期:2022-11-07

作者简介:李贝贝(1997—),女,硕士,研究方向为重金属污染治理。E-mail:1727935092@qq.com

*通信作者:张亚平 E-mail:amflora@126.com

基金项目:江苏省地质矿产勘查局科研项目(2021KY15);广东省重点研发计划项目(2020B0202010006)

Project supported: The Scientific Research Project of the Bureau of Geology and Mineral Exploration of Jiangsu Province, China (2021KY15); The Key Research and Development Program of Guangdong Province, China (2020B0202010006)

ratio of rice straw to attapulgite was 5:1) and WABC3-1 (the ratio of wheat straw to attapulgite was 3:1) showed better adsorption performance. The maximum adsorption capacities for Cd^{2+} were $132.97 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and $132.39 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; for Pb^{2+} , they were $222.60 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and $220.55 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. The quantitative analysis revealed that precipitation was calculated to be 84.6% and 77.3% in the Cd^{2+} adsorption, 82.0% and 78.3% in the Pb^{2+} adsorption by RABC5-1 and WABC3-1, respectively, which was the main mechanism for heavy metal adsorption by composite materials, followed by cation exchange, functional group complexation, and cation- π interaction, which contributed less to the overall adsorption. The study demonstrates that the composites RABC5-1 and WABC3-1 have great adsorption properties for Cd^{2+} and Pb^{2+} and are potential adsorption materials. The mechanism analysis also reveal that precipitation is the dominant mechanism for the adsorption of heavy metals by the composites.

Keywords: biochar; attapulgite; heavy metal; adsorption; quantitative analysis

重金属污染是危害最大的水污染问题之一。在淡水生态系统中,废水中重金属的主要来源为自然(岩石风化与火山活动等)和人为(工农业活动、生活污水排放)两种^[1-2]。不同于有机污染物,重金属不可降解,其可通过食物链直接或间接地危害人类健康^[3]。目前,已有许多用于去除水溶液中重金属离子的技术,如吸附法、化学沉淀法、离子交换法和膜过滤法等^[4]。其中吸附法由于具有处理效率高、操作简单及成本低等优点而被广泛应用于废水处理。现有吸附剂包括活性炭^[5]、黏土矿物^[6]、壳聚糖^[7]、碳纳米管^[8]、石墨烯^[9]和金属氧化物^[10]等。选择一种环境友好、成本低、吸附性能良好的吸附剂是当前吸附技术研究的关键。

生物炭是生物质材料在缺氧或无氧环境下,通过高温热解得到的富含碳的固体产物,具有孔隙多、比表面积大、官能团丰富等特性。近年来,生物炭已被广泛应用于水体和土壤中污染物的去除^[11-13],尤其能够有效吸附废水中的重金属。郜礼阳等^[14]研究发现桉树叶生物炭对 Cd^{2+} 的最大吸附量可达到 $94.32 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;Zhang等^[15]利用苦楝木制备磁性生物炭用于去除水中的 Cr(VI) ,其最大吸附量为 $25.27 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;Zhang等^[16]在低氧热解气氛下制备毛竹生物炭作为吸附剂,其对 Pb^{2+} 的吸附量为 $67.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。但实践证明,由于生物质自身特点及制备条件的不同,生物炭在实际应用中的作用有限,因此越来越多的学者开始研究制备生物炭复合材料以改善生物炭的理化性质,增强其吸附性能^[17-19]。凹凸棒石(ATP)又名坡缕石,化学式为 $(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,是一种天然的纤维状水合镁铝硅酸盐黏土矿物^[20],其表面具有活性羟基,比表面积较大,阳离子交换容量适中,吸附性能良好,凹凸棒石常被用作吸附剂以去除水溶液中的染料、重金属及表面活性剂等^[21]。Wang等^[22]研究发现通过盐酸处理的凹凸棒石对 Cd^{2+} 更具亲和力, Cd^{2+} 吸附量最高

可达到 $52.58 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;廖晓峰等^[23]制备的凹凸棒复合纳米材料吸附剂对 Pb^{2+} 的最大吸附量为 $129.32 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。为提高生物炭吸附能力,降低生产成本,相关应用研究结合生物炭与天然黏土矿物材料的优势开发了新型生物炭/黏土复合材料^[24]。

现有研究表明,生物炭的吸附机理主要取决于生物炭的原料种类及热解温度,目前针对于此的定性及定量分析已有大量研究^[25-28]。然而,关于生物炭/凹凸棒石复合材料对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附机理的定量分析研究仍较少,此外,由于原料是影响吸附机制的主要因素,不同原料及不同比例条件下的复合材料在吸附特性和吸附机制上的差异尚不明晰。本研究通过将凹凸棒石和氯化钙(CaCl_2)预处理的水稻秸秆和小麦秸秆生物质热解制备了生物炭/凹凸棒石复合材料,分析所得复合材料的理化性质,探究不同原料及不同配比的复合材料对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附特性,定性分析复合材料对溶液中 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 可能的吸附机理,同时定量比较复合材料吸附过程中不同吸附机制的贡献率,以期复合材料在水体污染领域的应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验方法

吸附材料的比表面积和孔体积利用 N_2 吸附静态容量法,采用表面积和孔隙度分析仪(V-Sorb 2800P)测定。表面晶体结构采用X射线衍射仪(日本理学SmartLab 9kw)测定。采用傅里叶变换红外分光光度计(Nicolet6700)对吸附材料的表面官能团性质进行表征。通过扫描电子显微镜(Hitachi Regulus8100)表征吸附材料的表面形貌。采用电位分析仪(Malvern Nano-ZS90)在2~7的不同pH下测定Zeta电位。

1.2 材料制备

水稻秸秆与小麦秸秆均于江苏省南京市的当地农民处收集,凹凸棒石产自江苏盱眙。将生物质原料

用去离子水洗净后,放入烘箱在 80 ℃ 下干燥至质量恒定,使用 SUS 粉碎机进行研磨后过 60 目筛密封保存。凹凸棒石与不同生物质原料分别按照 1:3 与 1:5 的比例混合, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与混合物的比例为 1:2, 将其加入到 100 mL 去离子水中,超声 30 min,磁力搅拌 2 h 后浸渍 24 h。将混合物于 80 ℃ 干燥后,取适量放入石英管并置于管式炉内,在 N_2 气氛下以 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率升温至 600 ℃ 并保持 1 h。材料冷却至室温后取出,用去离子水清洗多次至 pH 为 7。最后将产物在 105 ℃ 条件下烘干,密封袋保存,放置于干燥器中备用。不同比例稻秆复合材料和麦秆复合材料分别命名为 RABC3-1、RABC5-1 和 WABC3-1、WABC5-1。以同样的方法制备未经凹凸棒石改性的稻秆生物炭(RBC)和麦秆生物炭(WBC)。

1.3 吸附实验

以 $0.01\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 作为背景电解质,利用 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 制备 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 溶液。称取 0.05 g 吸附材料加入含有 25 mL Cd^{2+} ($120\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 或 Pb^{2+} ($400\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 溶液的离心管中,溶液初始 pH 调节为 5,离心管以 $200\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的频率振荡,分别于 1、5、10、30、60、120、240、360、720、1 440 min 取样离心、过滤,测定滤液中残留的重金属浓度。

在不同初始 Cd^{2+} 浓度 (10、20、40、80、160、320 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 或 Pb^{2+} 浓度 (20、50、100、200、400、600、800 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 下进行等温吸附实验,称取 0.05 g 吸附材料分别加入含有 25 mL Cd^{2+} 或 Pb^{2+} 溶液的离心管中,溶液初始 pH 调节为 5,离心管以 $200\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的频率振荡,吸附时间为 24 h。

为考察初始 pH 对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附的影响,在 pH 为 2~7 的范围内,使用 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 和 NaOH 溶液调节 pH 进行吸附实验。

最后,使用 ICP-OES 对溶液中 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的浓度进行检测。吸附实验均在室温下进行,每个处理重复 3 次。吸附材料对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的去除率和吸附量用式(1)和式(2)计算:

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$Q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

式中: R 为去除率,%; C_0 和 C_e 分别为溶液初始浓度和平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; Q 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; V 为溶液体积, mL; m 为吸附材料投加量, g。

利用准一级动力学模型和准二级动力学模型模拟动力学吸附过程,拟合吸附动力学的实验数据,公

式如式(3)和式(4)所示:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (4)$$

为了估计重金属在生物炭上的吸附能力和强度,使用 Langmuir 等温吸附模型[式(5)]和 Freundlich 等温吸附模型[式(6)]来模拟等温吸附过程,拟合吸附等温线的实验数据。

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

$$q_e = K_F C_e^n \quad (6)$$

式中: q_t 、 q_e 分别为 t 时刻、平衡时刻的吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_m 为最大吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; t 为吸附反应时间, min; k_1 为准一级动力学反应速率常数, $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$; k_2 为准二级动力学反应速率常数, $\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$; K_L 为 Langmuir 吸附容量参数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; K_F 为 Freundlich 吸附平衡常数, $\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$; n 为吸附强度。

1.4 不同吸附机理的定量分析

依据以往关于炭材料吸附重金属过程中不同吸附机理相对贡献量的研究^[29-30]计算了矿物沉淀的吸附量(Q_{pre})、阳离子交换的吸附量(Q_{exc})、含氧官能团的络合量(Q_{com})和 π 电子的配位量(Q_{π})^[31],并进一步研究了各种机理与复合材料吸附性能的关系。

(1) Q_{exc} 是指复合材料吸附前后溶液中阳离子的净释放量,通过对比吸附平衡时含重金属离子溶液和空白溶液中阳离子的浓度差来计算。计算公式如式(7)所示:

$$Q_{\text{exc}} = Q_K + Q_{\text{Ca}} + Q_{\text{Na}} + Q_{\text{Mg}} \quad (7)$$

式中: Q_K 、 Q_{Ca} 、 Q_{Na} 、 Q_{Mg} 分别为未酸洗吸附材料在吸附过程中由于 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 的净释放而产生的对重金属离子的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(2) 利用 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液冲洗复合材料样品,得到脱矿物质的复合材料样品,后用去离子水冲洗至 pH 恒定。通过计算酸洗前后复合材料吸附的重金属的减少量计算无机矿物总的吸附量(Q_m)。已知矿物对重金属的吸附是离子交换和矿物沉淀共同作用的结果,因此 Q_{pre} 可通过 Q_m 与 Q_{exc} 的差值来计算。计算公式如式(8)、式(9)所示:

$$Q_m = Q_{\text{cl}} - Q_{\text{ca}} \times Y \quad (8)$$

$$Q_{\text{pre}} = Q_m - Q_{\text{exc}} \quad (9)$$

式中: Q_{cl} 、 Q_{ca} 分别为酸洗处理前、后吸附材料的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; Y 指酸洗后复合材料的得炭率。

(3) 通过脱矿复合材料在吸附前后 pH 的变化值

计算出溶液中 H^+ 的释放量,从而确定含氧官能团络合后的吸附量 Q_{com} ,计算公式如式(10)所示:

$$Q_{com}=Q_{pH}\times Y \quad (10)$$

式中: Q_{pH} 为酸洗后脱矿复合材料对重金属离子的吸附量, $mg\cdot g^{-1}$ 。

(4) Q_{π} 计算公式如式(11)所示:

$$Q_{\pi}=Q_{cl}-Q_{pre}-Q_{exc}-Q_{com} \quad (11)$$

2 结果与分析

2.1 复合材料特性

表1给出了不同原料及不同配比的复合材料及原材料的产率、比表面积、孔体积和平均孔径。根据孔径的大小,可以将其分为微孔(<2 nm)、介孔(5~20 nm)和大孔(>50 nm)^[32]。由表1可知,本实验所用吸附材料的平均孔径为4.23~43.40 nm,且由孔径分布图可知,不同复合材料其孔径大小集中于5~20 nm,证明其孔结构均为介孔。与原始生物炭相比,复合材料的比表面积和孔体积都有所增加,平均孔径明显减小。这是由于复合材料在合成过程中, $CaCl_2$ 作为活化剂促进了孔隙的发育,并产生了新的孔隙;另外凹凸棒石含有相当比例的矿物元素,且具有丰富的过渡孔^[33]。然而随着凹凸棒石含量的增加,比表面积减

表1 吸附材料基本物理性质

吸附材料 Adsorbent material	产率 Productivity/%	比表面积 Specific surface area/($m^2\cdot g^{-1}$)	孔体积 Pore volume/($cm^3\cdot g^{-1}$)	平均孔径 Mean pore size/nm
RABC3-1	51	253.05	0.225 2	7.00
RABC5-1	39	277.77	0.245 8	6.82
RBC	34	69.00	0.022 7	10.62
WABC3-1	49	274.20	0.228 9	6.83
WABC5-1	37	332.83	0.268 8	6.61
WBC	31	15.10	0.008 6	43.40
ATP	—	79.20	0.071 7	4.23

小。这可能是由于当凹凸棒石与生物质原料的比值增加到1:3时,凹凸棒石含量过高,生物炭样品的部分气孔被凹凸棒石堵塞。

2.2 吸附动力学

图1显示了不同吸附材料对 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附量随吸附时间(0~1 440 min)的变化,表2为不同吸附材料对 Cd^{2+} 及 Pb^{2+} 的吸附动力学方程拟合参数。相较原始生物炭和凹凸棒石,复合材料表现出更优的吸附能力,其中RABC5-1吸附性能最佳,其在吸附初期(0~120 min)对 Cd^{2+} 的吸附量达到了 $51.61 mg\cdot g^{-1}$,占吸附总量的86%,对 Pb^{2+} 的最终吸附量为 $199.85 mg\cdot g^{-1}$,去

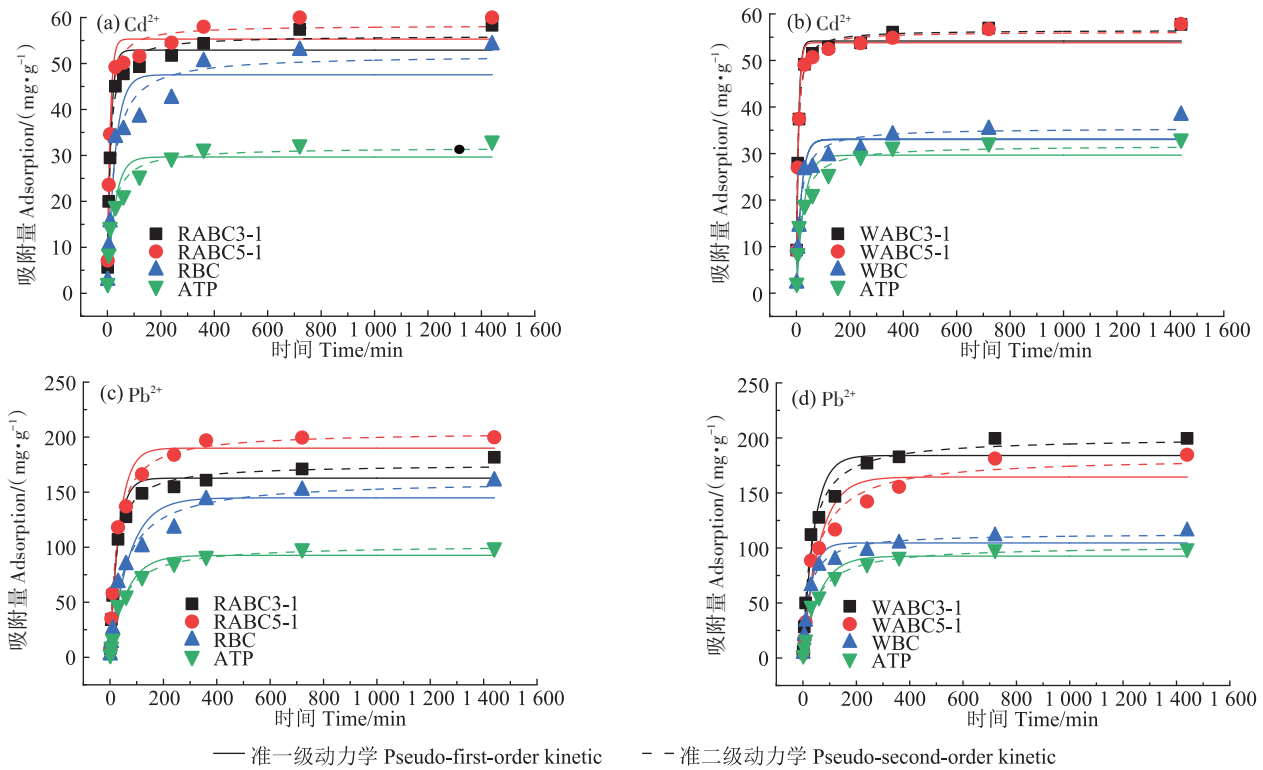


图1 吸附材料对 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附动力学曲线

Figure 1 Sorption kinetic of Cd^{2+} and Pb^{2+} on different adsorbent materials

除率接近100%。这是由于复合材料与重金属溶液之间初始浓度差较大以及初期复合材料表面存在大量活性吸附位点,而后期二者之间的浓度差逐渐减小,导致吸附相中重金属离子与溶液相中重金属离子间静电斥力增强^[34],同时表面活性吸附位点也趋于饱和。由表2可知,准一级动力学与准二级动力学均能较好地拟合吸附过程,但准二级动力学拟合更接近于实测的 q_e 值,说明吸附材料对 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附主要为化学吸附过程。

2.3 吸附等温线

不同吸附材料对 Cd^{2+} 的吸附等温线如图2所示,分别利用Langmuir方程和Freundlich方程对实验数据进行拟合,相应拟合参数列于表3。通过比较拟合参数可知,Langmuir等温吸附模型更好地拟合了复合材料对 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附平衡数据,这表明复合材料对 Cd^{2+} 的化学吸附过程为单层吸附,并且吸附发生在复合材料内的特定均质位点^[35]。进一步比较Langmuir模型中复合材料的 q_m 可知,RABC5-1与WABC3-1对 Cd^{2+} 的 q_m 分别为 $132.97 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 与 $132.39 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,相比原始生物炭与凹凸棒石的吸附量提高了48%以上,对 Pb^{2+} 的吸附量分别为 $222.60 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $220.55 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,显著高于其他复合材料及原始材料($105.16 \sim 188.55 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。以上结果表明,复合材料RABC5-1与WABC3-1对于 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 有着更佳的吸附潜能,

是极具潜力的吸附材料。

2.4 pH对复合材料吸附 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的影响

溶液的pH是控制 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附过程的一个重要参数,因为pH会影响材料表面官能团的电离状态及重金属的离子化程度^[36]。如图3所示,当溶液的pH为2时,复合材料对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附能力较差。当溶液pH较低时,溶液中存在大量的 H^+ , H^+ 与重金属离子形成竞争吸附,占据了复合材料的活性吸附位点,从而抑制 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附。当pH大于3时,复合材料对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量呈现大幅上升趋势,而当pH为5~7时,复合材料对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附量的变化随pH的增大趋于平稳。这是由于复合材料与重金属之间的静电吸引力增加,并且表面官能团与重金属之间的络合作用逐渐成为复合材料吸附的主要机理。同时通过开展空白对照实验可知,含 Cd^{2+} 或 Pb^{2+} 的溶液在吸附平衡时的pH低于不含 Cd^{2+} 或 Pb^{2+} 的空白系统。pH的降低可能归因于 Cd^{2+} 或 Pb^{2+} 与官能团之间的络合作用释放了更多的 H^+ ,使得吸附平衡时pH降低。

Zeta电位代表粒子与悬浮液中其他粒子相互作用的表面电荷特性。由图4可知,Zeta电位曲线呈水平S形,具有两个明显的拐点,这与Zhang等^[37]的观察结果相似。通过实验结果分析发现RABC5-1与WABC3-1的零点电位分别为4.46与4.65,在复合材

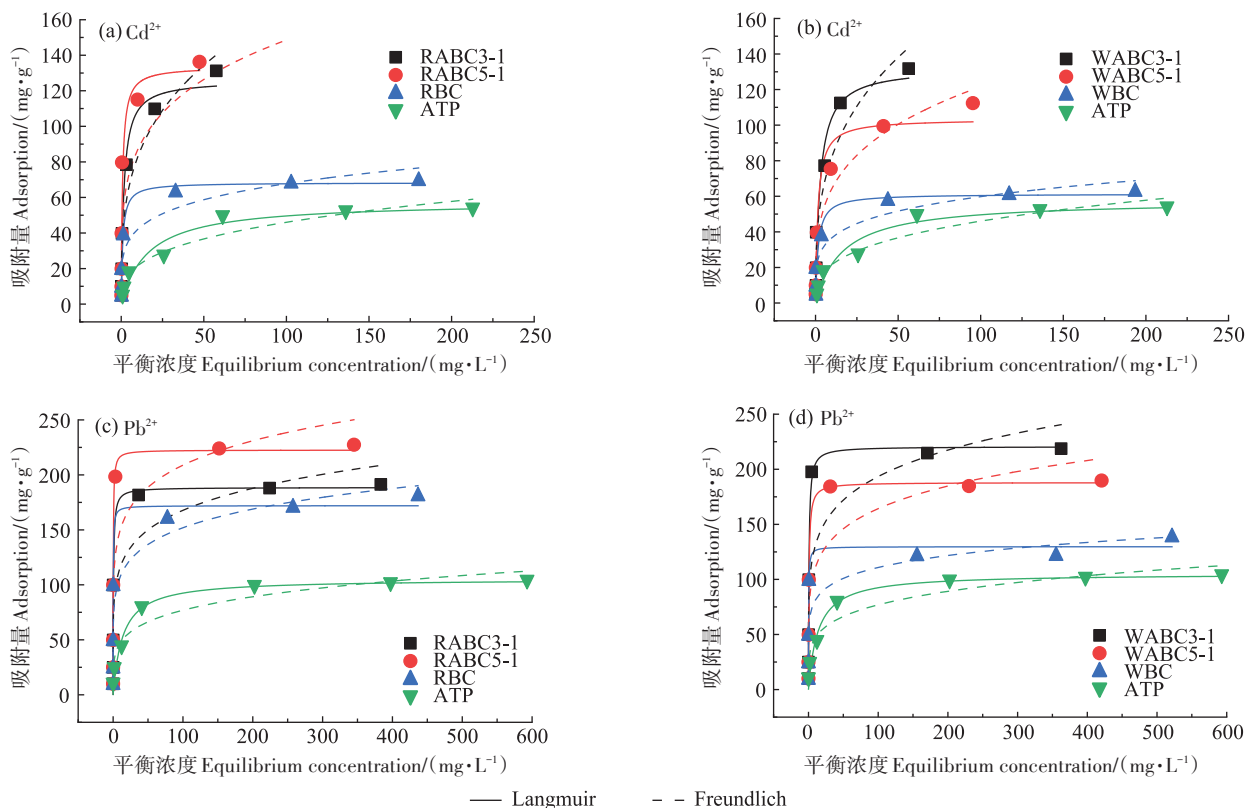
表2 吸附材料对 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附动力学方程拟合参数

Table 2 Kinetic parameters of adsorption kinetics equations for Cd^{2+} and Pb^{2+} adsorption on different adsorbent materials

重金属 Heavy metal	吸附材料 Adsorbing material	$q_{eq}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	准一级动力学模型 Pseudo-first-order kinetic model			准二级动力学模型 Pseudo-second-order kinetic model		
			$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_1/(\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$	R^2	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2/(10^2 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2
Cd	RABC3-1	58.30	52.92	0.08	0.957 5	56.07	0.197 3	0.988 5
	RABC5-1	60.00	55.32	0.10	0.956 3	58.30	0.247 4	0.986 1
	RBC	54.27	47.54	0.04	0.911 0	51.85	0.086 1	0.963 8
	WABC3-1	57.86	54.18	0.13	0.968 5	56.53	0.347 0	0.996 0
	WABC5-1	57.72	53.80	0.13	0.969 2	56.17	0.342 3	0.994 4
	WBC	38.39	33.04	0.06	0.934 8	35.48	0.204 3	0.974 3
	ATP	20.68	19.97	0.11	0.988 7	20.89	0.791 3	0.982 4
Pb	RABC3-1	181.67	162.74	0.03	0.967 5	175.24	0.027 1	0.994 6
	RABC5-1	199.85	190.01	0.03	0.971 0	204.79	0.019 5	0.996 5
	RBC	161.14	144.85	0.01	0.944 1	160.98	0.011 4	0.983 1
	WABC3-1	199.61	184.05	0.02	0.954 5	200.39	0.016 5	0.996 0
	WABC5-1	184.77	164.50	0.02	0.930 9	182.58	0.011 5	0.994 4
	WBC	116.30	104.60	0.03	0.964 2	113.11	0.039 4	0.993 0
	ATP	98.46	92.63	0.02	0.976 0	102.12	0.021 0	0.994 6

注: q_{eq} 为实际平衡吸附量; q_e 为模拟平衡吸附量。

Note: q_{eq} is the actual equilibrium adsorption capacity; q_e is the simulated equilibrium adsorption capacity.

图2 吸附材料对Cd²⁺、Pb²⁺的等温吸附曲线Figure 2 Adsorption isotherms of Cd²⁺ and Pb²⁺ on different adsorbent materials表3 吸附材料对Cd²⁺、Pb²⁺的等温吸附方程拟合参数Table 3 Adsorption isotherms parameters for Cd²⁺ and Pb²⁺ sorption on different adsorbent materials

重金属 Heavy metal	吸附材料 Adsorbing material	Langmuir			Freundlich		
		$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	R^2	$K_F/(mg^{1-n} \cdot L^n \cdot g^{-1})$	n	R^2
Cd	RABC3-1	0.625 2	126.05	0.979 4	41.33	0.301 3	0.918 8
	RABC5-1	1.295 6	132.97	0.901 6	50.73	0.233 3	0.726 1
	RBC	1.080 6	68.32	0.958 9	26.11	0.207 1	0.864 2
	WABC3-1	0.372 9	132.39	0.954 3	39.43	0.320 4	0.912 6
	WABC5-1	0.685 6	103.41	0.962 6	34.22	0.275 4	0.940 7
	WBC	0.649 0	61.35	0.922 0	22.62	0.211 1	0.880 6
	ATP	0.061 4	57.66	0.943 6	10.18	0.327 7	0.922 8
Pb	RABC3-1	1.821 9	188.55	0.937 9	79.53	0.162 1	0.850 8
	RABC5-1	3.472 3	222.60	0.986 2	106.69	0.145 8	0.815 1
	RBC	4.445 1	172.01	0.977 3	75.35	0.152 3	0.886 2
	WABC3-1	1.305 4	220.55	0.992 9	88.72	0.169 2	0.728 3
	WABC5-1	1.379 2	188.01	0.965 8	75.02	0.170 1	0.812 4
	WBC	3.610 7	129.72	0.946 9	59.61	0.134 7	0.748 8
	ATP	0.072 7	105.16	0.966 7	28.82	0.213 2	0.927 8

料对Cd²⁺和Pb²⁺的吸附过程中,吸附剂表面带负电会导致静电吸引力提高,从而更有利于其吸附。

2.5 吸附机制

2.5.1 沉淀作用

扫描电镜(SEM)分析能够直观地反映复合材料

吸附前后的表面微观结构。如图5所示,复合材料表面呈现粗糙的多孔结构,且表面存在针状晶体及层状结构,这表明ATP已成功负载到生物炭表面。同时,吸附Cd²⁺或Pb²⁺后,RABC5-1和WABC3-1表面出现颗粒状杂质,证明复合材料已成功吸附了重金属。

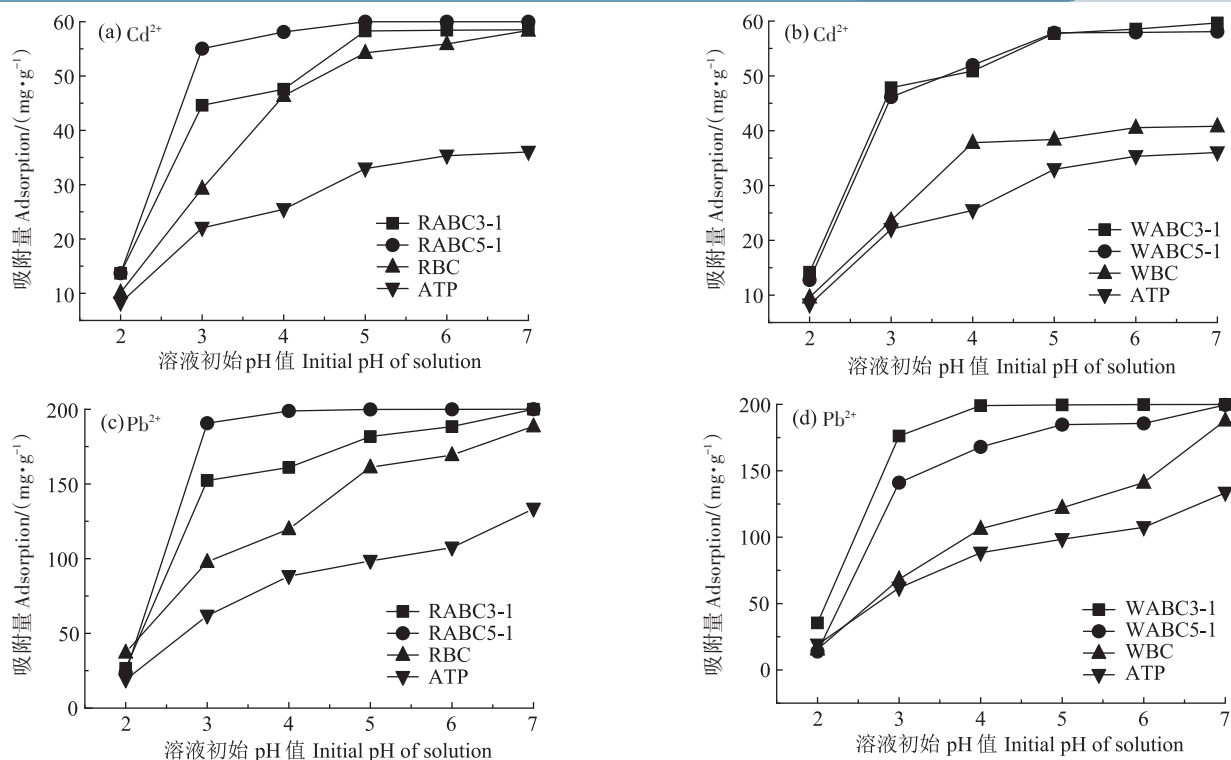


图3 pH对吸附材料吸附 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的影响

Figure 3 Effects of pH on Cd^{2+} and Pb^{2+} sorption by different adsorbent materials

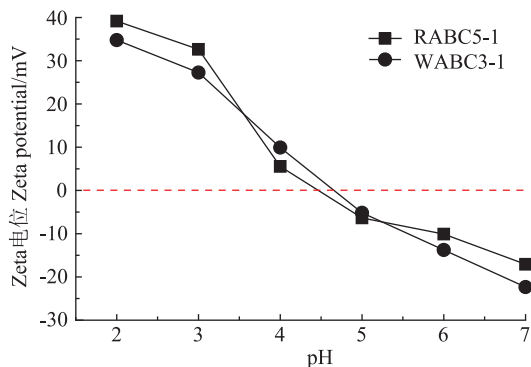


图4 复合材料的Zeta电位值

Figure 4 Zeta potential of composite materials

复合材料RABC5-1与WABC3-1吸附 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 前后的X射线衍射(XRD)谱图如图6所示。在吸附前复合材料存在3个明显的特征峰,其中 $2\theta=29.41^\circ$ 为 CaCO_3 的特征峰, $2\theta=20.86^\circ$ 与 $2\theta=26.64^\circ$ 均为 SiO_2 的特征峰且与ATP的晶体结构相吻合,相比原始生物炭,复合材料表面 SiO_2 特征峰明显增多,这表明ATP成功负载到了生物炭表面。酸洗后,复合材料表面的 CaCO_3 的特征峰消失,这证明酸洗后复合材料对 Cd^{2+} 吸附量的降低是计算矿物沉淀作用的指标,这与Wang等^[38]的研究结果一致。复合材料在吸附 Pb^{2+} 后明显

出现了新的衍射峰,说明生成了新的矿物相。RABC5-1在 $2\theta=19.85^\circ$ 、 24.76° 、 34.16° 和 40.40° 等处的衍射峰代表 $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$,WABC3-1在 $2\theta=20.87^\circ$ 、 24.78° 与 25.43° 等处的衍射峰归因于 PbCO_3 沉淀。同样在吸附 Cd^{2+} 后, $2\theta=23.49^\circ$ 、 30.28° 与 36.42° 等处的衍射峰也表明在复合材料上有 CdCO_3 生成。此外在 $2\theta=29.91^\circ$ 和 30.18° 处的衍射峰为 $\text{Pb}(\text{OH})_3\text{Cl}$,这可能是 Pb^{2+} 与溶解的 Cl^- 共沉淀的产物。这些衍射峰均有明显的峰值,表明引入ATP后,复合材料在吸附过程中与 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 形成了沉淀化合物,且碳酸盐为主要沉淀物,从而增强了对溶液中 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的去除,证明沉淀作用为复合材料吸附重金属离子的机理之一。

2.5.2 离子交换作用

金属离子(如 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})可以直接通过静电吸引作用与炭材料所含羧基和羟基形成复合物(如 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{R}-\text{O}-\text{M}$)。这些金属可以在吸附过程中通过静电离子交换或形成表面络合物的金属交换反应与溶液中的 Cd^{2+} 或 Pb^{2+} 交换^[31]。为了进一步说明离子交换作用,通过对比实验最终确定了不同吸附材料吸附 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 前后溶液中金属离子的净释放量。如表4所示, Ca^{2+} 在复合材料的离子交换中均占有主导地位。其中 Ca^{2+} 在RABC5-1和WABC3-1吸附

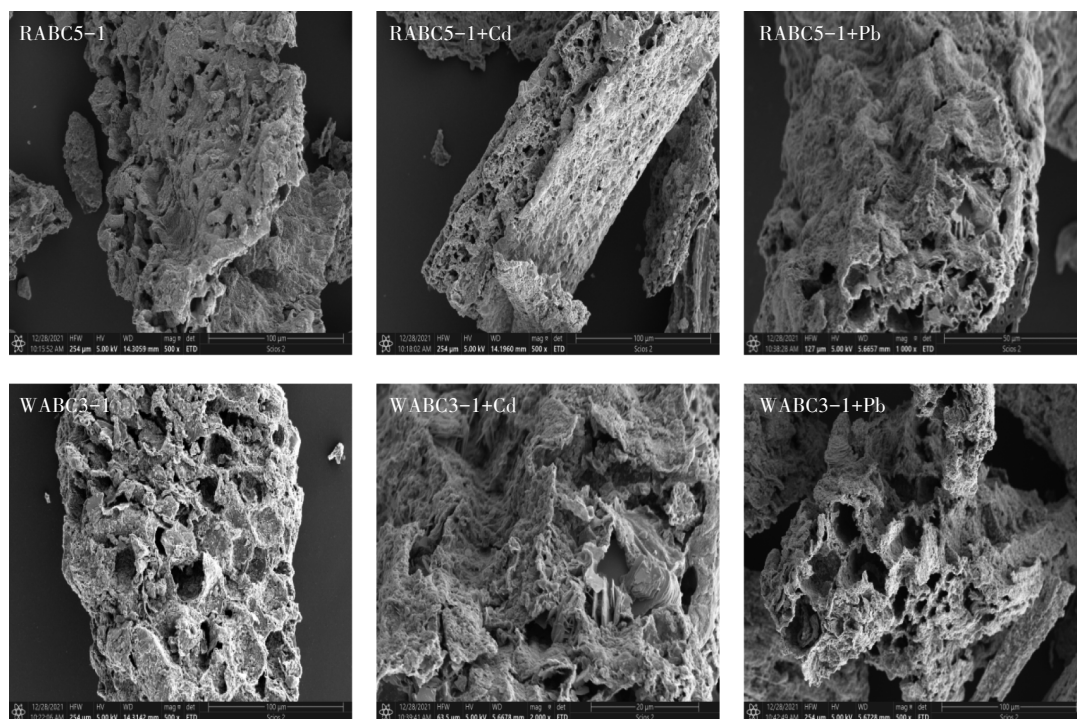


图5 复合材料吸附重金属前后的扫描电镜图

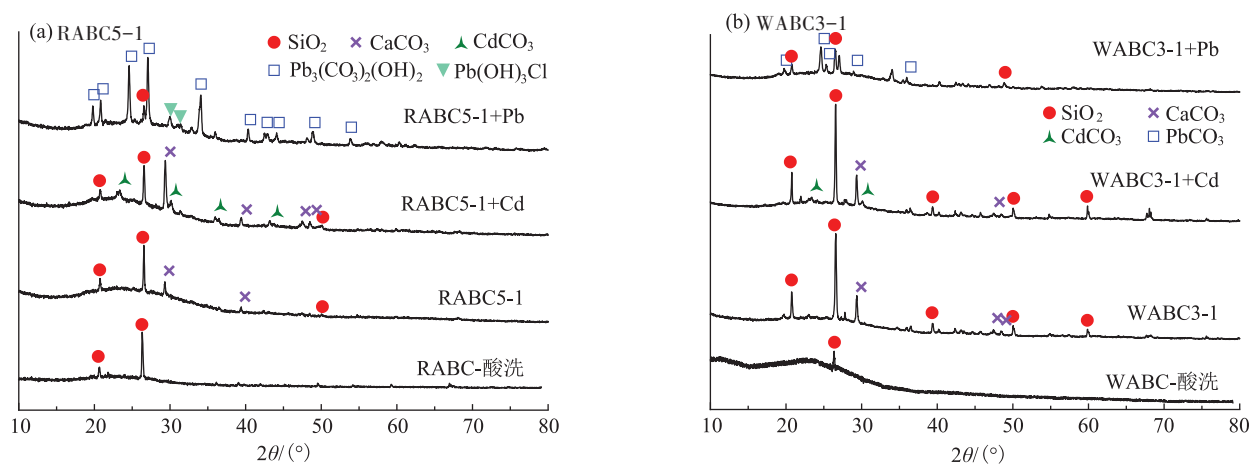
Figure 5 Scanning electron microscopy of composite materials before and after the adsorption of Cd^{2+} and Pb^{2+} 

图6 RABC5-1与WABC3-1吸附重金属前后的XRD谱图

Figure 6 XRD patterns of RABC5-1 and WABC3-1 before and after the adsorption of Cd^{2+} and Pb^{2+}

Pb^{2+} 过程中的离子交换贡献率分别达到了84.1%、87.1%,吸附 Cd^{2+} 的离子交换贡献率分别达到26.2%、48.4%。其次为 Na^+ ,在RABC5-1和WABC3-1吸附 Pb^{2+} 过程中的离子交换贡献率分别达到了6.4%、11.3%,吸附 Cd^{2+} 的离子交换贡献率分别达到46.7%、39.4%。研究显示,单价阳离子主要与静电离子交换形成的表面络合物有关,而二价阳离子则主要来源于表面官能团的络合作用^[39]。

2.5.3 含氧官能团的表面络合作用

利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)研究了吸附 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 前后复合材料RABC5-1和WABC3-1表面官能团的差异。如图7所示,吸附前后峰位置大致相同,这表明复合材料所含官能团种类未发生变化,但不同官能团峰值不同,表明官能团含量发生了改变。吸附 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 后,在波长 $3\,315\text{ cm}^{-1}$ (RABC5-1)和 $3\,339\text{ cm}^{-1}$ (WABC3-1)处对应羟基(—OH)延伸振动

表4 复合材料吸附重金属前后溶液中金属离子的净释放量

Table 4 Adsorption capacity of composite materials on Cd²⁺ and Pb²⁺ in solution through ion exchange

吸附材料 Adsorbing material	单个离子交换吸附量 Single ion exchange adsorption capacity/(mg·g ⁻¹)								总离子交换吸附量 Total ion exchange adsorption capacity/(mg·g ⁻¹)	
	K ⁺		Ca ²⁺		Na ⁺		Mg ²⁺		Cd ²⁺	Pb ²⁺
	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺		
RABC3-1	0.85±0.05	1.62±0.03	2.35±0.16	24.26±0.33	9.17±0.15	9.47±0.15	0.35±0.03	0.41±0.04	12.72±0.03	35.76±0.50
RABC5-1	0.39±0.02	0.72±0.02	1.35±0.09	28.13±0.22	2.35±0.07	2.03±0.06	0.94±0.03	1.40±0.08	5.02±0.17	32.28±0.29
RBC	9.10±0.33	10.47±0.14	0.76±0.03	5.66±0.18	6.65±0.24	7.35±0.17	0.50±0.02	1.27±0.15	17.01±0.60	24.75±0.36
WABC3-1	0.34±0.02	0.55±0.02	4.61±0.08	32.55±0.37	3.73±0.09	4.32±0.30	0.83±0.03	1.27±0.04	9.50±0.23	38.69±0.31
WABC5-1	0.36±0.02	1.02±0.07	6.46±0.08	28.45±0.26	8.03±0.08	5.05±0.07	0.34±0.02	1.28±0.07	15.19±0.15	35.79±0.37
WBC	10.64±0.29	9.55±0.33	0.49±0.03	1.74±0.11	0.73±0.03	9.92±0.19	0.03±0.01	0.13±0.03	11.89±0.32	21.34±0.68
ATP	0.41±0.01	0.62±0.04	2.33±0.10	14.84±0.35	5.74±0.12	3.73±0.23	0.64±0.02	1.13±0.12	9.11±0.17	20.32±0.52

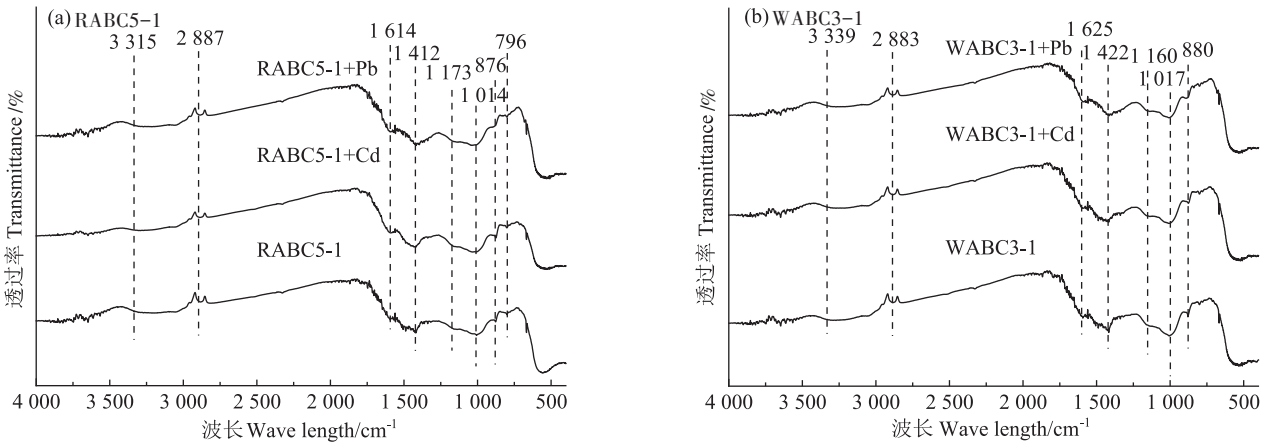


图7 RABC5-1与WABC3-1吸附重金属前后的红外光谱图

Figure 7 FTIR spectra of RABC5-1 and WABC3-1 before and after the adsorption of Cd²⁺ and Pb²⁺

的吸收峰显著降低,这表明Cd²⁺和Pb²⁺可能通过与羟基络合从而吸附在复合材料表面。在2887 cm⁻¹(RABC5-1)和2883 cm⁻¹(WABC3-1)及其附近的脂肪族(—CH₂—)延伸振动峰峰值降低,说明CH₂基团可能参与了吸附。此外C=O延伸振动,芳香族C=C振动(1625、1614 cm⁻¹),C—O延伸振动峰(1014、1017 cm⁻¹)、羧基(—COOH)和醛基(—CHO)(1412、1422 cm⁻¹)及芳香族C—H变形振动峰(796、876、880 cm⁻¹)^[40]在吸附前后的峰强度同样发生了变化。上述结果表明,凹凸棒石的存在使得复合材料表面含有更多含氧官能团,多种官能团如羧基、羰基及C—O基团等通过络合作用增强了复合材料对Cd²⁺和Pb²⁺的吸附能力。

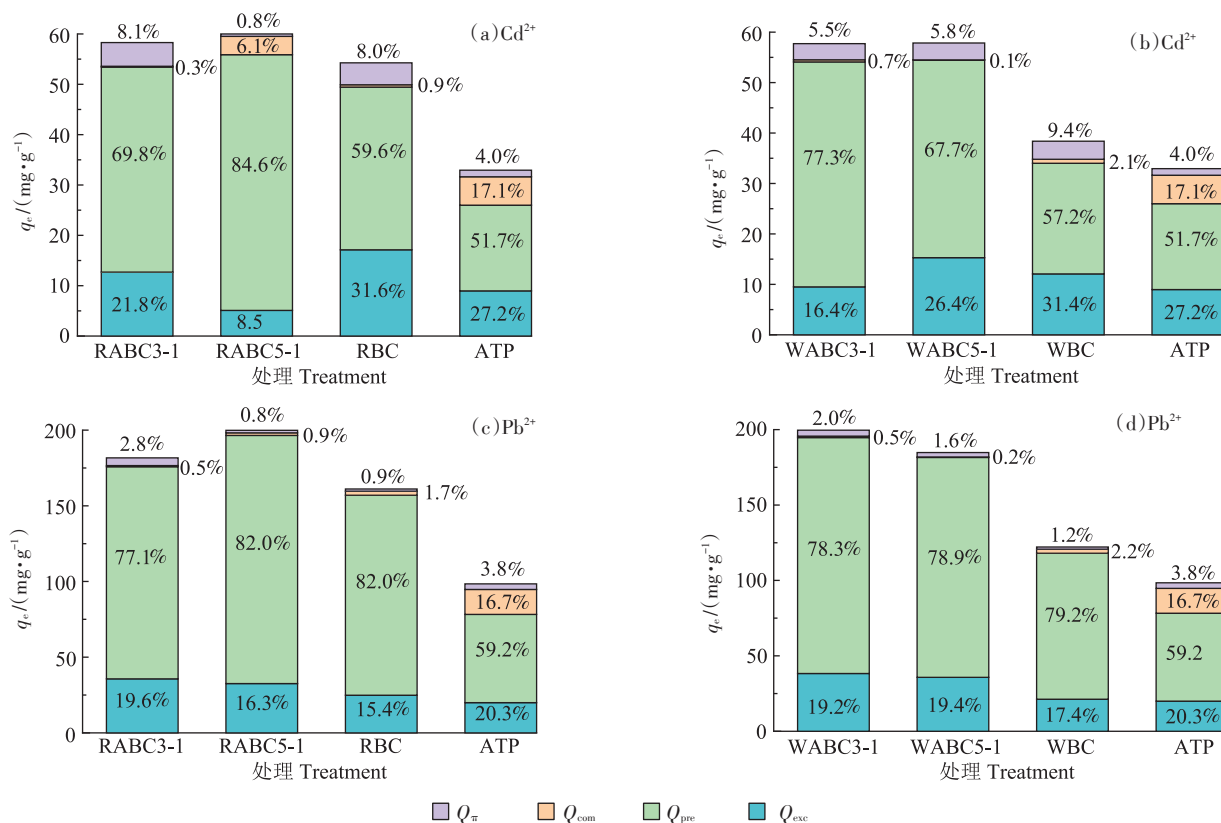
2.5.4 π 电子的配位作用

阳离子-π相互作用也是生物炭吸附重金属的重要机理。在高温条件下,复合材料形成了更多的芳香

结构,使得复合材料的芳香性增强。环状芳香族π系统可以作为π-供体,并且随着缩合环数目的增加,给电子能力变得更强^[41]。有研究证明芳香基团如呋喃的γ-CH和吡啶的β-环通过贡献π电子容易与Cd²⁺结合^[42]。由吸附Cd²⁺和Pb²⁺前后复合材料的红外光谱分析可知,复合材料的芳香族C—H基团(400~700 cm⁻¹)在吸附后强度降低,峰宽变宽,这表明复合材料中可能发生了Cd²⁺、Pb²⁺与π电子的配位。

2.5.5 Cd²⁺、Pb²⁺吸附机制的相对贡献

根据原始和脱矿吸附材料对Cd²⁺和Pb²⁺的吸附情况,本研究总结了4种不同吸附机制对总吸附的相对贡献(图8)。由图8可知,不同吸附材料在吸附重金属的过程中,矿物沉淀作用对总吸附的贡献率均占50%以上。其中RABC5-1和WABC3-1在吸附Cd²⁺过程中沉淀作用对于总吸附的贡献率分别为84.6%与77.3%,明显高于其他吸附材料。同时在吸附Pb²⁺过程

图8 复合材料对 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 吸附量及各吸附机理的相对贡献Figure 8 Adsorption capacity and relative contribution of each adsorption mechanism during the adsorption of Cd^{2+} and Pb^{2+}

中, RABC5-1 和 WABC3-1 的沉淀作用占比分别为 82.0% 与 78.3%, 结合吸附容量分析, 证明沉淀作用是复合材料吸附重金属的主要机理。阳离子交换也在复合材料对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附机制中发挥了重要作用, RABC5-1 和 WABC3-1 对 Cd^{2+} 的贡献率分别为 8.5% 和 16.4%, 对 Pb^{2+} 的贡献率分别为 16.3% 和 19.2%。在凹凸棒石材料吸附过程中, 官能团络合作用分别占 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 总吸附量的 17.1% 和 16.7%, 是凹凸棒石吸附重金属的重要机制之一。然而对于生物炭及其复合材料, 官能团络合作用所占比例较小, 这是由于热解过程导致了炭材料表面官能团含量的降低。综上所述, 阳离子交换作用和沉淀作用是主要的吸附机制, 而官能团络合作用和阳离子- π 作用虽然起到一定作用, 但整体贡献率较小。

3 结论

(1) 采用同时炭化活化法制备了一种新型生物炭/凹凸棒石复合材料, 相比原材料, 复合材料的比表面积明显提高, 同时稻秆与凹凸棒石 5:1 配制的复合材料 (RABC5-1) 与麦秆与凹凸棒石 3:1 配制的复合材料 (WABC3-1) 对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附

效果最佳, 吸附量在 $132 mg \cdot g^{-1}$ 与 $220 mg \cdot g^{-1}$ 以上, 证明复合材料 RABC5-1 与 WABC3-1 是极具潜力的吸附材料。

(2) 吸附实验拟合表明, 复合材料对 Cd^{2+} 与 Pb^{2+} 的吸附过程符合准二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型, 证明复合材料的吸附过程以化学吸附为主, 且为单层吸附。复合材料对 Cd^{2+} 与 Pb^{2+} 的吸附容量与溶液初始 pH 成正比。

(3) 复合材料表面的羧基、羰基等含氧官能团通过络合作用增强了复合材料对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附能力。机理定量分析表明, RABC5-1 和 WABC3-1 在吸附过程中, 沉淀作用对总吸附的贡献率均在 75% 以上, 明显高于其他吸附材料, 且沉淀作用与其吸附量成正比, 证明沉淀作用是复合材料吸附重金属的主要机制。

参考文献:

- [1] KUMAR V, PARIHAR R D, SHARMA A, et al. Global evaluation of heavy metal content in surface water bodies: a meta-analysis using heavy metal pollution indices and multivariate statistical analyses[J]. *Chemosphere*, 2019, 236: 124364.

- [2] BURAKOV A E, GALUNIN E V, BURAKOVA I V, et al. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: a review[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 148: 702–712.
- [3] FU F L, WANG Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92(3): 407–418.
- [4] YU S J, WANG X X, PANG H W, et al. Boron nitride-based materials for the removal of pollutants from aqueous solutions: a review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 333: 343–360.
- [5] SUGANYA S, KUMAR P S. Influence of ultrasonic waves on preparation of active carbon from coffee waste for the reclamation of effluents containing Cr(VI)[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 60: 418–430.
- [6] UDDIN M K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 308: 438–462.
- [7] 张军丽, 李瑞玲, 张燕, 等. 改性壳聚糖吸附剂的合成及对镉离子的吸附性能[J]. *环境科学与技术*, 2011, 34(7): 87–89. ZHANG J L, LI R L, ZHANG Y, et al. Composed modified chitosan sorbent and capability of adsorption on cadmium ion[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 34(7): 87–89.
- [8] IHSANULLAH, ABBAS A, AL-AMER A M, et al. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: critical review of adsorption applications[J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 157: 141–161.
- [9] PENG W J, LI H Q, LIU Y Y, et al. A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 230: 496–504.
- [10] DING C C, CHENG W C, SUN Y B, et al. Novel fungus-Fe₃O₄ bio-nanocomposites as high performance adsorbents for the removal of radionuclides[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 295: 127–137.
- [11] KAMRAN M, MALIK Z, PARVEEN A, et al. Biochar alleviates Cd phytotoxicity by minimizing bioavailability and oxidative stress in pak choi (*Brassica chinensis* L.) cultivated in Cd-polluted soil[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 250: 109500.
- [12] PARK J H, OK Y S, KIM S H, et al. Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions[J]. *Chemosphere*, 2016, 142: 77–83.
- [13] WANG R Z, HUANG D L, LIU Y G, et al. Synergistic removal of copper and tetracycline from aqueous solution by steam-activated bamboo-derived biochar[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121470.
- [14] 郇礼阳, 邓金环, 唐国强, 等. 不同温度桉树叶生物炭对Cd²⁺的吸附特性及机制[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(3): 1001–1009. GAO L Y, DENG J H, TANG G Q, et al. Adsorption characteristics and mechanism of Cd²⁺ on biochar with different pyrolysis temperatures produced from eucalyptus leaves[J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(3): 1001–1009.
- [15] ZHANG X, LV L, QIN Y, et al. Removal of aqueous Cr(VI) by a magnetic biochar derived from *Melia azedarach* wood[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 256: 1–10.
- [16] ZHANG C, SHAN B Q, TANG W Z, et al. Comparison of cadmium and lead sorption by *Phyllostachys pubescens* biochar produced under a low-oxygen pyrolysis atmosphere[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 238: 352–360.
- [17] WANG H Y, GAO B, WANG S S, et al. Removal of Pb(II), Cu(II), and Cd(II) from aqueous solutions by biochar derived from KMnO₄ treated hickory wood[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 197: 356–362.
- [18] 蒲生彦, 贺玲玲, 刘世宾. 生物炭复合材料在废水处理中的应用研究进展[J]. *工业水处理*, 2019, 39(9): 1–7. PU S Y, HE L L, LIU S B. Review on the preparation of biochar composites and its applications in wastewater treatment[J]. *Industrial Water Treatment*, 2019, 39(9): 1–7.
- [19] 蒲生彦, 上官李想, 刘世宾, 等. 生物炭及其复合材料在土壤污染修复中的应用研究进展[J]. *生态环境学报*, 2019, 28(3): 629–635. PU S Y, SHANGGUAN L X, LIU S B, et al. A review of the application of biochar and its composites in soil remediation[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2019, 28(3): 629–635.
- [20] HUANG J H, LIU Y F, JIN Q Z, et al. Adsorption studies of a water soluble dye, reactive red MF-3B, using sonication-surfactant-modified attapulgite clay[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 143(1/2): 541–548.
- [21] 于志新, 逯子扬, 赵晓红, 等. 凹凸棒土改性及其在环境水处理中的应用研究[J]. *硅酸盐通报*, 2010, 29(6): 1367–1372. YU Z X, LU Z Y, ZHAO X H, et al. Attapulgite modification and its application in environmental water treatment[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2010, 29(6): 1367–1372.
- [22] WANG W J, CHEN H, WANG A Q. Adsorption characteristics of Cd(II) from aqueous solution onto activated palygorskite[J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 55(2): 157–164.
- [23] 廖晓峰, 钟静萍, 陈云嫩, 等. 功能化凹凸棒吸附材料的制备及其对重金属废水中Pb²⁺的吸附行为[J]. *环境科学*, 2022, 43(1): 387–397. LIAO X F, ZHONG J P, CHEN Y N, et al. Preparation of functional attapulgite composite and its adsorption behaviors for congo red[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(1): 387–397.
- [24] WANG X H, GU Y L, TAN X F, et al. Functionalized biochar/clay composites for reducing the bioavailable fraction of arsenic and cadmium in river sediment[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2019, 38(10): 2337–2347.
- [25] GAO L Y, DENG J H, HUANG G F, et al. Relative distribution of Cd²⁺ adsorption mechanisms on biochars derived from rice straw and sewage sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 272: 114–122.
- [26] WANG R Z, HUANG D L, LIU Y G, et al. Investigating the adsorption behavior and the relative distribution of Cd²⁺ sorption mechanisms on biochars by different feedstock[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 261: 265–271.
- [27] 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 J H, LIU L Q, HUANG Y J, et al. Effects of feedstock type and pyrolysis temperature on Cd²⁺ adsorption by biochar[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(9): 4183–4190.
- [28] 李力, 陆宇超, 刘娅, 等. 玉米秸秆生物炭对Cd(II)的吸附机理研

- 究[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(11):2277-2283. LI L, LU Y C, LIU Y, et al. Adsorption mechanisms of cadmium(Ⅱ) on biochars derived from corn straw[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(11):2277-2283.
- [29] GAO L Y, DENG J H, HUANG G F, et al. Relative distribution of Cd^{2+} adsorption mechanisms on biochars derived from rice straw and sewage sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 272:114-122.
- [30] WANG Z, LIU G, ZHENG H, et al. Investigating the mechanisms of biochar's removal of lead from solution[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 177:308-317.
- [31] CUI X Q, FANG S Y, YAO Y Q, et al. Potential mechanisms of cadmium removal from aqueous solution by *Canna indica* derived biochar [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 562:517-525.
- [32] 陈黎, 孔祥生, 刘秋新, 等. 抗生素菌渣生物炭的制备及特性[J]. 环境科学与技术, 2019, 42(6):128-133. CHEN L, KONG X S, LIU Q X, et al. Preparation and characteristics of biochars produced from antibiotic bacterial residues[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 42(6):128-133.
- [33] YIN Z H, LIU Y G, TAN X F, et al. Adsorption of 17 beta-estradiol by a novel attapulgite/biochar nanocomposite: characteristics and influencing factors[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2019, 121:155-164.
- [34] 刘文杰, 杨彤, 徐姣, 等. 凹凸棒石/脱硅稻壳炭复合材料吸附 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 的对比研究[J]. 化工新型材料, 2015, 43(5):169-173. LIU W J, YANG T, XU J, et al. Comparison of attapulgite/activated carbon composite for the adsorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Ni^{2+} [J]. *New Chemical Materials*, 2015, 43(5):169-173.
- [35] JAVANBAKHT V, GHOREISHI S M, HABIBI N, et al. A novel magnetic chitosan/clinoptilolite/magnetite nanocomposite for highly efficient removal of $\text{Pb}(\text{Ⅱ})$ ions from aqueous solution[J]. *Powder Technology*, 2016, 302:372-383.
- [36] WANG L, LI Z T, WANG Y, et al. Performance and mechanisms for remediation of $\text{Cd}(\text{Ⅱ})$ and $\text{As}(\text{Ⅲ})$ co-contamination by magnetic biochar-microbe biochemical composite: competition and synergy effects[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 750:141672.
- [37] ZHANG C, SHAN B Q, TANG W Z, et al. Comparison of cadmium and lead sorption by *Phyllostachys pubescens* biochar produced under a low-oxygen pyrolysis atmosphere[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 238:352-360.
- [38] WANG R Z, HUANG D L, LIU Y G, et al. Investigating the adsorption behavior and the relative distribution of Cd^{2+} sorption mechanisms on biochars by different feedstock[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 261:265-271.
- [39] LU H L, ZHANG W H, YANG Y X, et al. Relative distribution of Pb^{2+} sorption mechanisms by sludge-derived biochar[J]. *Water Research*, 2012, 46(3):854-862.
- [40] 吴诗雪, 王欣, 陈灿, 等. 凤眼莲、稻草和污泥制备生物炭的特性表征与环境影响解析[J]. 环境科学学报, 2015, 35(12):4021-4032. WU S X, WANG X, CHEN C, et al. Characterization of biochar derived from water hyacinth, rice straw and sewage sludge and their environmental implications[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(12):4021-4032.
- [41] LIU L, FAN S S. Removal of cadmium in aqueous solution using wheat straw biochar: effect of minerals and mechanism[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(9):8688-8700.
- [42] UCHIMIYA M, LIMA I M, THOMAS KLASSON K, et al. Immobilization of heavy metal ions ($\text{Cu}(\text{Ⅱ})$, $\text{Cd}(\text{Ⅱ})$, $\text{Ni}(\text{Ⅱ})$, and $\text{Pb}(\text{Ⅱ})$) by broiler litter-derived biochars in water and soil[J]. *Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(9):5538-5544.

(责任编辑:李丹)