



纳米 Fe_3O_4 负载酸改性炭对水体中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附

李静, 邵孝候, 林锴, 毛欣宇, 秦恒基

引用本文:

李静, 邵孝候, 林锴, 等. 纳米 Fe_3O_4 负载酸改性炭对水体中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附[J]. 农业资源与环境学报, 2020, 37(2): 241–251.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13254/j.jare.2019.0475>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

载镁香蕉秆基生物炭对氮磷的吸附性能研究

蒋艳红, 李安玉, 严发, 邓华

农业资源与环境学报. 2018, 35(6): 559–567 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2017.0298>

褐煤基材料对 Cd^{2+} 的吸附机制

暴秀丽, 张静静, 化党领, 杨秋云, 宋晓燕, 王代长, 刘世亮

农业资源与环境学报. 2017, 34(4): 343–351 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2017.0136>

生物改性玉米秸秆处理含铜废水的研究

宋晓晓, 任滨侨, 赵路阳, 金玉, 欧阳凤菊

农业资源与环境学报. 2019, 36(3): 337–343 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2018.0155>

高酸度芦苇活性炭的制备及其吸附性能

傅成锴, 郭千里, 梁成博, 郭子彰, 张成禄

农业资源与环境学报. 2017, 34(2): 175–181 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2016.0275>

餐厨垃圾生物质炭制备及其吸附水中亚甲基蓝性能

张新旺, 李保鹏, 沈建国, 臧志林, 马小涵, 辛言君

农业资源与环境学报. 2019, 36(1): 115–120 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2017.0315>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

李 静, 邵孝候, 林 锴, 等. 纳米 Fe_3O_4 负载酸改性炭对水体中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附[J]. 农业资源与环境学报, 2020, 37(2): 241–251.

LI Jing, SHAO Xiao-hou, LIN Kai, et al. Effects of nano- Fe_3O_4 loaded acid-modified biochar on Pb^{2+} and Cd^{2+} adsorption in water[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2020, 37(2): 241–251.

纳米 Fe_3O_4 负载酸改性炭对水体中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附

李 静¹, 邵孝候^{1,2*}, 林 锴^{1,2}, 毛欣宇¹, 秦恒基¹

(1. 河海大学农业工程学院, 南京 210098; 2. 南通河海大学海洋与近海工程研究院, 江苏 南通 226300)

摘 要: 为探讨纳米 Fe_3O_4 负载联合硝酸改性椰壳炭对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 单一及复合溶液的吸附特性, 通过静态吸附实验, 针对吸附剂的表面特性、投加量、溶液初始 pH、吸附时间、重金属初始浓度等影响因素进行了探讨, 应用等温吸附模型及吸附动力学模型对吸附特性进行了研究。结果表明, 纳米 Fe_3O_4 负载酸改性炭比表面积较未改性椰壳炭增加了 $221.03 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 表面含氧官能团如 O-H、C=O、C-O-C 增加, 芳香性增强, 等电点提高至 5.68。从经济效率角度考虑 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 为合理吸附剂用量, pH 为 5.0 时, 吸附效果最好, 吸附在 4 h 达到平衡。准二级动力学模型对吸附的拟合度更高, 吸附主要是化学吸附, 吸附由快速外扩散和颗粒内扩散共同作用, Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附更符合 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型。纳米 Fe_3O_4 负载酸改性椰壳炭对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的最大吸附量 (Q_m) 分别达 $42.54 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $25.79 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 为未改性椰壳炭的 1.87 倍和 2.23 倍, 复合溶液中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的 Q_m 分别为单一溶液的 65.16% 和 54.21%, 这揭示了离子共存条件下的吸附竞争现象。研究表明, 纳米 Fe_3O_4 负载联合硝酸改性提高了椰壳炭对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附能力, 且 Pb^{2+} 的吸附性能及吸附竞争性优于 Cd^{2+} 。

关键词: 纳米 Fe_3O_4 ; 硝酸; 改性生物质炭; 吸附; 铅; 镉

中图分类号: X712

文献标志码: A

文章编号: 2095-6819(2020)02-0241-11

doi: 10.13254/j.jare.2019.0475

Effects of nano- Fe_3O_4 loaded acid-modified biochar on Pb^{2+} and Cd^{2+} adsorption in water

LI Jing¹, SHAO Xiao-hou^{1,2*}, LIN Kai^{1,2}, MAO Xin-yu¹, QIN Heng-ji¹

(1. College of Agricultural Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. Nantong Marine and Offshore Engineering Institute, Hohai University, Nantong 226300, China)

Abstract: To better understand the adsorption characteristics of Pb^{2+} and Cd^{2+} in their single and binary solutions by nano- Fe_3O_4 loaded acid-modified biochar, influencing factors such as adsorbent surface properties, additive dosage, initial solution pH, adsorption time, and initial metal concentration were studied via static adsorption. Moreover, models of isothermal adsorption and dynamic adsorption were applied to analyze the relevant adsorption kinetics and mechanisms. The obtained results indicated that the specific surface area of nano- Fe_3O_4 loaded acid modified biochar was higher than that of unmodified coconut shell biochar by $221.03 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. In addition, the amount of surface functional groups such as O-H, C=O, C-O-C as well as the aromaticity were higher, while the isoelectric point of the biochar increased to 5.68. The applied biochar dosage of $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ was considered to be optimal in consideration of cost-effectiveness. The adsorption efficiency was preferable when ionic solution pH was 5.0 and adsorption equilibrium was achieved at around 4 h. The adsorption process was more aligned with the pseudo-second-order kinetic model, which suggested that chemisorption consisted of rapid out-diffusion and intra-parti-

收稿日期: 2019-09-24 录用日期: 2019-12-25

作者简介: 李 静 (1994—), 女, 河北石家庄人, 硕士研究生, 从事农业水土重金属污染修复研究。E-mail: lijing31931214@163.com

*通信作者: 邵孝候 E-mail: 1300023716@qq.com

基金项目: 南通市科技项目 (MSI2017019-7); 南京市科技计划项目 (201716004); 南京市水务局水利科技项目 (20130317-1); 江苏省科技计划项目 (BE2015705, BE2017765)

Project supported: The Science and Technology Project of Nantong, China (MSI2017019-7); The Science and Technology Program of Nanjing, China (201716004); Nanjing Water Affairs Bureau Water Conservancy Science and Technology Project (20130317-1); The Science and Technology Program of Jiangsu Province, China (BE2015705, BE2017765)

cle diffusion were mainly accounted for the adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} . Furthermore, Pb^{2+} and Cd^{2+} adsorption were found to be well fitted to the Langmuir and Freundlich isothermal adsorption models, respectively. The maximum adsorption capacities (Q_m) of Pb^{2+} and Cd^{2+} in single solution by nano- Fe_3O_4 -loaded acid modified biochar were $42.54 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and $25.79 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively, which were 1.87 and 2.23 times higher than those by unmodified biochar. The maximum adsorption capacities of Pb^{2+} and Cd^{2+} in composite solution were 65.16% and 54.21% of those in single solution, revealing that the phenomenon of adsorption competitiveness took place in the presence of both ions. The results indicated that a nano- Fe_3O_4 loaded modification combined with acid modification enhanced the Pb^{2+} and Cd^{2+} adsorption capacities of coconut biochar. Moreover, the adsorption capacity and competitiveness for Pb^{2+} were higher than for Cd^{2+} .

Keywords: nano- Fe_3O_4 ; HNO_3 ; modified biochar; adsorption; Pb; Cd

随着我国工农业的快速发展,水体重金属,特别是水体 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 污染形势日益严峻。含 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的污水排放后可通过地表径流、污水灌溉等方式向农田等环境扩散,并最终通过食物链在人体内富集,危害人类健康。如何高效去除水体中的 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 已成为保障生态环境安全与人体健康亟待解决的问题。

Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 污染水体的修复方法多样,其中以吸附法研究最为广泛。吸附法指以吸附剂为载体,利用其丰富的孔隙结构、巨大的比表面积及多样的官能团等特性对重金属离子进行吸附,从而达到去除水体重金属的目的。生物质炭是近年来研究较多的一种吸附材料^[1],在水体重金属 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附应用中较其他吸附材料展现出了较大优势,相较于其他类型生物质炭,椰壳炭对金属离子具有更好的吸附效果^[2]。此外,我国椰子产量丰富,将椰壳资源化利用具有巨大潜力。除了利用生物质炭自身具备的良好吸附性能外,改性可进一步提高生物质炭的比表面积,丰富孔隙结构,增加官能基团,优化吸附效果。在生物质炭改性方法方面,国内外学者已对氧化剂(KMnO_4)^[3]、纳米分子(纳米零价铁)^[4]、无机盐(ZnCl_2)^[5]、强酸(HNO_3)^[6]以及强碱(KOH)^[7]等化学制剂浸渍法作了初步探索,而以硝酸酸化结合纳米 Fe_3O_4 负载对生物质炭进行联合改性的研究还鲜有报道。硝酸改性可疏松生物质炭的内部孔隙,使生物质炭表面官能团(如羟基、羧基、氨基)更为丰富,从而与重金属进行结合,进而达到去除重金属的目的^[6-7],但硝酸改性生物质炭仍然存在吸附后回收再利用困难等问题。 Fe_3O_4 表面的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 可进行持续的氧化还原反应,产生良好的催化作用,此外 Fe_3O_4 具有磁性,为后续回收利用吸附材料提供了便捷的方式^[8-10],但单一纳米 Fe_3O_4 吸附效率仍有待进一步提升^[11],故推测与酸化作用结合可进一步提升生物质炭的吸附性能。

鉴于此,本研究以废弃物椰壳为原料制备初始生物炭,并采用纳米 Fe_3O_4 负载联合硝酸改性得到纳米

Fe_3O_4 负载酸改性炭,并对其开展水体中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 单一及复合污染的吸附研究,以揭示纳米 Fe_3O_4 负载酸改性炭吸附 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的机理和特性,为水体重金属污染修复提供理论和实践依据。

1 材料与方法

1.1 椰壳炭的制备及改性

椰壳炭的制备:将椰子壳清洗、烘干,研磨成碎片后,放入坩埚内,压实加盖后用锡箔纸包裹严密放入马弗炉里在 500°C 下限氧灼烧 2 h,冷却研磨后过 5 mm 孔径筛,置于干净的烧杯中用去离子水反复清洗至淋洗液电导率降为 $100 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下,平铺在干净的托盘,置于 80°C 烘箱中烘 12 h 至恒质量,得到初始椰壳炭,密闭保存备用。

椰壳炭的酸改性:取 10 g 上述制备的椰壳炭置于 250 mL 的锥形瓶中,加入 100 mL 的硝酸(分析纯,65%~68%),摇匀并用保鲜膜封口,将锥形瓶置于 90°C 的恒温水浴锅中温浴 3 h。冷却后过滤,置于干净的烧杯中用去离子水清洗至淋洗液电导率降为 $100 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下,得到酸改性椰壳炭。

椰壳炭的 Fe_3O_4 负载改性:将 600 mL 去离子水置于 1000 mL 三口烧瓶内,在室温下向烧瓶内通氮气 30 min 排尽内部空气,准确称量 $12.108 \text{ g FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $4.452 \text{ g FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (摩尔比为 2:1) 分别溶解于 10 mL 去离子水中,采用注射器将其置于排尽空气的烧瓶内,采用磁力搅拌器以 $200\sim 220 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速搅拌 20 min,准确称取 5.000 g 初始椰壳生物质炭置于混合液中继续快速搅拌 2 h,取 60 mL 浓氨水置于混合液中,有黑色沉淀生成,采用恒温加热磁力搅拌器在 50°C 下水浴并搅拌反应 3 h,冷却至室温后将生成物用磁铁进行分离,用去离子水在烧杯中清洗至淋洗液电导率降为 $100 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下,无水乙醇洗涤 3 次, 60°C 下干燥 12 h,得到纳米 Fe_3O_4 负载炭。

椰壳炭的 Fe_3O_4 负载联合酸改性:按上述步骤进

行酸改性后,采用酸改性椰壳炭进行 Fe_3O_4 的负载改性,得到纳米 Fe_3O_4 负载酸改性炭。

1.2 吸附实验

1.2.1 生物质炭基本理化性质

用比表面积分析仪(Autosorb Iq3,美国康塔)分析样品的比表面积及孔径等;采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES,Agilent 710,美国安捷伦)测定样品的 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 含量;采用纳米粒度-Zeta电位仪(Nano-zs90,英国马尔文)对样品在不同pH的Zeta电位进行测定;采用傅立叶变换红外光谱仪(FTIR,Nicolet Nexus 470型,美国热电)对样品进行官能团的表征;采用Boehm滴定法对样品表面官能团进行定量测定;采用X射线衍射仪(XRD,Rigaku Ultimate IV型,日本)测定样品的物相组成和结构;采用电导率测试笔(CT3030,中国)进行电导率测定。

1.2.2 不同改性方式对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 吸附效率的影响

实验所用重金属离子溶液分别由 PbCl_2 (分析纯)、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (分析纯)与超纯水配制而成,分别准确称取4.027 g PbCl_2 和6.310 g $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$,用超纯水溶解后定容于1000 mL的容量瓶中,得到 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 浓度各为3000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的初始储备溶液,随后根据具体实验稀释后使用。稀释初始储备溶液,分别得到300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 溶液、 Cd^{2+} 溶液,以及 Pb^{2+} - Cd^{2+} 混合溶液(即 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 均为300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。

分别准确称取2.0 g椰壳炭、酸改性椰壳炭、纳米 Fe_3O_4 负载炭、纳米 Fe_3O_4 负载酸改性炭置于250 mL锥形瓶中,分别在各锥形瓶加入100 mL初始浓度为300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 溶液、 Cd^{2+} 溶液。用0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH和0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl将pH调至5.0,将锥形瓶置于28 $^{\circ}\text{C}$ 恒温振荡器中200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡6 h,随后用0.45 μm 微孔滤膜对静置1 min的上清液进行过滤,采用ICP-OES测定滤液中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 浓度。

1.2.3 纳米 Fe_3O_4 负载酸改性炭剂量对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 吸附效率的影响

准确量取初始浓度分别为300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 溶液、 Cd^{2+} 溶液、 Pb^{2+} - Cd^{2+} 溶液各100 mL置于250 mL的锥形瓶中,称取0.1、0.25、0.5、1.0、1.5、2.0 g的纳米 Fe_3O_4 负载酸改性炭,分别加入各重金属溶液中,使添加量分别为1、2.5、5、10、15、20 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,用0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH和0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl将pH调至5.0,将锥形瓶置于28 $^{\circ}\text{C}$ 恒温振荡器中200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡6 h,随后用0.45 μm 微孔滤膜对静置1 min的上清液进行过滤,采用ICP-OES测定滤液中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 浓度。

1.2.4 初始pH对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 吸附效率的影响

当溶液 $\text{pH}>7.0$ 时, Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 会发生沉淀,故该试验中初始pH设置为2.0~6.0。称取0.5 g纳米 Fe_3O_4 负载酸改性炭于250 mL锥形瓶中,分别加入100 mL初始浓度分别为300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 溶液、 Cd^{2+} 溶液和 Pb^{2+} - Cd^{2+} 混合溶液,用0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH和0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl将pH分别调至2.0、3.0、4.0、5.0和6.0,将锥形瓶置于28 $^{\circ}\text{C}$ 恒温振荡箱中200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡6 h,之后用0.45 μm 孔径滤膜对静置1 min的上清液进行过滤,采用ICP-OES测定滤液中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 浓度。

1.2.5 等温吸附实验

称取0.5 g纳米 Fe_3O_4 负载酸改性炭于250 mL锥形瓶中,分别加入100 mL Pb^{2+} 溶液、 Cd^{2+} 溶液和 Pb^{2+} - Cd^{2+} 混合溶液,其初始浓度分别为10、25、50、100、150 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,用0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH和0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl将pH调至5.0,将锥形瓶置于28 $^{\circ}\text{C}$ 恒温振荡箱中200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡6 h,之后用0.45 μm 孔径滤膜对静置1 min的上清液进行过滤,采用ICP-OES测定滤液中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 浓度。同时,称取0.5 g未改性椰壳炭按上述条件进行操作,作为对照与纳米 Fe_3O_4 负载酸改性炭的最大吸附量进行比较。

1.2.6 吸附动力学实验

称取0.5 g纳米 Fe_3O_4 负载酸改性炭于250 mL锥形瓶中,加入100 mL 300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 溶液、 Cd^{2+} 溶液和 Pb^{2+} - Cd^{2+} 混合溶液。用0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH和0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl将pH调至5.0,置于28 $^{\circ}\text{C}$ 恒温振荡箱中200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡,分别在0.25、0.5、1、1.5、2、3、4、6、8 h和12 h采用注射器取静置1 min的上清液3 mL,之后用0.45 μm 孔径滤膜进行过滤,采用ICP-OES测定滤液中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 浓度。

上述所有处理均设3次重复。

1.3 数据分析

实验所得数据采用Excel和SPSS 24.0进行统计分析,用Origin 9.0进行拟合及做图。

2 结果与讨论

2.1 改性前后椰壳炭的基本性质

2.1.1 改性前后椰壳炭的理化性质

由表1可以看出,经纳米 Fe_3O_4 负载酸改性后,椰壳炭比表面积较改性前增加了221.03 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,高达383.60 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,远高于之前研究中磁性纳米球^[12]和 Fe_3O_4 负载谷壳炭^[13]的比表面积。单一纳米 Fe_3O_4 负载改性比表面积较改性前增加了168.52 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,分析认

表1 改性前后椰壳炭的理化性质

Table 1 The physic-chemical properties of unmodified and modified coconut shell biochar

材料 Material	Pb/mg·kg ⁻¹	Cd/mg·kg ⁻¹	比表面积 Specific surface area/m ² ·g ⁻¹	孔容 Pore volume/cm ³ ·g ⁻¹	孔径 Aperture/nm	等电点 Isoelectric point
椰壳炭	12.41±0.03	0.19±0.01	162.57	0.213	3.77	4.40
酸改性炭	11.22±0.01	0.21±0.06	143.16	0.335	4.94	4.24
纳米Fe ₃ O ₄ 负载炭	10.91±0.04	0.18±0.03	331.09	0.312	3.15	6.05
纳米Fe ₃ O ₄ 负载酸改性炭	12.41±0.01	0.20±0.04	383.60	0.377	2.79	5.68

为纳米Fe₃O₄的负载使得椰壳炭表面更为粗糙,比表面积增大,吸附位点增多,有助于与金属离子进行结合。而酸改性炭的比表面积略有下降,可能是酸改性使得生物质炭的部分小孔隙坍塌形成较大孔隙所致^[13],这也合理地解释了硝酸改性后,炭孔径增加了1.17 nm。而纳米Fe₃O₄负载改性、纳米Fe₃O₄负载联合酸改性所得炭的孔径分别减少了0.62 nm和0.98 nm,分析认为粒径更小的纳米Fe₃O₄颗粒嵌入生物质炭孔径内部从而使得孔径下降。此外,与未改性椰壳炭相比,酸改性炭等电点减小,纳米Fe₃O₄负载炭和纳米Fe₃O₄负载酸改性炭等电点增大。由图1可知,在电位值为正时,Zeta电位随着pH的增大而减小;在电位值为负时,Zeta电位的绝对值随着pH的增大而增大,这与马天行^[14]和胡小莲^[15]的研究呈现出相似的特点。

2.1.2 改性前后椰壳炭的官能团

如图2所示,改性前后椰壳炭特征吸收峰大致相同,在3700~3000 cm⁻¹间的强烈吸收峰可归为自由或缔合态O-H伸缩振动峰,表明椰壳炭含羧基、羟基和羰基等含氧官能团,1650~1600 cm⁻¹间的1625 cm⁻¹波数处为芳香结构或羧基、酯基或醛基中C=O伸缩振动峰,1300~1000 cm⁻¹间的1100 cm⁻¹波数处为碳氧键的伸缩振动或各种芳香醚,表明椰壳炭均具有良好的芳香化结构^[16-17]。此外,酸改性和纳米Fe₃O₄负载联合酸改性后上述波段吸收峰均有所增强,表明硝酸改性有效提高了含氧官能团的数量和芳香化程度,且2030 cm⁻¹处吸收峰增强表明碳氧键具有三键性质。纳米Fe₃O₄负载炭和纳米Fe₃O₄负载酸改性炭在波数1420 cm⁻¹处峰消失,可能是改性过程中该波段处-CH=CH₂的亚甲基(-CH₂)参与化学反应进而转化为其他物质。由表2可看出,酸改性炭和纳米Fe₃O₄负载酸改性炭的酸性官能团、羧基、内酯基、酚羟基数量均有不同程度的增加,这可能与硝酸的酸化和氧化作用有关。Fe₃O₄负载炭的酸性官能团略有降低,碱性官能团略有提高。可以看出,相较其他两种改性方式,纳米Fe₃O₄负载酸改性炭的官能团数量增加更多。

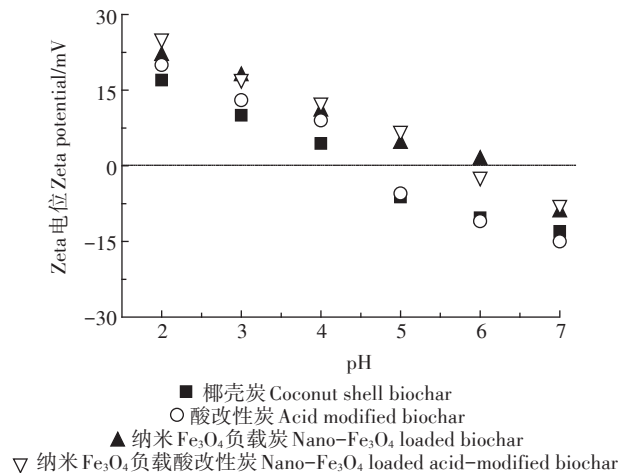


图1 改性前后椰壳炭的pH-Zeta电位图

Figure 1 pH-Zeta potential relation curves of unmodified and modified coconut shell biochar

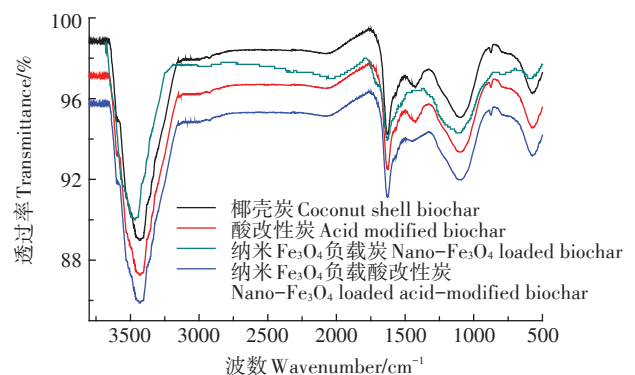


图2 改性前后椰壳炭的傅立叶变换红外光谱图(FTIR)

Figure 2 FTIR spectra images of unmodified and modified coconut shell biochar

2.1.3 改性前后椰壳炭的物相组成

由图3可以看出,改性前后椰壳炭的XRD图谱在 $2\theta=23^\circ$ 附近均形成强且宽的平缓衍射峰,表明制备的生物质炭是由石墨微晶构成的无定形碳组成。在 $2\theta=26.5^\circ$ 附近处均出现一个尖锐的衍射峰,表明生物质炭内部具有类石墨的层状结构。此外,纳米Fe₃O₄负载炭和纳米Fe₃O₄负载酸改性炭在 2θ 分别为 30.1° 、 35.5° 、 43.4° 、 56.9° 、 62.4° 附近出现Fe₃O₄的特征峰,与Fe₃O₄

表 2 改性前后椰壳炭的 Boehm 滴定结果 (mmol·g⁻¹)

Table 2 Boehm titration results of unmodified and modified coconut shell biochar (mmol·g⁻¹)

材料 Material	碱性官能团 Basic functional group	酸性官能团 Acidic functional group	羧基 Carboxyl	内酯基 Lactone	酚羟基 Phenolic hydroxyl
椰壳炭	0.416	0.358	0.121	0.112	0.087
酸改性炭	0.408	0.534	0.241	0.128	0.102
Fe ₃ O ₄ 负载炭	0.421	0.354	0.143	0.101	0.095
纳米 Fe ₃ O ₄ 负载酸改性炭	0.545	0.522	0.235	0.143	0.113

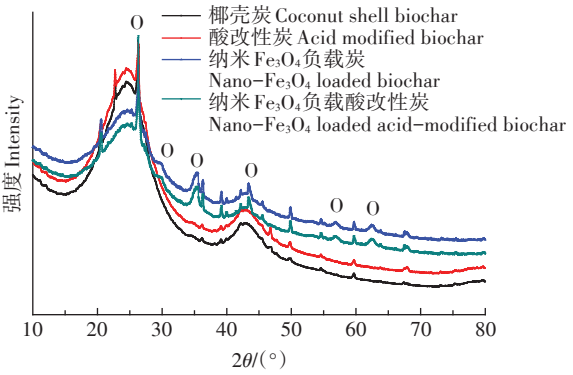


图 3 改性前后椰壳炭的表面物相分析
Figure 3 XRD patterns of unmodified and modified coconut shell biochar

标准卡(JCPDS: 19-0629)基本吻合,表明纳米 Fe₃O₄ 负载改性、纳米 Fe₃O₄ 负载联合酸改性均使得纳米 Fe₃O₄成功负载于生物质炭上,根据 Scherrer 公式计算出纳米 Fe₃O₄粒径分别为 10.21 nm 和 10.39 nm。

2.2 不同改性方式对 Pb²⁺、Cd²⁺去除率的影响

如图 4 所示, Pb²⁺、Cd²⁺的去除率与椰壳炭的改性方式密切相关,与未改性椰壳炭相比,酸改性、纳米 Fe₃O₄负载、纳米 Fe₃O₄负载联合酸改性所得椰壳炭均显著提高了对 Pb²⁺、Cd²⁺的吸附率,其中,纳米 Fe₃O₄负载酸改性炭吸附率提高最多,比未改性椰壳炭显著提高 40.18、37.03 个百分点,比单一酸改性炭显著提高 26.52、19.58 个百分点,比单一纳米 Fe₃O₄负载炭显著提高 24.31、26.00 个百分点。由此可得出 Fe₃O₄负载联合酸改性与单一改性相比,具有更优的效果。

2.3 不同因素对重金属去除率的影响

2.3.1 纳米 Fe₃O₄负载酸改性炭剂量对 Pb²⁺、Cd²⁺去除率的影响

如图 5 所示, Pb²⁺、Cd²⁺的去除率均随着纳米 Fe₃O₄负载酸改性炭剂量的增加而提高,但增加的程度不同,去除率表现为 Pb²⁺>Cd²⁺>Pb²⁺(Pb²⁺-Cd²⁺)>Cd²⁺(Pb²⁺-Cd²⁺)。Pb²⁺、Cd²⁺吸附量表现为:添加量为 1~5 g·L⁻¹时增加 22.98~54.39 mg·g⁻¹;添加量为 5~10 g·L⁻¹

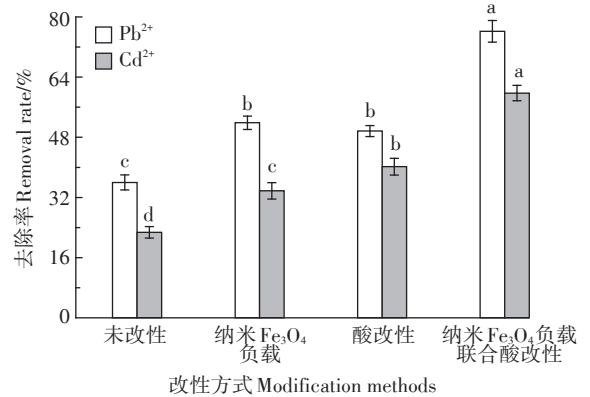


图 4 不同改性方式对 Pb²⁺、Cd²⁺去除率的影响
The different lowercase letters indicate significant differences among treatments at P<0.05 level

Figure 4 Effect of different modification methods on removal rate of Pb²⁺ and Cd²⁺

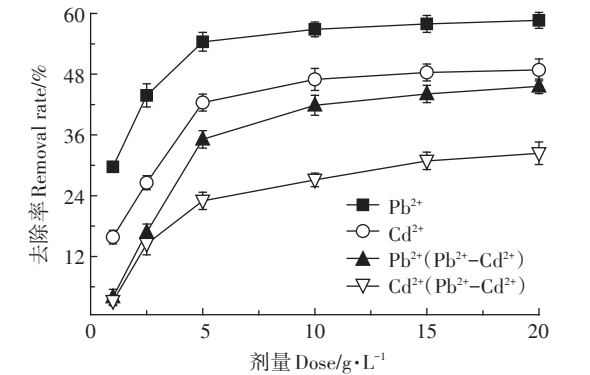


图 5 纳米 Fe₃O₄负载酸改性炭剂量对 Pb²⁺、Cd²⁺去除率的影响
Figure 5 Effect of nano-Fe₃O₄ loaded acid-modified biochar dose on removal rate of Pb²⁺ and Cd²⁺

时增加 2.46~6.72 mg·g⁻¹;添加量 10~15 g·L⁻¹时,增加 1.07~3.74 mg·g⁻¹;添加量为 15~20 g·L⁻¹时增加 0.5~1.5 mg·g⁻¹。添加量为 1~5 g·L⁻¹,去除率增加较快,而后去除率增加缓慢,这表明低剂量吸附剂的吸附位点远低于溶液中吸附 Pb²⁺、Cd²⁺所需的量,因此去除率较低;随着吸附剂量增加,用于吸附 Pb²⁺、Cd²⁺的表面积、

孔隙和化学基团增多,故去除率快速增加;当吸附剂达到一定剂量时,出现吸附近动态平衡状态,去除率增加速度逐渐变小。因此,从经济效率的角度考虑,认为 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 为最适剂量。

同等剂量条件下,纳米 Fe_3O_4 负载酸改性炭对单一溶液中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的去除率均高于复合溶液,表明共存离子会对吸附产生干扰。且各个体系均显示 Pb^{2+} 高于 Cd^{2+} ,这表明纳米 Fe_3O_4 负载酸改性炭对 Pb^{2+} 的吸附性能优于 Cd^{2+} ,在二者共存时, Pb^{2+} 竞争性强于 Cd^{2+} 。研究^[18-19]表明芝麻秸秆、玉米秸秆、牛粪生物质炭对 Pb^{2+} 的吸附能力均强于 Cd^{2+} 。这可能与二者的吸附机制有关。丁洋^[20]研究表明,相较于 Cd^{2+} , Pb^{2+} 更易与生物质炭的含氧官能团反应,具有更强的络合能力和表面电荷间的静电吸引力,而 Cd^{2+} 的吸附机制主要为离子交换和阳离子- π 作用^[17],反应过程更复杂,故表现出 Pb^{2+} 的吸附能力和吸附竞争性优于 Cd^{2+} 。

2.3.2 初始 pH 对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 去除率的影响

如图6所示,在溶液初始 pH 为 2~6 时,重金属离子 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的去除率随 pH 升高先增加后略有降低,在溶液初始 pH 为 5.0 时去除率均达到最大值。这是因为 pH 较低时溶液中有较多的 H^+ ,会与 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 发生竞争吸附作用,与生物质炭表面官能团结合进而占据吸附剂的活性位点^[21],故在 pH 较低时重金属离子的去除率不高。如 pH-Zeta 电位图(图1)所示,随着 pH 的增高,生物质炭表面官能团失去质子从而表面负电荷增加,静电吸附的重金属离子增加,同时官能团的解离度增加,与重金属的络合作用增强,故吸附率提高。随着溶液 pH 继续增大,生物质炭对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附率有所降低,这可能与 Pb^{2+} 在溶液中形成羟基络合物或发生沉淀反应有关,而 Cd^{2+} 的吸附机制主要为离子交换

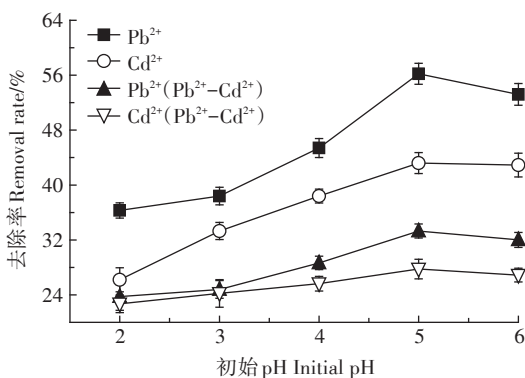


图6 溶液初始 pH 对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 去除率的影响

Figure 6 Effect of initial pH on removal rate of Pb^{2+} and Cd^{2+}

和阳离子- π 作用^[17]。由图1可知,当溶液初始 pH 为 6 时,Zeta 电位为负值,表面负电荷主要与带正电的金属离子发生静电反应,而 Cd^{2+} 受静电影响,离子交换作用较弱,另外推测纳米 Fe_3O_4 负载酸改性炭的芳香化结构在弱酸环境影响下会有所变化,进而影响阳离子- π 作用,可能导致 Cd^{2+} 去除率略有降低。

2.3.3 初始浓度对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 去除率的影响

金属离子初始浓度与其去除率的关系如图7所示,可以看出,随着 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 初始浓度的增加,重金属的去除率呈下降趋势,并且单一溶液中的 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 去除率均高于复合溶液中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附去除率,这表明共存离子间存在竞争作用。

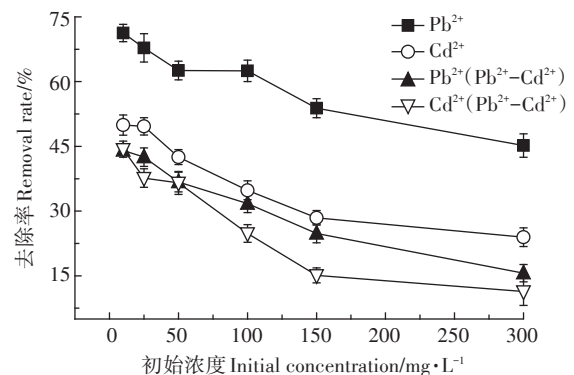


图7 初始浓度对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 去除率的影响

Figure 7 Effect of initial concentration on removal rate of Pb^{2+} and Cd^{2+}

2.3.4 吸附时间对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 去除率的影响

纳米 Fe_3O_4 负载酸改性炭对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的去除率随时间变化如图8所示, Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 去除率在 0~2 h 迅速上升, 2~4 h 增速放缓, 在 4 h 后基本达到吸附平衡。马锋锋^[22]采用氨基改性生物质炭对 Cd^{2+} 的吸附研究表明, 吸附在 4 h 达到平衡, 而计海洋等^[23]研究表明不同温度制备的蚕丝被废弃物生物质炭对 Cd^{2+} 的吸附在 12 h 基本达到平衡, 这可能与生物质炭性质和反应条件有关。

2.4 吸附动力学模型

本研究采用准一级、准二级、Elovich 动力学和颗粒内扩散 (Webber-Morris 动力学) 模型对实验数据进行拟合, 拟合结果见图9~图11, 表3列出了相应的拟合参数。四种模型表达式如公式(1)~公式(4)所示:

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

$$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e t} \quad (2)$$

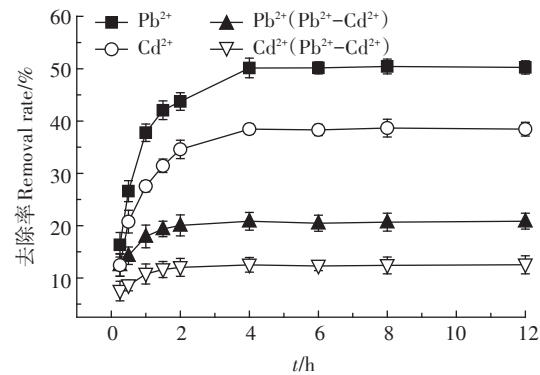


图 8 吸附时间与 Pb²⁺、Cd²⁺去除率的关系
Figure 8 Changes of removal rate of Pb²⁺ and Cd²⁺ with the contact time

$$Q_t = A + k \ln t \quad (3)$$

$$Q_t = k_{ip} t^{1/2} + C_{ip} \quad (4)$$

式中: Q_t 为任意时刻吸附剂对重金属的单位吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; Q_e 为吸附平衡时吸附剂对重金属的单位吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1 为准一级动力学模型吸附速率常数; k_2 为准二级动力学模型速率常数; A 和 k 为Elovich动力学常数; k_{ip} 为颗粒内扩散速率常数; C_{ip} 为与材料边界层厚度有关的常数, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

从表3及图9~图11可以看出准二级动力学拟合度最高(R^2 为0.965~0.986),即吸附主要受化学吸附控制。Elovich动力学模型拟合决定系数 $R^2=0.805\sim$

0.880;颗粒内扩散模型拟合分为三个阶段,第一阶段为快速的外表面吸附阶段,第二阶段吸附缓慢,为内扩散过程,第三阶段为吸附平衡阶段,拟合曲线均不过原点,说明颗粒内扩散并非控制吸附过程的唯一限速步骤,而是与其他吸附阶段共同控制吸附过程。Kołodziejka等^[24]研究表明,生物质炭对Cd²⁺和Pb²⁺的吸附更符合准二级动力学方程。稻壳生物质炭对Pb²⁺的吸附^[25]、松木及松树皮生物质炭,橡木及橡树皮生物质炭对Pb²⁺、Cd²⁺的吸附^[26]均符合拟二级动力学方程。

2.5 等温吸附模型

采用Langmuir和Freundlich等温吸附模型对数据进行拟合分析,其表达式分别如公式(5)和公式(6)所示。纳米Fe₃O₄负载酸改性炭对Pb²⁺、Cd²⁺和Pb²⁺-Cd²⁺的吸附数据拟合参数和拟合结果分别如表4和图12所示。

$$Q_e = Q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (5)$$

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

式中: Q_e 为重金属的平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_e 为吸附平衡时溶液中重金属的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; Q_m 为吸附剂的饱和吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_L 为Langmuir等温吸附系数; K_F 为Freundlich等温吸附系数,即溶质在水相和吸附剂间的分配系数; n 为常数。

表4和图12表明,Pb²⁺的吸附更符合Langmuir等

表 3 纳米 Fe₃O₄负载酸改性炭对 Pb²⁺、Cd²⁺的吸附动力学模型参数

Table 3 Adsorption kinetic parameters of Pb²⁺ and Cd²⁺ on nano-Fe₃O₄ loaded acid-modified biochar

吸附动力学模型 Adsorption kinetic model		参数 Parameter	Pb ²⁺	Pb ²⁺ (Pb ²⁺ -Cd ²⁺)	Cd ²⁺	Cd ²⁺ (Pb ²⁺ -Cd ²⁺)
准一级动力学模型		$Q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	29.72	12.13	22.81	7.28
		k_1	1.426	2.956	1.381	2.956
		R^2	0.983	0.875	0.982	0.875
准二级动力学模型		$Q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	32.58	12.87	24.99	7.72
		k_2	0.062	0.391	0.079	0.652
		R^2	0.985	0.965	0.986	0.965
Elovich 动力学模型		A	20.542	10.151	15.657	6.090
		k	-5.265	-1.302	-4.062	-0.781
		R^2	0.874	0.805	0.880	0.805
颗粒内扩散模型	第一阶段	k_{ip}	25.518	6.608	17.818	3.965
		$C_{ip}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	-2.636	4.076	-0.058	0.445
		R^2	0.989	0.980	0.950	0.980
	第二阶段	k_{ip}	6.320	1.053	5.085	0.632
		$C_{ip}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	17.415	10.422	13.035	6.253
		R^2	0.997	0.881	0.899	0.881
	第三阶段	k_{ip}	0.028	0.228	0.062	0.137
		$C_{ip}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	30.087	11.734	22.897	7.041
		R^2	-0.937	0.952	-0.822	0.952

温模型 ($R^2=0.997$), 而 Cd^{2+} 的吸附采用 Freundlich 等温模型拟合度更高 ($R^2=0.993$), 其中 Freundlich 等温吸附模型参数 $n>1$, 即为优惠吸附。由表 4 可知, 纳米 Fe_3O_4 负载酸改性炭的最大吸附量均高于未改性椰壳炭, 纳米 Fe_3O_4 负载酸改性炭对单一 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的最大吸附量 Q_m 分别为 $42.54 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $25.79 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 分别为未改性椰壳炭的 1.87 倍和 2.23 倍, 这表明改性使得椰壳炭的吸附性能得到大幅提升, 进而与 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 结合的有效吸附位点得以增加, 故吸附率提高。复合溶液的 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 最大吸附量 Q_m 分别为 $27.72 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $13.98 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 分别为单一溶液 Q_m 的 65.16% 和 54.21%, 这表明复合溶液中共存离子间存

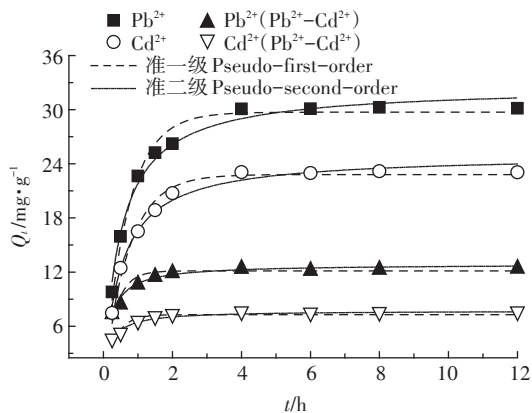


图9 纳米 Fe_3O_4 负载酸改性炭对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 吸附的准一级和准二级动力学吸附曲线

Figure 9 The pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic curves of Pb^{2+} and Cd^{2+} on nano- Fe_3O_4 loaded acid-modified biochar

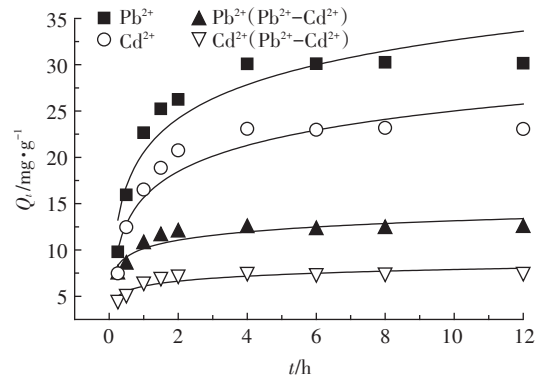


图10 纳米 Fe_3O_4 负载酸改性炭对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 吸附的 Elovich 动力学模型

Figure 10 Elovich dynamics model of Pb^{2+} and Cd^{2+} on nano- Fe_3O_4 loaded acid-modified biochar

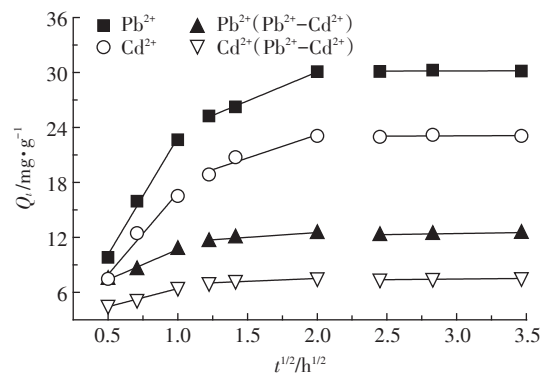


图11 纳米 Fe_3O_4 负载酸改性炭对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 吸附的颗粒内扩散模型

Figure 11 Intraparticle diffusion model of Pb^{2+} and Cd^{2+} on nano- Fe_3O_4 loaded acid-modified biochar

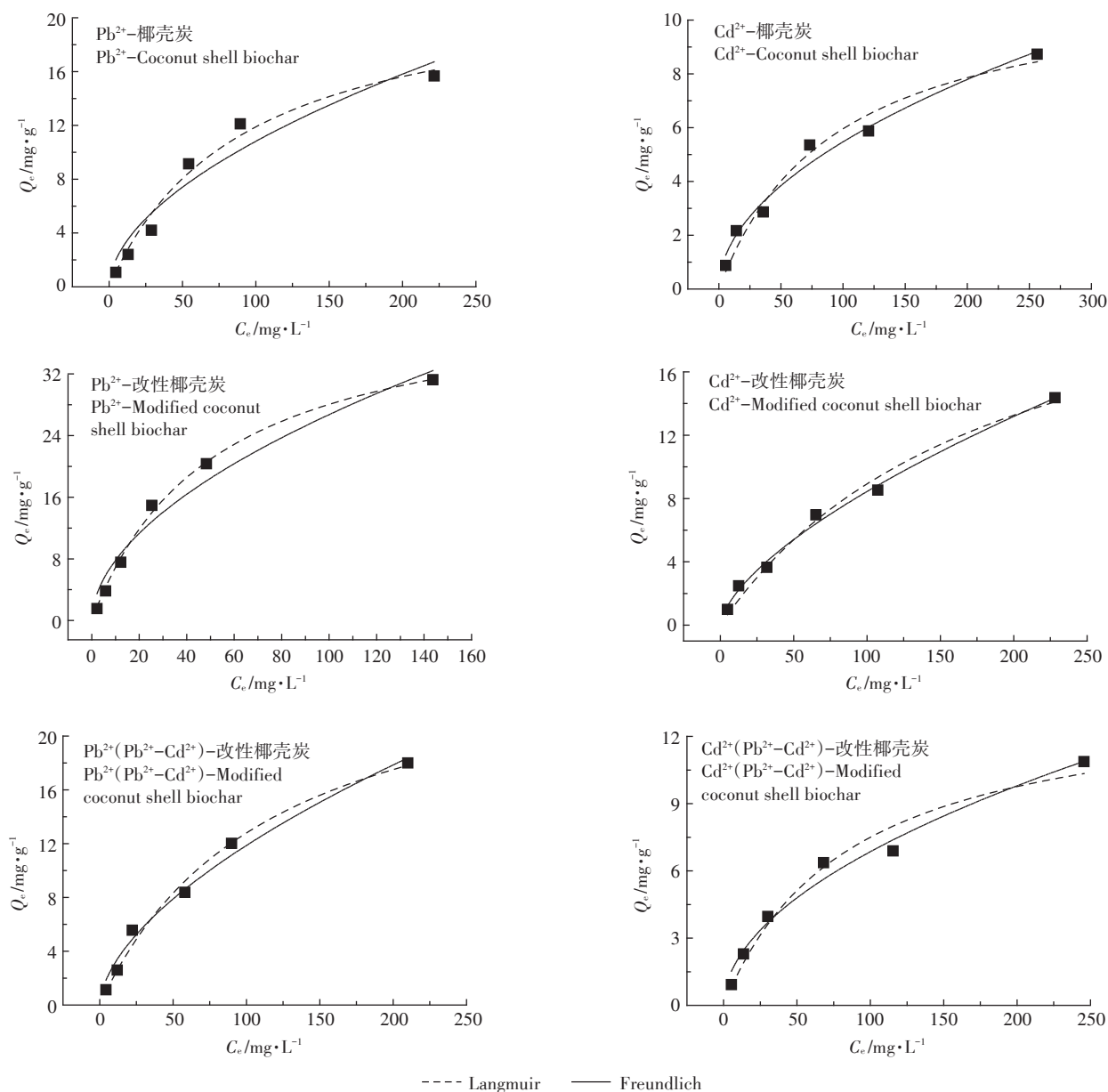
表4 改性前后椰壳炭对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的等温吸附模型参数

Table 4 Adsorption isotherm parameters of Pb^{2+} and Cd^{2+} on unmodified and modified coconut shell biochar

等温吸附模型 Isothermal adsorption model	参数 Parameter	Pb^{2+}	$\text{Pb}^{2+}(\text{Pb}^{2+}-\text{Cd}^{2+})$	Cd^{2+}	$\text{Cd}^{2+}(\text{Pb}^{2+}-\text{Cd}^{2+})$
Langmuir-纳米 Fe_3O_4 负载酸改性炭	$Q_m / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	42.54	27.72	25.79	13.98
	K_L	0.019	0.009	0.005	0.012
	R^2	0.997	0.987	0.982	0.964
Langmuir-椰壳炭	$Q_m / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	22.79	—	11.54	—
	K_L	0.011	—	0.011	—
	R^2	0.977	—	0.966	—
Freundlich-纳米 Fe_3O_4 负载酸改性炭	K_F	2.281	0.786	0.436	0.639
	n	1.873	1.698	1.555	1.942
	R^2	0.961	0.984	0.993	0.976
Freundlich-椰壳炭	K_F	0.869	—	0.524	—
	n	1.828	—	1.965	—
	R^2	0.921	—	0.976	—

注: “—”表示没有数据。

Note: “—” indicates no data.

图12 纳米Fe₃O₄负载酸改性炭对单一及复合Pb²⁺、Cd²⁺的等温吸附模型Figure 12 Isotherm adsorption models of nano-Fe₃O₄ loaded acid-modified biochar for single-metal and binary-metal of Pb²⁺ and Cd²⁺

在吸附竞争, 纳米Fe₃O₄负载酸改性炭对Cd²⁺的吸附量受到共存离子Pb²⁺的影响相对较大, 而对Pb²⁺的吸附受共存离子Cd²⁺的影响较小。这可能与生物质炭对Pb²⁺、Cd²⁺的吸附机制有关。生物质炭富含磷, 在磷酸盐和碳酸盐的环境下, Pb²⁺易形成Pb₃(CO₃)₂和β-Pb₉(PO₄)₆沉淀^[27], 除沉淀作用外, 表面官能团也易与Pb²⁺进行络合反应^[28], 此外, 表面电荷的变化也会影响Pb²⁺的吸附特性^[29]。生物质炭对Cd²⁺的吸附机制主要是离子交换和阳离子-π作用^[17]。离子交换指Cd²⁺与生物质炭表面的负电荷基团间的非专性吸附, 而阳离子-π作用过程复杂, 取决于生物质炭

表面的芳香化程度。相较于未改性椰壳炭, 本研究制备的纳米Fe₃O₄负载酸改性炭对Pb²⁺、Cd²⁺有更高的饱和吸附量, 故具有作为吸附材料的潜力。后续研究可进一步根据实际处理对象进行全流程吸附方案设计, 优化改性成本, 更经济、高效地应用于实际生产。

3 结论

(1) 酸改性、纳米Fe₃O₄负载、纳米Fe₃O₄负载联合酸改性均能改变椰壳炭的物理化学性能, 提高对重金属的去除率。其中, 纳米Fe₃O₄负载酸改性炭的比表

面积增加最多,其O-H、C=O、C-O-C等表面含氧官能团增加,芳香性增强,等电点增大,对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的去除率均显著高于单一改性椰壳炭。

(2)在溶液初始pH为5.0时, Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附率最高,吸附4 h时基本达到平衡, $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 为较为经济合理的吸附剂用量。同等条件下, Pb^{2+} 的吸附性能和竞争性优于 Cd^{2+} 。

(3)准二级动力学模型对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 吸附的拟合效果更好,吸附主要受化学吸附控制,颗粒内扩散并非控制吸附过程的唯一限速步骤。 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附过程分别符合Langmuir等温模型和Freundlich等温模型。纳米 Fe_3O_4 负载酸改性炭对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 单一体系的最大吸附量较未改性椰壳炭分别提高了86.67%和123.48%,改性显著提高了吸附率; Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 单一体系吸附量为复合体系的1.53倍和1.84倍,表明共存离子间存在干扰和竞争。

参考文献:

- [1] Bardestani R, Roy C, Kaliaguine S. The effect of biochar mild air oxidation on the optimization of lead (II) adsorption from wastewater[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 240:404-420.
- [2] Paranthavithana G N, Kawamoto K, Inoue Y, et al. Adsorption of Cd^{2+} and Pb^{2+} onto coconut shell biochar and biochar-mixed soil[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, 75(6):484.
- [3] 李仕友, 胡忠清, 廖建彪, 等. 高锰酸钾改性生物炭对U(VI)的吸附特性[J]. *安全与环境学报*, 2018, 18(2):671-677.
LI Shi-you, HU Zhong-qing, LIAO Jian-biao, et al. Adsorptive capability of U(VI) on the biochar modified by KMnO_4 [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2018, 18(2):671-677.
- [4] 林琳, 万金忠, 李群, 等. 生物炭负载纳米零价铁材料的制备及还原降解性能[J]. *生态与农村环境学报*, 2017(7):86-90.
LIN Lin, WAN Jin-zhong, LI Qun, et al. Preparation and reductive degradation properties of biochar loaded with nano zero-valent iron[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2017(7):86-90.
- [5] Xia D, Tan F, Zhang C, et al. ZnCl_2 -activated biochar from biogas residue facilitates aqueous As(III) removal[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 377:361-369.
- [6] 刘蕊, 罗璇, 刘兴. 不同温度制备的 HNO_3 改性生物炭结构表征研究[J]. *贵州师范学院学报*, 2018, 34(6):21-24.
LIU Rui, LUO Xuan, LIU Xing. Study on characterization of HNO_3 -modified biochar produced in different temperatures[J]. *Journal of Guizhou Education University*, 2018, 34(6):21-24.
- [7] Yakout S M. Monitoring the changes of chemical properties of rice straw-derived biochars modified by different oxidizing agents and their adsorptive performance for organics[J]. *Bioremediation Journal*, 2015, 19:171-182.
- [8] Shabani E, Salimi F, Jahangiri A. Removal of arsenic and copper from water solution using magnetic iron/bentonite nanoparticles ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ben-}$ tonite)[J]. *Silicon*, 2019, 11(2):961-971.
- [9] 赵艳. 负载纳米 Fe_3O_4 生物炭的制备及其异相Fenton催化应用研究[D]. 南京:南京理工大学, 2018.
ZHAO Yan. Preparation of nano- Fe_3O_4 -supported biochar and its application as heterogeneous Fenton catalyst[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2018.
- [10] 胡小莲, 杨林章, 何世颖, 等. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BC}$ 复合材料的制备及其吸附除磷性能[J]. *环境科学研究*, 2018, 31(1):143-153.
HU Xiao-lian, YANG Lin-zhang, HE Shi-ying, et al. Preparation of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BC}$ composite and its application for phosphate adsorptive removal[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2018, 31(1):143-153.
- [11] 平森文, 朱政, 盛又聪, 等. 生物炭去除土壤中重金属效果主要影响因素的研究进展[J]. *现代农业科技*, 2019(12):153-155, 160.
PING Sen-wen, ZHU Zheng, SHENG You-cong, et al. Research progress on main factors affecting removal of heavy metals in soil by biochar[J]. *Modern Agricultural Science and Technology*, 2019(12):153-155, 160.
- [12] Ji S P, Miao C L, Liu H, et al. A hydrothermal synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ hybrid nanoparticle and magnetic adsorptive performance to remove heavy metal ions in aqueous solution[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2018, 13(1):1-10.
- [13] 曹玮. 磁性生物炭去除废水中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的效果及机制初探[D]. 长沙:中南林业科技大学, 2016.
CAO Wei. Effects and mechanisms of magnetic iron supported on rice husk biochar removing Pb^{2+} and/or Cd^{2+} in wastewater[D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2016.
- [14] 马天行. 纳米零价铁改性氨基生物炭对典型重金属的去除[D]. 广州:华南理工大学, 2016.
MA Tian-xing. Removal of typical heavy metal by amino biochar modified by nano zero valent iron[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016.
- [15] 胡小莲. 磁性纳米四氧化三铁及其复合材料吸附磷性能研究[D]. 南京:南京理工大学, 2018.
HU Xiao-lian. The study on adsorption removal of phosphate using iron oxide nanoparticles and their composites[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2018.
- [16] 郝蓉, 彭少麟, 宋艳曦, 等. 不同温度对黑碳表面官能团的影响[J]. *生态环境学报*, 2010, 19(3):528-531.
HAO Rong, PENG Shao-lin, SONG Yan-tun, et al. Effects of different temperature on surface functional groups of black carbon[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, 19(3):528-531.
- [17] 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):211-217.
LI Li, LU Yu-chao, LIU Ya, et al. Adsorption mechanisms of cadmium(II) on biochars derived from corn straw[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(11):211-217.
- [18] Park J H, Yong S O, Kim S H, et al. Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions[J]. *Chemosphere*, 2016, 142:77-83.
- [19] 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(6):137-147.
- 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]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2017 (6):137-147.
- [20] 丁 洋. 生物炭对镉和铅吸附性能及竞争吸附机理的研究[D]. 长沙:湖南大学, 2017.
- DING Yang. Competitive removal of Cd(II) and Pb(II) by biochars: Performance and mechanism[D]. Changsha: Hunan University, 2017.
- [21] 夏广洁, 宋 萍, 邱宇平. 牛粪源和木源生物炭对Pb(II)和Cd(II)的吸附机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(3): 569-575.
- XIA Guang-jie, SONG Ping, QIU Yu-ping. Sorption of Pb(II) and Cd(II) by manure- and wood-derived biochars[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(3): 569-575.
- [22] 马锋锋. 生物炭对黄土中镉的吸附-固定化作用及植物有效性影响及其机制[D]. 兰州:兰州交通大学, 2017.
- MA Feng-feng. Effect of biochar on adsorption, immobilization, and phytoavailability of cadmium in loess soil and its mechanisms[D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2017.
- [23] 计海洋, 汪玉瑛, 吕豪豪, 等. 不同炭化温度制备的蚕丝被废弃物生物炭对重金属Cd²⁺的吸附性能[J]. 应用生态学报, 2018, 29(4): 1328-1338.
- JI Hai-yang, WANG Yu-ying, LÜ Hao-hao, et al. Cadmium adsorption by biochar prepared from pyrolysis of silk waste at different temperatures[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2018, 29 (4): 1328-1338
- [24] Kołodyńska D, Krukowska J, Thomas P. Comparison of sorption and desorption studies of heavy metal ions from biochar and commercial active carbon[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 307: 353-363.
- [25] Liu Z G, Zhang F S. Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1): 933-939.
- [26] Mohan D, Pittman C U, Bricka M, et al. Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 310(1): 57-73.
- [27] Cao X D, Ma L N, Gao B, et al. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43: 3285-3291.
- [28] 李建宏. 化学改性椰纤维生物炭对水溶液中铅(Pb²⁺)修复及机理研究[D]. 海口:海南大学, 2015.
- LI Jian-hong. Sorption of lead(Pb²⁺) in aqueous solution by chemically modified biochar derived from coconut fiber and its mechanism[D]. Haikou: Hainan University, 2015.
- [29] 安增莉. 生物炭的制备及其对Pb(II)的吸附特性研究[D]. 泉州: 华侨大学, 2011.
- AN Zeng-li. Preparation and lead(II) adsorption characteristics of biochar[D]. Quanzhou: Huaqiao University, 2011.