

## 壳聚糖、铁锰改性稻壳生物炭的表征及其Cd<sup>2+</sup>吸附性能研究

王江南, 孙晓雪, 杨玲辉, 姜楠, 张淼, 刘遵奇, 赫天一

### 引用本文:

王江南, 孙晓雪, 杨玲辉, 姜楠, 张淼, 刘遵奇, 赫天一. 壳聚糖、铁锰改性稻壳生物炭的表征及其Cd<sup>2+</sup>吸附性能研究[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(9): 1964–1973.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2023-0449>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 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

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 876–883 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1123>

#### 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<sup>2+</sup>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>

#### 微生物陈化可提升麦秆水热炭对Cd<sup>2+</sup>吸附性能

花昀, 刘杨, 冯彦房, 何华勇, 杨根, 杨林章, 薛利红

农业环境科学学报. 2020, 39(7): 1613–1622 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0008>

#### 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>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

王江南, 孙晓雪, 杨玲辉, 等. 壳聚糖、铁锰改性稻壳生物炭的表征及其Cd<sup>2+</sup>吸附性能研究[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(9): 1964–1973.

WANG J N, SUN X X, YANG L H, et al. Characterization of chitosan, Fe–Mn–modified rice husk biochar and its Cd<sup>2+</sup> adsorption performance[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(9): 1964–1973.

# 壳聚糖、铁锰改性稻壳生物炭的表征及其Cd<sup>2+</sup>吸附性能研究

王江南<sup>1</sup>, 孙晓雪<sup>1</sup>, 杨玲辉<sup>2</sup>, 姜楠<sup>2</sup>, 张淼<sup>1</sup>, 刘遵奇<sup>1</sup>, 赫天一<sup>1\*</sup>

(1. 沈阳农业大学农学院/国家生物炭研究院/农业农村部生物炭与土壤改良重点实验室, 沈阳 110866; 2. 沈阳市乡村振兴发展中心, 沈阳 110034)

**摘要:**为改善稻壳炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附能力,分别选用壳聚糖、硝酸铁与高锰酸钾对稻壳生物炭进行改性,成功制备了壳聚糖改性稻壳炭(C-BC)和铁锰改性稻壳炭(FM-BC),表征了各稻壳炭的基础理化性质,包括比表面积分析(BET)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X射线衍射表征(XRD),进行了动力学吸附实验和等温吸附实验,并在不同pH和投加量条件下,研究了改性生物炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附量和去除率。结果表明:两种改性方式均减小了稻壳炭的比表面积和总孔隙体积;FM-BC含有Mn–O、Fe–O的特征官能团,此外改性前后稻壳炭的官能团类型基本不变;两种改性方式均使稻壳炭产生了对应的晶体结构变化。两种改性炭对Cd<sup>2+</sup>动力学吸附特征均符合准二级动力学模型,颗粒内扩散模型均分为3个阶段,对Cd<sup>2+</sup>等温吸附特征均符合Langmuir模型;C-BC和FM-BC的最大吸附量分别为25.51 mg·g<sup>-1</sup>和16.25 mg·g<sup>-1</sup>,是BC(14.97 mg·g<sup>-1</sup>)的1.7倍和1.08倍。随着溶液pH增加,C-BC和FM-BC的吸附量和去除率逐渐增加,且始终高于BC;随着投加量的增加,C-BC和FM-BC的Cd<sup>2+</sup>去除率逐渐增加,而吸附量逐渐降低。两种改性方式均能够在一定程度上提高稻壳炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附能力,均以单分子层化学吸附占主导,C-BC的最大吸附量明显高于FM-BC,适度调整溶液pH和投加量可改善改性稻壳炭的Cd<sup>2+</sup>吸附效果。

**关键词:**生物炭;改性;壳聚糖;铁锰;吸附;Cd<sup>2+</sup>

中图分类号:TQ424;X505 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2023)09-1964-10 doi:10.11654/jaes.2023-0449

## Characterization of chitosan, Fe–Mn–modified rice husk biochar and its Cd<sup>2+</sup> adsorption performance

WANG Jiangnan<sup>1</sup>, SUN Xiaoxue<sup>1</sup>, YANG Linghui<sup>2</sup>, JIANG Nan<sup>2</sup>, ZHANG Miao<sup>1</sup>, LIU Zunqi<sup>1</sup>, HE Tianyi<sup>1\*</sup>

(1. College of Agronomy, Shenyang Agricultural University / National Biochar Research Institute / Key Laboratory of Biochar and Soil Improvement, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Shenyang 110866, China; 2. Shenyang Rural Revitalization and Development Center, Shenyang 110034, China)

**Abstract:** To improve the Cd<sup>2+</sup> adsorption capacity of rice husk charcoal. Chitosan, iron nitrate, and potassium permanganate were used to modify rice husk biochar. Chitosan–modified rice husk biochar (C–BC) and iron–manganese–modified rice husk biochar (FM–BC) were prepared, and the basic physical and chemical properties of each rice husk biochar were characterized via specific surface area analysis, Fourier transform infrared spectroscopy, and X–ray diffraction characterization. Subsequently, kinetic adsorption and isothermal adsorption

收稿日期:2023-06-08 录用日期:2023-07-17

作者简介:王江南(1999—),女,贵州贵阳人,硕士研究生,从事改性生物炭吸附性能研究。E-mail:2021240377@stu.syau.edu.cn

\*通信作者:赫天一 E-mail:hetianyi@syau.edu.cn

基金项目:辽宁省科技计划面上项目(2021-MS-232);国家自然科学基金青年科学基金项目(31901449);中央引导地方发展资金项目(2023030318–JH6/1001)

Project supported: Science and Technology Plan of Liaoning Province, China(2021-MS-232); The Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China(31901449); The Central Government Guides Local Development Funds(2023030318–JH6/1001)

experiments were conducted, and the adsorption amount and removal rate of Cd<sup>2+</sup> by modified biochar were investigated under different pH and dosing conditions. The results showed that both modification methods reduced the specific surface area and total pore volume of rice husk carbon. FM-BC was found to contain the characteristic functional groups Mn-O and Fe-O. In addition, the functional group types of rice husk charcoal before and after modification were found to have remained unchanged. Both modification methods induced corresponding crystal structure changes in rice husk carbon. The kinetic adsorption characteristics of Cd<sup>2+</sup> on the two modified carbons were in accordance with the pseudo-second-order kinetic model. The intra-particle diffusion model was divided into three stages, and the isothermal adsorption characteristics of Cd<sup>2+</sup> were found to be in accordance with the Langmuir model. The equilibrium adsorption capacities of C-BC and FM-BC were 25.51 mg·g<sup>-1</sup> and 16.25 mg·g<sup>-1</sup>, respectively, which were 1.7 times and 1.08 times that of BC (14.97 mg·g<sup>-1</sup>). Finally, with the increase of solution pH, the adsorption capacity and removal rate of C-BC and FM-BC gradually increased, and were always higher than those of BC. With increasing dosage, the Cd<sup>2+</sup> removal rate of C-BC and FM-BC increased gradually, while the adsorption capacity decreased gradually. Both modifications can improve the Cd<sup>2+</sup> adsorption capacity of rice husk carbon to some extent, and both are dominated by single-molecule layer chemisorption, and the equilibrium adsorption amount of C-BC was significantly higher than that of FM-BC. Moderate adjustment of solution pH and dosage can improve the Cd<sup>2+</sup> adsorption effect of modified rice husk carbon.

**Keywords:** biochar; modification; chitosan; Fe-Mn; adsorption; Cd<sup>2+</sup>

我国的重金属环境污染问题一直备受公众关注。国家《2016—2019年全国生态环境统计公报》显示,2019年我国废水重金属排放量为120.7 t<sup>[1]</sup>,重金属污染土地约占总污染土地的64.8%<sup>[2]</sup>。2014年《全国土壤污染状况调查公报》显示,耕地土壤Cd含量超标的点位占总超标点位的7.0%<sup>[3]</sup>,位居无机污染物之首。Cd是严重危害人体健康的一种常见重金属,工业废物排放、污水灌溉、大气沉降和不合理使用化肥等人类活动,都会向环境中释放Cd乃至形成Cd污染<sup>[4]</sup>。环境中的Cd<sup>2+</sup>可以通过食物链传递进入人体,并在肝脏、肾脏、肺等器官中积累,导致贫血、肺气肿、肾功能退化,甚至癌症<sup>[5]</sup>。

生物炭具备改善环境Cd污染的应用价值。生物炭一般是指农林废弃物等生物质在有限氧气条件下热裂解而形成的稳定的富碳产物<sup>[6]</sup>,具有微孔结构发达、比表面积大、表面官能团丰富等特点,对溶液中的重金属离子有良好的吸附能力<sup>[7]</sup>。稻壳作为廉价农业废弃物是制备生物炭的常用原料,而稻壳生物炭已被证实对重金属离子具有一定吸附作用。例如:王凤<sup>[8]</sup>利用稻壳在500℃下制备的生物炭对Cd<sup>2+</sup>进行吸附,最大吸附量达4.23 mg·g<sup>-1</sup>;胥瑞晨等<sup>[9]</sup>发现稻壳生物炭对水中低浓度Pb<sup>2+</sup>的吸附量达19.835 mg·g<sup>-1</sup>。

通过适度改性可进一步提高生物炭的重金属吸附能力。生物炭的改性方法很多,在生物质炭化后于原始生物表面负载改性物质(如:壳聚糖),或在炭化前利用改性物质溶液浸渍生物质预处理后再炭化(如:铁、锰),均被认为是提高生物炭重金属吸附能力的可行改性方式。Tan等<sup>[10]</sup>运用先炭化后负载的方法

利用壳聚糖对猕猴桃枝生物炭进行改性后,Cd<sup>2+</sup>最大吸附量相比于未改性对照提高了29倍,达126.58 mg·g<sup>-1</sup>;Huang等<sup>[11]</sup>运用先炭化后负载的方法制备的壳聚糖改性竹生物炭对Cd<sup>2+</sup>的最大吸附量相比于未改性对照提高了2.74倍,达93.46 mg·g<sup>-1</sup>;王文翔<sup>[12]</sup>运用先炭化后负载的方法以玉米秸秆为原料制备的壳聚糖改性生物炭复合材料对Cd<sup>2+</sup>的最大吸附量为28.64 mg·g<sup>-1</sup>,且相比于未改性对照,壳聚糖改性炭的平衡吸附量明显提升;项江欣<sup>[13]</sup>运用先炭化后负载的方法以稻壳为原料制备生物炭,并对其进行壳聚糖包覆改性,改性后的生物炭对Cd<sup>2+</sup>的最大吸附量为12.08 mg·g<sup>-1</sup>。温小情<sup>[14]</sup>用预处理后再炭化的方法以水稻秸秆为原料通过浸渍法制备的铁改性生物炭对Cd<sup>2+</sup>的最大吸附量为49.78 mg·g<sup>-1</sup>,相比于未改性对照提高了4.28倍;Yang等<sup>[15]</sup>分别以树枝和榴莲壳为原料制备了铁锰改性生物炭,改性后的树枝炭和榴莲壳炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附容量分别为60.57 mg·g<sup>-1</sup>和92.95 mg·g<sup>-1</sup>,其最大吸附容量相比于对应的未改性炭分别提高了5.2、2.5倍,且认为铁锰改性炭表面的Fe-O和Mn-O基团和酸性含氧官能团增多,可能是促进改性炭与Cd<sup>2+</sup>发生络合进而提升改性炭吸附容量的原因。可见,壳聚糖或铁、锰改性均具备提升多种原料生物炭对溶液中Cd<sup>2+</sup>吸附性能的积极作用。

为探究壳聚糖、铁锰两种改性方式对稻壳炭基础理化性质和Cd<sup>2+</sup>吸附能力的影响及机制,本研究以稻壳为原料制备了上述两种改性稻壳炭,并表征两种改性生物炭的比表面积(BET)、红外吸收光谱(FIR)和X射线衍射图谱(XRD),着重研究两种改性稻壳炭的

Cd<sup>2+</sup>吸附性能,进行吸附动力学实验和等温吸附实验,通过拟合动力学、内扩散和等温吸附模型,分析两种改性稻壳炭吸附Cd<sup>2+</sup>的机制,在不同溶液pH和生物炭投加量条件下,研究改性稻壳炭的Cd<sup>2+</sup>吸附量和去除率的变化,以期对改性生物炭应用于环境Cd污染修复提供新的参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与原料

本试验选用的制炭原料稻壳,来自于粳型超级稻品种“沈农9816”,于大田水稻收获脱粒后收集。对稻壳及生物炭改性使用的主要化学试剂有壳聚糖、KMnO<sub>4</sub>、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O、CH<sub>3</sub>COOH、戊二醛,吸附试验中使用的主要化学试剂有Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O、NaOH、HCl、NaNO<sub>3</sub>,以上化学试剂均为分析纯(AR)。

### 1.2 改性稻壳的制备

未改性稻壳生物炭制备:洗去灰尘的干燥稻壳,利用升温速率为10℃·min<sup>-1</sup>的马弗炉,在500℃下维持120min完成炭化,得到未改性稻壳生物炭,作为本试验对照,记为BC。生物炭研磨过100目筛后,用于后续改性、性质表征和吸附实验。

壳聚糖改性稻壳生物炭制备:6g壳聚糖投加至1LCH<sub>3</sub>COOH(2%,V/V)溶液中,加热搅拌直至完全溶解,向溶液中加入9gBC,即壳聚糖与生物炭质量比为6:9,混合溶液于60℃水浴30min后,加入150mL戊二醛(1%,V/V),继续于60℃水浴30min,后用2mol·L<sup>-1</sup>NaOH调节混合溶液pH至11,再于60℃水浴120min,结束后将溶液中的不溶物过滤,并用去离子水冲洗,洗净NaOH,最后混合物于60℃烘箱中烘干24h,得到壳聚糖改性稻壳生物炭,记为C-BC,将其研磨过100目筛后,用于后续性质表征和吸附实验。

铁锰改性稻壳生物炭制备:按Fe和Mn的物质的量为3:1,将Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O、KMnO<sub>4</sub>先后溶于去离子水中,按干燥稻壳与Fe质量比为10:1,向上述铁锰溶液中投加稻壳原料,浸渍24h后,于烘箱80℃烘干至恒质量,烘干后的预处理稻壳原料,按BC的制备方法,获得铁锰改性稻壳生物炭,记为FM-BC,将其研磨过100目筛后,用于后续性质表征和吸附实验。

### 1.3 改性生物炭的表征

采用比表面积及孔隙度分析仪(NOVA4200e型)分析样品的BET,采用FTIR(Frontierir,美国)在400~4000cm<sup>-1</sup>波数范围内对样品特征官能团进行结构分析,采用XRD(RikuUltima IV,日本)测定样品的晶体

衍射谱。

## 1.4 系列吸附实验

### 1.4.1 吸附动力学实验

用Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O配制浓度为100mg·L<sup>-1</sup>的Cd<sup>2+</sup>溶液(背景溶液含0.01mol·L<sup>-1</sup>的NaNO<sub>3</sub>),取30mL上述溶液移至50mL离心管中,加入0.25g生物炭,在25℃、180r·min<sup>-1</sup>的条件下振荡,分别于第5、15、30、60、180、360、720、1440、1800min和2100min(每个时间设置3次重复)取样,上清液过0.45μm滤膜后,利用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定各液体样品的Cd<sup>2+</sup>浓度,进而计算各生物炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附量,并拟合动力学模型。

### 1.4.2 等温吸附实验

称取0.25g生物炭样品置于50mL离心管中,加入以Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O配制的不同Cd<sup>2+</sup>浓度的溶液30mL,初始Cd<sup>2+</sup>浓度分别为20、50、100、150、200、250mg·L<sup>-1</sup>和300mg·L<sup>-1</sup>(每个浓度设置3次重复),在25℃、180r·min<sup>-1</sup>的条件下振荡,吸附平衡24h后取样测定(吸附平衡时间由动力学实验获得),上清液过0.45μm滤膜后,利用ICP-MS测定各液体样品的Cd<sup>2+</sup>浓度,计算各生物炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附量,并拟合等温吸附模型。

### 1.4.3 不同溶液pH吸附实验

称取0.05g生物炭置于50mL离心管中,加入25mL50mg·L<sup>-1</sup>的Cd<sup>2+</sup>溶液,使用浓度为0.1mol·L<sup>-1</sup>的NaOH和0.1mol·L<sup>-1</sup>的HCl调节溶液的pH至3、4、5、6、7、8和9(每个pH值设3次重复),在25℃、180r·min<sup>-1</sup>的条件下振荡,吸附平衡24h后取样,上清液过0.45μm滤膜过滤后,用ICP-MS测定各液体样品的Cd<sup>2+</sup>浓度,计算各生物炭在不同溶液pH条件下,对Cd<sup>2+</sup>的吸附量和去除率。

### 1.4.4 不同投加量吸附实验

对各生物炭分别准确称量10、30、50、100、150、200、250、350mg和450mg(每个投加量设置3次重复),置于50mL的离心管中,加入100mg·L<sup>-1</sup>的Cd<sup>2+</sup>溶液30mL,在25℃、180r·min<sup>-1</sup>的条件下振荡,吸附平衡24h,取上清液过0.45μm滤膜过滤后,用ICP-MS测定各液体样品的Cd<sup>2+</sup>浓度,进而计算各生物炭在不同投加量条件下,对Cd<sup>2+</sup>的吸附量和去除率。

## 1.5 数据统计

### 1.5.1 吸附量和去除率的计算方法

生物炭对污染物的吸附效果用吸附量( $q_e$ )和去除率( $E$ )来表示,其计算公式分别如式(1)和式(2)所示。

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (1)$$

$$E = \frac{(c_0 - c_e)100\%}{c_0} \quad (2)$$

式中: $q_e$ 为吸附平衡时吸附材料的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $c_e$ 为吸附平衡时吸附材料的污染物质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $c_0$ 为初始污染物的质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $V$ 为污染物的体积, $\text{mL}$ ;  $m$ 为加入生物炭的质量, $\text{g}$ ;  $E$ 为去除效率,%。

### 1.5.2 吸附动力学模型

选用准一级动力学模型和准二级动力学模型来分析吸附过程并计算吸附速率。准一级动力学模型如公式(3)所示,准二级动力学模型如公式(4)所示。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

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

式中: $q_e$ 为吸附平衡时吸附材料的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $q_t$ 为 $t$ 时刻吸附材料的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $k_1$ 为准一级吸附速率常数, $\text{min}^{-1}$ ;  $k_2$ 为准二级吸附速率常数, $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

### 1.5.3 颗粒内扩散模型

根据吸附动力学实验结果,进行颗粒内扩散方程的拟合,颗粒内扩散模型如公式(5)所示。

$$q_t = k_p t^{0.5} + c \quad (5)$$

式中: $q_t$ 为 $t$ 时刻吸附材料的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $k_p$ 为颗粒内扩散吸附速率常数, $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$ ;  $c$ 为常数, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,表示生物炭边界层会随着生物炭表面异质性和亲水性基团的增加而降低, $c$ 值越大说明边界层对吸附的影响越大。如果吸附过程中发生颗粒内扩散作用,那么 $q_t$ 对 $t^{0.5}$ 作图为直线;如果直线过原点,那么颗粒内扩散就是唯一的限速因素。

### 1.5.4 等温吸附模型

本研究选用的吸附等温线模型为Langmuir和Freundlich模型,Langmuir等温线模型如公式(6)所示, Freundlich等温线模型如公式(7)所示。

$$\text{Langmuir 方程: } q_e = \frac{q_{\max} K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (6)$$

$$\text{Freundlich 方程: } q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (7)$$

式中: $q_{\max}$ 为吸附材料的单层饱和和最大吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $c_e$ 为吸附平衡时溶液浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $K_L$ 为Langmuir常数, $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ,表示吸附亲和力, $K_L$ 趋于0表示不可逆吸附;  $K_F$ 是Freundlich吸附常数;  $1/n$ 是Freundlich模型中表示吸附强度的参数, $0 < n < 1$ 表示有利于吸附, $n > 1$ 表示不利于吸附, $n = 1$ 属于线性分配。

使用Excel 2021进行数据处理,SPSS 17.0进行差

异显著性分析,Origin2023进行模型拟合与绘图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 生物炭的表征

#### 2.1.1 比表面积和孔径分析

各生物炭孔隙结构分析结果如表1所示,包括比表面积、平均孔径和总孔隙体积。3种炭的比表面积由大到小依次为 $\text{BC} > \text{C-BC} > \text{FM-BC}$ ;平均孔径表现为 $\text{C-BC} > \text{FM-BC} > \text{BC}$ ;总孔隙体积表现为 $\text{BC} > \text{C-BC} > \text{FM-BC}$ 。与BC相比,FM-BC比表面积降低到 $24.51 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,孔径增加到 $9.26 \text{ nm}$ ;C-BC比表面积降低到 $39.42 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,孔径增加到 $10.86 \text{ nm}$ ;C-BC的总孔隙体积、比表面积和平均孔径均大于FM-BC。

表1 原始生物炭和改性炭的孔隙结构参数

Table 1 Pore structure parameters of original biochar and modified carbon

生物炭 Biochar	比表面积 Specific surface area/ ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	平均孔径 Average aperture/ nm	总孔隙体积 Total pore volume/ ( $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ )
BC	192.27	2.88	0.138 6
C-BC	39.42	10.86	0.107 0
FM-BC	24.51	9.26	0.056 7

相比于BC,C-BC和FM-BC的比表面积和总孔隙体积均降低,平均孔径均增大,这与前人研究结果基本一致。杨俊晖等<sup>[16]</sup>发现经壳聚糖和磁化改性后的榴莲壳生物炭孔道明显减少。贡飞<sup>[17]</sup>的研究发现相比于未改性对照,硝酸铁改性炭的比表面积和总孔隙体积分别降低了10.83%和15.53%。该现象可能是由于改性物质的附着,堵塞了稻壳炭的部分孔道、尤其是微孔<sup>[18]</sup>,因此降低了炭材料的比表面积和总孔隙体积,中孔、大孔的占比增加,平均孔径增大。两种改性稻壳炭之间,FM-BC的比表面积、总孔隙体积和平均孔径均低于C-BC,分析其原因除改性物质附着和堵塞的程度不同以外,也可能是FM-BC在原料浸渍预处理过程中,改性物质(如: $\text{KMnO}_4$ )氧化侵蚀了稻壳原材料,进而在高温热裂解成炭的过程中孔结构更易出现破损塌陷<sup>[19]</sup>,导致孔道结构变化,比表面积、平均孔径和总孔隙体积减小<sup>[20]</sup>。

#### 2.1.2 FM-BC与C-BC的FTIR分析

各生物炭的FTIR分析结果如图1所示。3种生物炭多数吸收峰出现的位置基本一致,均在 $3430 \text{ cm}^{-1}$ 波长附近出现了相似的一OH伸缩振动峰,在 $2831 \text{ cm}^{-1}$ 和 $2716 \text{ cm}^{-1}$ 波长附近出现了芳环 $\text{C}=\text{C}$ 、甲基 $-\text{CH}_3$ 、

胺 N—H 对称变角伸缩振动峰,在 2 025  $\text{cm}^{-1}$  波长附近出现了炔烃 C=C、烯烃 C=C 伸缩振动峰,在 1 603、1 364  $\text{cm}^{-1}$  波长附近出现了芳环 C=O、C=C 伸缩振动峰<sup>[14]</sup>,在 1 077  $\text{cm}^{-1}$  波长附近出现了芳醚(C—O—C)伸缩振动峰,在 777  $\text{cm}^{-1}$  波长附近出现了芳环 C—H 面外弯曲振动峰。FM-BC 炭在 560  $\text{cm}^{-1}$  处的峰对应 Mn—O 的伸缩振动<sup>[21]</sup>,603  $\text{cm}^{-1}$  处对应 Fe—O 的伸缩振动<sup>[22]</sup>,表明有改性物质铁锰嵌于稻壳炭表面。前人研究表明,改性可能不影响生物炭的表面官能团类型,魏存等<sup>[23]</sup>制备了 3 种铁改性稻壳炭,发现原始炭与改性炭的红外光谱图趋势大体一致,何琨等<sup>[24]</sup>制备了铁改性玉米秸秆炭,发现改性前后炭材料官能团基本一致,任洁青等<sup>[25]</sup>利用 NaOH 和  $\text{FeCl}_3$  制备了 6 种改性稻壳炭,发现改性前后稻壳炭红外光谱图吸收峰出现的位置大致相同。与上述研究结果类似,壳聚糖、铁锰两种改性方法并未明显改变稻壳炭的官能团类型,改性前后的稻壳炭红外光谱处分位置基本一致,均含有羧基、羰基、羟基等含氧官能团。

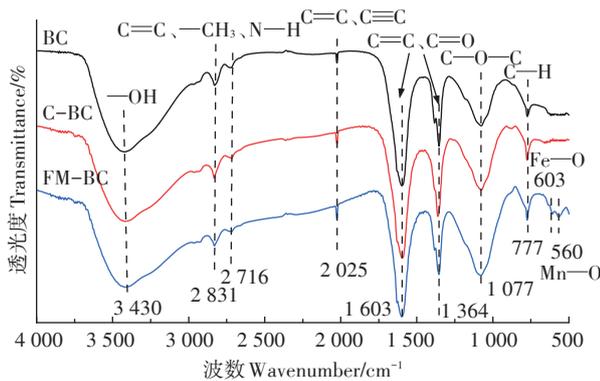


图1 改性稻壳生物炭的FTIR图

Figure 1 FTIR diagram of modified rice husk biochar

### 2.1.3 FM-BC 与 C-BC 的 XRD 分析

各生物炭的 XRD 材料结晶度分析结果如图 2 所示。BC 和 FM-BC 均在 21.90° 处出现非晶衍射峰,表明其均含无定型碳。相比于 BC,FM-BC 样品在 30.22° 和 35.40° 处出现了新的衍射峰,对应  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Mg-Fe}_2\text{O}_4$ <sup>[13,17]</sup>,且在 42.92°、56.96° 和 62.78° 处出现衍射峰,对应  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[14]</sup>,即 FM-BC 中铁存在的主要形式包括  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>[21]</sup>。相比于 BC,C-BC 在 20.45° 处出现了壳聚糖晶体的弱衍射峰<sup>[12,16]</sup>,此外 C-BC 的整体结晶度没有明显变化。

## 2.2 生物炭的吸附特性

### 2.2.1 吸附动力学

分别采用准一级动力学、准二级动力学模型对吸

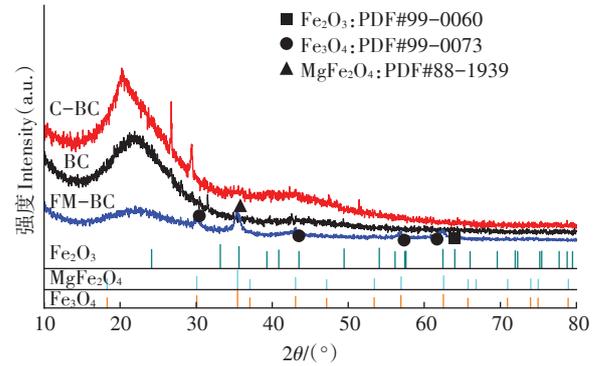


图2 改性稻壳生物炭的XRD谱图

Figure 2 XRD diagram of modified rice husk biochar

附动力学实验结果进行拟合,结果如图 3 和表 2 所示。BC、C-BC 和 FM-BC 的准一级动力学模型参数  $R^2$  分别为 0.932、0.951、0.646;准二级动力学模型参数  $R^2$  分别为 0.982、0.969 和 0.913,准二级动力学模型拟合度较高,能够相对更好地反映改性稻壳炭对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附过程,且据此推断 C-BC 和 FM-BC 对  $\text{Cd}^{2+}$  的去除以化学吸附为主。BC、C-BC 和 FM-BC 的准二级动力学模型参数  $k_2$  分别为 0.006、0.007 和 0.020,即  $\text{Cd}^{2+}$  吸附速率排序为  $\text{FM-BC} > \text{C-BC} > \text{BC}$ 。BC、C-BC 和 FM-BC 由准二级动力学模型拟合得到的  $\text{Cd}^{2+}$  的  $q_e$  分别为 7.343、11.698、11.131  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,C-BC 和 FM-BC 的  $q_e$  更高,分别是 BC 的 1.59 倍和 1.51 倍,且 C-BC 的  $q_e$  略高于 FM-BC 的。BC 在 12~35 h 左右达到吸附饱和,平衡吸附量为 7.304  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,C-BC 和 FM-BC 均在 12~24 h 左右达到吸附饱和,两者的平衡吸附量分别为 11.205  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  和 11.285  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

颗粒内扩散模型拟合结果如图 4 和表 3 所示。

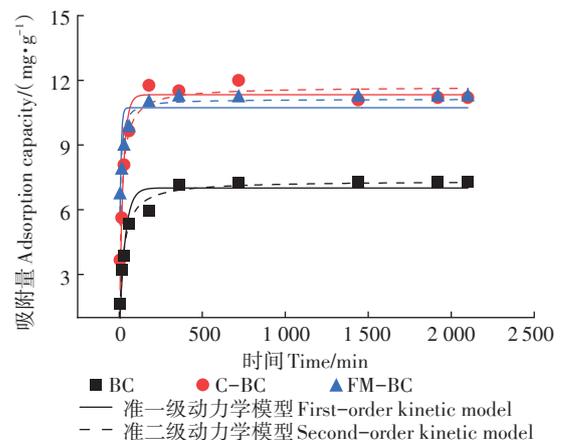


图3 改性稻壳生物炭吸附动力学模型拟合曲线

Figure 3 Fitting curve of modified rice husk biochar adsorption kinetic model

表2 改性稻壳生物炭吸附动力学模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters of modified rice husk biochar adsorption kinetic model

吸附动力学 Adsorption kinetics	参数 parameter	BC	C-BC	FM-BC
准一级动力学模型 Quasi-first-order kinetic model	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	7.009	11.332	10.729
	$k_1$	0.029	0.045	0.136
	$R^2$	0.932	0.951	0.646
准二级动力学模型 Quasi-secondary kinetic model	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	7.343	11.698	11.131
	$k_2$	0.006	0.007	0.020
	$R^2$	0.982	0.969	0.913

BC、C-BC和FM-BC的Cd<sup>2+</sup>吸附过程均可明显分为3个阶段:快速去除阶段(0~2 h)、慢速去除阶段(3~12 h)和渐近平衡阶段(13~24 h;25~35 h)。在第1阶段,吸附速率由高到低为C-BC>BC>FM-BC,该阶段吸附速率在吸附全过程中最高,其原因可能是由于C-BC和FM-BC表面间浓度差较高,扩散阻力小,Cd<sup>2+</sup>迅速地穿过液膜扩散到C-BC和FM-BC的外表面,并与其

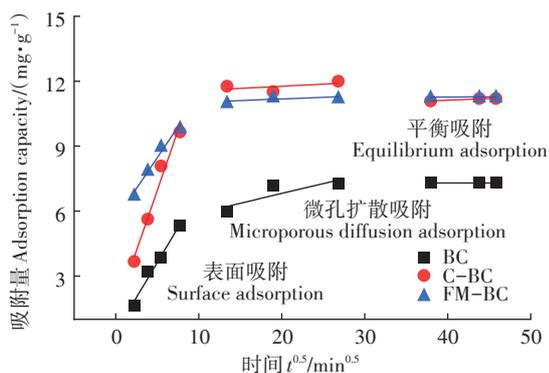


图4 改性稻壳生物炭的颗粒内扩散模型拟合图

Figure 4 Fitting diagram of intra-particle diffusion model of modified rice husk biochar

表3 改性稻壳生物炭吸附颗粒内扩散模型拟合参数

Table 3 Fitting parameters of intra-particle diffusion model for adsorption of modified rice husk biochar

项目 Item	参数 parameter	BC	C-BC	FM-BC
第1阶段 The first stage	$k_{ip}/(mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-0.5})$	0.643	1.109	0.568
	$c/(mg \cdot g^{-1})$	0.403	1.399	5.620
	$R^2$	0.981	0.975	0.977
第2阶段 The second stage	$k_{ip}/(mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-0.5})$	0.091	0.020	0.015
	$c/(mg \cdot g^{-1})$	5.000	11.365	10.882
	$R^2$	0.714	0.308	0.509
第3阶段 The third stage	$k_{ip}/(mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-0.5})$	0.000 6	0.015 0	0.002 3
	$c/(mg \cdot g^{-1})$	7.273	10.501	11.174
	$R^2$	0.604	0.952	0.881

表面的大量有效吸附点位结合,发生外表面扩散和表面吸附<sup>[26-27]</sup>。第2阶段,吸附速率由高到低为BC>C-BC>FM-BC,该阶段吸附速率均有所降低,可能有两方面原因,一是由于固液相间浓度差降低,扩散到C-BC和FM-BC表面的Cd<sup>2+</sup>数量减少,二是各稻壳炭表面的有效吸附点位减少,吸附在各稻壳炭表面的Cd<sup>2+</sup>逐渐向孔隙中扩散(即颗粒内扩散)<sup>[28]</sup>,并进行孔隙填充,发生速度较缓慢。第3阶段,3种炭的吸附速率由高到低为C-BC>FM-BC>BC,随着固液相间浓度差的进一步降低和有效吸附点位逐渐饱和,整个体系呈现动态平衡或渐近平衡状态。3个分段拟合的线性方程的截距均不为0,说明颗粒外扩散控制也是吸附过程的速率控制步骤。与BC相比,C-BC和FM-BC的颗粒内扩散速率较快,在第3阶段具有更高的 $k_{ip}$ <sup>[29]</sup>。FM-BC与C-BC的内扩散特征较为相似,3个阶段中C-BC的 $k_{ip}$ 均高于FM-BC。颗粒内扩散模型结果说明C-BC与FM-BC对Cd<sup>2+</sup>的吸附是一个多步骤、多环节的过程<sup>[30]</sup>。

吸附动力学实验中,准二级动力学模型和颗粒扩散模型能够更好地拟合壳聚糖与铁锰改性生物炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附。这与王震宇等<sup>[30]</sup>的研究结果相似,即准二级动力学模型拟合度往往高于准一级动力学模型。Tan等<sup>[10]</sup>发现准二级动力学模型是描述Cd<sup>2+</sup>在猕猴桃枝生物炭和壳聚糖改性炭上吸附动力学过程的最佳模型,且颗粒内表面扩散能够显著提高壳聚糖改性炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附;陈幸玲<sup>[11]</sup>以高锰酸钾与硝酸铁采用搅拌浸渍烧结法制备了铁锰改性巨菌草秸秆生物炭,发现铁锰改性炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附符合准二级动力学模型和颗粒内扩散模型。由此推测,不同原材料的壳聚糖、铁锰改性生物炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附动力学特征与本研究的改性稻壳生物炭大体一致,多为分段式的化学吸附。相比BC,两种改性方式一定程度上缩短了稻壳炭吸附Cd<sup>2+</sup>达到饱和的时间,提升了稻壳生物炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附量,其中FM-BC的平衡吸附量略高于C-BC。

### 2.2.2 吸附等温线

分别采用Langmuir和Freundlich模型对等温吸附实验结果进行拟合,结果如图5和表4所示。随着Cd<sup>2+</sup>初始浓度的增加,各稻壳炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附量也增加,后随着活性位点饱和,吸附接近平衡。BC、C-BC和FM-BC的吸附模型拟合结果显示,Langmuir的 $R^2$ (0.880、0.955、0.978)均高于Freundlich的(0.831、0.867、0.919),即改性前后稻壳炭Cd<sup>2+</sup>吸附过程更符合Langmuir模型。在等温吸附试验中,BC、C-BC和

FM-BC对Cd<sup>2+</sup>的最大吸附量分别为14.97、25.51 mg·g<sup>-1</sup>和16.25 mg·g<sup>-1</sup>。

吸附等温线模型体现了溶液中吸附质不同初始浓度下,吸附剂对目标物质的负载数量变化情况,通过拟合分析可反映吸附质与吸附剂之间的吸附作用类型。一般认为,Langmuir模型是由吸附质在开放表面的单分子层物理吸附得到,Freundlich模型适用于吸附剂非均匀表面的多分子层吸附平衡的模拟<sup>[32]</sup>。本试验中,Langmuir模型能够更好地拟合壳聚糖与铁锰改性生物炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附。王文翔<sup>[12]</sup>利用壳聚糖改性玉米秸秆生物炭进行了Cd<sup>2+</sup>等温吸附实验,发现壳聚糖改性玉米炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附行为更符合Langmuir模型;陈幸玲<sup>[31]</sup>利用铁锰改性巨菌草秸秆生物炭进行了Cd<sup>2+</sup>等温吸附实验,结果同样表现为其更符合Langmuir模型。由此推测,稻壳炭经壳聚糖或铁锰改性后,其等温吸附结果与相同改性方式的其他类型生物炭类似,均更符合Langmuir模型,即壳聚糖改性稻壳生物炭和铁锰改性稻壳生物炭对溶液中Cd<sup>2+</sup>的吸

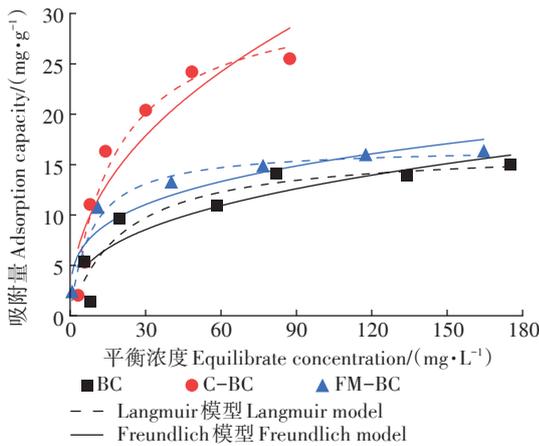


图5 改性稻壳生物炭等温吸附模型拟合曲线

Figure 5 Fitting curve of isothermal adsorption model of modified rice husk biochar

表4 改性稻壳生物炭等温吸附模型的拟合参数

Table 4 Fitting parameters of modified rice husk biochar isothermal adsorption model

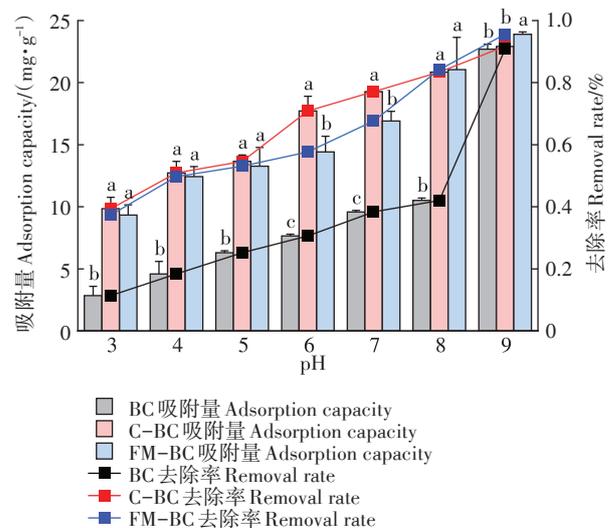
吸附等温模型 Adsorption isotherms	参数 Parameter	BC	C-BC	FM-BC
Langmuir模型	$q_{max}/(mg \cdot g^{-1})$	16.59	32.21	16.76
	$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	0.047	0.055	0.118
	$R^2$	0.880	0.955	0.978
Freundlich模型	$K_F$	2.567	4.008	4.388
	$1/n$	0.354	0.439	0.270
	$R^2$	0.831	0.867	0.919

附过程以单分子层吸附作用为主。

### 2.2.3 pH对改性稻壳炭Cd<sup>2+</sup>吸附的影响

不同pH条件下各稻壳炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附量与去除率结果如图6所示。BC、C-BC和FM-BC对Cd<sup>2+</sup>的去除率和吸附量随溶液pH上升而增加。当pH从3增加到7时,Cd<sup>2+</sup>的去除率提高,BC、C-BC和FM-BC的去除率分别从11.40%、39.38%和37.35%增加到38.40%、77.10%和67.35%,吸附量分别从2.84、9.84、9.34 mg·g<sup>-1</sup>增加到9.59、19.27、16.91 mg·g<sup>-1</sup>。在酸性和中性条件下,C-BC和FM-BC的去除率和吸附量始终高于BC;C-BC的去除率和吸附量略高FM-BC。当pH从8增加到9时,BC、C-BC和FM-BC的去除率分别从42.12%、83.35%和84.20%增加到90.81%、91.68%和95.54%,吸附量分别从10.52、20.84、21.05 mg·g<sup>-1</sup>增加到22.69、22.92、23.88 mg·g<sup>-1</sup>,BC显著提高了115%。在偏碱性条件下(pH=8),C-BC和FM-BC的去除率和吸附量均高于BC,FM-BC的去除率和吸附量略高于C-BC。随pH继续升高(pH=9),BC、C-BC和FM-BC的去除率和吸附量趋于接近。

各改性稻壳炭对Cd<sup>2+</sup>的去除率和吸附量随溶液pH的增大而增加,pH在酸性时,其去除率增幅较小,这与前人研究结果类似。崔志文等<sup>[33]</sup>制备了碱和磁复合改性小麦秸秆生物炭,发现在酸性pH条件下Cd<sup>2+</sup>的去除率相对较低。这可能是由于溶液pH较低



不同小写字母表示处理间差异显著(P<0.05)。下同。  
Different lowercase letters indicate significant differences between treatments (P<0.05). The same below.

图6 不同溶液pH条件对改性稻壳生物炭Cd<sup>2+</sup>吸附的影响  
Figure 6 Effects of different solution pH conditions on the adsorption of modified rice husk biochar Cd<sup>2+</sup>

时,炭颗粒表面的吸附位点被大量的H<sup>+</sup>所占据,使Cd<sup>2+</sup>与吸附位之间产生静电排斥作用,H<sup>+</sup>和Cd<sup>2+</sup>争夺吸附位<sup>[34]</sup>。随着pH的增加,H<sup>+</sup>与Cd<sup>2+</sup>竞争减弱,Cd<sup>2+</sup>易与表面带负电荷的结合位点结合,各改性稻壳炭对Cd<sup>2+</sup>的去除效率均持续升高。崔志文等<sup>[33]</sup>的研究也发现随着pH的升高,改性小麦秸秆炭的Cd<sup>2+</sup>去除率增大。在弱碱性条件下,C-BC和FM-BC上的官能团被去质子化,炭表面所带负电荷增加,静电排斥和竞争的作用力减小,带负电荷的官能团释放出更多的Cd<sup>2+</sup>吸附位<sup>[35]</sup>,因而C-BC和FM-BC对Cd<sup>2+</sup>的去除效率提高,吸附容量也增加。在强碱性条件下(pH=9),BC的去除率接近两种改性炭,这与前人的研究结果相类似<sup>[36]</sup>,王亚琢等<sup>[32]</sup>的研究发现当pH过大时,溶液呈碱性,OH<sup>-</sup>数量逐渐增加生成Cd(OH)<sub>2</sub>沉淀。

#### 2.2.4 投加量对改性稻壳炭Cd<sup>2+</sup>吸附的影响

BC、C-BC和FM-BC投加量对Cd<sup>2+</sup>吸附的影响如图7所示。当BC、C-BC和FM-BC的投加量由0.01 g增加到0.25 g时,去除率分别由6.00%、14.64%和12.36%增大到74.63%、94.76%和90.46%,Cd<sup>2+</sup>的吸附量分别从18.00、43.92、37.08 mg·g<sup>-1</sup>下降至8.96、11.37、10.86 mg·g<sup>-1</sup>;投加量由0.25 g增加到0.45 g时,3种生物炭的去除率增幅较小,相对平衡,但吸附量越来越小。在0.01~0.15 g范围间,C-BC的去除率与吸附量略高于FM-BC;在0.2~0.45 g范围间,C-BC的去除率略高于FM-BC,吸附量相差较小。在投加量相同情况下,C-BC和FM-BC的去除率和吸附量均优于BC。

3种生物炭对溶液中Cd<sup>2+</sup>的去除率随投加量的增大而增加,可能是由于BC、C-BC和FM-BC的剂量与活性位点的数量成正比,吸附剂量越多,其活性位点的数量越多<sup>[37]</sup>,从而提高了Cd<sup>2+</sup>的去除率。随着生物炭投加量的不断增加,生物炭表面没有达到饱和和吸附状态的吸附位点的数量不断增加,从而导致单位用量生物炭的Cd<sup>2+</sup>吸附量降低<sup>[38]</sup>。

### 3 结论

(1)两种改性方式不同程度地改变了稻壳生物炭的理化性质。C-BC和FM-BC的平均孔径大于BC,且C-BC大于FM-BC;改性炭的比表面积均减少。FM-BC含有Fe—O和Mn—O特征官能团,此外两种改性炭的官能团类型与未改性炭基本一致。XRD分析表明C-BC有壳聚糖晶体的弱衍射峰,而FM-BC有铁锰氧化物晶体衍射峰。

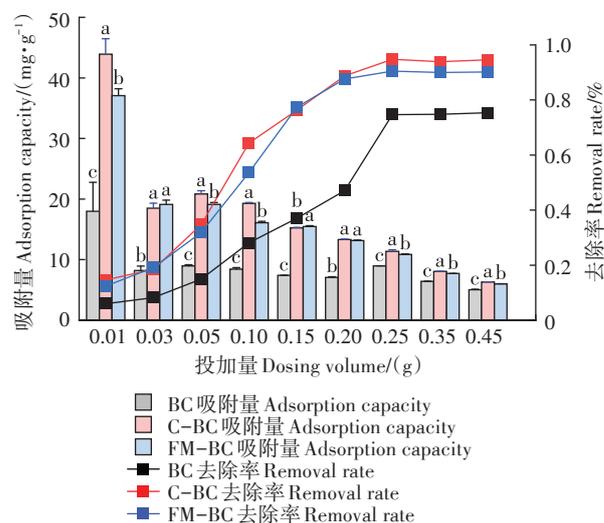


图7 不同投加量对改性稻壳生物炭Cd<sup>2+</sup>吸附的影响

Figure 7 Effects of different dosages on the adsorption of Cd<sup>2+</sup> of modified rice husk biochar

(2)两种改性稻壳生物炭吸附Cd<sup>2+</sup>的动力学特征更符合准二级模型,等温吸附特征更符合Langmuir模型,颗粒内扩散模型拟合结果均为三段式,均以单分子层化学吸附占主导。C-BC的最大吸附量(25.51 mg·g<sup>-1</sup>)高于FM-BC(16.25 mg·g<sup>-1</sup>),两种改性方式均在一定程度上改善了稻壳炭的Cd<sup>2+</sup>吸附能力。

(3)随着pH的增加,BC、C-BC和FM-BC的去除率和吸附量均增加;随着投加量增加,BC、C-BC和FM-BC的去除率增加、单位吸附量下降。通过调整溶液pH和投加量(如:中性至偏碱性、0.25 g投加量)可改变改性稻壳炭的Cd<sup>2+</sup>吸附效果。

#### 参考文献:

- [1] 来张汇. 改性生物炭的制备及其对水中Cd(II)的吸附性能研究[D]. 江西:南昌大学, 2021:1-2. LAI Z H. Preparation of modified biochar and its adsorption performance on Cd(II) in water[D]. Jiangxi: Nanchang University, 2021:1-2.
- [2] 张海燕. 铁锰改性生物炭耦合水分管理对水稻土Cd-As同步钝化效果研究[D]. 成都:四川农业大学, 2022:1-2. ZHANG H Y. Effect on Fe-Mn-modified biochar coupled with water management on Cd-As synchronous passivation of paddy soil[D]. Chengdu: Sichuan Agricultural University, 2022:1-2.
- [3] 李晓晖, 艾仙斌, 李亮, 等. 新型改性稻壳生物炭材料对镉污染土壤钝化效果的研究[J]. 生态环境学报, 2022, 31(9):1901-1908. LI X H, AI X B, LI L, et al. Study on the passivation effect of new modified rice husk biochar material on cadmium-contaminated soil[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2022, 31(9):1901-1908.
- [4] PALANSOORIYA K N, SHAHEEN S M, CHEN S S, et al. Soil amendments for immobilization of potentially toxic elements in contaminated

- soils: a critical review[J]. *Environment International*, 2020, 134: 105046.
- [5] PALANSOORIYA K N, YANG Y, TSANG Y F, et al. Occurrence of contaminants in drinking water sources and the potential of biochar for water quality improvement: a review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2020, 50(6): 549-611.
- [6] 陈温福, 张伟明, 孟军. 生物炭与农业环境研究回顾与展望[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(5): 821-828. CHEN W F, ZHANG W M, MENG J. Biochar and agro-ecological environment: review and prospect[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(5): 821-828.
- [7] GONG H, TAN Z, HUANG K, et al. Mechanism of cadmium removal from soil by silicate composite biochar and its recycling[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 409: 125022.
- [8] 王凤. 稻壳生物炭对重金属镉的吸附特性及对镉污染土壤的修复效应[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2017: 18-19. WANG F. Adsorption characteristics of rice husk biochar and its effect to remediate soil polluted by heavy metal cadmium[D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2017: 18-19.
- [9] 胥瑞晨, 逢勇. 稻壳生物炭对水中低浓度 Pb(II) 的吸附特性[J]. 工业水处理, 2020, 40(3): 35-38. XU R C, PANG Y. Adsorption characteristics of rice husk biochar on low concentration Pb(II) in water[J]. *Industrial Water Treatment*, 2020, 40(3): 35-38.
- [10] TAN Y, WAN X, NI X, et al. Efficient removal of Cd(II) from aqueous solution by chitosan modified kiwi branch biochar[J]. *Chemosphere*, 2022, 289: 133251.
- [11] HUANG A, BAI W, YANG S, et al. Adsorption characteristics of chitosan-modified bamboo biochar in Cd(II) contaminated water[J]. *Journal of Chemistry*, 2022, 2022: 1-10.
- [12] 王文翔. 壳聚糖改性生物炭的制备及其对镉的吸附性能研究[D]. 西安: 长安大学, 2022: 20-21. WANG W X. Preparation of chitosan-modified biochar and its adsorption performance on cadmium[D]. Xi'an: Chang'an University, 2022: 20-21.
- [13] 项江欣. 生物炭-壳聚糖复合材料对 Cd 的吸附特性及对 Cd 污染土壤的修复效应与机理研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2018: 16-18. XIANG J X. Adsorption characteristics Cd on biochar-chitosan composites and its remediation effect on Cd contaminated soil[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2018: 16-18.
- [14] 温小倩. 铁基生物炭对镉的钝化效能和机理研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2021: 27-28. WEN X Q. Study on passivation efficiency and mechanism of iron-based biochar for cadmium and arsenic[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2021: 27-28.
- [15] YANG T, XU Y, HUANG Q, et al. Removal mechanisms of Cd from water and soil using Fe-Mn oxides modified biochar[J]. *Environmental Research*, 2022, 212: 113406.
- [16] 杨俊晖, 张惠灵, 梁俊杰, 等. 壳聚糖/磁性榴莲生物炭对亚甲基蓝的吸附研究[J]. 环境科学与技术, 2021, 44(12): 7-12. YANG J H, ZHANG H L, LIANG J J, et al. Adsorption of methylene blue by chitosan/magnetic durian biochar[J]. *Environmental Science and Technology*, 2021, 44(12): 7-12.
- [17] 贡飞. 硝酸铁改性活性炭的制备及其对 Cu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 的吸附研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2014: 27-28. GONG F. Preparation of activated carbon modified by iron nitrate and study on its adsorption capacity of Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup>[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2014: 27-28.
- [18] 许世鹏. 生物炭吸附剂研制及对废水中重金属的吸附特性研究[D]. 济南: 济南大学, 2015: 20-25. XU S P. Preparation of biochar adsorbent and study on the adsorption properties to heavy metals in wastewater[D]. Jinan: University of Jinan, 2015: 20-25.
- [19] 莫贞林, 曾鸿鹄, 林华, 等. 高锰酸钾改性桉木生物炭对 Pb(II) 的吸附特性[J]. 环境科学, 2021, 42(11): 5440-5449. MO Z L, ZENG H H, LIN H, et al. Adsorption characteristics of Pb(II) on eucalyptus biochar modified by Potassium permanganate[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(11): 5440-5449.
- [20] 李蕊宁. 改性马铃薯秸秆生物炭对水体中典型抗生素的吸附性能研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2018: 26-29. LI R N. Study on the adsorptive performance of typical antibiotics from aqueous solution by modified biochars derived from potato straw[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2018: 26-29.
- [21] 谭笑. 锰改性生物炭材料的制备及其对镉砷污染土壤的修复效果研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2020: 23-29. TAN X. Preparation of manganese modified biochar and its remediation effect on cadmium arsenic contaminated soil[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020: 23-29.
- [22] CHOI H, AL-ABED S R, AGARWAL S, et al. Synthesis of reactive nano-Fe/Pd bimetallic system-impregnated activated carbon for the simultaneous adsorption and dechlorination of PCBs[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(11): 3649-3655.
- [23] 魏存, 吕豪豪, 汪玉瑛, 等. 铁改性稻壳生物炭对铵态氮的吸附效果研究[J]. 植物营养与肥料学报, 2021, 27(4): 595-609. WEI C, LÜ H H, WANG Y Y, et al. Adsorption effectiveness of ammonium nitrogen by iron-modified rice husk biochars[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2021, 27(4): 595-609.
- [24] 何琨, 姜应和, 周龙, 等. 铁改性生物炭吸附初雨中氮磷的试验研究[J]. 环境科学与技术, 2022, 45(7): 78-86. HE K, JIANG Y H, ZHOU L, et al. Study on adsorption of nitrogen and phosphorus from initial rain by iron-modified biochar[J]. *Environmental Science and Technology*, 2022, 45(7): 78-86.
- [25] 任洁青, 王朝旭, 张峰, 等. 改性稻壳生物炭对水中 Cd<sup>2+</sup> 的吸附性能研究[J]. 生态与农村环境学报, 2021, 37(1): 73-79. REN J Q, WANG C X, ZHANG F, et al. Adsorption of Cd<sup>2+</sup> from aqueous solution by modified rice husk-derived biochar[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2021, 37(1): 73-79.
- [26] LIU L, YUE T, LIU R, et al. Efficient absorptive removal of Cd(II) in aqueous solution by biochar derived from sewage sludge and calcium sulfate[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 336: 125333.
- [27] 张立志, 易平, 方丹丹, 等. 超顺磁性纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> 功能化材料对镉的吸附机制[J]. 环境科学, 2021, 42(6): 2917-2927. ZHANG L Z, YI P, FANG D D, et al. Adsorption mechanism of cadmium by superparamagnetic nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> functionalized materials[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(6): 2917-2927.
- [28] ZHANG S, ARKIN K, ZHENG Y, et al. Preparation of a composite

- material based on self-assembly of biomass carbon dots and sodium alginate hydrogel and its green, efficient and visual adsorption performance for Pb<sup>2+</sup>[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(1):106921.
- [29] LUO X, YU L, WANG C, et al. Sorption of vanadium(V) onto natural soil colloids under various solution pH and ionic strength conditions[J]. *Chemosphere*, 2017, 169:609-617.
- [30] 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 Z Y, LIU G C, LI F M, et al. Adsorption of Cd(II) varies with biochars derived at different pyrolysis temperatures[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(12):4735-4744.
- [31] 陈幸玲. 铁锰氧化物生物炭吸附、钝化镉砷研究[D]. 广州:广东工业大学, 2022:29-35. CHEN X L. Study on adsorption and passivation of cadmium and arsenic by Fe-Mn oxide biochar[D]. Guangzhou:Guangdong University of Technology, 2022:29-35.
- [32] 王亚琢, 周翔, 修磊, 等. 高铁酸钾改性生物炭的制备及其对水体中Cd(II)的吸附特性[J]. *生态环境学报*, 2021, 30(12):2380-2386. WANG Y Z, ZHOU X, XIU L, et al. Preparation of K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> modified biochar and its adsorption characteristics for Cd(II) in aqueous solution[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2021, 30(12):2380-2386.
- [33] 崔志文, 任艳芳, 王伟, 等. 碱和磁复合改性小麦秸秆生物炭对水体中镉的吸附特性及机制[J]. *环境科学*, 2020, 41(7):3315-3325. CUI Z W, REN Y F, WANG W, et al. Adsorption characteristics and mechanism of cadmium in water by alkali and magnetic composite modified wheat straw biochar[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(7):3315-3325.
- [34] ZHANG T, CHEN J, XIONG H, et al. Constructing new Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MnOx with 3D hollow structure for efficient recovery of uranium from simulated seawater[J]. *Chemosphere*, 2021, 283:131241.
- [35] 佟雪娇, 李九玉, 姜军, 等. 添加农作物秸秆炭对红壤吸附Cu(II)的影响[J]. *生态与农村环境学报*, 2011, 27(5):37-41. TONG X J, LI J Y, JIANG J, et al. Effect of biochars derived from crop straws on Cu(II) adsorption by red soils[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2011, 27(5):37-41.
- [36] NASSAR N N. Rapid removal and recovery of Pb(II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 184(1/2/3):538-546.
- [37] 李乃玮, 陈月琴, 罗维, 等. 壳聚糖/生物炭复合材料对Cr离子的吸附性能[J]. *应用化工*, 2022, 51(2):406-410, 425. LI N W, CHEN Y Q, LUO W, et al. Effect of chitosan/biochar composites on Cr ion adsorption[J]. *Applied Chemical Industry*, 2022, 51(2):406-410, 425.
- [38] 侯少芹, 王海增, 孙金香, 等. “氧化镁/活性炭”新型吸附剂的制备及其对Cr(VI)的吸附研究[J]. *环境工程学报*, 2009, 3(12):2133-2137. HOU S Q, WANG H Z, SUN J X, et al. Preparation of “MgO/AC” and its adsorption properties of Cr(VI)[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2009, 3(12):2133-2137.