

邵云, 陈静雯, 王温澎, 等. 四种有机物料对 Pb^{2+} 的吸附特性[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(9): 1858–1867.

SHAO Yun, CHEN Jing-wen, WANG Wen-peng, et al. Adsorption of Pb^{2+} by different organic materials in aqueous solution[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(9): 1858–1867.

四种有机物料对 Pb^{2+} 的吸附特性

邵云¹, 陈静雯¹, 王温澎¹, 崔景明¹, 李昊烺¹, 王璐¹, 马守臣²

(1.河南师范大学生命科学学院, 河南 新乡 453007; 2.河南理工大学测绘与国土信息工程学院, 河南 焦作 454000)

摘要:为研究不同有机物料的性质特征以及对重金属离子的吸附能力, 选用四种农林废弃物或其加工产物(锯末生物炭、玉米秸秆、鸡粪、食用菌菌渣), 利用 SEM、FTIR 等方法对其形态和官能团进行表征, 并通过对 Pb^{2+} 的批量吸附试验, 考察了 pH、时间、溶液初始浓度对吸附量的影响。结果表明, 四种材料均能够有效吸附 Pb^{2+} , 但吸附特性有一定差异。生物炭、秸秆、鸡粪最佳 pH 为 5, 且受 pH 影响较大; 菌渣最佳 pH 为 2, 受 pH 影响不大。25 °C、pH 5 时四种材料均能较快地达到吸附平衡, 且吸附量随时间的变化数据均符合准二级动力学模型, 吸附量随初始浓度的变化数据均能较好地拟合 Langmuir 等温方程, 其中生物炭的饱和吸附量远高于其他三种材料, 达到 $411.52 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 秸秆、鸡粪、菌渣的饱和吸附量分别为 40.90、41.82、115.65 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

关键词:生物炭; 秸秆; 鸡粪; 菌渣; 吸附; 铅

中图分类号: X71 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2017)09-1858-10 doi:10.11654/jaes.2017-0253

Adsorption of Pb^{2+} by different organic materials in aqueous solution

SHAO Yun¹, CHEN Jing-wen¹, WANG Wen-peng¹, CUI Jing-ming¹, LI Hao-yang¹, WANG Lu¹, MA Shou-chen²

(1.College of Life Sciences, Henan Normal University, Xinxing 453000, China; 2.School of Surveying and Land Information Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: Lead (Pb) is a common pollutant in water and soil, and organic materials have the potential to adsorb heavy metals. The properties and Pb^{2+} adsorption capacity of four kinds of agricultural and forestry wastes or processed products thereof (sawdust biochar, corn stalks, chicken manure, and mushroom cultivation residue) were studied. The morphology and functional groups of these materials were characterized using SEM and FTIR methods. Batch adsorption experiments were conducted to investigate the effects of pH, time, and initial Pb^{2+} concentration on the Pb^{2+} adsorption capacity, and the adsorption kinetics and efficiency were studied by using different kinetic models, as well as Langmuir and Freundlich models, to fit the experimental data. All four organic materials effectively adsorbed Pb^{2+} , but their adsorption properties differed. The adsorption capacity of straw, chicken manure, and biochar was dramatically influenced by pH value, with an optimum pH of 5.0. The optimum pH for mushroom cultivation residue was 2.0, and pH value had a weaker effect on its Pb^{2+} adsorption capacity, as the adsorption capacity decreased smoothly as pH increased. At 25 °C and pH 5.0, all four materials quickly reached adsorption equilibrium, and the adsorption process could be well fitted by the pseudo-second-order kinetic model and Langmuir isotherm equation; the equilibrium adsorption capacity of biochar, at $411.52 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, was much higher than that of the other materials. The maximum adsorption capacity of straw, chicken manure, and mushroom cultivation residue was 40.90, 41.82, 115.65 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively.

Keywords: biochar; straw; chicken manure; mushroom cultivation residue; adsorption; Pb

收稿日期: 2017-03-01

作者简介: 邵云(1964—), 女, 博士, 教授, 主要从事作物生理生态及土壤修复研究。E-mail: shaoyun73@126.com

基金项目: “十三五”国家重点研发计划重点专项(2016YFD0300203-3); “十二五”国家科技支撑计划项目(2013BAD07B14, 2013BAD07B07); 河南省科技攻关项目(162102110169)

Project supported: The National Key Research and Development Program During the 13th Five-Year Plan of China(2016YFD0300203-3); The National Key Technology Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology during the 12th Five-Year Plan Period of China (2013BAD07B14, 2013BAD07B07); The Key Science and Technology Program of Henan Province(162102110169)

铅在自然界中分布广泛,是主要的重金属污染物之一。近几年来,随着铅锌矿高强度开采冶炼、蓄铅电池业、IT 制造业等涉铅行业蓬勃发展,致使全国各地血铅事件层出不穷^[1]。目前处理含重金属离子废水的主要方法有化学共沉淀法、离子交换法、电解法、膜过滤法等,处理效果虽较好,但具有易生成二次污染、规模大、成本高等问题。吸附法以其取材广泛、环境友好、操作简单,并能有效处理低浓度离子废水等特点而受到研究者的关注^[2-3]。李瑞月等^[4]研究发现,三种作物秸秆生物炭对 Pb^{2+} 的吸附容量和吸附强度都远高于 Cd^{2+} ,Suharso 等^[5]利用改性木薯皮对三种重金属离子进行吸附,发现吸附速率大小为 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$,说明 Pb^{2+} 适于使用生物质材料进行吸附处理。

我国是农业大国,每年都产生大量的农林、畜牧废弃物,2009 年河南省各种渠道产生的林业废弃物约达 293 万 m^3 ,秸秆每年产生总量稳定在 6000 万 t 左右^[6]。2006 年我国农作物秸秆总产量超过 7.6 亿 t^[7],而常年燃烧的秸秆量约占总量的 22.4%^[8]。2003 年我国畜禽粪便产生量约为 31.9 亿 t,其中七个省区存在单位面积的畜禽粪便耕地超载问题,严重威胁到环境安全^[9]。作为世界上最大的固体发酵产业之一,使用发酵技术生产食用菌将产生大量的菌渣废料,其中只有少部分用作饲料、肥料、食用菌再生产的原料^[10-11]。秸秆大规模焚烧、畜禽粪便不合理排放等,不仅会造成环境污染和水体富营养化,还是对资源的巨大浪费。

秸秆、鸡粪、菌渣以及各种农业废弃物制备的生物炭具有数量大、可再生且易产生交联基团等特点,为快速有效去除水中重金属离子提供了可行性。生物炭在去除废水中重金属离子方面的应用研究较多,其可以通过表面吸附、表面含氧官能团的络合作用、离子交换以及碳酸盐、磷酸盐共沉淀等形式实现对重金属离子的固定。但是不同生物质来源、不同温度下制备的生物炭在比表面积及孔径分布、表面官能团总量及类型、阳离子交换量甚至有机质含量等方面存在一定差异,因此其对重金属离子的吸附特性和机理也不尽相同^[12]。目前,对于生物炭吸附特性及应用的研究多集中在作物秸秆生物炭^[13-15]、畜禽粪便生物炭^[16-17]等,对于木源生物炭的研究相对较少。其他农业废弃物,如稻壳、豆壳、花生壳、核桃壳、树叶、植物根系、橡胶木锯末等,也已被证明对 Pb^{2+} 有良好的去除效果,去除率可以达到 85%~98%^[18-20],而针对有机肥和菌渣在水体中的研究较少。

本研究选取锯末生物炭、玉米秸秆、鸡粪、菌渣作为生物吸附剂,旨在研究其吸附 Pb^{2+} 的可行性及吸附特性。通过扫描电镜、傅里叶红外光谱分析对吸附前后吸附剂表面形态及功能基团进行分析,探究溶液初始浓度、初始 pH、吸附时间对吸附效率的影响,并用吸附动力学、等温模型的相关公式对吸附数据进行拟合,为四种有机物料的资源化利用提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 吸附剂

四种有机物料包括玉米秸秆、鸡粪、食用菌菌渣、锯末生物炭。秸秆取自河南省获嘉县前李村试验田,品种为郑单 958。鸡粪有机肥为市售,有机质含量为 26.53%。食用菌菌渣为玉米芯和少量生石灰在干料下混匀,加水后经过堆肥、装袋、灭菌、冷却、接种、发菌、管理、采菇等工艺剩下的栽培料。生物炭由锯末在 800 $^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中缺氧裂解而成。四种材料经 85 $^{\circ}\text{C}$ 烘干并过 1 mm 筛后干燥储存备用。生物炭、秸秆、鸡粪、菌渣分别记做 SWT、JG、JF、JZ,其理化性质和重金属含量见表 1。

表 1 有机物料理化性质及重金属含量
Table 1 The physiochemical properties and Pb content of different organic materials

有机物料	平均粒径/ μm	有机质/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	pH	Pb 含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
秸秆	325.1	789.94	6.91	9.62
鸡粪	64.23	265.34	5.18	11.76
菌渣	272.5	647.13	8.49	14.09
生物炭	301.3	443.74	9.88	30.98

样品的平均粒径采用激光粒度分析仪(Microtrac S3500, USA)测定。有机质质量分数测定,先采用 TOC 分析仪(ElementarVario TOC, German)测定样品中有机碳质量分数,再换算成有机质质量分数(换算系数 1.732)。pH 值采用无 CO_2 蒸馏水浸提, pH 计(Mettler Toledo FE20, Switzerland)测定,其中生物炭与水比例为 15:1^[12],其他有机物料与水的比例为 10:1(参考中华人民共和国农业行业标准 NY 525—2012 有机肥料)。Pb 含量采用微波消解仪(CEM Mars6, USA)消化,赶酸器(东方科创 EHD-24, 北京)赶酸,并使用原子吸收光谱仪(Thermo ICE3000, USA)进行测定。

1.2 吸附质

1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Pb^{2+} 贮备液由 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (AR) 配制,溶液背景电解质为 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_3 。

1.3 吸附剂表征

四种有机物料的比表面积及孔径分布均以 N_2 为吸附介质,采用比表面及孔径分析仪(Micromeritics ASAP 2460, USA)测定;表面形态采用扫描电镜(HI-TACHI TM3030, Japan)在不同放大倍数下进行观察;表面官能团的测定采用傅里叶红外变换光谱仪(Bruker TENSOR II, German),取适量干燥样品与 KBr 充分研磨后压片,样品与 KBr 的比例约为 1:200,于 4000~400 cm^{-1} 范围进行测定。

1.4 批量吸附试验

准确称取一定质量的有机物料,置于 250 mL 三角瓶中,以 $Pb(NO_3)_2$ 形式加入 100 mL Pb^{2+} 溶液,使用稀 HCl 和 NaOH 调节溶液 pH。在 25 $^{\circ}C$ 、150 $r \cdot min^{-1}$ 的恒温振荡箱中振荡一定时间后取出,生物炭和鸡粪直接吸取部分溶液,并用 0.45 μm 滤膜过滤,秸秆和菌渣在 4000 $r \cdot min^{-1}$ 离心 8 min 后,吸取上清液过 0.45 μm 滤膜后待测。 Pb^{2+} 浓度使用原子吸收光谱仪(Zeenit 700P, German)进行测定。试验均设置三次重复。平衡时单位生物质重金属吸附量计算公式为:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1)$$

式中: q_e 为平衡时单位生物质吸附重金属的量, $mg \cdot g^{-1}$; C_0 为初始溶液的重金属离子浓度, $mg \cdot L^{-1}$; C_e 为平衡时溶液的重金属离子浓度, $mg \cdot L^{-1}$; V 为溶液的体积, L; W 为有机物料烘干质量, g。

平衡状态指的是吸附质中重金属离子吸附量与溶液中重金属离子浓度达到平衡。

1.4.1 初始 pH 对吸附量的影响

准确称取生物炭 0.100 0 g, 秸秆、鸡粪、菌渣 0.500 0 g, 分别加入 pH 为 1、2、3.5、5、5.5、6 质量浓度为 50 $mg \cdot L^{-1}$ 的 Pb^{2+} 溶液,然后振荡 6 h(根据预试验结果,6 h 时已达吸附平衡)。本试验 pH 范围为 1~6,主要是由于 pH>6 时, Pb^{2+} 溶液开始出现白色絮状沉淀,影响吸附试验,且含重金属离子废水多呈酸性。

1.4.2 时间对吸附量的影响

吸附质浓度为 50 $mg \cdot L^{-1}$, pH 为 5.0, 吸附剂初始投加量分别为生物炭 0.100 0 g, 秸秆、鸡粪、菌渣 0.500 0 g, 时间梯度设定为 0、5、10、15、20、30、40 min 及 1、2、4、6、8、16、20、24 h。按照 Lagergren 准一级动力学模型、准二级动力学模型、颗粒内扩散模型以及离子交换模型对吸附结果分别进行拟合^[19]。准一级动力学模型认为金属离子的吸附速率与吸附剂表面未被占据的吸附位点数成正比;准二级动力学模型认为

金属离子的吸附速率与吸附剂表面未被占据的吸附位点数的平方成正比^[15];颗粒内扩散模型适合描述物质在颗粒内扩散过程的动力学。其公式可分别表示为以下线性模式:

$$\text{准一级动力学模型: } \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$\text{准二级动力学模型: } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

$$v_0 = k_2 q_e^2 \quad (4)$$

$$\text{颗粒内扩散模型: } q_t = k_{id} t^{0.5} + C \quad (5)$$

式中: q_t 和 q_e 分别为 t 时刻和平衡时有机物料对 Pb^{2+} 的吸附量, $mg \cdot g^{-1}$; k_1 (min^{-1})、 k_2 ($mg^{-1} \cdot g \cdot min^{-1}$)、 k_{id} ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-0.5}$) 分别为准一级、准二级动力学模型以及颗粒内扩散模型速率常数; v_0 为吸附初始速率, $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$; C 是与吸附剂厚度、边界等相关的常数。

离子交换反应式快速反应阶段的主要机理,在本研究中仅拟合前 20 min 的数据。对于二价离子应用较广的离子交换模型方程为^[21]:

$$\ln(1-F) = -St \quad (6)$$

式中: F 代表 t 时刻吸附量与平衡吸附量的比值,即 q_t/q_e ; S 为常数, min^{-1} 。

1.4.3 初始浓度对吸附量的影响

由于同等条件下生物炭的吸附能力远高于其他三种有机物料,在预试验结果的基础上,设置两组不同的浓度用于生物炭和其他三种材料吸附试验。配置 Pb^{2+} 浓度为 25、50、100、200、400、600、700、800 $mg \cdot L^{-1}$ 的溶液,秸秆、鸡粪、菌渣投加量为 0.500 0 g;配置 Pb^{2+} 浓度为 100、200、400、600、700、800 $mg \cdot L^{-1}$ 溶液,生物炭的投加量为 0.100 0 g,分别调整 pH 为 5.0,振荡 6 h。

采用 Langmuir(7)和 Freundlich(8)方程对试验数据进行拟合。Langmuir 方程假设吸附剂在结构上完全相同,所有的吸附位点也完全相同,同时吸附质在吸附剂表面是单层吸附;而 Freundlich 方程是一个经验方程,没有假设条件,用于描述非均质的体系,该吸附过程是可逆的且不限定于单层吸附^[22]。其线性模型分别表述为:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (7)$$

$$\lg q_e = \lg K_f + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (8)$$

式中: q_e 为平衡时吸附量, $mg \cdot g^{-1}$; C_e 为平衡时重金属离子的浓度, $mg \cdot L^{-1}$; K_L 和 q_m 分别为 Langmuir 单分子层吸附的吸附常数和最大吸附量, $mg \cdot g^{-1}$; K_f 为吸附容量, $mg \cdot g^{-1}$; n 为 Freundlich 吸附常数,可表示吸附

强度。

1.5 数据处理

试验数据使用 Origin 8.0 进行拟合, 图表使用 Excel 进行绘制。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂孔隙结构

由表 2 四种有机物料的孔隙结构特征可以看出, 生物炭的比表面积和总孔容积均远高于其他材料, 平均孔径则小于其他材料, 为 2.61 nm, 说明经高温烧制的生物炭保留了部分微孔。

2.2 吸附剂表面结构

四种有机物料的扫描电镜结果如图 1 所示。锯末生物炭粒径较小, 主要为颗粒物, 含有部分棒状物, 由于锯末本身木质素和纤维素含量丰富, 碳化后塌陷形成大量不规则孔隙结构, 为吸附过程提供了有力的支持; 粉碎后的玉米秸秆呈现多层的片状结构, 表面有

表 2 有机物料的比表面积、总孔容积及平均孔径

Table 2 Specific surface area, total pore volume and average pore diameter of different organic materials

有机物料	BET 比表面积/ $m^2 \cdot g^{-1}$	总孔容积/ $cm^3 \cdot g^{-1}$	平均孔径/nm
秸秆	2.40	0.007 7	12.94
鸡粪	4.83	0.013 0	10.75
菌渣	6.90	0.020 0	11.61
生物炭	174.85	0.113 9	2.61

气孔; 鸡粪颗粒大小差别较大, 表面有不规则的片、层结构; 粉碎后的菌渣颗粒较小, 有部分纤维状物质以及破碎的孢子体, 放大后的颗粒表面有大量沟壑和不规则的片、层结构。

2.3 吸附剂的红外光谱分析

图 2 至图 5 分别为生物炭、玉米秸秆、鸡粪和菌渣吸附 Pb^{2+} 前后的红外图谱。

锯末的主要成分包括纤维素、半纤维素和木质素

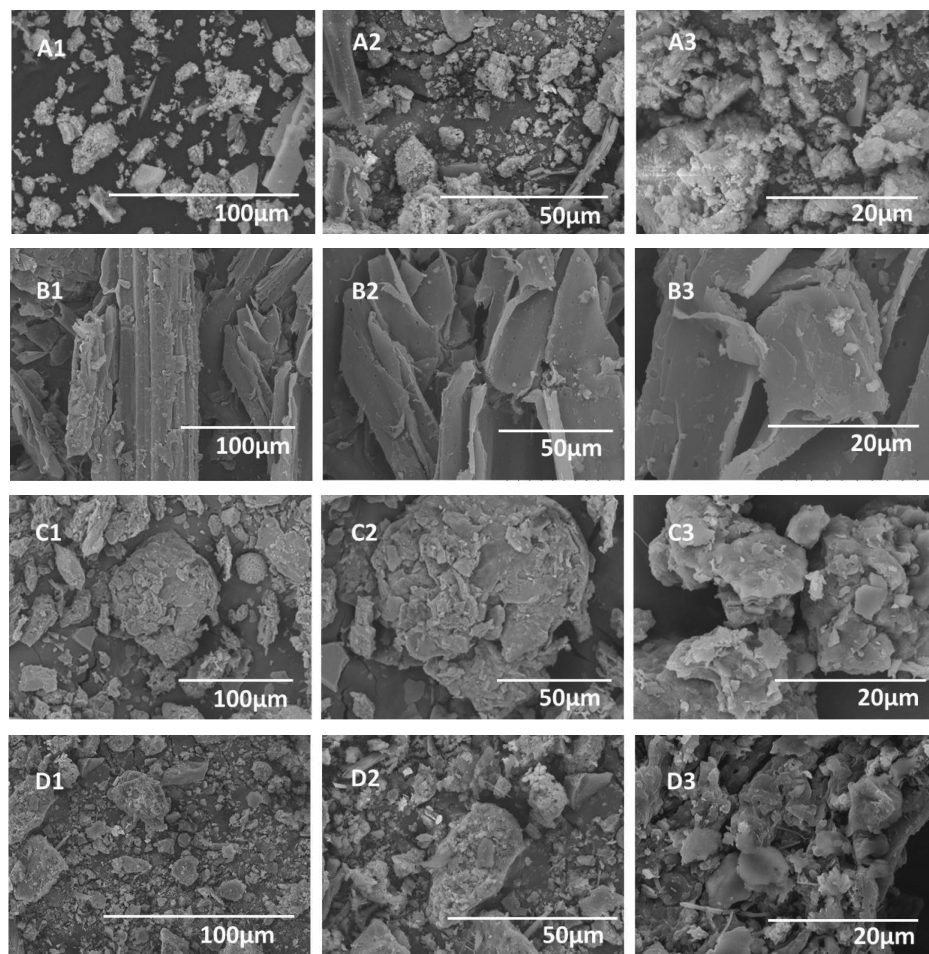


图 1 四种有机物料(A:生物炭;B:秸秆;C:鸡粪;D:菌渣)SEM 图

Figure 1 SEM images of biosorbents(A: Biochar; B: Straw; C: Chicken manure; D: Mushroom cultivating residue)

等。锯末生物炭在 3435 cm^{-1} 处的吸收峰可归为缔合态 O-H 的伸缩振动峰; 1633 cm^{-1} 和 716 cm^{-1} 处的吸收峰为芳香骨架伸缩振动峰^[23]; 1431 cm^{-1} 处可归为 C-H 的弯曲振动峰; 1040 cm^{-1} 处的振动吸收峰是 C-O 伸缩振动引起的; 875 cm^{-1} 以及 465 cm^{-1} 处可归为硅化物中 Si-O-Si 的振动吸收峰^[24], 这些矿物组分对 Pb^{2+} 有吸附作用, 并可能产生硅酸盐沉淀^[25]。在 3000 cm^{-1} 左右, 锯末生物炭没有明显的吸收峰, 原因可能是碳化温度高, 脂肪性 CH_2 分解。除此之外, 随着碳化温度的升高, 纤维素和半纤维素的醚键 (C-O-C)、羰基 (C=O), 甲基 ($-\text{CH}_3$) 和亚甲基 ($-\text{CH}_2$) 消失^[23], 本试验所用生物炭碳化温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$, 未见上述官能团。

吸附前, 玉米秸秆在 3406 cm^{-1} 处有宽且强的吸收峰, 为分子间缔合的 O-H 的伸缩振动峰; 在 2921 cm^{-1} 处有饱和烃基的 C-H 的伸缩振动峰; 1732 cm^{-1} 处为秸秆中羧酸酯类化合物及酮类化合物中 C=O 的伸缩振动峰; 1637 cm^{-1} 处为木质素中与芳香环相连的 C=C 伸缩振动及酰胺化化合物的特征吸收谱带; 1515 cm^{-1} 处的吸收峰可归为酰胺中 N-H 的变形振

动; 1426 cm^{-1} 处可归为与双键或羰基连接的 C-H 的弯曲振动峰; 1384 cm^{-1} 处可归为醇羟基的面内振动峰; 1251 cm^{-1} 处为 C-O 的伸缩振动峰; 1042 cm^{-1} 和 1161 cm^{-1} 处为多糖中 C-O(H) 的伸缩振动和多糖的骨架振动吸收带, 其中 1042 cm^{-1} 处还包括 Si-O-Si 和 Si-O-C 的伸缩振动峰, 其一部分来自于秸秆表面的矿物杂质, 另一部分来自秸秆中的有机硅; 899 cm^{-1} 处的吸收峰是由纤维素及糖类等的环振动引起的; $776\sim 794\text{ cm}^{-1}$ 以及 468 cm^{-1} 为 Si-O 的变形振动峰。以上红外光谱吸收峰的归属参见文献[15, 26-27]。

鸡粪在吸附前后分别有以 3411 cm^{-1} 和 3417 cm^{-1} 为中心的两个吸收峰, 均为 O-H 的伸缩振动峰。 2923 cm^{-1} 为饱和烃基的 C-H 伸缩振动峰; 1630 cm^{-1} 处为 C=C 或酰胺 C=O 键的伸缩振动峰; 1033 cm^{-1} 处可归为 C-O 的伸缩振动峰; 783 cm^{-1} 和 467 cm^{-1} 处可归为 Si-O 的变形振动峰。

菌渣在 3407 cm^{-1} 处有分子间缔合的 O-H 伸缩振动峰, 吸附后该峰移位至 3416 cm^{-1} 处; 2924 cm^{-1} 处

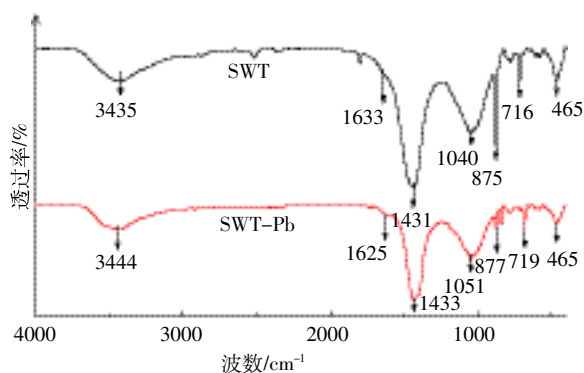


图2 生物炭吸附 Pb^{2+} 前后的红外图谱

Figure 2 FTIR spectra of raw biochar and Pb-loaded biochar

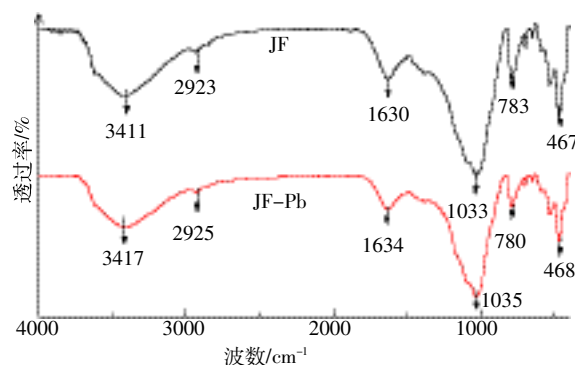


图4 鸡粪吸附 Pb^{2+} 前后的红外图谱

Figure 4 FTIR spectra of raw chicken manure and Pb-loaded chicken manure

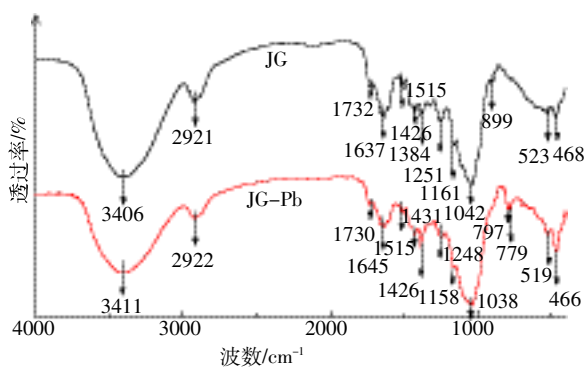


图3 玉米秸秆吸附 Pb^{2+} 前后的红外图谱

Figure 3 FTIR spectra of raw maize straw and Pb-loaded maize straw

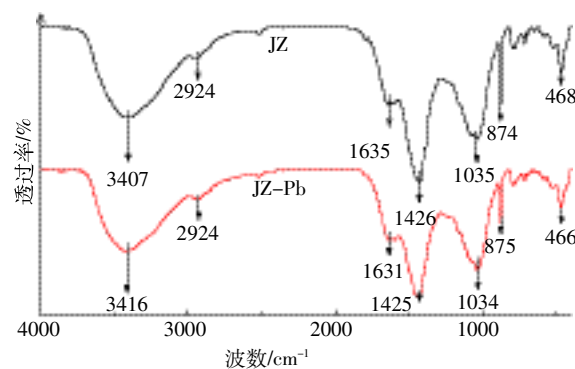


图5 菌渣吸附 Pb^{2+} 前后的红外图谱

Figure 5 FTIR spectra of raw mushroom cultivating residue and Pb-loaded mushroom cultivating residue

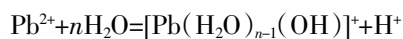
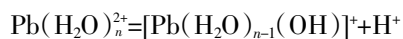
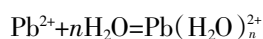
为饱和烃基的 C-H 伸缩振动峰;1635 cm⁻¹ 处为 C=C 或酰胺 C=O 键的伸缩振动峰;1426 cm⁻¹ 处有烷烃 C-H 的弯曲振动峰;1035 cm⁻¹ 处可归为 C-O 的伸缩振动峰;874 cm⁻¹ 和 468 cm⁻¹ 处可归为 Si-O-Si 的振动吸收峰。

四种有机物料均含有羟基以及硅化物,吸附 Pb²⁺ 后,羟基的位置发生偏移,并且生物炭、秸秆和鸡粪的峰强度明显降低,说明 Pb²⁺ 可能与 H⁺ 发生离子交换^[12]。硅化物主要来自于有机物料表面的矿物杂质,以及材料所包含的有机硅。此外,生物炭在碳化过程中有机碳组分会随着裂解温度升高而逐渐减少,而无机矿物组分如 SiO₂ 则会富集。陈再明等^[24] 还发现,水稻秸秆生物炭经去表面矿物处理后吸附能力下降,说明 SiO₂ 在吸附 Pb²⁺ 中发挥作用。在玉米秸秆中还有 -COOH, 而且吸附后,代表羧酸中 C=O 和 C-O 的 1732 cm⁻¹ 和 1251 cm⁻¹ 处峰强度都有所下降,位置也发生偏移,可知 -COOH 也能与 Pb²⁺ 发生离子交换反应^[12]。

2.4 溶液 pH 对吸附效果的影响

溶液的酸度会影响吸附剂的表面电荷,同时会影响重金属离子的电离度和赋存形态。图 6a 显示了溶液 pH 对四种有机物料吸附 Pb²⁺ 的影响,生物炭、秸秆、鸡粪的变化趋势较为一致,菌渣则不尽相同。pH=1 时,四种吸附剂的吸附量基本为 0。锯末生物炭、玉米秸秆和鸡粪在 pH=2 时对 Pb²⁺ 的吸附量较低,随着 pH 升高至 3.5,吸附量呈现急剧增加的趋势;当 pH ≥ 3.5 时,这三种材料对 Pb²⁺ 的吸附仍有增加的趋势,但增幅减小;pH>5 时,吸附量开始下降。而对于菌渣来说,pH 为 1~2 时,吸附量上升,pH 为 2~5 时吸附量有缓慢下降的趋势,但并不明显,降幅在 2.08%~15.03%,pH=2 时,吸附量最大,为 7.34 mg·g⁻¹。

pH 较低时,生物炭中较难溶的晶体矿物溶解增加,能够释放 K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 等阳离子,与 Pb²⁺ 竞争吸附位点^[12]。此外,较低的 pH 可能引起吸附剂表面官能团质子化,水溶液中大量的 H⁺ 会与重金属离子竞争吸附位点,因此溶液酸性较强时对 Pb²⁺ 的吸附量较低。而随着 pH 升高,带正电荷的金属离子所受排斥力减小,同时溶液中有部分 Pb²⁺ 可能发生水解和溶剂化反应^[16,19,28],转化成为 Pb(OH)⁺,使其更容易被吸附。



当 pH>5 时,溶液中的 Pb 更倾向于水解或生成沉淀,一方面水解生成的 H⁺ 可能会引起 pH 下降,另一方

面可溶性氢氧化物由于离子半径较大,占据的有效吸附面积较游离重金属离子多,从而使吸附量下降^[21]。

2.5 四种材料对 Pb²⁺ 的动力学吸附

图 6b 为四种有机物料对 Pb²⁺ 的吸附量对时间的变化曲线。生物炭具有较大的比表面积,吸附速率快,20 min 内已达到吸附平衡。秸秆、鸡粪、菌渣的平衡吸附量较为接近,30 min 时已达平衡吸附量的 93%~96%,且在 120 min 内达到吸附平衡。可以看出,四种有机物料对 Pb²⁺ 的吸附速率刚开始很高,到一定程度后开始缓慢增加至吸附平衡。这是由于吸附伊始吸附剂表面的吸附位点较多,而吸附位点是有限的,随着时间的推移,吸附剂表面吸附位点减少,重金属离子

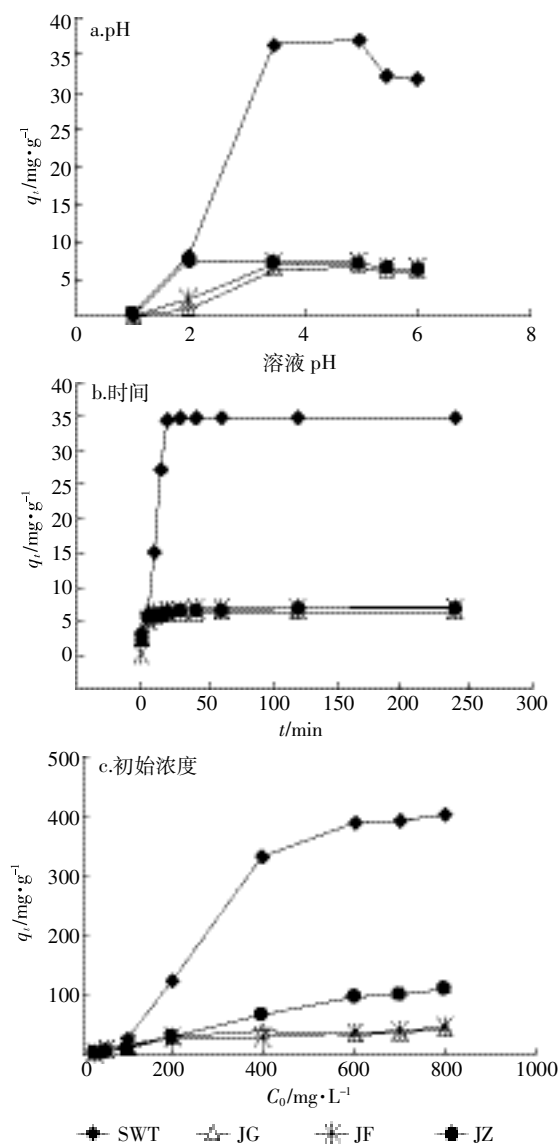


图 6 pH、时间、溶液初始浓度对吸附量的影响

Figure 6 Effects of pH, contact time, initial concentration on Pb²⁺ adsorption by biosorbents

的竞争加剧,吸附速率取决于重金属离子进入吸附剂内部的速度^[24,29]。

使用动力学一级方程及二级方程对 Pb^{2+} 吸附量随时间变化的数据进行拟合,从表3的拟合结果可以看出,准一级动力学模型对四种物料拟合得到的理论 q_e 值与实际差异较大,且决定系数 R^2 远小于1。准二级动力学模型对四种有机物料均能较好地拟合,其中秸秆、鸡粪、菌渣的 R^2 均大于0.999,说明四种有机物料对 Pb^{2+} 的吸附符合准二级动力学模型,吸附过程由物理扩散和化学吸附两部分控制^[21]。由于准二级动力学方程假设重金属离子与两个吸附位点结合,锯末生物炭、玉米秸秆、鸡粪、菌渣对 Pb^{2+} 的吸附过程中,以两个吸附位点与一个重金属离子相结合^[30]。准二级动力学模型的速率常数 k_2 和平衡吸附量 q_e 可以反映吸附初始速率 v_0 的快慢,由表3可以发现,生物炭的初始吸附速率 v_0 与其他三种有机物料差异不大,但平衡吸附量 q_e 远大于秸秆、鸡粪和菌渣。可能是由于生物炭比表面积大,吸附开始时,各吸附剂表面功能团都处于激活状态,反应速率相差不大,随着吸附反应的进行,秸秆、鸡粪、菌渣的吸附位点被占据,吸附受到抑制,而此时生物炭表面仍有大量未吸附位点,还可以继续吸附重金属离子。应用颗粒内扩散模型拟合四种有机物料吸附数据的结果较差, R^2 较低,且方程的截距不为0,即颗粒内扩散不是吸附过程的唯一限速步骤。离子交换模型对四种材料吸附数据的拟合程度次于准二级动力学模型,其中鸡粪对 Pb^{2+} 的吸附数据基本符合该模型,说明吸附过程以离子交换反应为主要机理^[21]。

Febrianto 等^[22]对吸附剂吸附重金属的动力学模型进行总结,发现大部分体系的数据使用准二级动力学模型拟合后, R^2 均高于0.98,与准一级动力学模型相比,其更适合描述该吸附过程。然而,针对不同的吸附剂和吸附质,其吸附机理可能不同,因此使用动力学模型的拟合结果也不同。Sarin 等^[31]研究发现,桉树皮对 $\text{Cr}(\text{III})$ 、 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附符合准一级动力学模

型,以物理扩散为主要反应机理。而对于物理扩散与化学吸附相结合的过程,使用准二级动力学方程拟合更为合适。Singha 等^[19]对水稻秸秆、稻糠等天然植物性材料吸附 $\text{Pb}(\text{II})$ 的研究发现,颗粒内扩散方程的 R^2 均高于0.9,而本研究中的材料对 Pb^{2+} 的吸附过程不符合该模型。杨思林等^[32]研究表明,离子交换模型能够很好地拟合层迭灵芝子实体及其400℃制备炭对 Pb^{2+} 的吸附,而蒋新宇等^[21]的研究则表明,毛木耳子实体对 Pb^{2+} 的吸附过程并不符合离子交换模型。

2.6 四种材料对 Pb^{2+} 的等温吸附

图6c显示起始 $\text{pH}=5$ 、温度25℃,反应时间为吸附平衡时间时,起始 Pb^{2+} 浓度对四种有机物料吸附量的影响。可以看出,在吸附剂投加量保持不变的情况下,随着 Pb^{2+} 浓度的提高吸附量呈现上升趋势,其中生物炭的吸附量最大,可达到 $401.25 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,而且当 $C_0 > 600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, q_e 仍呈现增加趋势。玉米秸秆和鸡粪吸附量随初始浓度的变化情况基本一致,在 $C_0 < 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,吸附量增加趋势明显,增幅达到668.87%, $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} < C_0 < 800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,吸附量变化不大,波动范围分别在 $1.91 \sim 13.78 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.56 \sim 15.81 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。 $C_0 < 600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,菌渣对 Pb^{2+} 的吸附量随初始浓度增加趋势明显, $C_0 = 600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的吸附量相比 $C_0 = 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时增加了 $92.43 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} < C_0 < 800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,增加幅度较小,范围在 $6.41 \sim 14.34 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

当吸附剂的吸附位点没有达到饱和时,随着初始浓度与吸附剂投加量比例的升高,克服金属离子在水相和固相之间传质阻力的驱动力增加,从而使溶液中重金属离子与吸附位点的接触概率增加,最终导致吸附量增加。然而吸附剂的吸附位点是有限的,当溶液中重金属浓度持续升高时,吸附位点达到饱和,吸附量停止增加^[21]。本研究中,重金属初始浓度的变化对四种有机物料吸附量变化的影响是极显著的 ($P < 0.01$),随着初始 Pb^{2+} 浓度的增加,各有机物料的吸附量仍有进一步增加的可能,但幅度有所下降。生物炭对 Pb^{2+} 的

表3 四种有机物料对 Pb^{2+} 的吸附动力学方程拟合参数

Table 3 Fitting parameters of kinetic equations for Pb^{2+} adsorption onto biosorbents

吸附材料	准一级动力学模型			准二级动力学模型					颗粒内扩散模型			离子交换模型	
	k_1/min^{-1}	$q_e/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2	$k_2/\text{mg}^{-1} \cdot \text{g} \cdot \text{min}^{-1}$	$v_0/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	$q_e/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2		$k_{is}/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$	C	R^2	S/min^{-1}	R^2
SWT	0.026 0	1.507 3	0.163 6	0.004 3	5.61	36.18	0.987 3		2.009 3	14.02	0.428 1	0.212 9	0.667 2
JG	0.011 3	0.836 6	0.581 1	0.024 8	5.13	6.35	0.999 9		0.168 2	4.59	0.305 1	0.100 8	0.733 1
JF	0.011 7	1.169 8	0.467 8	0.020 4	4.76	7.01	0.999 9		0.286 9	4.09	0.320 0	0.117 7	0.896 2
JZ	0.014 2	1.096 5	0.694 5	0.020 9	4.27	6.92	0.999 9		0.168 2	4.59	0.305 1	0.079 9	0.708 8

吸附量最大,能达到其他有机物料的 1.98~11.45 倍。

利用 Langmuir 和 Freundlich 等温模型对吸附结果进行拟合,不同吸附剂吸附 Pb²⁺的吸附等温式参数见表 4。吸附模型不能完整解释吸附机理,但是可以描述金属溶液的浓度与吸附状态(如吸附量)之间的关系。Langmuir 单分子模型能够较好地描述四种材料的吸附平衡体系,其中生物炭、秸秆和鸡粪的拟合程度最高, R^2 达到 0.99;此外,秸秆和鸡粪基本符合 Freundlich 等温吸附方程。Langmuir 是在假设单分子层吸附的情况下推导出来的,而 Freundlich 模型更适用于非均一表面的吸附,在高浓度下吸附量会持续增加,因此生物炭和菌渣的吸附过程以单分子层吸附为主,而秸秆和鸡粪的吸附位点呈现异质性,可能存在表面官能团的专性吸附或络合作用^[12]。生物炭、秸秆、鸡粪和菌渣的比表面积分别为 174.85、2.4、4.83、6.9 m²·g⁻¹,相对应地,Pb²⁺在单位面积上的最大吸附容量为 17.04、8.66、16.76、2.35 mg·m⁻²,说明生物炭单位面积的有效吸附位点比其他材料低,其较高的吸附容量主要是比表面积高所决定的^[24]。相关研究也表明,生物炭在碳化过程中,随着热解温度的升高,比表面积增加,无机元素富集,而含氧官能团减少^[12,33]。这从侧面验证了本研究中的生物炭对 Pb²⁺的主要吸附机理可能是物理吸附或矿物杂质的表面沉淀作用,而不是官能团的化学吸附。

吸附剂的吸附性能还可以使用无量纲参数分离因子 K_L 来表示,分为:不利吸附($K_L > 1$);有利吸附($0 < K_L < 1$);线性吸附($K_L = 1$);不可逆吸附($K_L = 0$)^[22]。本研究中,四种吸附剂的 K_L 均在 0~1 之间,说明吸附过程为有利吸附。而对于 Freundlich 模型, $1 < n < 10$ 为有利吸附, n 值越大说明吸附剂和吸附质之间的联系越紧密^[22]。本研究中,四种吸附剂的 n 均在 1~10 之间,为有利吸附,且生物炭的 n 最大,与 Pb²⁺的结合最强。

3 结论

(1)四种有机物料均能有效吸附水中的 Pb²⁺,其多

孔或片层结构,羧基、羟基等官能团以及表面的矿物杂质都为吸附过程提供支持,反应机理主要包括物理吸附、官能团的化学吸附和矿物组分的表面沉淀作用。

(2)锯末生物炭、玉米秸秆、鸡粪受 pH 影响较大,在 pH 为 1~6 范围内,吸附量呈现先升高后下降的趋势,最佳 pH 为 5;而食用菌菌渣受 pH 影响较小,pH 为 1~2 时,吸附量增加,pH>2 时吸附量有下降趋势。

(3)生物炭对 Pb²⁺的吸附能在 20 min 内达到吸附平衡,其他三种有机物料也能在 30 min 内达到吸附平衡。四种材料吸附量随时间的变化均符合准二级动力学模型,吸附过程由物理吸附和化学吸附两部分控制。

(4)25 ℃时,生物炭、玉米秸秆、鸡粪、食用菌菌渣对 Pb²⁺的吸附量随初始浓度的变化数据均能较好地拟合 Langmuir 等温方程,其中生物炭的平衡吸附量远高于其他三种材料,达到 411.52 mg·g⁻¹。

参考文献:

- [1] 张红振,董璟琦,吴舜泽,等. 铅污染损害评估研究[J]. 环境保护, 2016, 44(9):51-55.
ZHANG Hong-zhen, DONG Jing-qi, WU Shun-ze, et al. Study on damage assessment techniques of lead contamination[J]. *Environmental Protection*, 2016, 44(9):51-55.
- [2] Liu R, Jiang B, Chen J, et al. Research advances of Pb(II) contaminated wastewater treatment by adsorption method[J]. *Advances in Environmental Protection*, 2014, 4(2):32-39.
- [3] 章文星,高浩凌,姜洪涛,等. 农业废弃物吸附重金属的研究进展[J]. 工业水处理, 2016, 36(2):10-14.
ZHANG Wen-xing, GAO Hao-ling, JIANG Hong-tao, et al. Research progress in agricultural wastes for adsorbing heavy metals[J]. *Industrial Water Treatment*, 2016, 36(2):10-14.
- [4] 李瑞月,陈 德,李恋卿,等. 不同作物秸秆生物炭对溶液中 Pb²⁺、Cd²⁺的吸附[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(5):1001-1008.
LI Rui-yue, CHEN De, LI Lian-qing, et al. Adsorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ in aqueous solution by biochars derived from different crop residues[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(5):1001-1008.
- [5] Suharso, Buhani. Biosorption of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) from aque-

表 4 四种有机物料吸附 Pb²⁺的 Langmuir 与 Freundlich 等温线模型参数

Table 4 Isotherm parameters of Langmuir and Freundlich for Pb²⁺ adsorption onto biosorbents

吸附材料	Langmuir 等温模型			Freundlich 等温模型		
	$q_m/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$K_L/L \cdot \text{mg}^{-1}$	R^2	$n/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$K_f/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2
SWT	411.52	0.636 1	0.994 4	6.65	177.56	0.691 9
JG	40.90	0.037 9	0.997 4	2.59	3.96	0.867 0
JF	41.82	0.036 9	0.997 2	3.62	7.79	0.921 5
JZ	115.65	0.161 6	0.866 4	2.16	14.15	0.584 4

- ous solution using cassava peel waste biomass[J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2011, 23(3):1112-1116.
- [6] 李 宁. 河南省生物质(秸秆、林业废弃物)发电现状、存在问题及对策研究[D]. 郑州:河南农业大学, 2009.
- LI Ning. Present situation and existing problems and countermeasures of biomass power generation on straw and forestry waste in Henan Province [D]. Zhengzhou: Henan Agricultural University, 2009.
- [7] 高利伟, 马 林, 张卫峰, 等. 中国作物秸秆养分资源数量估算及其利用状况[J]. 农业工程学报, 2009, 25(7):173-179.
- GAO Li-wei, MA Lin, ZHANG Wei-feng, et al. Estimation of nutrient resource quantity of crop straw and its utilization situation in China[J]. *Transactions of the CSAE*, 2009, 25(7):173-179.
- [8] 曹国良, 张小曳, 郑方成, 等. 中国大陆秸秆露天焚烧的量的估算[J]. 资源科学, 2006, 28(1):9-13.
- CAO Guo-liang, ZHANG Xiao-ye, ZHENG Fang-cheng, et al. Estimating the quantity of crop residues burnt in open field in China[J]. *Resources Science*, 2006, 28(1):9-13.
- [9] 王方浩, 马文奇, 窦争霞, 等. 中国畜禽粪便产生量估算及环境效应[J]. 中国环境科学, 2006, 26(5):614-617.
- WANG Fang-hao, MA Wen-qi, DOU Zheng-xia, et al. The estimation of the production amount of animal manure and its environmental effect in China[J]. *China Environmental Science*, 2006, 26(5):614-617.
- [10] 蒋元继, 唐 亚, 刘本洪, 等. 香菇菌渣吸附水溶液中重金属铅的研究[J]. 西南农业学报, 2010, 23(5):1615-1619.
- JIANG Yuan-ji, TANG Ya, LIU Ben-hong, et al. Adsorption of lead in aqueous solution by spent Shiitake (*Lentinula edodes*) substrate[J]. *Southwest China Journal of Agricultural Science*, 2010, 23(5):1615-1619.
- [11] 涂 响. 好氧堆肥成品及相关生物材料吸附铅的应用基础研究[D]. 长沙:湖南大学, 2006.
- TU Xiang. The fundamental research on the biosorption of lead ions by aerobic composting products and related biomaterials[D]. Changsha: Hunan University, 2006.
- [12] 林 宁, 张 晗, 贾珍珍, 等. 不同生物质来源生物炭对 Pb(II) 的吸附特性[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(5):992-998.
- LIN Ning, ZHANG Han, JIA Zhen-zhen, et al. Adsorption of Pb(II) by biochars derived from three types of biomass[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(5):992-998.
- [13] 刘莹莹, 秦海芝, 李恋卿, 等. 不同作物原料热裂解生物质炭对溶液中 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 的吸附特性[J]. 生态环境学报, 2012, 21(1):146-152.
- LIU Ying-ying, QIN Hai-zhi, LI Lian-qing, et al. Adsorption of Cd²⁺ and Pb²⁺ in aqueous solution by biochars produced from the pyrolysis of different crop feedstock[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 21(1):146-152.
- [14] 安增莉, 侯艳伟, 蔡 超, 等. 水稻秸秆生物炭对 Pb(II) 的吸附特性[J]. 环境化学, 2011, 30(11):1851-1857.
- AN Zeng-li, HOU Yan-wei, CAI Chao, et al. Pb(II) adsorption characteristics on different biochars derived from rice straw[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(11):1851-1857.
- [15] 谭光群, 袁红雁, 刘 勇, 等. 小麦秸秆对水中 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 的吸附特性[J]. 环境科学, 2011, 32(8):2298-2304.
- TAN Guang-qun, YUAN Hong-yan, LIU Yong, et al. Characteristics of Pb²⁺ and Cd²⁺ sorption in aqueous solution by wheat straw[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(8):2298-2304.
- [16] 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.
- [17] 郭海艳, 李雪琴, 王章鸿, 等. 蚯蚓粪生物炭对 Cu(II) 的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2016, 10(7):3811-3818.
- GUO Hai-yan, LI Xue-qin, WANG Zhang-hong, et al. Performances of Cu(II) adsorption by biochar derived from earthworm manure[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(7):3811-3818.
- [18] Nurchi V M, Crisponi G, Villaescusa I. Chemical equilibria in wastewater during toxic metal ion removal by agricultural biomass[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2010, 254(17):2181-2192.
- [19] Singha B, Das S K. Removal of Pb(II) ions from aqueous solution and industrial effluent using natural biosorbents[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, 19(6):2212-2226.
- [20] Taty-Costodes V C, Favdvet H, Porte C, et al. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto saw dust of *Pinus sylvestris* [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 105(1):121-142.
- [21] 蒋新宇, 黄海伟, 曹理想, 等. 毛木耳对 Cd²⁺、Cu²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺ 生物吸附的动力学和吸附平衡研究[J]. 环境科学学报, 2010, 30(7):1431-1438.
- JIANG Xin-yu, HUANG Hai-wei, CAO Li-xiang, et al. Kinetics and equilibrium of biosorption of Cd²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺ by macrofungus (*Auricularia polytrichar*) biomass[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(7):1431-1438.
- [22] Febrianto J, Kosasih A N, Sunarso J, et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(2):616-645.
- [23] 郝 蓉, 彭少麟, 宋艳敏, 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.
- [24] 陈再明, 方 远, 徐义亮, 等. 水稻秸秆生物炭对重金属 Pb²⁺ 的吸附作用及影响因素[J]. 环境科学学报, 2012, 32(4):769-776.
- CHEN Zai-ming, FANG Yuan, XU Yi-liang, et al. Adsorption of Pb²⁺ by rice straw derived-biochar and its influential factors[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(4):769-776.
- [25] 戴 静, 刘阳生. 四种原料热解产生的生物炭对 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 的吸附特性研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2013, 49(6):1075-1082.
- DAI Jing, LIU Yang-sheng. Adsorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ onto biochars derived from pyrolysis of four kinds of biomasses[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2013, 49(6):1075-1082.

- [26] 吴景贵, 吕岩, 王明辉, 等. 有机肥腐解过程的红外光谱研究[J]. 植物营养与肥科学报, 2004, 10(3):259-266.
WU Jing-gui, LÜ Yan, WANG Ming-hui, et al. Study on decomposition of organic fertilizers by FTIR[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2004, 10(3):259-266.
- [27] 吴景贵, 席时权, 曾广赋, 等. 玉米秸秆腐解过程的红外光谱研究[J]. 土壤学报, 1999, 36(1):91-100.
WU Jing-gui, XI Shi-quan, ZENG Guang-fu, et al. Study on decomposed corn straw residue by fourier transform infrared spectroscopy[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1999, 36(1):91-100.
- [28] Lu H, Zhang W, Yang Y, et al. Relative distribution of Pb^{2+} sorption mechanisms by sludge-derived biochar[J]. *Water Research*, 2012, 46(3):854-862.
- [29] 马静. 天然植物材料作为吸附剂处理低浓度重金属废水的研究[D]. 长沙:湖南大学, 2007.
MA Jing. Utilization of native botanic material as sorbent for removal of heavy metals from waste water[D]. Changsha: Hunan University, 2007.
- [30] Vilar V J P, Botelho C M S, Boaventura R A R. Equilibrium and kinetic modelling of $\text{Cd}(\text{II})$ biosorption by algae *Gelidium* and agar extraction algal waste[J]. *Water Research*, 2006, 40(2):291-302.
- [31] Sarin V, Pant K K. Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark[J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97(1):15-20.
- [32] 杨思林, 王大伟, 张颖, 等. 层迭灵芝子实体及制备碳对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的生物吸附特性研究[J]. 西南林业大学学报, 2017, 37(1):199-205.
YANG Si-lin, WANG Da-wei, ZHANG Ying, et al. Sorption characteristics of $\text{Pb}(\text{II})$ on *Ganoderma lobatum* and its biochar[J]. *Journal of Southwest Forestry University*, 2017, 37(1):199-205.
- [33] 王震宇, 刘国成, 李锋民, 等. 不同热解温度生物炭对 $\text{Cd}(\text{II})$ 的吸附特性[J]. 环境科学, 2014, 35(12):4735-4744.
WANG Zhen-yu, LIU Guo-cheng, LI Feng-min, et al. Adsorption of $\text{Cd}(\text{II})$ varies with biochars derived at different pyrolysis temperatures[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(12):4735-4744.