

DOI:10.3880/j.issn.1004-6933.2020.02.010

生物炭/铁酸锰对 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附性能试验

韩剑宏¹, 郭金越¹, 张连科^{1,2}, 王维大¹, 李玉梅¹, 孙 鹏¹, 姜庆宏¹

(1. 内蒙古科技大学能源与环境学院, 内蒙古 包头 014010;
2. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

摘要:为探求吸附效果好、回收方便的吸附剂以解决重金属污染废水的处理难题,以玉米秸秆和铁酸锰为原料,通过溶胶-凝胶法以蛋清为络合剂经热解制备了一种生物炭/铁酸锰(BC/FM)复合材料,在对该复合材料扫描电子显微镜(SEM)和磁滞回线分析的基础上,进行了去除废水中 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附试验。结果表明,铁酸锰可有效地负载到生物炭上,形成官能团丰富、磁性良好的复合材料;BC/FM 对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附最佳 pH 值分别为 5 和 6,并均在 90 min 达到吸附平衡,准二级模型能更好地描述 BC/FM 对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 吸附过程;Langmuir 模型拟合曲线和 Freundlich 模型拟合曲线分别适用于描述 BC/FM 对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的等温吸附过程,且均为自发吸热反应;BC/FM 对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 吸附机制主要为络合反应。

关键词:生物炭;铁酸锰;锌;铜;废水处理;吸附试验

中图分类号:X703;X712 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-6933(2020)02-0059-06

Adsorption test of biochar-MnFe₂O₄ to Zn²⁺ and Cu²⁺ // HAN Jianhong¹, GUO Jinyue¹, ZHANG Lianke^{1,2}, WANG Weida¹, LI Yumei¹, SUN Peng¹, JIANG Qinghong¹ (1. School of Energy and Environment, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China; 2. School of Environment and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: In order to find an adsorbent with good adsorption effect and convenient recovery solve the problem of heavy metal pollution wastewater treatment, a kind of magnetic biochar-MnFe₂O₄ (BC/FM) composite was prepared by sol-gel method with egg white as the complexing agent, using corn straw and MnFe₂O₄ as raw materials. An adsorption test of removing Zn²⁺ and Cu²⁺ from wastewater was carried out on the basis of the scanning electron microscope and hysteresis loop analysis. The results show that MnFe₂O₄ can be effectively loaded onto the biochar to form abundant functional group and well magnetized composite materials. The best pH values of adsorption to Zn²⁺ and Cu²⁺ of BC/FM were 5 and 6, respectively, both reaching adsorption equilibrium in 90 min. The pseudo-second-order kinetic model can better describe the adsorption process of BC/FM to Zn²⁺ and Cu²⁺. The fitting results of adsorption isotherm equations consistent with the Langmuir and Freundlich adsorption isotherm model for Zn²⁺ and Cu²⁺, respectively. And the adsorption process was spontaneous and endothermic. The adsorption mechanism of Zn²⁺ and Cu²⁺ removal by BC/FM is mainly complexation.

Key words: biochar; MnFe₂O₄; zinc; cuprum; wastewater treatment; adsorption test

随着我国工业化进程的加快,各种重金属离子排入水体,带来了日益凸显的环境问题,其中机械制造、钢铁冶金、纺织、食品生产等行业的排污是环境重金属的主要来源^[1-2]。重金属易富集、难降解且毒

性强,进入环境不仅严重危害了动植物的生长和人体健康,也极大地破坏了生态系统的结构和功能^[3-4]。锌、铜等重金属虽是人体必需的微量元素,但大量涌入环境介质后经食物链富集在人体内累

基金项目:内蒙古自然科学基金(2016MS0221);包头市科技计划(2016X1021);内蒙古科技大学产学研合作培育基金(2016CXY03);内蒙古科技大学创新基金(2016QDL-B08)

作者简介:韩剑宏(1966—),女,教授,博士,主要从事水资源管理与水污染控制技术研究。E-mail:hjhlpm@163.com

通信作者:张连科,副教授。E-mail:lkzhang@126.com

积,较低浓度即会引起心血管、肺、神经和内分泌障碍,较高浓度则会使人类的中枢神经系统受到刺激,甚至造成肾脏、肝脏的严重损伤^[5]。因此,重金属废水的有效处理十分必要。目前,重金属废水的处理方法主要有化学沉淀法、离子交换法、膜分离法、电化学法和吸附法^[6-7]等,其中吸附法因具有操作简单、经济高效等优点而被广泛应用^[6,8]。

生物炭因具有价格低廉、制备过程简单和前驱体来源广泛等优势而被广泛研究^[9-10],但原始生物炭在废水处理过程中效率较低,且存在吸附后难以分离再利用等问题^[11]。为此,近些年对生物炭进行磁化,制备磁性复合材料用于水体中重金属的吸附去除成为研究热点^[12]。Kolodynska 等^[7]用铁改性生物炭去除水中 Cd²⁺、Co²⁺、Zn²⁺ 和 Pb²⁺,张连科等^[6]利用磁性羟基磷灰石负载生物炭去除水中 Pb²⁺,Zhou 等^[13]制备了铁锰氧化物/生物炭并用于去除溶液中 Cu²⁺ 和 Cd²⁺,结果表明磁性生物炭复合材料较原始生物炭较大幅度地提高了重金属的去除效果且实现了回收利用。

铁酸锰作为磁性功能材料不仅具有优异的耐酸性、耐碱性,对重金属也表现出了良好的吸附性能^[14]。然而颗粒铁酸锰由于在水中易团聚和吸附效果不稳定而限制了其作为重金属吸附剂在废水处理中的应用。随着复合材料技术的发展,将铁酸锰负载于合适的载体,获得具有高效吸附性能且易于分离的复合材料成为可能^[15]。

本研究采用溶胶-凝胶法^[16]以玉米秸秆和铁酸锰为原料制备了复合材料生物炭/铁酸锰(biochar-MnFe₂O₄,BC/FM),在扫描电子显微镜(SEM)和磁滞回线分析的基础上,结合傅立叶变换红外光谱(FTIR)分析,探讨了其对 Zn²⁺、Cu²⁺ 的吸附性能。

1 试验方法

1.1 试剂与仪器

试剂:硝酸铁、硝酸锰、硝酸和氢氧化钠,分析纯;硝酸锌、硝酸铜储备液;新鲜蛋清。试验用水均为去离子水。

仪器:火焰原子吸收分光光度计,马弗炉,恒温培养振荡器,pH 值测定仪。

1.2 BC/FM 的制备

玉米秸秆取自包头市周边农田,清洗并去除表面黏附物,置于 80 ℃烘箱中烘干至恒重,经破碎机破碎后过 100 目筛,所得粉末装袋备用。

取大约 60 mL 的新鲜鸡蛋清置于烧杯中,使用搅拌器定速搅拌 20 min 左右,直至鸡蛋清呈半固体状,加入 4.7 mL 质量分数为 50% 的硝酸锰溶液和

8.013 g 的硝酸铁颗粒搅拌,待反应结束后放入超声波中震荡 30 min 取出,加入 5 g 玉米秸秆粉末搅拌均匀,60 ℃下干燥 12 h 后,置于马弗炉内 300 ℃下缺氧烧制 2 h,取出后用冰水迅速冷却至室温,研磨得到 BC/FM,将其装袋备用。材料制备过程中玉米秸秆用量、烧制温度和时间均为前期实验筛选获得的最佳条件。纯玉米秸秆同等条件下烧制的生物炭命名为 BC。

1.3 吸附试验

取一定量的重金属溶液于锥形瓶中,用 0.1 mol/L 硝酸和氢氧化钠溶液调节 pH 值,准确称取并加入一定量的 BC/FM 后迅速放入恒温振荡器中于设定温度下以 150 r/min 转速振荡一定时间,上清液用 0.22 μm 玻璃纤维滤膜过滤,采用 AA800 型原子吸收分光光度计测定 Zn²⁺、Cu²⁺ 的质量浓度,每个样品重复 3 次。重金属的去除率和吸附量的计算公式如下:

$$R = \frac{\rho_0 - \rho_e}{\rho_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m} \quad (2)$$

式中: R 为去除率,%; q_e 为平衡吸附量,mg/g; ρ_0 、 ρ_e 分别为初始时刻和平衡时溶液中重金属的质量浓度,mg/L; V 为溶液的体积,L; m 为吸附剂投加量,g。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

对 BC、铁酸锰和 BC/FM 的表面形貌进行表征,所得 SEM 图像见图 1。由图 1(a) 中可以清晰地看到,BC 的表面为光滑、蜂窝状的多孔结构,较利于对

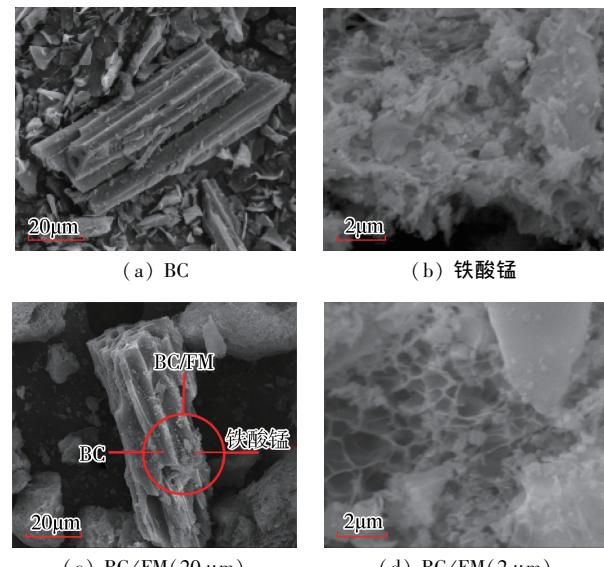


图 1 BC、铁酸锰和 BC/FM 的 SEM 图像

Fig. 1 SEM image of BC, MnFe₂O₄ and BC/FM

重金属的吸附。图 1(b)显示,铁酸锰颗粒之间团聚现象严重,导致比表面积降低从而影响铁酸锰颗粒对重金属的吸附效果。而由图 1(c)与图 1(d)可以看出,BC/FM 与 BC 相比,大量颗粒均匀地附着于 BC 表面及孔道中,使其在保留原有多孔结构的同时,表面更加粗糙,既增加了材料的比表面积,又有效地阻止了铁酸锰颗粒间的团聚。

2.2 磁滞回线分析

图 2 为 BC/FM 的磁滞回线,BC/FM 的饱和磁化强度为 33.19 A/m,表明所制备的 BC/FM 磁性较高,在外加磁场的条件下可使 BC/FM 从溶液中迅速分离,有利于该材料的脱附再生。

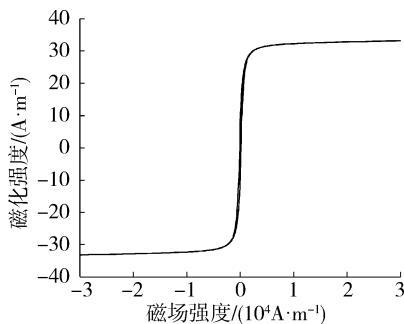


图 2 BC/FM 的磁滞回线

Fig. 2 B-H curve of BC/FM

2.3 pH 值对 BC/FM 吸附 Zn²⁺、Cu²⁺ 的影响

溶液 pH 值可通过影响材料的表面电荷、矿物组分的溶解、重金属离子的存在形式等,影响材料对重金属的吸附。溶液 pH 值对重金属吸附效果影响如图 3 所示,显然,BC/FM 对 Zn²⁺、Cu²⁺ 的吸附量均随 pH 值的增大而增加,pH 值为 2~3 时,BC/FM 对 Zn²⁺、Cu²⁺ 的吸附量显著增加,再继续提高 pH 值,二者的吸附量增加缓慢,并分别于 5 和 6 时达到最大。在相同 pH 值条件下,BC/FM 对 Zn²⁺、Cu²⁺ 的吸附能力明显高于 BC。

图 3 表明,BC/FM 对 Zn²⁺、Cu²⁺ 的吸附效果均在弱酸条件下最佳。这可能是因为在酸性较强时,溶液中大量的 H⁺ 与 Zn²⁺、Cu²⁺ 存在着很强的竞争关系,而 H⁺ 直径小,更容易扩散至材料内部并被材料吸附而占有了大量点位。随着 pH 值的升高,H⁺ 浓度下降,BC/FM 表面的去质子化使 Zn²⁺、Cu²⁺ 得到更多带负电荷的点位,吸附能力增强。另一方面,pH 值的升高更有利重金属离子的水解以及 BC/FM 表面有机官能团的电离,促使 BC/FM 与金属离子形成稳定的络合物。

此外,图 3 清晰地反映出 BC/FM 吸附 Zn²⁺、Cu²⁺ 后 pH 值有所升高,这可能是因为材料本身含有的碱性官能团(如—NH₂)水解以及碳酸盐的电离

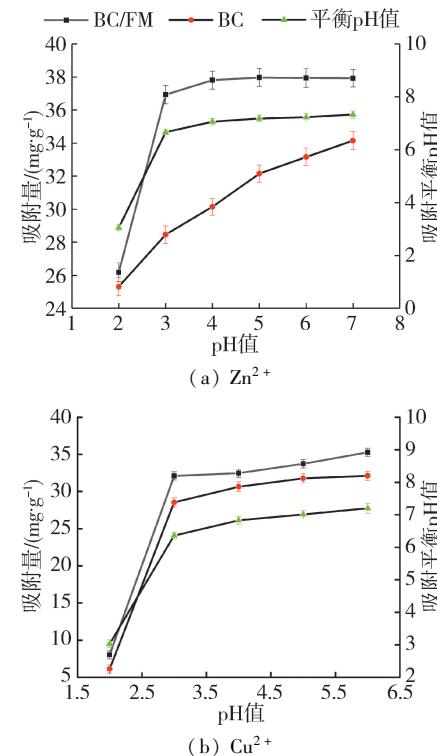


图 3 pH 值对 BC/FM 吸附 Zn²⁺、Cu²⁺ 的影响

Fig. 3 Effect of pH on adsorption of BC/FM to Zn²⁺ and Cu²⁺

所致。本文试验确定 BC/FM 对 Zn²⁺、Cu²⁺ 吸附的最佳 pH 值分别为 5 和 6。

2.4 吸附动力学

BC/FM 对 Zn²⁺、Cu²⁺ 的吸附动力学特征如图 4 所示。不同 Zn²⁺、Cu²⁺ 初始质量浓度下 BC/FM 对 Zn²⁺、Cu²⁺ 的吸附趋势大体一致,在 0~60 min 内 BC/FM 的吸附量迅速增加,且均在 90 min 时达到了吸附平衡。

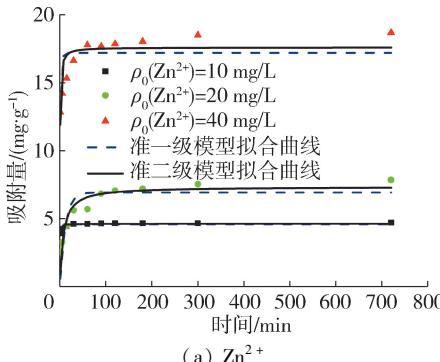
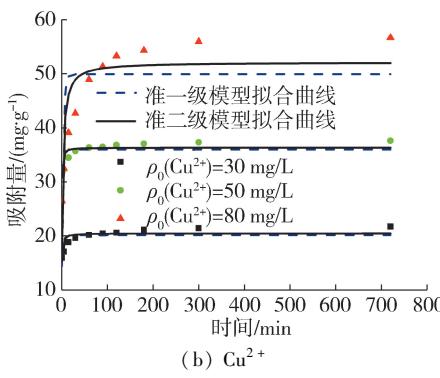
采用准一级模型、准二级模型对吸附动力学数据进行拟合分析,拟合方程如下:

$$q_t = q_e \left[1 - \exp\left(-\frac{k_1 t}{2.303}\right) \right] \quad (3)$$

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

式中: q_t 为吸附时间 t 时的吸附量,mg/g; t 为吸附时间,min; k_1 、 k_2 分别为准一级模型、准二级模型吸附速率常数,min⁻¹。

由图 4 可见,准二级模型较准一级模型能更好地拟合 BC/FM 对 Zn²⁺、Cu²⁺ 的吸附动力学特征,计算得到的吸附量理论值和试验值更为接近,表明 BC/FM 对 Zn²⁺、Cu²⁺ 的吸附主要为化学过程。准二级模型表示吸附过程是包括外部液膜扩散、颗粒内扩散及表面吸附的复合吸附反应过程,由此认为试验中 BC/FM 对 Zn²⁺、Cu²⁺ 的吸附机制是多重复合效应。

(a) Zn^{2+} (b) Cu^{2+} 图 4 BC/FM 对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附动力学特征Fig. 4 Adsorption kinetics of BC/FM to Zn^{2+} and Cu^{2+}

2.5 吸附等温线

生物质及其复合材料吸附 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 研究中, 常采用 Langmuir 模型拟合曲线和 Freundlich 模型拟合曲线对等温吸附过程进行描述^[17]。Langmuir 模型拟合曲线理论的假设条件为:单分子层吸附是在均一表面上进行的,且被吸附分子之间无任何相互作用;而 Freundlich 模型拟合曲线描述的是多层吸附,在高浓度时吸附容量不断增加。Langmuir 模型拟合曲线和 Freundlich 模型拟合曲线方程分别为

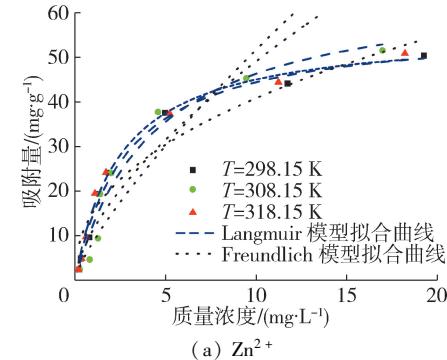
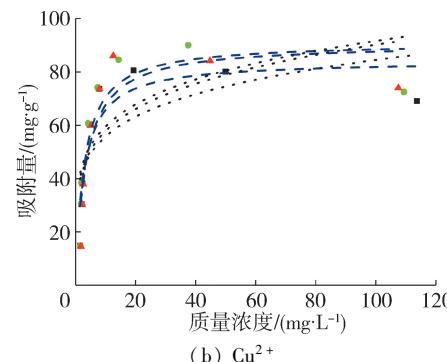
$$q_e = \frac{K_L q_m}{1 + K_L \rho_e} \quad (5)$$

$$q_e = K_F \rho_e^{1/n} \quad (6)$$

式中: q_m 为吸附剂最大吸附量, mg/g; K_L 为 Langmuir 模型拟合曲线常数, L/mg; K_F 为表征吸附能力的常数, L/g; n 为表示吸附趋势大小的常数。

BC/FM 对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的等温吸附过程也采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型进行拟合,结果如图 5 所示。由图 5 可见, Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的质量浓度与平衡吸附量密切相关。随着质量浓度的增大,BC/FM 对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 平衡吸附量经历从迅速增加到缓慢增加、最终基本趋于平稳的过程。这是因为水中 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的质量浓度越大,与 BC/FM 表面的接触机会越多,可轻易占据并吸附于 BC/FM 的吸附点位及有机官能团上,故而吸附量迅速增加。随着吸附过程的持续,BC/FM 剩余的吸附点位及有机官能团

越来越少,且吸附后期吸附点位与有机官能团几乎已被完全利用,故吸附量上升渐缓直至保持不变。

(a) Zn^{2+} (b) Cu^{2+} 图 5 BC/FM 对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附等温线Fig. 5 Adsorption isotherm of BC/FM to Zn^{2+} and Cu^{2+}

此外,3 种温度下 BC/FM 对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的等温吸附过程分别符合 Langmuir 模型拟合曲线和 Freundlich 模型拟合曲线,说明 BC/FM 对 Zn^{2+} 的吸附为单分子层吸附,主要为化学吸附,这一结果与 Yusoff 等^[18]研究结果一致;而 BC/FM 对 Cu^{2+} 的吸附为多层吸附,物理吸附与化学吸附共存,这一结果与 Wang 等^[19]研究结果一致。

2.6 吸附热力学

热力学参数吉布斯自由能变化、焓变和熵变计算公式为

$$\Delta G = RT \ln K = \Delta H - T \Delta S \quad (7)$$

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (8)$$

式中: ΔG 为吉布斯自由能, kJ/mol; ΔS 为吸附熵变, J/(mol · K); ΔH 为吸附焓变, kJ/mol; R 为气体常数, 8.314 J/(mol · K); T 为热力学温度, K; K 为吸附常数, 由 Langmuir 模型和 Freundlich 模型拟合得到。表 1 为 BC/FM 对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附热力学参数。

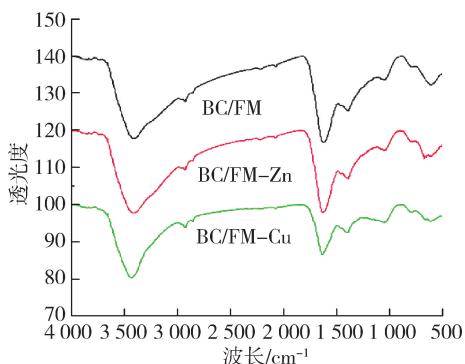
由表 1 可知, $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$, 说明 BC/FM 对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附过程为吸热过程且能自发进行,随着吸附过程的进行自由度增大。随着温度的升高,BC/FM 对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附量也随之增大,表明温度升高更有利于吸附的发生。

表1 BC/FM 对 Zn²⁺、Cu²⁺ 吸附热力学参数Table 1 Adsorption thermodynamic parameters of BC/FM to Zn²⁺ and Cu²⁺

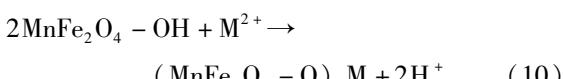
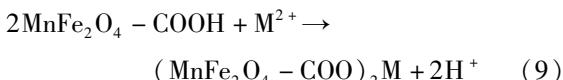
金属	T/K	ln($K/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$)	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1})$
Zn ²⁺	298.15	1.324	-3.282	9.478	42.568
	308.15	1.374	-3.634		
	318.15	1.566	-4.012		
Cu ²⁺	298.15	2.636	-6.534	19.289	86.881
	308.15	2.988	-7.655		
	318.15	3.123	-8.261		

2.7 BC/FM 对 Zn²⁺、Cu²⁺ 的吸附机理

图6为BC/FM吸附Zn²⁺、Cu²⁺前后的FTIR图谱,图中BC/FM、BC/FM-Zn和BC/FM-Cu分别表示BC/FM的FTIR图谱、BC/FM吸附Zn²⁺的FTIR图谱和BC/FM吸附Cu²⁺的FTIR图谱。图谱中602.48 cm⁻¹为铁酸锰中金属-氧的特征振动峰,这进一步证实铁酸锰已被成功地负载于生物炭上;1044.11 cm⁻¹处为复合材料中的M-OH(M为金属);1386.31 cm⁻¹为—COOH的特征拉伸频率,1628.67 cm⁻¹为结合水的羟基弯曲振动峰^[20-21];2070.36 cm⁻¹、2220.12 cm⁻¹为—NH₂的特征拉伸频率。可见,相对于BC而言,BC/FM引入了氨基和羧基,这可能源于原料中蛋清的贡献。

图6 BC/FM 吸附 Zn²⁺、Cu²⁺ 的 FTIR 图谱Fig. 6 FTIR map of BC/FM adsorption to Zn²⁺ and Cu²⁺

BC/FM 吸附 Zn²⁺、Cu²⁺ 后—COOH 的特征峰分别偏移至 1385.86 cm⁻¹ 和 1386.00 cm⁻¹^[22],—OH 的特征峰分别偏移至 1047.66 cm⁻¹ 和 1045.83 cm⁻¹,说明在吸附过程中—COOH 和—OH 参与了反应,与 Zn²⁺、Cu²⁺ 生成了络合物,其反应过程如下(M 为 Zn 或 Cu):



综上,BC/FM 表面所含官能团与 Zn²⁺、Cu²⁺ 的络合是 BC/FM 去除 Zn²⁺、Cu²⁺ 的重要机制。

3 结 论

a. SEM 扫描结果表明铁酸锰成功负载到生物炭上,并保留了生物炭多孔的结构。

b. 与 BC 相比,BC/FM 对 Cu²⁺、Zn²⁺ 具有更好的吸附效果,最佳吸附 pH 值分别为 5 和 6,吸附过程在 90 min 即可达到吸附平衡;BC/FM 对 Cu²⁺、Zn²⁺ 的吸附过程均符合准二级动力学模型,其吸附为化学吸附,液膜扩散、表面吸附和粒子内扩散等共同决定了吸附反应速率;BC/FM 对 Cu²⁺、Zn²⁺ 的等温吸附过程可分别用 Freundlich 模型和 Langmuir 模型描述。

c. BC/FM 对 Cu²⁺、Zn²⁺ 的吸附机制主要为络合反应。

参考文献:

- [1] 刘艺,张郑贤,张锋贤. 经济发展与水环境监测指标的耦合关联性研究[J]. 水利经济,2018,36(3):21-24. (LIU Yi,ZHANG Zhengxian,ZHANG Fengxian. Coupling correlation between economic development and monitoring indices of water environment[J]. Journal of Economics of Water Resources,2018,36(3):21-24. (inChinese))
- [2] 邱廷省,尹艳芬,蔡鲁晟. 含锌重金属废水藻类吸附处理技术[J]. 水资源保护,2009,25(5):70-73. (QIU Yanting,YI Yanfen,CAI Lusheng. Technology of chlorella adsorption treatment in wastewater containing zinc[J]. Water Resources Protection,2009,25(5):70-73. (in Chinese))
- [3] LIU L, LI Y, LIU X, et al. Chelating stability of an amphoteric chelating polymer flocculant with Cu(II), Pb(II), Cd(II), and Ni(II)[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular & Biomolecular Spectroscopy, 2014, 118: 765-775.
- [4] 闵志华. 阳澄湖地区水体重金属锑的总量控制[J]. 水利水电科技进展,2018,38(4):35-37. (MIN Zhihua. Total amount control of heavy metal antimony in water in Yangcheng Lake area [J]. Advances in Science and Technology of Water Resources,2018,38(4):35-37. (in Chinese))
- [5] 卜泽明,唐建,严明. 饲料主要微量元素在环境中的残

- 留调查 [J]. 广西畜牧兽医, 2018, 34 (3) : 13-15. (BU Zeming, TANG Jian, YAN Ming. Investigation on the residue of main trace elements in feed in environment [J]. Guangxi Animal Husbandry and Veterinary ,2018,34(3) : 13-15. (in Chinese))
- [6] 张连科, 王洋, 王维大, 等. 磁性羟基磷灰石/生物炭复合材料的制备及对 Pb^{2+} 的吸附性能 [J]. 环境科学学报, 2018, 38 (11) : 140-150. (ZHANG Lianke, WANG Yang, WANG Weida, et al. Preparation of magnetic hydroxyapatite/biochar composite and its adsorption behavior of Pb^{2+} and recycling performance [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, 38 ((11) : 140-150. (in Chinese))
- [7] KOLODYNNSKA D, BAK J, KOZIOL M, et al. Investigations of heavy metal ion sorption using nanocomposites of iron-modified biochar [J]. Nanoscale Research Letters, 2017, 12(1) :433-439.
- [8] NGAH W S W, TEONG L C, HANAFIAH M A K M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites:a review[J]. Carbohydrate Polymers,2011,83 (4) :1446-1456.
- [9] 王彬斌,林景东,万顺利. 氧化镁基生物质炭高效去除水体中磷的特性 [J]. 环境科学,2017,38 (7) :2859-2867. (WANG Binbin, LIN Jingdong, WAN Shunli. MgO-biochar for the adsorption of phosphate in water [J]. Environmental Science, 2017, 38 (7) : 2859-2867. (in Chinese))
- [10] 梁昊,罗朝晖,赵海燕 . 7 种改性水稻秸秆对溶液中 Cd^{2+} 的吸附[J]. 中国环境科学,2018,38(2) :596-607. (LIANG Hao, LUO Chaohui, ZHAO Haiyan. The adsorption of Cd^{2+} in the aqueous solution by 7 modified rice straws [J]. China Environmental Science, 2018, 38 (2) :596-607. (in Chinese))
- [11] SON E B, POO K M, CHANG J S, et al. Heavy metal removal from aqueous solutions using engineered magnetic biochars derived from waste marine macro-algal biomass [J]. Science of the Total Environment, 2018, 615: 161-168.
- [12] 杜文琪,曹玮,周航. 磁性生物炭对重金属污染废水处理条件优化及机理 [J]. 环境科学学报,2018,38(2) : 492-500. (DU Wenqi, CAO Wei, ZHOU Hang. Optimization and the mechanism in treatment of heavy metals wastewater with magnetic biochar [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, 38 (2) : 492-500. (in Chinese))
- [13] ZHOU Q, LIAO B, LIN L, et al. Adsorption of $Cu(II)$ and $Cd(II)$ from aqueous solutions by ferromanganese binary oxide-biochar composites [J]. Science of the Total Environment,2017,615:115-122.
- [14] 包健,王风贺,纪营雪. 铁酸锰纳米材料吸附含 Ni^{2+} 电镀废水的性能研究 [J]. 环境污染与防治, 2016, 38 (5) : 27-31. (BAO Jian, WANG Fenghe, JI Yingxue. Adsorption performance of manganese ferrite nanomaterial on Ni^{2+} -containing electroplating wastewater [J]. Environmental Pollution & Control, 2016, 38 (5) :27-31. (in Chinese))
- [15] YAMAGUCHI N U, BERGAMASCO R, HAMOUDI S. Magnetic $MnFe_2O_4$ -graphene hybrid composite for efficient removal of glyphosate from water [J]. Chemical Engineering Journal,2016,295:391-402.
- [16] HOU X, FENG J, REN Y, et al. Synthesis and adsorption properties of spongelike porous $MnFe_2O_4$ [J]. Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects, 2010,363(1):1-7.
- [17] 陈平,徐金霞,冯伟,等. 聚羧酸减水剂对水泥浆结合氯离子性能的影响 [J]. 河海大学学报(自然科学版), 2019,47 (1) : 48-54. (CHENG Ping, XU Jinxia, FENG Wei, et al. Influence of polycarboxylate superplasticizer on the chloride binding in cement paste[J]. Journal of Hohai University (Natural Sciences), 2019 , 47 (1) : 48-54. (in Chinese))
- [18] YUSOFF S N M, KAMARI A, PUTRA W P, et al. Removal of Cu (II), Pb (II) and Zn (II) ions from aqueous solutions using selected agricultural wastes:adsorption and characterisation studies [J]. Journal of Environmental Protection and Ecology,2014,4 (1) :25-35.
- [19] WANG Y Y, LIU Y X, LU H H, et al. Competitive adsorption of Pb (II), Cu (II) and Zn (II) ions onto hydroxyapatite-biochar nanocomposite in aqueous solutions [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2018, 261:53-61.
- [20] ZHAO G, LI J, REN X, et al. Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management [J]. Environmental Science & Technology,2011,45(24) :10454-10462.
- [21] LIANG J, LI X, YU Z, et al. Amorphous MnO_2 modified biochar derived from aerobically composted swine manure for adsorption of Pb (II) and Cd (II)[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering,2017,5(6) :7b00434.
- [22] MOHAN D, KUMAR H, SARSWAT A, et al. Cadmium and lead remediation using magnetic oak wood and oak bark fast pyrolysis bio-chars [J]. Chemical Engineering Journal,2014,236(2) :513-528.

(收稿日期:2019-05-20 编辑:熊斌)

