

试验研究

限氧裂解法粟米秸秆生物炭对固液体系中
Pb²⁺的吸附特性与机理研究李彩艳¹,熊俊丽¹,余佩瑶²

(1 湖南省环境保护科学研究院 水污染控制技术湖南省重点实验室,湖南 长沙 410004;

2 中南林业科技大学,湖南 长沙 410004)

摘要:为探讨固液体系中限氧裂解法制备粟米秸秆生物炭对 Pb²⁺的吸附特性与机理,通过静态批量试验研究了 pH、初始离子浓度、吸附剂投加量、吸附时间对粟米秸秆炭吸附 Pb²⁺特性的影响,并通过热力学分析其吸附作用机理。结果表明,粟米秸秆炭对 Pb²⁺吸附在 pH 为 5.5~6.0 范围内效果最好,其吸附能力与温度和离子浓度正相关,与吸附剂投加量负相关。粟米秸秆炭对 Pb²⁺吸附反应满足 Lagergren 准二级动力学模型,Langmuir 模型拟合等温吸附过程结果较好。扫描电镜和傅里叶红外光谱对材料吸附前后分析表明,粟米秸秆在炭化和吸附 Pb²⁺后的表面形态发生改变,羟基和羧基等表面活性基团在该吸附过程中起主要作用。

关键词:粟米秸秆;吸附;铅离子;动力学;热力学参数。

中图分类号:X506 文献标识码:A 文章编号:1006-8759(2019)01-0019-07

ADSORPTION CHARACTERISTICS AND MECHANISM OF PB²⁺ ON MILLET STRAW BIOCHAR PREPARED BY OXYGEN-LIMITED PYROLYSIS IN SOLID-LIQUID SYSTEM

LI Cai-yan¹, XIONG Jun-li¹, YU Pei-yao²

(1. Hunan Research Academy of Environmental Sciences, Hunan Provincial Key Laboratory of Water Pollution Control Technology, Changsha 410004, China;

2. Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

Abstract: In order to explore the adsorption characteristics and mechanism of Pb²⁺ on millet straw biochar prepared by limited oxygen pyrolysis in solid-liquid system, static batch experiments were performed to evaluate the effects of pH, initial concentration of Pb²⁺, adsorbent concentration, contact time on Pb²⁺ adsorption. The mechanism of adsorption was analyzed based on thermodynamics. The results showed that the maximum removal rate appeared at pH 5.5~6.0, and adsorption quantity of millet straw was positively correlated with temperature and initial concentration of Pb²⁺, and negatively correlated with adsorbent dosage. The experimental data fitted well with the Pseudo-second-order model. The adsorption equilibrium data and the adsorption process fitted well with Langmuir isotherms model. Scanning electron microscopy revealed that the surface morphological of millet straw changed after pyrolysis or absorption. The Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra analysis showed that the possible functional groups responsible for Pb²⁺ binding were hydroxyl and carboxyl.

Key words: Millet straw; Adsorption; Pb²⁺; Kinetics; Thermodynamic parameters.

收稿日期:2018-08-13

第一作者简介:李彩艳(1989-),女,本科,湖南葆华环保有限公司生态部,主要研究方向:环境生态工程。

随着我国工业化进程的高速发展, 各类重金属已经广泛的应用于人们生活的方方面面。随着重金属的开采、冶炼、加工以及最终的废置, 环境中积累大量的重金属污染, 严重危害环境与人类的健康。铅(Lead, Pb), 作为一种重要原料被大量应用于蓄电池、建筑、焊接、防辐射等领域, 伴随铅的使用造成了水体铅污染情况的日益严峻, 铅污染废水的治理已经受到了人们的普遍关注与重视^[1,2]。生物吸附法因为其价格低廉、材料来源广泛、处理效果优异以及操作简便等优点, 在重金属污染的治理中得到了国内外学者的深入研究^[3-5]。用于生物吸附的材料可以取自农林类废弃物, 如杏仁壳^[6]、麦秆^[7]、茶渣^[8]、花生壳粉^[9]、向日葵秸秆^[10]和稻秆^[11]等。

利用秸秆限氧裂解法制备固体缓释碳源, 可以将大量农林废弃物材料制备为成本低廉、环境友好的有机碳源。相比于秸秆原料, 通过合理控制限氧裂解法温度和制备过程, 制备的生物炭具有孔隙结构发达、比表面积大、吸附能力强等特点, 可以作为人工湿地或固定床系统中的吸附剂和微生物载体, 再为微生物提供碳源和生长位点的同时有效吸附污染物。我国作为现阶段世界粮食产量最高国家, 在生产、加工以及使用过程中产生了大量的农林类废弃物生物质材料, 如果可以通过限氧裂解法技术将其转化为生物炭, 应用于重金属污染废水的处理中, 可以同时解决农林废弃物与重金属污染造成的环境问题, 起到“以废治废”的效果^[10,11]。

粟米在亚洲和非洲广泛分布, 全球年产量接近 3 千万吨, 是一种重要的粮食作物。然而现阶段对于粟米生产过程中产生的相关农林废弃物, 尚没有得到充分的开发与利用。将其作为一种潜在的生物质材料用于重金属污染水体的治理, 对于减少吸附剂制备成本、降低粟米秸秆对环境危害以及生物质资源化利用层面都将具有重要意义。将粟米秸秆部分收集后通过限氧裂解法技术处理, 制备为生物炭应用于铅污染水体中的铅离子的吸附去除过程。对粟米秸秆炭吸附水中 Pb²⁺离子行为进行研究, 考察不同 pH、吸附剂投加量、铅离子浓度和吸附时间四个因素影响下的吸附行为, 并通过对材料吸附铅离子前后的表征分析研究其吸附机理, 以期为粟米秸秆炭在污染水体的吸附处理过程中的应用提供数据与理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

粟米秸秆取自河南省郑州市, 用去离子水反复洗涤, 120 °C 烘干, 粉碎后过 80~100 目筛, 储存于密封干燥环境中。试验中所使用药品 Pb(NO₃)₂、NaOH、HCl、HNO₃ 均为分析纯。主要仪器为火焰原子吸收分光光度计(AA7 000, 日本岛津), 电子分析天平(AUW120D, 日本岛津), 植物粉碎机(FZ102, 北京市永光明医疗仪器有限公司), pH 计(PHS-3C, 上海佑科仪器仪表有限公司), 台式恒温振荡器(TS-100B, 上海麦尚科学仪器有限公司)等。

通过限氧裂解法制备粟米秸秆生物炭, 采用坩埚称取一定质量粟米秸秆, 盖实配套盖子, 将其置于马弗炉中, 持续通入 N₂ 气体, 限制氧气进入, 以 15 °C/min 的速度升温至 500 °C, 加热 4 h, 冷却后取出生物炭, 使用去离子水反复冲洗无可溶性残留后, 置于烘箱中 65 °C 干燥 1 d, 取出置于干燥器中待用。

1.2 试验方法

1.2.1 不同条件对吸附反应的影响研究

pH 影响研究取 Pb²⁺离子浓度为 50 mg/L 的溶液 50 mL, 配制含相同铅离子浓度不同 pH 值溶液(2.0、3.0、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0), 秸秆炭吸附剂投加量 4 g/L。吸附剂浓度 W 影响研究取 Pb²⁺离子浓度为 50 mg/L 的溶液 50 mL, 选择不同吸附剂投加量(1 g/L、2 g/L、4 g/L、6 g/L、8 g/L、10 g/L、15 g/L)加入离子溶液中, pH 值调节为 6.0。动力学研究分别取 Pb²⁺离子浓度为 50 mg/L、100 mg/L、150 mg/L 的溶液 50 mL, pH 值 6.0, 吸附剂投加量 4 g/L, 加入秸秆炭后在具塞锥形瓶中振荡不同时间(5 min、30 min、60 min、90 min、120 min、240 min、480 min、720 min、1 080 min)。等温吸附和离子浓度影响研究选择不同初始 Pb²⁺浓度(20 mg/L、60 mg/L、100 mg/L、160 mg/L、180 mg/L、220 mg/L)的 Pb²⁺溶液 50 mL, 吸附剂投加量 4 g/L, 在不同温度下(293 K、298 K、303 K、313 K)反应。以上研究均在 298 K 和转速为 100 r·min⁻¹ 条件下振荡吸附, 除动力学研究以外均振荡 720 min, 过滤后测定滤液重金属浓度变化, 吸附量和去除率按照式(1)和(2)计算。

$$q=(c_0-c_i)/W \quad (1)$$

$$\eta=(c_0-c_i) \times 100\%/c_0 \quad (2)$$

式中, q 为吸附量 (mg/g), c_0 为初始 Pb^{2+} 离子浓度 (mg/L), c_i 为不同条件下的 Pb^{2+} 离子浓度 (mg/L), W 为吸附剂浓度 (g/L)。

1.2.2 仪器分析方法

采用环境扫描电子显微镜 (Quanta200, 美国 FEI 公司) 和傅里叶红外光谱分析仪 (TRAffinity-1 型, 日本岛津有限公司) 分别对炭化和吸附 Pb^{2+} 前后的粟米秸秆炭样品进行观察, 分析吸附前后的粟米秸秆炭表面形态变化和主要作用活性基团。

2 结果与讨论

2.1 pH 对吸附过程的影响

图 1 是不同初始 pH 值对 Pb^{2+} 去除率和吸附量的影响。由图可知, 当 pH 值在 2.0~4.0 时, 去除率随 pH 值下降出现明显减少, 在 pH=2.0 时粟米秸秆炭基本失去了对 Pb^{2+} 的吸附能力, 去除率仅为 1.77%。当 pH>4.0 时, 去除率随 pH 值升高明显提升, 在 pH 值 5.5~6.0 时 Pb^{2+} 去除率达到最大值, 此时粟米秸秆炭吸附量最大。

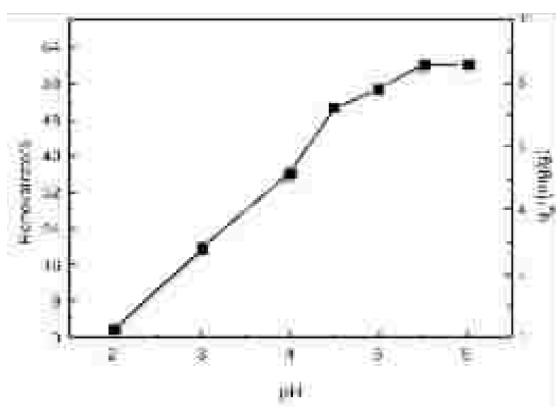


图 1 初始 pH 值对 Pb^{2+} 吸附的影响

研究表明^[12,13], 溶液 pH 值的下降主要从 3 个方面影响金属阳离子在吸附剂表面的吸附作用效果: ①导致材料表面质子化, 大量正电荷产生排斥作用, 抑制金属阳离子的吸附; ②大量 H_3O^+ 与金属阳离子竞争吸附材料的空白吸附位点, 导致金属阳离子的吸附量减少; ③导致吸附材料表面官能团暴露, 增加表面吸附位点, 促进吸附。通过图 1 可知, 随 pH 值降低, Pb^{2+} 离子的去除率下降明显, 由此说明质子化以及竞争作用占据主要作用, 而使官能团暴露从而促进吸附作用并不明显。当 pH>6.0 之后, Pb^{2+} 离子的氢氧化物沉淀明显增多^[14], 去除率反映的并非吸附作用效果, 由图 1 可知, 当 pH 在 5.5~6.0 时, 粟米秸秆炭对 Pb^{2+} 的吸附

效果达到最高, 在对其后续其他吸附性能的研究中, 选择 pH=6.0 进行进一步研究。

2.2 吸附剂浓度 W 对吸附过程的影响

吸附剂浓度 W 对粟米秸秆炭吸附 Pb^{2+} 的影响如图 2 所示。通过图 2 可知, 随吸附剂投加量提升, 粟米秸秆炭对 Pb^{2+} 的吸附去除率逐渐增加, 单位吸附剂平衡吸附量 q_e 减小, 随吸附剂投加量的不断升高吸附去除率和 q_e 的变化趋势减缓。吸附剂投加量较低时, 吸附位点数量少, 吸附剂易达到饱和, 但吸附剂利用效率高, 当吸附剂投加量提升时, 增加了体系的总吸附位点和总吸附面积, 提升了体系总吸附能力^[15,16], 但随吸附剂投加量不断增高, 吸附达到平衡, 部分吸附位点空置, 造成 q_e 下降。研究表明^[17,18], 随着吸附剂投加量的增加, 大量存在的吸附剂颗粒相互聚集, 出现吸附剂凝聚效应, 所需要吸附的离子无法被有效吸附于空白吸附位点上, 从而导致了吸附剂吸附作用无法充分发挥, 降低了单位吸附剂吸附量。在吸附剂浓度 W 增加的过程中, 由图 2 可以明显观测到, 在 1g/L 到 6 g/L 的增加阶段, 粟米秸秆炭对 Pb^{2+} 的吸附去除率呈线性增加状态, 表明在该范围内, 粟米秸秆炭可以有效表现出其吸附能力, 因此在后续研究中选择吸附剂浓度为 4 g/L。

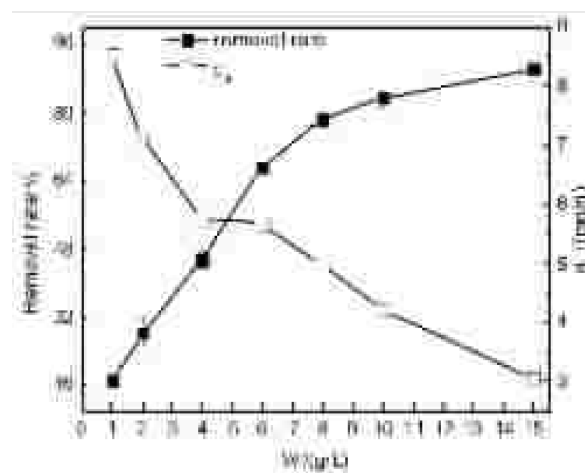


图 2 吸附剂投加量对 Pb^{2+} 吸附的影响

2.3 Pb^{2+} 离子浓度对吸附过程的影响

Pb^{2+} 离子浓度对粟米秸秆炭吸附过程影响如图 3 所示, 由图 3 可知, 粟米秸秆炭吸附量随 Pb^{2+} 离子浓度上升而逐渐变大, 但增加幅度逐渐降低, 而其吸附量增加值远低于 Pb^{2+} 离子浓度的提升, 以至于吸附去除率显著下降。溶液中的离子浓度是影响吸附的重要因素, 离子初始浓度越大, 则离

子克服固液间传质阻力的能力越强,越易被吸附^[19,20],在一定吸附剂投加量下,吸附位点数量基本稳定,随着离子浓度上升,吸附剂逐渐饱和,并且溶液中阳离子与其表面的阳离子相互排斥,导致

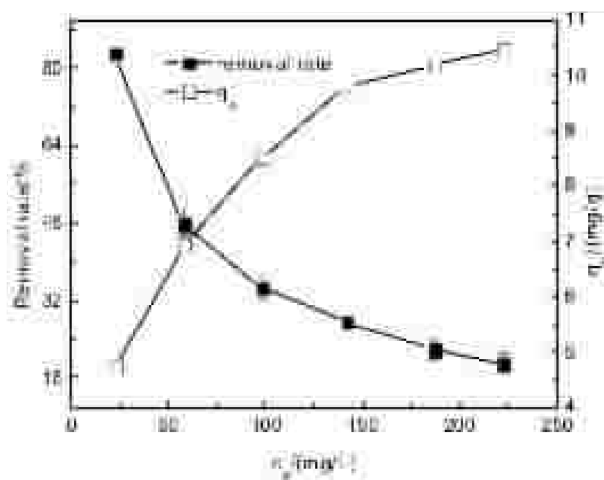


图3 离子浓度对 Pb^{2+} 吸附的影响

吸附剂对吸附质的吸附效果无法进一步提升。

根据图1和图3中去除率变化可知,在pH值3.0~4.0范围内,吸附率改变仅约15%,远低于相同摩尔浓度变化下的 Pb^{2+} 离子对吸附率的影响。考虑到吸附位点不足和未吸附 Pb^{2+} 离子对吸附率的计算影响,推测相同摩尔浓度变化下, Pb^{2+} 离子和 H^+ 离子浓度对吸附效果的影响相近,pH值作为 H^+ 离子活度的负对数值,并不能直观的反映其与 Pb^{2+} 离子摩尔浓度变化对吸附反应的影响关系。一般认为重金属吸附受到pH值显著影响的原因,是基于计算单位的差异造成的,在离子浓度以相同程度变化时, H^+ 离子浓度变化并没有显著高于 Pb^{2+} 离子对于吸附过程的影响。

2.4 吸附时间对吸附过程的影响

图4是吸附时间对不同 Pb^{2+} 离子浓度吸附的影响,如图4所示,在0 min~180 min,随吸附时间增加吸附量呈明显上升趋势,随 Pb^{2+} 离子浓度的升高,反应达到平衡所需时间增长,随离子浓度增大,离子克服固液间传质阻力的能力越强,相应吸附量增大,当反应进行到约240 min时,三个浓度下的吸附反应均基本达到平衡。Huang与Gupta等^[21,22]的研究表明,生物质材料一般具有较大比表面积和孔隙度,其上发生的吸附过程普遍会在短时间内达到平衡,与研究结果一致。

通过不同动力学模型拟合,可更好的探讨吸

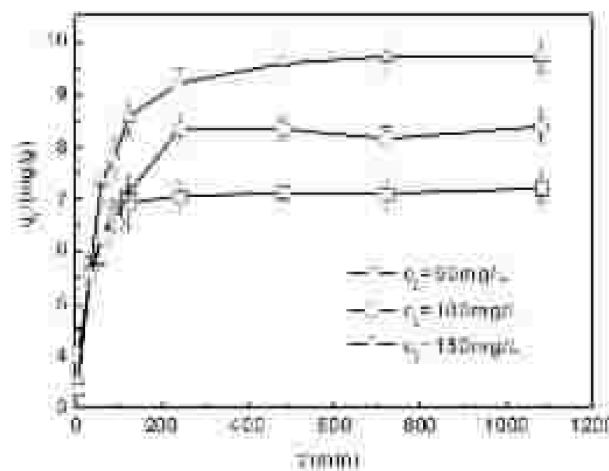


图4 吸附时间对 Pb^{2+} 吸附的影响

附特征。准一级动力学模型基于 Lagergren 方程计算吸附速率,准二级动力学模型建立在化学吸附的假设基础上,包含了吸附的液膜扩散、吸附和颗粒内部扩散等所有过程^[23],颗粒内扩散模型则假设液膜扩散过程可以忽略,颗粒内扩散是唯一的限速步骤^[9]。使用 Lagergren 准一级、准二级动力学模型与颗粒内扩散模型对试验数据进行拟合,模型线性表达式分别为式(3)、(4)、(5):

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

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (4)$$

$$qt = kidt^{0.5} + C \quad (5)$$

式中, q_t 与 q_e 分别为给定时间 t (min) 和平衡点的吸附量 (mg/g); kid 为颗粒内扩散方程参数 (h^{-1}); k_1 为准一级吸附速率常数 (min^{-1}); k_2 为准二级吸附速率常数 [$g/(mg \cdot min)$]; C 为与边界层厚度有关的常数。

模型拟合结果如表1所示。通过比较发现,准二级模型相比准一级和颗粒内扩散模型更好的描述了吸附过程 ($R^2 > 0.9991$), 预测 q_e 与实际测定的吸附量极为接近。由此推断粟米秸秆炭对于 Pb^{2+} 离子的吸附限速步骤为化学吸附过程,该过程与其表面官能团的电子共用或电子转移相关。颗粒内扩散模型 R^2 值仅为 0.5191~0.6639, 拟合效果较差,说明颗粒内扩散速率并非唯一限速步骤,粟米秸秆炭吸附 Pb^{2+} 速率由膜扩散和颗粒内扩散过程共同决定,随 Pb^{2+} 离子浓度提升, kid 和 R^2 值均显著提升,表明随离子浓度升高, Pb^{2+} 在颗粒内部越容易扩散,颗粒内扩散过程对吸附速率的影响越显著^[8,9,20]。

表 1 动力学模型拟合参数值及线性相关系数

Pb ²⁺ 浓度/ (mg/L)	吸附量实测值/ (mg/g)	准一级动力学模型			准二级动力学模型			颗粒内扩散模型		
		q _e	k ₁	R ²	q _e	k ₂	R ²	k _{id}	C	R ²
50	7.21	6.75	0.1748	0.6980	7.26	0.0191	0.9999	0.5816	5.3477	0.5191
100	8.40	7.60	0.0518	0.6502	8.50	0.0071	0.9994	1.0451	4.9582	0.6597
150	9.73	9.06	0.0291	0.7108	9.92	0.0054	0.9991	1.3260	5.4208	0.6639

2.5 等温吸附研究

等温吸附研究是对吸附过程设计的重要依据,可以用来描述吸附剂与吸附质相互之间的平衡关系、亲和力以及吸附剂吸附能力^[24]。通过研究不同温度下(293 K、298 K、303 K)粟米秸秆炭吸附 Pb²⁺的过程,使用 Langmuir、Freundlich、Temkin 和 Dubinin-Radushkevich (D-R) 模型对该过程进行分析,其方程分别为式(6)、(7)、(8)、(9)。

$$c_e/q_e = 1/q_m K_L + c_e/q_m \quad (6)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln c_e \quad (7)$$

$$q_e = A + B \ln c_e$$

$$(A = \frac{RT}{b} \ln K_{Te}, B = RT/b) \quad (8)$$

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \epsilon^2$$

$$\epsilon = RT \ln(1 + 1/c_e) \quad (9)$$

式中, c_e 为平衡吸附浓度 (mg/L); q_m 为理论最大吸附量 (mg/g); q_e 为平衡吸附量 (mg/g); R 为热力学常数,取值为 8.314 J/(mol·K); T 为绝对温度

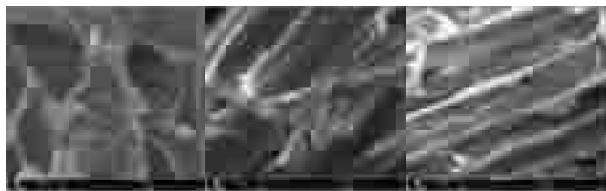
(K); K_L 、 K_F 、 K_{Te} 、 n 、 b 、 β 均为吸附常数。

不同等温吸附模型对粟米秸秆炭吸附 Pb²⁺离子过程拟合参数如表 2 所示。通过比较可知,相比于 Freundlich、Temkin 和 (D-R) 模型, Langmuir 模型可以更好的描述粟米秸秆炭对 Pb²⁺离子的等温吸附过程,相关系数 R² 值范围在 0.9404~0.9875 之间,随温度的升高吸附剂对 Pb²⁺离子吸附能力逐渐增强,在 293 K、298 K、303 K 条件下的粟米秸秆炭理论吸附量 q_m 分别为 12.41 mg/g、13.09 mg/g、13.89 mg/g。前人研究表明, Langmuir 模型是基于单分子层吸附理论建立的,其假设吸附剂表面存在吸附位点,吸附质吸附后在吸附剂材料表面呈单分子层状态分布,且被吸附的吸附质之间不发生相互反应,常用于描述化学吸附过程。等温实验数据拟合结果说明, Pb²⁺离子在粟米秸秆炭表面的吸附主要是化学吸附过程,属于吸热反应,提升温度有助于吸附发生,与大量生物质材料的吸附研究结果相似^[18,24,25]。

表 2 不同温度下模型的拟合参数

温度/K	Langmuir 模型			Freundlich 模型			Temkin 模型			D-R 模型		
	q _m	K _L	R ²	K _F	n	R ²	K _{Te}	b	R ²	q _m	β	R ²
293	12.41	0.0594	0.9875	2.6802	0.2912	0.9271	0.6032	0.3811	0.9176	10.69	2.00E-05	0.8684
298	13.09	0.0313	0.9404	2.8982	0.2560	0.9103	0.7029	0.3998	0.8511	9.67	2.00E-05	0.6886
303	13.89	0.0476	0.9644	4.1841	0.2096	0.9198	0.3322	0.4390	0.8777	11.16	1.00E-05	0.7675

2.6 扫描电镜分析

图 5 粟米秸秆炭吸附 Pb²⁺前后 SEM 图像 (×5 000)

由图 5 粟米秸秆炭化前后和吸附 Pb²⁺前后 SEM 图像可知,炭化前(图 5.a),粟米秸秆表面存在不规则层状结构,棱角不分明。炭化后(图 5.b)粟米秸秆炭表面存在较为规则的褶皱,结构更为紧密,表面出现小型孔状结构。表明经过干馏炭化

过程后,粟米秸秆表面结构发生明显变化。而在吸附 Pb²⁺后(图 5.c)粟米秸秆表面变得粗糙,棱角更为模糊,这种变化可能是材料吸附了金属离子之后表面官能团与之发生化学反应所致,说明粟米秸秆炭吸附 Pb²⁺离子主要依赖于化学吸附作用。

2.7 傅里叶红外谱图分析

由傅里叶红外光谱分析吸附 Pb²⁺离子前后的粟米秸秆炭样品。图 6 是粟米秸秆炭吸附 Pb²⁺前后的 FTIR 图像。由红外光谱图像分析可知,粟米秸秆炭的 3419.79 cm⁻¹、2929.87 cm⁻¹、1652.99 cm⁻¹、1074.35 cm⁻¹ 处的峰,分别对应羟基伸缩振动吸收峰、羧基中碳氧双键伸缩振动吸收峰、-CH₂ 基的

伸缩振动吸收峰以及醇羟基中的碳氧键伸缩振动吸收峰。吸附 Pb^{2+} 离子后, 粟米秸秆炭中的 3419.79 cm^{-1} 处的峰偏移至 3417.86 cm^{-1} , 2929.87 cm^{-1} 处的峰偏移至 2924.09 cm^{-1} , 1652.99 cm^{-1} 处的峰偏移至 1651.07 cm^{-1} , 1249.09 cm^{-1} 处的峰偏移至 1246.02 cm^{-1} , 1074.35 cm^{-1} 处的峰偏移至 1039.63 cm^{-1} , 由此判断羟基、羧基、甲基、醇羟基等基团在粟米秸秆炭吸附 Pb^{2+} 中起主要作用^[25-27]。结合模型拟合与扫描电镜图像分析, 在吸附 Pb^{2+} 离子过程中, 粟米秸秆炭表面活性基团与 Pb^{2+} 离子发生络合, 发生化学吸附, 形成单分子层结构, 降低水溶液中 Pb^{2+} 离子浓度, 从而达到吸附去除重金属的目的。

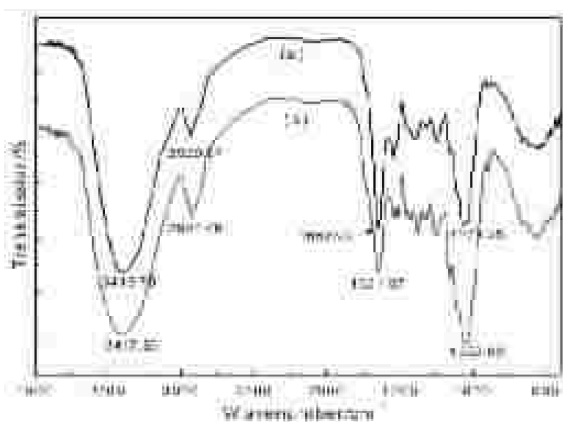


图6 粟米秸秆吸附 Pb^{2+} 前后 FTIR 图像(a.吸附前,b.吸附后)

3 结论

粟米秸秆炭对 Pb^{2+} 离子吸附效果在 pH 为 5.5~6.0 范围内最好, 随温度和离子浓度升高、吸附剂投加量减小, 其吸附性能增强, 在 293 K、298 K、303 K 条件下的粟米秸秆炭理论吸附量 q_m 分别为 12.41 mg/g 、 13.09 mg/g 、 13.89 mg/g 。

粟米秸秆炭对不同浓度的 Pb^{2+} 离子吸附反应在 240 min 内达到平衡, 相比于 Lagergren 准一级与颗粒内扩散模型, 准二级动力学方程很好的描述了粟米秸秆炭吸附 Pb^{2+} 离子的过程, 说明该反应限速步骤主要为化学吸附过程。

相比于 Freundlich、Temkin 和 D-R 模型, Langmuir 模型对粟米秸秆炭吸附 Pb^{2+} 离子过程展现出较好的相关性, 说明在粟米秸秆炭吸附 Pb^{2+} 离子的过程中, 主要为单分子层化学吸附。

SEM 分析结果表明, 粟米秸秆在炭化和吸附 Pb^{2+} 离子后表面形态发生变化, FTIR 分析结果表

明, 羟基、羧基、甲基、醇羟基等基团在该吸附过程中起主要作用。

参考文献

- [1]DALIA K M, MOHAMAD AMS, WAN AWAK. Langmuir model application on solid-liquid adsorption using agricultural wastes: Environmental application review[J]. Journal of Purity, Utility Reaction and Environment, 2012, 1(4):200-229.
- [2]SAKA C, ÖMER Ş., KUCUK MM. Applications on agricultural and forest waste adsorbents for the removal of lead (II) from contaminated waters [J]. International Journal of Environmental Science & Technology, 2012, 9(2):379-394.
- [3]GONEN F. Adsorption study on orange peel: Removal of Ni (II) ions from aqueous solution [J]. African Journal of Biotechnology, 2012, 11(5):1250-1258.
- [4]MOHAMMAD R M, ZOHREH F, BAHAREH T, et al. Adsorption of Lead and Cadmium from Aqueous Solution by Using Almond Shells[J]. Water Air Soil Pollut, 2009, 10:1-9.
- [5]谭光群,袁红雁,刘勇,等. 麦秆对重金属 Pb^{2+} 和 Cr^{3+} 吸附性能的研究[J]. 化学研究与应用, 2011, 23(7):840-846.
- [6]周菁菁. 茶叶对废水中铅锌镉离子的吸附性能研究[D]. 湖南大学, 2013.
- [7]谷亚昕. 花生壳粉吸附模拟废水中 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的研究[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(36):16126-16128.
- [8]艾莲, 罗学刚, 林晓艳, 等. 向日葵秸秆对 U(VI) 和 Pb(II) 的选择吸附性能及机理研究[J]. 林产化学与工业, 2014, 34(2):9-16.
- [9]杨军, 张玉龙, 杨丹, 等. 稻秸对 Pb^{2+} 的吸附特性[J]. 环境科学研究, 2012, 25(7):815-819.
- [10]邹继颖, 孙大志, 赵家伟, 等. 玉米秸秆生物炭对重金属镉、铅的吸附性能[J]. 北华大学学报(自然科学版), 2018, 19(4):536-539.
- [11]KYZAS G Z, KOSTOGLU M. Green Adsorbents for Wastewaters: A Critical Review[J]. Materials, 2014, 7(1):333-364.
- [12]李璐, 杨朝晖, 孙珮石, 等. 基于响应面优化条件下柚皮对 Pb^{2+} 的吸附[J]. 环境科学学报, 2009, 29(7):1426-1433.
- [13]袁健思, 胡祖明, 于俊荣, 等. 聚偏氟乙烯分离膜的表面改性和对重金属离子的吸附性能研究 [J]. 化工新型材料, 2018, 46(6):123-127.
- [14]孔爱颖. 面向水体中重金属离子吸附的壳聚糖吸附材料的制备及工艺研究[D]. 天津工业大学, 2018.
- [15]Jiang D, Amano Y, Machida M. Removal and recovery of phosphate from water by a magnetic $Fe_3O_4@ASC$ adsorbent [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(5):4229-4238.
- [16]张小玲, 乔玉辉, 李花粉. 玉米秸秆生物炭对溶液体系中不同重金属离子的吸附特性[J]. 中国农业大学学报, 2018, 23(5):15-21.
- [17]张倩, 柳超颖, 范子哲, 等. 黍糠、菜籽饼生物炭的制备及其对重金属镉(Cd^{2+})的吸附[J]. 安全与环境学报, 2018, 18(2):664-670.
- [18]朱健, 吴庆定, 王平等. 经典等温吸附模型在重金属离子/硅藻土体系中的应用及存在问题 [J]. 环境科学, 2013, 34 (11):4341-4348.

- [19] Ji Z, Feng C, Wu X, et al. Composite of biomass and lead resistant *Aspergillus oryzae* for highly efficient aqueous phase Pb(II) adsorption [J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2017, 36(6):1659–1666.
- [20] HASHEM A, El-KHIRAIGY K. Bioadsorption of Pb (II) onto *Anethum graveolens* from Contaminated Wastewater: Equilibrium and Kinetic Studies [J]. *Journal of Environmental Protection*, 2013, 04 (01):108–119.
- [21] HUANG LZ, ZENG GM, HUANG DL, et al. Adsorption of lead(II) from aqueous solution onto *Hydrilla verticillata*. [J]. *Biodegradation*, 2009, 20(5):651–660.
- [22] GUPTA A, YADAV R, DEVI A P. Removal of hexavalent chromium using activated coconut shell and activated coconut coir as low cost adsorbent. [J]. *Iioab Journal*, 2011, 2(3):8–12.
- [23] 冀泽华, 吴晓芙, 李芸, 等. 水溶液重金属离子在蛭石上的动态吸附行为与化学势变[J]. *环境化学*, 2015, 34(11):2109–2117.
- [24] 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.
- [25] Tran H N, You S J, Hosseini-Bandegharai A, et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review[J]. *Water Research*, 2017, 120(1):88–116.
- [26] 戴佩彬. 基于响应曲面分析的生物炭制备及其对重金属吸附作用研究[J]. *农业科技与装备*, 2018(2):47–49.
- [27] 王晓佩, 薛英文, 程晓如, 等. 生物炭吸附去除重金属研究综述[J]. *中国农村水利水电*, 2013(12):51–56.
- [14] Arias M., Perez-Novo C., Osorio F., Lopez E., Soto B. Adsorption and desorption of copper and zinc in the surface layer of acid soils [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005, 288(1):21–29.
- [15] 戴树桂. *环境化学*[M]. 北京: 高等教育出版社, 1997.
- [16] Sanchez F, Gervais C, Garrabrants A C. 2002. Leaching of inorganic contaminants from cement-based waste materials as a result of carbonation during in termittent wetting [J] *Waste Management*, 22 (2):249–260.
- [17] 刘云惠. 土壤中铬的吸附形态提取研究[J]. *河北农业大学学报*, 2000, 1.23(1):17–22.
- [18] 毕经作, 张佳宝, 陈效民, 朱安宁, 冯杰. 应用 HYDRUS-1D 模型模拟农田土壤水渗漏及硝态氮淋失特征 [J]. *农村生态环境*. 2004, 20 (2): 28–32.
- [19] Simunek J, Sejna M, Saito H, et al. The HYDRUS-1D software package for simulating the one-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media [EB/OL]. <http://www.pc-progress.com/en/Default.aspx?Downloads>. 2009.
- [20] 李玮, 何江涛, 刘丽雅, 高鹏, 纪亚萍. Hydrus-1D 软件在地下水污染风险评价中的应用[J]. *中国环境科学*, 2013, 33(4):639–647.
- [21] Heatwole K, McCray J. Modeling potential vadose-zone transport of nitrogen from onsite wastewater systems at the development scale [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2007, 91:184–201.
- [22] 彭泽洲. *水环境数学模型及其应用*[M]. 化学工业出版社, 2007.

(上接第 18 页)

2002(3):4–5.

[4] Ajaz S, Tiyyagi S. Effect of different concentrations of fly-ash on the growth of cucumber plant, *Cucumis sativus* [J]. *Arch Agron Soil Sci*, 2003(49):457–461.

[5] 程爱华, 姚改焕, 路瑞. 粉煤灰在水处理中的应用[J]. *中国资源综合利用*. 2005, 7(7):20–22.

[6] <http://www.caijing.com.cn/2011-04-13/110690885.html>.

[7] 成立, 余其俊, 林锦眉. 粉煤灰及其硬化体中六价铬离子的溶出现象[J]. *武汉理工大学学报*, 2004, 26(12):23–26.

[8] Wang W, Qin Y, Song D, Wang K. Column leaching of coal and its combustion residues[J]. *Coal Geol*. 2008, 75(2):81–87.

[9] 刘逸浓. *农业与环境*[M]. 化学工业出版社, 1988.

[10] 郝芳华, 孙雯, 曾阿妍, 等. Hydrus-1D 模型对河套灌区不同灌溉情景下氮素迁移的模拟 [J]. *环境科学学报*, 2008, 28(5):853–858.

[11] Kohne J, Kohn S, Simunek J. Multi-process herbicide transport in structured soil columns: Experiments and model analysis [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2006, 85:1–32.

[12] 傅臣家, 刘洪禄, 吴文勇, 等. 六价铬在土壤中吸持和迁移的试验研究[J]. *灌溉排水学报*, 2008, 2:9–13.

[13] Strawn D.G., Sparks D.L. Effects of soil organic matter on the kinetics and mechanisms of Pb (II) sorption and desorption in soil[J]. *Soil Science Society of America Journal*. 2000, 64 (1):144–156.