



邱彪,唐恒军,唐建,等.磁性生物炭对水体中重金属的吸附效能及机理研究进展[J].能源环境保护, 2022, 36(5):38-45.

QIU Biao, TANG Hengjun, TANG Jian, et al. Research progress on adsorption efficiency and mechanism of magnetic biochar for heavy metal in water[J]. Energy Environmental Protection, 2022, 36(5):38-45.

移动扫码阅读

磁性生物炭对水体中重金属的吸附效能 及机理研究进展

邱彪¹,唐恒军¹,唐建^{1,*},张宿义²,敖宗华²,瞿江¹,牟虹霖¹

(1.四川轻化工大学土木工程学院,四川自贡 643000;2.泸州老窖股份有限公司,四川泸州 646000)

摘要:介绍了3种磁性生物炭的制备方法,总结了磁性生物炭吸附重金属的机理及影响因素,阐述了磁性生物炭的应用情况。分析表明:制备生物炭的原材料对吸附效能的影响与生物质自身结构等性质有关;溶液pH对重金属离子存在形式及生物炭表面电荷的影响较大;随着热解温度的升高,生物炭比表面积和孔隙率增大,但生物炭热解产率降低;生物炭经磁性改性后,比表面积增大,表面官能团的种类与数量增多,重金属离子的去除效能提高,更容易从水溶液中分离。

关键词:磁性生物炭;重金属;吸附;改性

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2022)05-0038-08

Research progress on adsorption efficiency and mechanism of magnetic biochar for heavy metal in water

QIU Biao¹, TANG Hengjun¹, TANG Jian^{1,*}, ZHANG Suyi²,
AO Zonghua², QU Jiang¹, MOU Honglin¹

(1. School of Civil Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China;
2. Luzhou Laojiao Co., Ltd., Luzhou 646000, China)

Abstract: Three preparation methods of magnetic biochar were introduced. The mechanism and influencing factors of magnetic biochar adsorbing heavy metals were summarized. The application of magnetic biochar was described. The analysis showed that the influence of raw materials for preparing biochar on adsorption performance was related to the structure of biomass. The existing forms of heavy metal ions and surface charge of biochar were significantly affected by the solution pH. With the increase of pyrolysis temperature, the specific surface area and porosity of biochar increased, but the pyrolysis yield of biochar decreased. After magnetic modification, the specific surface area of biochar, the types and quantities of surface functional groups increased, which could significantly improve the removal efficiency of heavy metal ions. Moreover, biochar could be easier to separate from aqueous solution after magnetic modification.

Key Words: Magnetic biochar; Heavy metal; Adsorption; Modified

收稿日期:2022-04-24;责任编辑:蒋雯婷

基金项目:四川省科技厅项目(2021YJ0342);国家环境保护水土污染协同控制与联合修复重点实验室项目(GHKB-2020-002);泸州市科学技术和人才工作局重点研发项目(2020-SYF-20);四川轻化工大学人才引进项目(2020RC23)

第一作者简介:邱彪(1998—),男,四川岳池人,硕士研究生,从事环境功能材料及应用研究。E-mail:qiubiao1998@163.com

通讯作者简介:唐建(1985—),男,四川成都人,讲师,博士(后),研究方向为污水处理、污泥无害化及资源化、土壤修复理论与技术、固体废物处理处置与资源化。E-mail:tangtang100@126.com

0 引言

近年来随着采矿业、冶金、电镀等工业的发展,水体重金属污染现象突出,例如黄浦江水体中Pb、Cd、Hg等浓度超标50%以上^[1]。重金属在人和动物体内具有生物富集性,长期生活在重金属含量超标的环境中会危害人体健康,镉含量过多会对肾造成损伤,例如日本曾经出现的“痛痛病”^[2]。处理水体中重金属离子的常用方法有化学沉淀法、人工湿地、微生物修复法、氧化还原法、电化学法、膜分离法、电解法、植物修复法、离子交换法、吸附法等^[3-5]。化学沉淀法适用于高浓度重金属废水的处置,重金属浓度过低可能会影响其处理效果,该法不能有选择性的去除受污染水体中的重金属离子,也不适用于大规模废水的处理^[6-7]。电解法可用于常见含铜废水、含铬废水、含镍废水的处理。曾森^[8]用电解法处理电子企业产生的含铜废水,废水中铜离子的初始浓度为37.76 mg/L,研究发现实验中控制电流密度大于等于1.5 A/dm²,电解时间设置为2 h,铜离子去除率达到98%。但电解法在运行过程中存在耗电量高、成本高、电极消耗严重且电极容易钝化、电解产生沉淀难处理、不适用于低浓度电镀废水的处理等缺点^[9]。吸附法具有操作简单、不需要化学药剂参与、且消耗的能量少等特点,用于治理受重金属污染的水体表现出极大潜力。吸附剂的种类有多种,例如树脂、生物炭、活性炭、硅胶、壳聚糖、沸石、硅藻土等^[10-11]。生物炭作为一种新型吸附剂具有比表面积大、多孔、官能团多、成本低、制备原材料丰富等优点,是理想的吸附材料,并且生物炭基功能材料的发展能减少炭的排放,与国家实现碳中和的大方针一致^[12]。

本文对生物炭在去除水溶液中的重金属方面的研究成果进行了综述,对三种最常见的磁性生物炭制备方法进行了归纳,并对磁性生物炭去除重金属离子的吸附机制及对吸附效能有较大影响的外部环境条件等因素进行了总结,为生物炭改性及复合材料的发展提供参考依据。

1 磁性生物炭

1.1 磁性生物炭概述

生物质炭^[13-14]是利用工业、农业、林业等废弃物制备而成的,例如各种农作物的秸秆、动物粪便、污泥、草药渣、竹子等在厌氧或者缺氧的条件

经过高温裂解($\leq 700\text{ }^{\circ}\text{C}$)制备而成。生物炭表面会残留一些热解产物,对重金属离子的吸附能力不高且生物炭在吸附后难从溶液中分离出来,故有研究者提出将生物炭负载金属氧化物,使生物炭具有磁性,在外部磁场下容易从溶液中分离,同时生物炭表面负载金属离子后增加了吸附位点并且提高了磁性生物炭对重金属离子的吸附能力^[15-16]。康宁等^[17]用小麦秸秆生物质制备生物炭,用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 赋磁性制备小麦秸秆磁性生物炭,通过对比改性前后的生物炭对Cr(VI)的去除率,发现磁性生物炭的去除率更高,能达到93.90%,而未负载磁性的生物炭的去除率只有36.86%,经过磁改性处理的生物炭去除率明显提高。

1.2 制备磁性生物炭方法

磁性生物炭的制备一般是根据生物质原材料的类型与性质选择合适的方法,但最常见的制备方法有水热法、化学共沉淀法与浸渍热解法^[16,18-19]。

水热法指在反应釜高温高压条件下,以磁性前驱体溶液为介质,将金属氧化物分布在生物炭表面。在稀土矿开采过程中,伴随释放的钍(IV)具有致癌性与放射性,对水体污染较大。为了修复受钍(IV)污染水体,崔云霞等尝试用玉米秸秆为原料,通过水热法方式制备磁性生物炭,并将其用于含钍(IV)水体修复中,研究表明所制备的磁性生物炭对钍(IV)去除效能好^[20]。

化学共沉淀法是将生物炭与含有二价铁、三价铁的盐溶液充分混合,通入氮气限制氧气,在保证无氧或缺氧环境下充分搅拌,滴加NaOH溶液产生沉淀,得到负载 FeSO_4 的磁性生物炭^[21]。高海荣等^[22]将质量分别为1.623 g和1.668 g的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的溶于蒸馏水中,加入制备好的黑藻生物炭,溶液升温至60 $^{\circ}\text{C}$,滴加NaOH调至pH为11.0,反应生成 FeSO_4 负载生物炭表面,再经过洗涤、烘干获得磁性黑藻生物炭。

浸渍热解法是将生物质原料破碎成粉末或颗粒状,与金属盐的溶液混合均匀,经过过滤、干燥处理,在厌氧环境中通过高温裂解制得磁性生物炭。张明明^[23]将水葫芦干燥粉碎并用 FeCl_3 溶液浸泡再将其放入氮气流中煅烧热解得到磁性水葫芦生物炭。周雅兰^[15]等用 FeCl_3 溶液浸渍污泥基生物炭得到磁性生物炭,与污泥生物炭相比较,在

控制吸附温度 25 ℃、吸附时间为 6 h 的条件下,投加 10 mg 磁性污泥生物炭,发现磁性生物炭对 Cd(Ⅱ) 的去除率在 90% 以上。

制备磁性生物炭方式多样,表 1 总结了部分关

于磁性生物炭相关研究,通过表 1 可以看出制备磁性生物炭原材料多样,并且磁性前驱体溶液多为含 Fe 溶液,生物炭表面负载的金属氧化物多是铁氧化物,此外,磁性生物炭的吸附量与吸附条件有关。

表 1 磁性生物炭制备方法及吸附效能

Table 1 Preparation methods and adsorption efficiency of magnetic biochar

原料	制备方法	改性剂	重金属	生物炭投加量/(g·L ⁻¹)	溶液 pH	溶液初始浓度/(mg·L ⁻¹)	温度/℃	吸附量/(mg·L ⁻¹)	文献
玉米秸秆	化学共沉淀法	FeCl ₃ ·6H ₂ O FeSO ₄ ·7H ₂ O	Cd(Ⅱ)	0.50	5.00	20	25	33.45	[24]
黑藻	化学共沉淀法	FeCl ₃ ·6H ₂ O FeSO ₄ ·7H ₂ O	Cu(Ⅱ)	2.00	6.00	50	30	24.28	[25]
污泥	化学共沉淀法	FeCl ₃ ·6H ₂ O FeSO ₄ ·7H ₂ O	Cu(Ⅱ)	1.25	5.00	100	室温	67.68	[26]
竹荪	水热法	FeCl ₃ ·6H ₂ O	U(VI)	0.10	5.00	20	25	83.50	[27]
柚子皮	浸渍热解法	FeCl ₃ ·6H ₂ O	Cr(VI)	2.00	4.72	120	30	24.37	[28]
核桃壳	水热法	FeCl ₃ 、MnCl ₂	Cd(Ⅱ)	0.20	7.00	150	25	32.74	[29]

2 改性生物炭特征

对生物炭进行磁改性后,不仅能实现吸附材料的回收利用,还能提高原始生物炭的比表面积,让表面负载上含铁的基团等,这些都提高了磁性生物炭对重金属离子的去除效率。磁性生物炭的比表面积及孔径对吸附有较大的影响,可以用 77 K 氮气吸附方法、BET 与 BJH 法等分析计算进行磁改性前后生物炭样品的比表面积与孔径分布^[17]。将水稻谷壳制备的生物炭赋磁后经过扫描电子显微镜(SEM)与比表面积和孔径分析仪(BET)处理发现磁性生物炭表面负载了很多细小颗粒,且表面多孔、粗糙、不平整,而且磁性生物炭

的比表面积为未赋磁生物炭的 42 倍^[30]。磁改性后,生物炭孔体积与孔径也均有较大的变化。方俊华等^[31]对污泥生物炭进行磁改性,通过表征发现,比表面积由改性前的 17.84 m²/g 增加到 130.7 m²/g,孔体积由 0.059 cm³/g 变为 0.225 cm³/g,孔径由改性前的 12.35 nm 变为 6.497 nm,表面基团增加了 Fe—O,研究表明吸附效能明显提高。对原始生物炭进行磁改性后,能明显提高磁性生物炭的比表面积等,这些都有利于提高吸附效能。此外表格 2 总结了不同方式改性后生物炭特征,通过表 1 可以看出大多数改性方式都致力于提升原始生物炭的比表面积与增加表面的基团。

表 2 不同改性方式生物炭特征

Table 2 Characteristics of biochar with different modification methods

改性方式	改性试剂	特征
酸	HCl、HNO ₃ 、H ₂ SO ₄	洗去生物炭表面杂质;引入酸基团
碱	KOH、NaOH、氨水等	增大比表面积;孔体积
负载金属氧化物	FeCl ₃ 、ZnCl ₂ 等	便于回收利用;增加含氧基团数量;增加比表面积
氧化剂	H ₂ O ₂ 、K ₂ MnO ₄	增加含氧基团数量
有机溶剂	聚乙烯亚胺、尿素等	增大比表面积;引入含氮基团,提升选择性吸附性能
紫外线、超声波	/	增加比表面积

3 影响磁性生物炭吸附的因素

3.1 制备生物炭的生物物质种类

以不同种类的生物物质为原料制备得到的磁性生物炭孔隙结构与表面性质不同。磁性生物炭的

孔隙结构影响比表面积。磁性生物炭的比表面积越大,越有利于与重金属离子的接触,吸附更多重金属离子。李瑞月^[32]研究了不同类型秸秆制备的生物炭对水中的 Pb(Ⅱ)和 Cd(Ⅱ)的吸附,在 450 ℃限氧条件下,分别用玉米秸秆、小麦秸秆、

水稻秸秆为原料制备生物炭,实验称取 0.1 g 生物炭溶于 50 mL 含有铅和镉的溶液中,吸附温度控制为 25 ℃,实验结果表明玉米秸秆制备的生物炭对 Pb 的吸附量最低为 88.82 mg/g,水稻秸秆制备的生物炭对 Pb(Ⅱ) 大大吸附量最高达到 110.31 mg/g,且 3 种生物炭对 Cd(Ⅱ) 的吸附效果也不同,玉米秸秆为 21.47 mg/g、小麦秸秆为 30.64 mg/g、水稻秸秆为 29.39 mg/g,可见不同的生物质种类制备的生物炭对同一重金属离子的去除效果也不同。

3.2 溶液 pH

溶液的 pH 也会影响磁性生物炭的吸附能力。若溶液 pH 较小,溶液中 H^+ 浓度过大, H^+ 可能会与重金属离子竞争吸附位点, H^+ 与生物炭表面的官能团结合,导致有效官能团的数量减少,不利于吸附重金属。为了探求 pH 对磁性生物炭吸附能力的影响,符剑刚^[33]采用浸渍法制备了一种 Mg-Fe 水滑石的磁性生物炭材料,实验中控制吸附时间为 90 min、含有 Cd(Ⅱ) 或 Ni(Ⅱ) 溶液的初始质量浓度为 100 mg/L,发现当溶液 pH 低于 2.5 时,复合材料对 Cd(Ⅱ) 或 Ni(Ⅱ) 的吸附量较小,提高溶液 pH 时发现复合材料对两种离子的吸附量将会增加;当溶液 pH 超过 4.0 时,两种离子的吸附量趋近平衡,这可能是当溶液 pH 较低时水滑石的结构被破坏,导致生物炭对两种离子对吸附能力较弱。溶液的 pH 还会影响重金属离子的存在形式、矿物组分的溶解等,对磁性生物炭吸附有着较大的影响^[34]。

3.3 热解温度

采用不同热解温度制备的磁性生物炭,其物理化学性质具有较大差异,且对金属离子的吸附能力也不同。王新华^[35]通过研究刺槐、废弃菌棒、羊粪在不同热解温度(300、500、800 ℃)下制备的生物炭对 Pb(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)、Cd(Ⅱ) 和 Ni(Ⅱ) 的吸附,研究发现,对重金属离子的吸附能力依次为菌棒生物炭>羊粪生物炭>刺槐生物炭,且发现热解温度为 800 ℃ 时得到的菌棒生物炭吸附能力最好,对 Pb(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)、Cd(Ⅱ) 和 Ni(Ⅱ) 的吸附容量分别能达到 21.0、18.8、11.2、9.8 mg/g,在该温度下制备的菌棒生物炭具备较高的芳香性和极性、矿物含量等特性,有利于对重金属的吸附。热解温度也会影响生物炭的产量。生物质的组分主要有木质素、纤维素、半纤维素等,三种成分都有各自的分解温度,热解温度逐渐升高,而制备得到的生物炭的产

量也逐渐降低^[36]。

3.4 其他因素

重金属离子的吸附效果除了受制备磁性生物炭的种类、溶液 pH、热解温度等因素的影响外,还受吸附时间、吸附温度、吸附材料用量和废水溶液中的重金属离子的初始浓度的影响。吸附开始阶段,有效吸附位点多,吸附速率与效果非常好,当吸附位点被逐渐占据,吸附速率变慢,最后趋近平衡。在研究红茶粉生物炭和磁性红茶粉生物炭的吸附时间对 U(VI) 吸附容量的影响,结果发现吸附前 10 min,U(VI) 的吸附量快速增加,10 min 后吸附速率变得非常慢,最后 40 min 左右离子的吸附量达到平衡^[37],可能是因为刚开始吸附时吸附位点多,随着吸附的进行吸附位点被占据,10 min 后吸附容量逐渐趋近平衡。吸附温度是吸附实验中不可忽略的影响因素。刘晨^[37]研究了负载了零价铁的生物炭在不同吸附温度下(25、35、45 ℃)对 Cr(VI) 的吸附,实验中发现当吸附温度分别为 25、35、45 ℃ 时,对应的吸附容量分别为 42、46、76 mg/g,吸附温度的提高有利于对 Cr(VI) 的吸附。为了探求废水中重金属离子浓度对吸附的影响,张齐锋^[38]用羊粪制备的生物炭来研究对铅、锌、镉与铜离子的吸附特性与机制,研究发现重金属离子的初始浓度越大越有利于对重金属的吸附,且发现单一重金属溶液中的吸附量均大于复合溶液中的吸附量,可能是多种重金属离子共同作用的结果,离子间出现竞争吸附位点。控制磁性生物炭的投加量可以充分利用磁性生物炭并控制成本。张康^[39]以水葫芦为原料,采用浸渍热解法制备磁性生物炭用于研究对水中六价铬的吸附性能,投加量过多导致重金属吸附效能降低,生物炭的投加量由 0.05 g 增加到 0.15 g,生物炭的吸附量由 12 mg/g 降低到了 6.5 mg/g。

4 磁性生物炭吸附机理

磁性生物炭的吸附机理分为化学作用与物理作用。物理作用是依靠较大的比表面积,重金属离子在水溶液的分子间作用力下与磁性生物炭表面接触附着,但附着不稳定,重金属离子容易脱落进入水体^[35]。比表面积越大有利于吸附,但并非比表面积与吸附效果成正比,在整个吸附过程中化学吸附发挥决定性的作用^[40]。化学机理包括离子交换、阳离子- π 作用、表面络合、表面沉淀^[12, 41]。沉淀作用则是在制备磁性生物炭的过

程中表面生成了大量的 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 PO_4^{3-} 等,为水体中重金属离子提供吸附位点,与重金属离子结合生成沉淀,然后通过过滤等实现分离。络合作用通常发生在磁性生物炭表面的官能团上,例如羟基、羧基等^[42-43],与重金属离子形成配位键。离子交换作用是溶液中的重金属离子在生物炭表面置换出其他正离子与磁性生物炭表面结合的过程^[44]。在研究负载 MgO 的木糖渣磁性生物炭对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附中,研究者通过红外图谱分析出磁性生物炭表面存在 $\text{Mg}-\text{OH}$ 基团,并且通过吸附后的红外光谱图发现吸附后的峰降低,通过测定吸附后溶液中 $\text{Mg}(\text{II})$ 浓度发现 $\text{Mg}(\text{II})$ 浓度增加,推测可能发生了离子交换反应过程,首先是生成了沉淀 $\text{Pb}(\text{OH})_2$,再与 CO_2 反应得到更难溶的 $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 沉淀^[45],整个吸附过程包含了离子交换与沉淀反应共同作用。

5 磁性生物炭的应用

磁性生物炭作为一种新型吸附剂,具有比表面积大、多孔、官能团多、成本低、制备原材料丰富等优点,可以有效吸附矿产开采、冶炼、金属加工、电镀、皮革等工业产生的含铬废水与有机污染物等。通过菠萝皮与纳米零价铁为原料制备磁性生物炭来研究不同吸附条件对水体中六价铬的吸附效果,在 pH 为 3.0、温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、磁性生物炭的投加量为 0.05 g 的条件下,发现对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的去除率能达到 90.3% ^[46]。Oladipo 等^[47]采用香蕉皮制备磁性生物炭,在 pH 为 6.0 时,对单组分 $\text{Zn}(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 和 $\text{Hg}(\text{II})$ 的吸附容量分别为 72.8 、 75.9 、 83.4 mg/g 。通过对磁性生物炭进行 5 次解吸实验发现,最后一次解吸实验中对 $\text{Cu}(\text{II})$ 的去除率高达 89% ,并且生物炭的结构也始终保持完整,表明磁性生物炭具备吸附效率高、可重复利用性好的特点,在处理重金属废水的应用中表现出极大的潜力。此外,磁性生物炭还广泛应用于受重金属污染的土壤修复。陈晨等对生物炭进行磁性改性,通过对受污染土壤淋洗进行修复,研究结果表明,在土液比 $1:8$ 、淋洗时间为 15 min 时,对土壤修复效果最好,能使土壤中汞 (Hg)、镉 (Cd)、铬 (Cr)、铅 (Pb) 的含量分别降低 38% 、 45% 、 10% 、 26% ^[48]。

6 结语与展望

磁性生物炭具有优异的理化性质,在土壤修

复、去除水体中有机物、重金属、作为催化剂等方面具有潜在的应用前景。对生物炭改性处理得到的磁性生物炭,其比表面积增大,表面官能团的种类与数量也增多,使得生物炭具有更好的吸附效能。用磁性生物炭处置含有重金属水体的研究多数都是采用实验室配水水样,水体特征通常只包含单一或几种重金属离子,而实际水体中重金属离子与有机物种类繁多,可能会出现吸附竞争,这导致在实际应用中的效果与实验效果出现较大的差别,磁性生物炭在实际水体的应用效果方面还有待研究。此外,大多数的磁性生物炭重复吸附实验的吸附效果会降低,可以考虑开发更绿色高效的解吸工艺保证磁性生物炭的吸附效果不受影响,延长使用次数,并降低成本。生物炭及其复合材料的发展是一个漫长的过程,以后的研究中期待找到更合适的生物质原材料、更简单的制备方法,达到更好的处理效果。

参考文献

- [1] 陈以岷. 污泥生物炭制备及对水中污染物去除的性能与机理 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019: 2-3.
- [2] 黄益宗, 郝晓伟, 雷鸣, 等. 重金属污染土壤修复技术及其修复实践 [J]. 农业环境科学学报, 2013, 32 (3): 409-417.
Huang Yizong, Hao Xiaowei, Lei Ming, et al. The remediation technology and remediation practice of heavy metals - contaminated soil [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2013, 32 (3): 409-417.
- [3] 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.
Wang Xiaopei, Xue Yingwen, Cheng Xiaoru, et al. An overview of heavy metal removal using biochar [J]. China Rural Water and Hydropower, 2013 (12): 51-56.
- [4] 胡学玉, 陈窃君, 张沙沙, 等. 磁性玉米秸秆生物炭对水体中 Cd 的去除作用及回收利用 [J]. 农业工程学报, 2018, 34 (19): 208-218.
Hu Xueyu, Chen Yaojun, Zhang Shasha, et al. Cd removal from aqueous solution using magnetic biochar derived from maize straw and its recycle [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2018, 34 (19): 208-218.
- [5] 李雨桓, 韦盼, 黄蓁, 等. 我国地表水环境质量现状及污染修复技术研究 [J]. 中国资源综合利用, 2021, 39 (2): 195-197.
Li Yuhuan, Wei Pan, Huang Zhen, et al. Research on the status quo of surface water environmental quality and pollution remediation technology [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2021, 39 (2): 195-197.
- [6] 刘敏敏, 于水利, 侯立安. 重金属废水处理技术概述 [J]. 中国工程科学, 2014, 16 (7): 100-105.

- Liu Minmin, Yu Shuili, Hou Li'an. Review on treatment technologies for heavy metal wastewater [J]. Engineering Sciences, 2014, 16 (7): 100-105.
- [7] 马健伟, 任淑鹏, 初阳, 等. 化学沉淀法处理重金属废水的研究进展 [J]. 化学工程师, 2018, 32 (8): 57-59+41. Ma Jianwei, Ren Shupeng, Chu Yang, et al. Chemical precipitation method for treating heavy metal wastewater [J]. Chemical Engineer, 2018, 32 (8): 57-59+41.
- [8] 曾森, 冯凯莉, 叶晨皓, 等. 电解法处理电镀含铜废水的实验研究 [J]. 电镀与精饰, 2016, 38 (11): 43-46. Zeng Miao, Feng Kaili, Ye Chenhao, et al. Treatment of copper-containing wastewater by electrolysis method [J]. Plating & Finishing, 2016, 38 (11): 43-46.
- [9] 王小攀, 林璟, 张发明, 等. 重金属工业废水处理技术的研究进展 [J]. 山东化工, 2020, 49 (9): 69-71+76. Wang Xiaopan, Lin Jing, Zhang Faming, et al. Research progress of the industrial wastewater treatment technology for heavy metal [J]. Shandong Chemical Industry, 2020, 49 (9): 69-71+76.
- [10] 欧阳平, 杜杰, 张贤明, 等. 吸附材料改性研究进展 [J]. 应用化工, 2021, 50 (2): 522-525+531. Ouyang Ping, Du Jie, Zhang Xianming, et al. Research progress on modification of adsorption materials [J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50 (2): 522-525+531.
- [11] 王耀, 梅向阳, 段正洋, 等. 生物炭及其复合材料吸附重金属离子的研究进展 [J]. 材料导报, 2017, 31 (19): 135-143. Wang Yao, Mei Xiangyang, Duan Zhengyang, et al. Advances in adsorption of heavy metals ions by biochar and its composites [J]. Materials Review, 2017, 31 (19): 135-143.
- [12] 孙晨. 改性生物炭对于水中重金属与有机污染物去除的性能与机理 [D]. 杭州: 浙江大学, 2021: 1-2.
- [13] 王靖宜, 王丽, 张文龙, 等. 生物炭基复合材料制备及其对水体特征污染物的吸附性能 [J]. 化工进展, 2019, 38 (8): 3838-3851. Wang Jingyi, Wang Li, Zhang Wenlong, et al. Preparation of biochar-based composites and their adsorption performances for characteristic contaminants in wastewater [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38 (8): 3838-3851.
- [14] 蒲生彦, 贺玲玲, 刘世宾. 生物炭复合材料在废水处理中的应用研究进展 [J]. 工业水处理, 2019, 39 (9): 1-7. Pu Shengyan, He Lingling, Liu Shibin. Review on the preparation of biochar composites and its applications in wastewater treatment [J]. Industrial Water Treatment, 2019, 39 (9): 1-7.
- [15] 周雅兰, 周冰. Fe 浸渍污泥生物炭对含 Cd (II) 废水的吸附性能研究 [J]. 工业水处理, 2021, 41 (5): 80-85. Zhou Yalan, Zhou Bing. Adsorption performance of Fe-impregnated sludge biochar for removing Cd (II)-containing wastewater [J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41 (5): 80-85.
- [16] 吴明山, 马建锋, 杨淑敏, 等. 磁性生物炭复合材料研究进展 [J]. 功能材料, 2016, 47 (7): 7028-7033. Wu Mingshan, Ma Jianfeng, Yang Shumin, et al. Progress of the magnetic biochar composite materials [J]. Journal of Functional Materials, 2016, 47 (7): 7028-7033.
- [17] 康宁, 毛磊, 童仕唐, 等. 磁性生物炭对 Cr (VI) 的吸附性能与机理研究 [J]. 环境科学与技术, 2020, 43 (3): 116-122. Kang Ning, Mao Lei, Tong Shitang, et al. Adsorption performance and mechanism of Cr (VI) by magnetic biochar [J]. Environmental Science and Technology, 2020, 43 (3): 116-122.
- [18] 许端平, 姜紫薇, 张朕. 磁性生物炭对铅镉离子的吸附动力学 [J]. 应用化工, 2021, 50 (8): 2108-2112+2119. Xu Duanping, Jiang Ziwei, Zhang Zhen. Adsorption kinetics of lead and cadmium ions on magnetic biochar [J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50 (8): 2108-2112+2119.
- [19] 吴明山, 马建锋, 杨淑敏, 等. 磁性生物炭复合材料研究进展 [J]. 功能材料, 2016, 47 (7): 7028-7033. Wu Mingshan, Ma Jianfeng, Yang Shumin, et al. Progress of the magnetic biochar composite materials [J]. Journal of Functional Materials, 2016, 47 (7): 7028-7033.
- [20] 崔云霞, 韩剑宏, 王维大, 等. 磁性多孔活性炭/铁酸钙复合材料对钍 (IV) 的吸附性能及机制 [J]. 中国有色金属学报, 2022, 32 (1): 236-250. Cui Yunxia, Han Jianhong, Wang Weida, et al. Adsorption performance and mechanism of magnetic porous activated carbon/calcium ferrite composite for thorium (IV) [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32 (1): 236-250.
- [21] 吴简, 刘朋虎, 叶菁, 等. 磁性生物炭吸附废水中重金属的研究进展 [J]. 亚热带资源与环境学报, 2018, 13 (1): 58-65. Wu Jian, Liu Penghu, Ye Jing, et al. Research progress on adsorption of heavy metals in waste water by magnetic biological carbon [J]. Journal of Subtropical Resources and Environment, 2018, 13 (1): 58-65.
- [22] 高海荣, 姜明月, 黄振旭, 等. 磁性黑藻生物炭复合材料的制备及其对水体 Cu²⁺ 的吸附 [J]. 化工新型材料, 2021, 49 (10): 186-190. Gao Hairong, Jiang Mingyue, Huang Zhenxu, et al. Preparation of magnetic black algae biochar composite material and its adsorption of Cu²⁺ in water [J]. New Chemical Materials, 2021, 49 (10): 186-190.
- [23] 张明明. 生物炭改性材料的制备及其对水体中六价铬的吸附机理研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2016: 22-23.
- [24] 胡学玉, 陈窈君, 张沙沙, 等. 磁性玉米秸秆生物炭对水体中 Cd 的去除作用及回收利用 [J]. 农业工程学报, 2018, 34 (19): 208-218. Hu Xueyu, Chen Yaojun, Zhang Shasha, et al. Cd removal from aqueous solution using magnetic biochar derived from maize straw and its recycle [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2018, 34 (19): 208-218.

- [25] 高海荣, 姜明月, 黄振旭, 等. 磁性黑藻生物炭复合材料的制备及其对水体 Cu^{2+} 的吸附 [J]. 化工新型材料, 2021, 49 (10): 186-190.
- Gao Hairong, Jiang Mingyue, Huang Zhenxu, et al. Preparation of magnetic black algae biochar composite material and its adsorption of Cu^{2+} in water [J]. New Chemical Materials, 2021, 49 (10): 186-190.
- [26] 赵冰, 张冉, 徐新阳. 污泥基磁性生物炭及其对水体中铜离子的吸附性能 [J]. 东北大学学报 (自然科学版), 2021, 42 (7): 1012-1018.
- Zhao Bing, Zhang Ran, Xu Xinyang. Magnetic bio- char derived from sewage sludge and its adsorption ability for Cu (II) in aqueous system [J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2021, 42 (7): 1012-1018.
- [27] 刁卓凡, 庞宏伟, 唐昊, 等. 磁性竹荪生物炭材料对水中铀的高效去除与机理 [J]. 科学通报, 2020, 65 (34): 3954-3964.
- Diao Zhuofan, Pang Hongwei, Tang Hao, et al. Magnetic-dictyophora indusiata derived biochar composite for efficient removal of U (VI) and mechanism investigation [J]. Chinese Science Bulletin, 2020, 65 (34): 3954-3964.
- [28] Dong F, Yan L, Zhou X, et al. Simultaneous adsorption of Cr (VI) and phenol by biochar-based iron oxide composites in water: Performance, kinetics and mechanism [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 416: 125930.
- [29] 施洁梅, 王耀, 朱丽云, 等. 锰铁氧体/生物炭复合材料的制备及吸附 Cd^{2+} 性能 [J]. 精细化工, 2019, 36 (10): 2128-2135.
- Shi Jiemei, Wang Yao, Zhu Liyun, et al. Preparation and Cd^{2+} adsorption properties of manganese ferrite/biochar composite [J]. Fine Chemicals, 2019, 36 (10): 2128-2135.
- [30] 杜文琪, 曹玮, 周航, 等. 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, et al. Optimization and the mechanism in treatment of heavy metals wastewater with magnetic biochar [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, 38 (2): 492-500.
- [31] 方俊华, 张啸, 荆慧娟. 磁化改性污泥基生物炭对水中磷的吸附 [J]. 水处理技术, 2021, 47 (12): 37-41.
- Fang Junhua, Zhang Xiao, Jing Huijuan. Adsorption of phosphorus in water by magnetized modified sludge-based biochar [J]. Technology of Water Treatment, 2021, 47 (12): 37-41.
- [32] 李瑞月, 陈德, 李恋卿, 等. 不同作物秸秆生物炭对溶液中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附 [J]. 农业环境科学学报, 2015, 34 (5): 1001-1008.
- Li Ruiyue, Chen De, Li Lianqing, et al. Adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} in aqueous solution by biochars derived from different crop residues [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2015, 34 (5): 1001-1008.
- [33] 符剑刚, 贾阳, 李政, 等. 磁性生物炭负载 Mg-Fe 水滑石的制备及其吸附水中 Cd (II) 和 Ni (II) 的性能 [J]. 化工环保, 2019, 39 (5): 574-580.
- Fu Jiangang, Jia Yang, Li Zheng, et al. Preparation of Mg-Fe hydroxalcite supported on magnetic biochar and its adsorption capacity to Cd (II) and Ni (II) from water [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2019, 39 (5): 574-580.
- [34] 韩剑宏, 郭金越, 张连科, 等. 生物炭/铁酸锰对 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附性能试验 [J]. 水资源保护, 2020, 36 (2): 59-64.
- Han Jianhong, Guo Jinyue, Zhang Lianke, et al. Adsorption test of biochar-MnFe₂O₄ to Zn^{2+} and Cu^{2+} [J]. Water Resources Protection, 2020, 36 (2): 59-64.
- [35] 王新华. 生物炭对废水中重金属的吸附效果和吸附机理研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2019: 21-22.
- [36] 傅宇, 张鹏, 任俊丽, 等. 热解温度对不同大型海藻基生物炭中重金属特征的影响 [J]. 浙江大学学报 (农业与生命科学版), 2020, 46 (6): 727-736.
- Fu Yu, Zhang Peng, Ren Junli, et al. Effect of pyrolysis temperature on characteristics of heavy metals in different macroalgal biochars [J]. Journal of Zhejiang University (Agriculture & Life Sciences), 2020, 46 (6): 727-736.
- [37] 刘晨. 生物炭基/纳米零价铁复合材料的制备及其对水中 Cr (VI) 和 U (VI) 的去除性能研究 [D]. 合肥: 安徽建筑大学, 2021: 23-24.
- [38] 张杏锋, 聂小奇, 姚航, 等. 羊粪生物炭对 Pb、Zn、Cd 和 Cu 吸附特性及机制 [J]. 水处理技术, 2020, 46 (5): 24-29.
- Zhang Xingfeng, Nie Xiaoqi, Yao Hang, et al. Adsorption characteristics and mechanism of Pb, Zn, Cd and Cu by sheep manure biochar [J]. Technology of Water Treatment, 2020, 46 (5): 24-29.
- [39] 张康, 吴小清, 张华, 等. 磁性水葫芦生物炭对废水中六价铬的吸附性能 [J]. 桂林理工大学学报, 2020, 40 (1): 193-200.
- Zhang Kang, Wu Xiaoqing, Zhang Hua, et al. Adsorption performance of magnetic biochar derived from water hyacinth to hexavalent chromium in wastewater [J]. Journal of Guilin University of Technology, 2020, 40 (1): 193-200.
- [40] Cao X, Harris W. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation [J]. Bioresource Technology, 2010, 101 (14): 5222-5228.
- [41] 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.
- [42] Uchimiya M, Chang S, Klasson K T. Screening biochars for heavy metal retention in soil role of oxygen functional groups [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 190 (1): 432-441.
- [43] Shi T, Jia S, Chen Y, et al. Adsorption of Pb (II), Cr (III), Cu (II), Cd (II) and Ni (II) onto a vanadium mine tailing from aqueous solution [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 169 (1): 838-846.
- [44] 李仕友, 胡忠清, 陈琴, 等. 改性生物炭对废水中重金属

- 的吸附 [J]. 工业水处理, 2018, 38 (7): 7-12.
- Li Shiyu, Hu Zhongqing, Chen Qin, et al. Adsorption effect of modified biochar on the heavy metals in wastewater [J]. *Industrial Water Treatment*, 2018, 38 (7): 7-12.
- [45] 李江. MgO 负载生物炭的制备及对 Pb (II)、Cd (II) 双金属体系吸附效能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020: 44-45.
- [46] 宋宏娇, 季斌, 杨雨婷, 等. 菠萝皮生物炭负载纳米零价铁去除水中的铬 [J]. *科学技术与工程*, 2019, 19 (13): 342-347.
- Song Hongjiao, Ji Bin, Yang Yuting, et al. Removal of Cr (VI) from aqueous solution using nanoscale zerovalent iron supported on biochar made by pineapple peel [J]. *Science Technology and Engineering*, 2019, 19 (13): 342-347.
- [47] Oladipo Akeem-Adeyemi, Ahaka Edith-Odinaka, Gazi Mustafa. High adsorptive potential of calcined magnetic biochar derived from banana peels for Cu^{2+} , Hg^{2+} , and Zn^{2+} ions removal in single and ternary systems [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26 (31): 31887-31899.
- [48] 陈晨, 温欣, 宋泽华, 等. 磁性生物炭复合材料修复重金属污染土壤机理及室内试验研究 [J]. *工业技术与职业教育*, 2021, 19 (2): 11-14.
- Chen Chen, Wen Xin, Song Zehua, et al. Research on the mechanism of magnetic biochar composites to remediate soil contaminated by heavy metals and laboratory tests [J]. *Industrial Technology and Vocational Education*, 2021, 19 (2): 11-14.