

马缨丹生物炭对水中 Pb(II) 污染的吸附研究

张杰^{1,2}, 贺敏婕^{1,2}, 陈可欣^{1,2}, 张山^{1,2}, 黄艺^{1,2}, 彭书明^{1,2*}

(1. 成都理工大学生态环境学院, 四川 成都 610059;

2. 成都理工大学国家环境保护水土污染协同控制与联合修复重点实验室, 四川 成都 610059)

摘要:在 450℃ 的限氧条件下热解一种高风险的入侵植物马缨丹, 成功合成了一种生物炭材料 (LCB)。通过批量吸附实验探究了 pH、吸附剂投加量和初始浓度等因素对 LCB 吸附重金属 Pb²⁺ 的影响, 并评估了 LCB 去除铅离子的有效性, 利用 SEM 和 EDS 等对 LCB 的相关结构与性质进行表征。结果表明, 马缨丹在制备生物炭过程中形成了丰富的孔径结构, 且能有效去除水溶液中的 Pb²⁺。通过 Langmuir 模型和拟二级动力学方程描述生物炭对铅的吸附行为, 结果表明, 吸附主要发生在单分子层, 理论最大吸附量为 75.74 mg/g, 化学吸附是此过程的主要限速吸附机制。

关键词: 马缨丹; 生物炭; 吸附; 铅

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)07-0122-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.07.026

Preparation of lantana biochar material and its adsorption behavior to Pb²⁺ in water

ZHANG Jie^{1,2}, HE Min-jie^{1,2}, CHEN Ke-xin^{1,2}, ZHANG Shan^{1,2}, HUANG Yi^{1,2}, PENG Shu-ming^{1,2*}

(1. College of Ecology and Environment, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China;

2. State Environmental Protection Key Laboratory of Synergistic Control and Joint Remediation for Soil and Water Pollution, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

Abstract: LCB, a new type of biochar material, is successfully synthesized by pyrolyzing Lantana, a high-risk invasive plant under an oxygen-limiting condition at 450℃. Through batch adsorption experiments, the effects of pH, adsorbent dosage and initial concentration on the adsorption of Pb²⁺ by LCB is studied. The effectiveness of LCB in removing Pb²⁺ is evaluated, and the structure and properties of LCB is analyzed by SEM and EDS. It is shown that during the preparation of biochar, Lantana forms rich pores structure and can effectively remove Pb²⁺ from solutions. Langmuir model and pseudo-second-order kinetic equation can better describe the adsorption behavior of biochar to Pb²⁺, indicating that the adsorption mainly occurs in the monolayer. The theoretical maximum adsorption capacity is 75.74 mg·g⁻¹, and chemical adsorption is the main rate-limiting adsorption mechanism in this process.

Key words: lantana; biochar; absorption; lead

随着工业化和集约化农业的快速发展, 铅污染环境日趋严重, 铅已成为世界上分布最广泛的有毒金属^[1-3], 不仅造成水环境的严重污染, 而且铅容易在食物链中富集, 在低浓度下具有致癌性, 对人体健康造成严重伤害^[3-4]。近年来, 我国也出现了儿童“血铅”超标事件, 水体中重金属污染问题亟待解决。通过化学沉淀、还原、生物修复、离子交换、膜分离和吸附等方法去除重金属^[5-9], 开发环保型吸附材料是解决环境重金属污染的有效方法之一。

马缨丹 (*Lantana camara* L.) 别名五色梅, 马鞭草科 (Verbenaceae) 马缨丹属灌木, 木质部宽广, 原产于热带美洲^[10], 曾作为园林花卉被引进中国广泛

栽培^[11]。在足够的水分和光照下, 其会全年开花, 因此极易在入侵地群落中演变成优势种, 危及本地物种, 已成为最为严重的入侵植物物种之一^[12-13]。

生物炭是指富含碳的生物物质热解得到的低温碳质残留物, 在治理环境重金属污染过程中, 由于其稳定性高和吸附能力强的特性, 现已成为全世界关注的一种新型吸附材料。生物炭来源广泛, 国内外的学者采用许多原材料如水稻秸秆^[14]、棉花秸秆^[15]、椰子壳^[16]、油菜茎^[17]、玉米芯^[18]、污泥^[19]等制备生物炭。目前针对农用废弃物制备生物炭的相关研究很多, 但利用入侵植物制备生物炭材料修复重金属污染的研究较少。

收稿日期: 2020-08-22; 修回日期: 2021-05-04

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (41977289); 四川省科技厅重大科技专项 (2018SZDZX0022)

作者简介: 张杰 (1998-), 女, 硕士研究生, 研究方向为生物资源与利用, 1552764118@qq.com; 彭书明 (1977-), 男, 博士, 教授, 研究方向为资源开发利用与环境分析化学, 通讯联系人, pengshuming06@cduet.edu.cn。

因此,笔者采用入侵植物马缨丹作原材料制备生物炭(*Lantana camara* biochar, LCB),利用 SEM、EDS、BET 等对其进行相关性质表征。同时,通过模拟含铅废水实验,考察 pH、初始浓度、吸附剂投加量等参数对 Pb²⁺ 的吸附性能,并通过等温吸附模型与动力学模型对吸附过程进行拟合探究其吸附行为。

1 材料和方法

1.1 生物炭的制备

马缨丹采自中国四川攀枝花。用自来水和去离子水仔细清洗马缨丹样品中的泥沙、杂质等,然后于 70℃ 烘箱里干燥至恒重。通过粉碎机将干燥后的马缨丹样品粉碎,并过 60 目筛网备用。称取 200 g 粉碎后的马缨丹原材料置于管式炉管道内,在限氧条件下以 10℃/min 的加热速率升温至 450℃,恒温热解马缨丹生物质 2 h,自然冷却至室温后取出生物炭密封备用。

1.2 批量吸附实验

选择重金属离子 Pb²⁺ 为目标污染物,吸附反应在 100 mL 的锥形瓶中进行,锥形瓶置于 140 r/min 的恒温震荡培养箱内 24 h,温度为 25℃,均采用 0.01 mol/L 的 NaNO₃ 溶液作为背景溶液。实验设置未添加生物炭的重金属溶液、添加生物炭的空白水溶液作为对照。吸附结束后,用 0.45 μm 滤膜过滤,测量滤液中 Pb²⁺ 的浓度。

1.2.1 pH 的影响

设置 Pb²⁺ 初始质量浓度为 150 mg/L,用 0.1 mol/L 的 HNO₃ 和 NaOH 溶液调节 pH 至 2、3、4、5、6。每个锥形瓶内加入 2 g/L 生物炭,重金属溶液为 50 mL。

1.2.2 吸附剂投加量的影响

设置 Pb²⁺ 的初始质量浓度分别为 150 mg/L,生物炭投加量分别为 1、2、3、4、5 g/L,重金属溶液为 50 mL。

1.2.3 重金属初始质量浓度的影响

设置 Pb²⁺ 初始质量浓度梯度为 100、150、200、250、300 mg/L,每个锥形瓶内加入 2 g/L 生物炭,重金属溶液为 50 mL。

1.3 动力学吸附实验

设置 Pb²⁺ 的初始质量浓度分别为 150 mg/L,用 0.1 mol/L 的 HNO₃ 和 NaOH 溶液分别调节 pH 为 5。吸附剂投加量均为 2 g/L,测定数据点为 12 个(15、30、60、120、240、360、480、600、720、960、1 200、1 440 min)。用 0.45 μm 滤膜过滤,测量滤液中

Pb²⁺ 的质量浓度。

1.4 等温吸附实验

设置 Pb²⁺ 质量浓度分别为 10、25、50、75、100、150、200、300 mg/L。用 0.1 mol/L 的 HNO₃ 和 NaOH 溶液调节 pH 为 5,吸附剂投加量均为 2 g/L。用 0.45 μm 滤膜过滤,测量滤液中 Pb²⁺ 的浓度。

1.5 材料表征及样品测试

利用扫描电子显微镜(SEM)(FEI Inspect F50)观察生物质及生物炭外部形貌;利用能谱仪(EDS)(FEI Inspect F50)检测生物炭吸附前后元素成分及含量变化;利用比表面孔径分析仪(ASAP 2460)测量生物炭的比表面积及孔径;利用 ICP-MS 仪(安捷伦 7700)测量滤液中的重金属浓度,计算吸附量 Q_e 及吸附率 n :

$$Q_e = V(C_0 - C_e)/M \quad (1)$$

$$n = [(C_0 - C_e)/C_0] \times 100\% \quad (2)$$

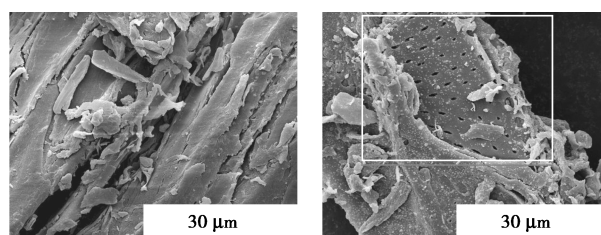
其中: Q_e 为达到平衡时的吸附量,mg/g; C_0 和 C_e 分别为吸附前后溶液中的重金属离子质量浓度,mg/L; V 为反应溶液体积,L; M 为吸附剂投加质量,g; n 为去除率。

2 结果与讨论

2.1 生物炭性质

马缨丹生物质热解生物炭(LCB)的产率为 27.6%,即 1 000 g 马缨丹原材料可以生产出 276 g 生物炭。LCB 的灰分质量分数为 11.23%,热解过程中随着温度的升高,生物质中的有机物质以及挥发性物质被不断热解,不可挥发的一些无机化合物如硅酸盐等被固定在炭中^[20]。LCB 呈碱性,pH 为 9.78,可作为土壤改良剂运用于酸性污染土壤修复。

马缨丹生物质和生物炭的电镜照片如图 1 所示。由图 1 中可以看出,生物质表面粗糙且形态堆叠,经过热解形成生物炭后,表面变得平整光滑,明显观测到增加许多孔径结构。这主要是因为随热解温度的不断升高,生物质中的挥发成分不断被分解



(a) 马缨丹生物质

(b) 生物炭

图 1 马缨丹生物质和生物炭的电镜照片
(×5 000)

逸出,进而形成疏松多孔的高度芳香化碳结构^[21]。这些孔结构对生物炭的吸附作用具有重要的作用^[22]。生物炭的比表面积及孔径结构数据如表 1 所示。由表 1 中可以看出,生物炭的比表面积(BET)为 3.01 m²/g,而 t-plot 法计算外表面积为 56.84 m²/g,推测该炭所含微孔含量少,孔径半径值较大。

表 1 生物炭的比表面积和孔径结构

结构参数	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	外表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/nm
数值	3.01	56.84	0.04	55.34

2.2 吸附实验结果

2.2.1 pH 的影响

pH 对生物炭吸附 Pb²⁺ 的影响如图 2 所示。由图 2 中可以看出,当 pH=5 时铅的吸附量和去除率最高,分别为 62.49 mg/g 和 94.35%。因为 pH 较低时,生物炭表面的基团会质子化,降低对溶液中重金属阳离子的吸附,此外溶液中游离氢离子含量高,会与重金属离子竞争生物炭的吸附位点^[23]。随着 pH 的不断升高,羧基和酚基被去质子化,而带负电的有机官能团成为主要的吸附位点^[24]。

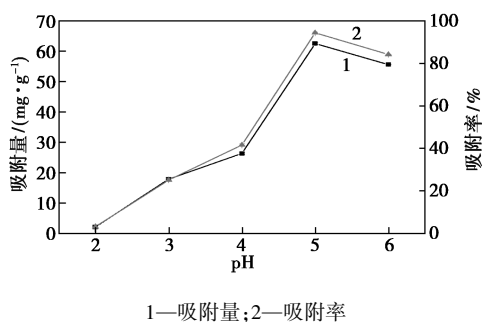


图 2 pH 对生物炭吸附 Pb²⁺ 的影响

2.2.2 吸附剂投加量的影响

吸附剂投加量对生物炭吸附 Pb²⁺ 的影响如图 3 所示。由图 3 中可以看出,在恒定的 Pb²⁺ 质量浓度下,重金属去除率均随生物炭质量浓度的增加而增加。当吸附剂质量浓度从 1 g/L 增加至 2 g/L 时, Pb²⁺ 去除率升高至 95% 以上;当炭的质量浓度增加到 3 g/L 以上时,去除率达到 100%。实验结果表明,随着投加量的增加,吸附剂可提供吸附位置增加,对于 Pb²⁺ 的吸附和离子交换作用有利,去除率也就随之升高。吸附剂的投加量直接影响了废水处理的吸附效果以及成本,兼顾吸附量和去除率,生物炭去除重金属的适当质量浓度为 2 g/L。

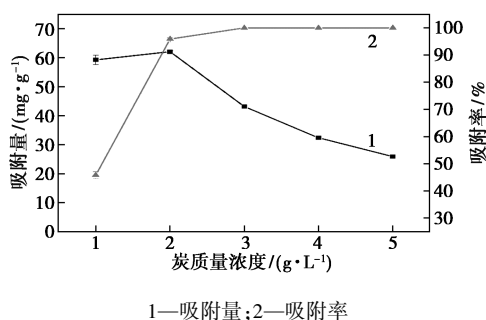


图 3 吸附剂质量浓度对生物炭吸附 Pb²⁺ 的影响

2.2.3 初始质量浓度的影响

重金属质量浓度对生物炭吸附 Pb²⁺ 的影响如图 4 所示。从图 4 中可以看出,随着溶液初始质量浓度的增加,吸附量不断增加,去除率随之下降。当铅离子初始质量浓度由 100 mg/L 增加到 300 mg/L 时,吸附量则由 46.43 mg/g 增大到 64.39 mg/g。在生物炭投加量不改变的情况下,溶液初始质量浓度低,吸附剂过量,所以生物炭可以快速与重金属离子发生吸附作用,提高重金属离子去除率。但是随着质量浓度的增加,吸附很快达到饱和,去除率也就随之降低。当溶液中重金属离子质量浓度较低时,吸附剂单位面积上的吸附量不高;而随着离子质量浓度的增加,未参与吸附作用的吸附位点开始与重金属离子作用,吸附量不断增加直到吸附剂接近饱和状态。

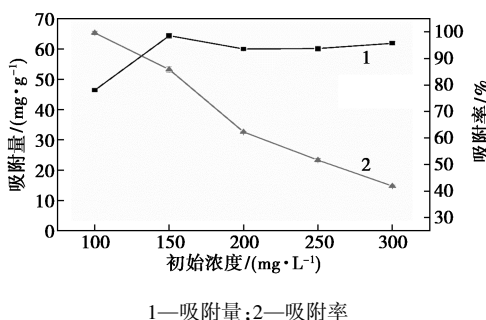
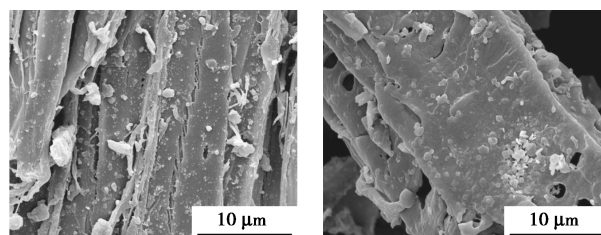


图 4 重金属质量浓度对生物炭吸附 Pb²⁺ 的影响

2.2.4 吸附前后 SEM 分析

吸附前后 LCB 的 SEM 测试结果如图 5 所示。



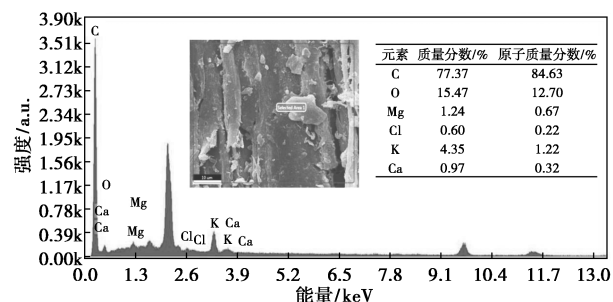
(a) 生物炭吸附 Pb²⁺ 前 (b) 生物炭吸附 Pb²⁺ 后

图 5 生物炭吸附 Pb²⁺ 前后 SEM 对比
(×10 000)

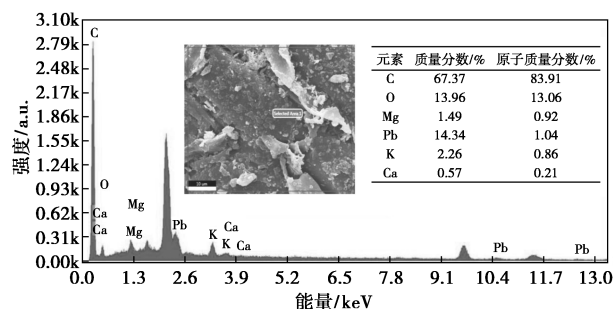
由图 5 中可以看出,吸附前生物炭表面较为粗糙,在发生 Pb²⁺ 吸附作用后生物炭表面更为光滑,但是出现圆片状沉淀。除生物炭表面有沉淀外,也观测到生物炭的孔径周围也出现颗粒状沉淀。这可初步证明生物炭对重金属 Pb²⁺ 具有有效吸附性,吸附过程除孔径吸附外还包括表面沉淀。

2.2.5 吸附前后 EDS 分析

生物炭吸附重金属前后的能谱分析结果如图 6 所示。由图 6 中可以看出,生物炭表面富含炭、氧元素,原子质量分数分别为 84.63% 和 12.70%,此外还含有 Mg、K、Ca 等元素。这些金属元素在吸附过程中可与重金属离子发生交换或者络合反应。吸附重金属离子后,检测 Pb 元素的质量分数为 14.34%,进一步证明了实验制备的马缨丹生物炭有效吸附重金属铅。此外,吸附发生后氧元素原子质量分数由 12.70% 升高到 13.06%,推测吸附过程中生成的含氧化合物沉积在生物炭表面。



(a) 生物炭吸附 Pb²⁺ 前



(b) 生物炭吸附 Pb²⁺ 后

图 6 生物炭吸附 Pb²⁺ 前后 EDS 对比

2.3 等温吸附结果

利用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型拟合 LCB 对 Pb²⁺ 的吸附行为:

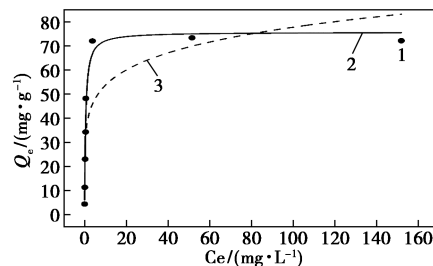
$$q_e = (q_m K_L C_e) / (1 + K_L C_e) \quad (3)$$

$$q_e = K_f C_e^n \quad (4)$$

其中: q_e 为吸附容量, mg/g; C_e 为平衡时残留质量浓度, mg/L; q_m 为理论最大吸附量, mg/g; K_L 为 Langmuir 吸附常数, L/mg; K_f 为 Freundlich 吸附常

数, mg/g; n 为溶液浓度和吸附之间非线性程度指标。

通常,溶液中金属离子的吸附受表面化学性质、吸附剂表面积和沉淀反应等因素的影响^[25]。Langmuir 等温模型假设吸附发生在单层表面或所有相同位置的均相表面上,吸附量不受到这些位点的空间和能量影响; Freundlich 等温模型假设吸附发生在多层异质表面上,并且吸附量随浓度的增加而无限增加^[26]。生物炭吸附 Pb²⁺ 的等温模型拟合结果如图 7 所示,铅离子吸附等温模型拟合参数如表 2 所示。由图 7 和表 2 可以看出,相较于 Freundlich 模型,生物炭对 Pb²⁺ 的吸附更符合 Langmuir 模型 ($R^2 > 0.96$),且模型拟合吸附量与实验所得吸附量相近,表明生物炭对 Pb²⁺ 的吸附主要是单分子层吸附。Langmuir 模型还展示了吸附剂对 Pb²⁺ 的最大理论吸附量,马缨丹生物炭对 Pb²⁺ 的理论最大吸附量为 75.74 mg/g。上述结果表明,利用马缨丹制备的生物炭对重金属铅具有较好的去除效果,可开发为一种廉价高效的吸附剂。



1—实验数据;2—Langmuir 模型;3—Freundlich 模型

图 7 生物炭吸附 Pb²⁺ 的等温模型拟合

表 2 铅离子吸附等温模型拟合参数

重金属离子	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	R^2	$Q_m / (mg \cdot g^{-1})$	K_L	R^2	n	K_f
Pb ²⁺	0.97	75.74	1.985	0.66	0.161	37.15

2.4 动力学结果

采用拟一级动力学模型、拟二级动力学模型、颗粒内扩散模型^[27]对 LCB 吸附 Pb²⁺ 的过程进行拟合,其方程式分别为:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t \quad (5)$$

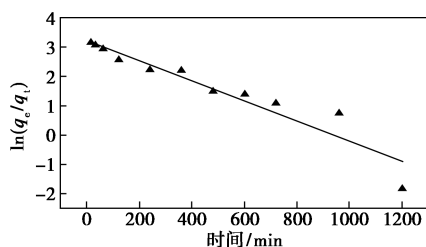
$$t/q_t = 1 / (k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (6)$$

$$q_t = k_p t^{0.5} + C \quad (7)$$

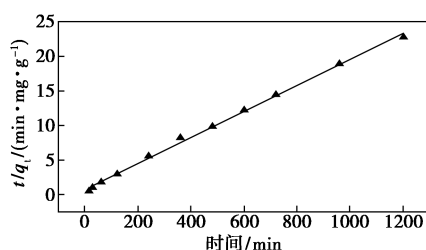
其中: t 为吸附时间; q_e 为平衡吸附容量, mg/g; q_t 为 t 时刻的吸附容量, mg/g; k_1 为一阶速率常数, min⁻¹; k_2 为二阶速率常数; k_p 为粒子内扩散速率常

数, $g/(mg \cdot \min^{0.5})$; C 为与边界层厚度有关的常数, mg/g 。

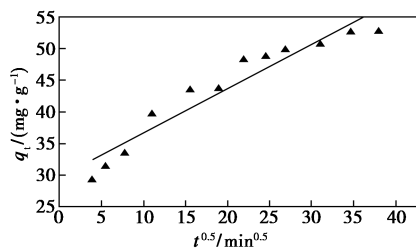
Ofomaja^[28] 提出吸附动力学很大程度上取决于生物炭的物理和化学特性。吸附动力学描述了吸附剂的吸收速率, 而吸附剂的吸收速率又决定了吸附过程的持续时间^[29]。生物炭吸附 Pb^{2+} 的 3 种动力学模型拟合结果和相关参数分别如图 8 和表 3 所示。由图 8 和表 3 中可以看出, 拟一级动力学相关系数低, 且模型计算吸附量与实际吸附量相差甚远, 而拟二级动力学方程拟合相关系数 $R^2 = 0.99$, 说明能较好地描述 Pb^{2+} 在马缨丹生物炭上的吸附过程, 而且拟合饱和吸附量 (53.05 mg/g) 与实际吸附量 (52.79 mg/g) 匹配程度高。上述结果表明生物炭对于 Pb^{2+} 的吸附速率受化学吸附机理控制, 比如螯合、络合和沉淀等^[30]。颗粒内扩散模型拟合为一条直线时, 说明吸附过程受到粒子内扩散影响, 但直线并未经过原点, 说明粒子内扩散不是该吸附过程的主要限速步骤^[20]。综上可知, 生物炭对 Pb^{2+} 的吸附过程是一个复杂的多步骤反应, 包括物理吸附、粒子内扩散和化学吸附过程, 且化学吸附是此吸附过程的主要限速步骤。



(a) 拟一级动力学



(b) 拟二级动力学



(c) 粒子内扩散模型

图 8 生物炭吸附 Pb^{2+} 的 3 种动力学拟合模型

表 3 铅吸附动力学模型拟合参数

重金属离子	拟一级动力学模型		
	R^2	$Q_e/(mg \cdot g^{-1})$	K_1
Pb^{2+}	0.90	25.39	0.0034
重金属离子	拟二级动力学模型		
	R^2	$Q_e/(mg \cdot g^{-1})$	K_2
Pb^{2+}	0.99	53.05	0.0004
重金属离子	粒子内扩散模型		
	R^2	K_p	
Pb^{2+}	0.91	0.7028	

3 结论

利用限氧热解入侵植物马缨丹制备了生物炭材料, 其具有丰富孔径结构, 含有 Mg、K、Ca 等金属元素, 能有效吸附重金属离子铅的水溶液。在 25°C 下, 生物炭对 Pb^{2+} 吸附的最适 pH 为 5, 吸附剂的最适投加量为 2 g/L 。动力学实验结果表明, 生物炭对 Pb^{2+} 的吸附过程更符合拟二级动力学方程 ($R^2 = 0.99$), 该吸附过程是一个复杂的多步骤反应, 包括粒子内扩散和化学吸附过程。等温吸附结果表明, 生物炭对 Pb^{2+} 的吸附更符合 Langmuir 模型 ($R^2 = 0.97$), 说明吸附主要发生在单分子层, 且理论最大吸附量为 75.74 mg/g 。综上所述, 将马缨丹制备生物炭应用于处理含铅废水具有较大潜力, 在将其应用于实际废水时, 还需要进一步研究其对复合离子的吸附效果以及回收效率。

参考文献

- [1] Li Hongbo, Dong Xiaolin, Evandro B da Silva, *et al.* Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications[J]. *Chemosphere*, 2017, 178:466-478.
- [2] Xue Y, Gao B, Yao Y, *et al.* Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: Batch and column tests [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 200-202 (none): 673-680.
- [3] Chen Zhiliang, Zhang Jianqiang, Huang Ling, *et al.* Removal of Cd and Pb with biochar made from dairy manure at low temperature [J]. *Journal of Integrative Agriculture*, 2019, 18(1): 201-210.
- [4] Wu J, Wang T, Zhang Y, *et al.* The distribution of $Pb(II)/Cd(II)$ adsorption mechanisms on biochars from aqueous solution; Considering the increased oxygen functional groups by HCl treatment [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 291: 121859.
- [5] Demirbas A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 157

- (2-3):220-229.
- [6] 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.
- [7] Kumar A. Book review; Prabir De and kavita iyengar (eds), developing economic corridors in south asia [J]. *South Asia Economic Journal*, 2015, 16(2): 329-334.
- [8] Inglezakis V J, Loizidou M D. Ion exchange of some heavy metal ions from polar organicsolvents into zeolite[J]. *Desalination*, 2007, 211(1-3): 238-248.
- [9] Machado M D, Mónica S F Santos, Cláudia Gouveia, *et al.* Removal of heavy metals using a brewer's yeast strain of *Saccharomyces cerevisiae*: The flocculation as a separation process [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(7): 2107-2115.
- [10] Ramaswami G, Kaushik M, Prasad S, *et al.* Dispersal by generalist frugivores affects management of an invasive plant [J]. *Biotropica*, 2016, 48(5): 638-644.
- [11] Sharma G R, Raghunashi A S, Singh J S. Lantana invasion: An overview [J]. *Weed Biology and Management*, 2005, 5(4): 157-165.
- [12] Ruwanza S, Shackleton C M. Effects of the invasive shrub, *Lantana camara*, on soil properties in the Eastern Cape, South Africa [J]. *Weed Biology & Management*, 2016, 16(2): 67-79.
- [13] Katembo N, Witkowski E T F, Simelane D O, *et al.* Impact of bio-control agents on *Lantana camara* in an inland area of South Africa [J]. *BioControl*, 2020, 65(2): 143-154.
- [14] Tan, Guangqun, Wu, *et al.* Removal of Pb(II) ions from aqueous solution by manganese oxide coated rice straw biochar-A low-cost and highly effective sorbent [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, 84: 85-92.
- [15] Plácido J, Capareda S. Production of silicon compounds and fulvic acids from cotton wastes biochar using chemical depolymerization [J]. *Industrial Crops and Products*, 2015, 67: 270-280.
- [16] Liu Huakang, Xu F, Xie Y, *et al.* Effect of modified coconut shell biochar on availability of heavy metals and biochemical characteristics of soil in multiple heavy metals contaminated soil [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 645: 702-709.
- [17] Zhao Bin. Effect of pyrolysis temperature, heating rate, and residence time on rapeseed stem derived biochar [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 174: 977-987.
- [18] 贾启华, 许晓娟, 高丹, 等. 玉米芯吸附去除废水中重金属的研究进展 [J]. *现代化工*, 2019, 39(10): 33-36, 41.
- [19] Wang Z, Liu K, Xie L, *et al.* Effects of residence time on characteristics of biochars prepared via co-pyrolysis of sewage sludge and cotton stalks [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2019, 142: 104659.
- [20] 高欢, 韦安磊, 郑晓青, 等. 小麦秸秆生物炭对水中对羟基苯甲酸乙酯的吸附特性 [J]. *环境科学学报*, 2017, 7: 262-274.
- [21] 郭晓慧, 康康, 于秀男, 等. 磁改性柚子皮与杏仁壳生物炭的理化性质研究 [J]. *农业工程学报*, 2018, 34: 164-171.
- [22] 张建强, 黄雯, 陈佼, 等. 羊粪生物炭对水体中诺氟沙星的吸附特性 [J]. *环境科学学报*, 2017, 37(9): 3398-3408.
- [23] Wang H, Gao B, Wang S, *et al.* Removal of Pb(II), Cu(II), and Cd(II) from aqueous solutions by biochar derived from KMnO₄ treated hickory wood [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 197: 356-362.
- [24] Qian, Wang, Bing, *et al.* Sorption and desorption of Pb(II) to biochar as affected by oxidation and pH [J]. *The Science of the Total Environment*, 2018, 634: 188-194.
- [25] 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.
- [26] Guo, Wenshan, Chen, *et al.* Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 214: 836-851.
- [27] Yang, Y, *et al.* 2014. Biochar from *Alternanthera philoxeroides* could remove Pb(II) efficiently [J]. *Bioresource Technology*, 171(1): 227-232.
- [28] Ofomaja A E, Unuabonah E I, Oladoja N A. Competitive modeling for the biosorptive removal of copper and lead ions from aqueous solution by *Mansonia* wood sawdust [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(11): 3844-3852.
- [29] Betts A R, Chen N, Hamilton J G, *et al.* Rates and Mechanisms of Zn²⁺ Adsorption on a Meat and Bonemeal Biochar [J]. *Environmental Science and Technology*, 2013, 47(24): 14350-14357.
- [30] Inyang M, Gao B, Yao Y, *et al.* Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 110: 50-56. ■
-
- (上接第121页)
- [14] Jasinski R. A new fuel cell cathode catalyst [J]. *Nature*, 1964, 201: 1212-1213.
- [15] Woehrl. Polymer square planar metal chelates for science and industry: Synthesis, properties and applications [J]. *Adv Polym Sci*, 1983, 50: 46-134.
- [16] McKeown N B. Phthalocyanine containing polymers [J]. *J Mater Chem*, 2000, 10: 1979-1995.
- [17] Degirmencioglu I, Bayrak R. The microwave-assisted synthesis and structural characterization of novel, dithia-bridged polymeric phthalocyanines containing a substituted thiophenylamine Schiff base [J]. *Dyes and pigments*, 2009, 83: 51-58.
- [18] Bilgin A. Novel phthalocyanine polymers with very flexible pentathiatetraethylene units [J]. *Polymer*, 2006, 47: 8462-8473.
- [19] Zhang X, Lin W, Zhao H, *et al.* Raman spectra study of p-tert-butylphenoxy-substituted phthalocyanines with different central metal and substitution positions [J]. *Vib Spectrosc*, 2018, 96: 26-31.
- [20] Xu T, Ni D, Chen X, *et al.* Self-floating graphitic carbon nitride/zinc phthalocyanine nanofibers for photocatalytic degradation of contaminants [J]. *J Hazard Mater*, 2016, 317: 17-26. ■