

镁铁双金属氧化物改性骨源生物炭 对 Pb^{2+} 吸附特性研究

唐思琦¹, 郑子龙¹, 谭玲¹, 喻欣¹, 刘祖文^{1,2*}, 张军¹

(1.江西理工大学河流源头水生态保护江西省重点实验室,江西赣州 341000; 2.江西水利电力大学鄱阳湖流域水工程安全与资源高效利用国家地方联合工程实验室,江西南昌 330099)

摘要:以牛骨粉作为生物质原料, $MgCl_2$ 和 $FeCl_3$ 为改性剂,通过共沉淀及共热解制备了镁铁双金属氧化物改性生物炭(MFBC),用于高效去除水溶液中的 Pb^{2+} 。采用扫描电镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、X射线粉末衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)等表征手段对材料进行分析,通过批量吸附实验分析不同实验因素对 Pb^{2+} 的吸附性能影响,并通过吸附动力学模型与等温吸附模型分析改性生物炭对 Pb^{2+} 的吸附特性。结果表明,MFBC对 Pb^{2+} 的吸附符合准二级动力学方程和Langmuir模型,吸附过程以单层化学吸附为主;MFBC对 Pb^{2+} 的吸附机制主要包括表面络合、阳离子- π 键、离子交换和共沉淀;以废弃骨资源为原料制备的MFBC是一种具有前景的高效吸附剂,可用于修复重金属污染水域。

关键词:骨源生物炭;双金属氧化物; Pb^{2+} ;吸附

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)08-0117-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.08.022

Study on adsorption characteristics of Mg-Fe oxides modified bone-derived biochar on Pb^{2+}

TANG Si-qi¹, ZHENG Zi-long¹, TAN Ling¹, YU Xin¹, LIU Zu-wen^{1,2*}, ZHANG Jun¹

(1.Jiangxi Provincial Key Laboratory of River Source Water Ecological Protection, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China; 2.National-local Joint Engineering Laboratory for Water Engineering Safety and Resource Efficient Utilization in Poyang Lake Basin, Jiangxi University of Water Resources and Electric Power, Nanchang 330099, China)

Abstract: Using cowbone powder as biomass raw material, $MgCl_2$ and $FeCl_3$ as modifiers, Mg-Fe oxides modified biochar (MFBC) is prepared via co-precipitation and co-pyrolysis methods, and applied to remove Pb^{2+} from aqueous solution efficiently. The prepared MFBC is characterized by using SEM, FT-IR, XRD and XPS, and the influences of different experimental factors on its performance in the adsorption of Pb^{2+} are analyzed through batch adsorption experiments. The adsorption characteristics of Pb^{2+} by MFBC is explored through adsorption kinetics model and isothermal adsorption model. It is found that the adsorption process fits well with the pseudo-second-order kinetic equation and Langmuir model, and is dominated by monolayer chemisorption. The adsorption mechanism of MFBC for Pb^{2+} mainly include surface complexation, cation- π bonding, ion exchange, and coprecipitation. In conclusion, MFBC prepared from waste bone resources is a promising and efficient adsorbent that can be used for the remediation of heavy metals contaminated water bodies.

Key words: bone-derived biochar; bimetallic oxides; Pb^{2+} ; adsorption

铅是一种有毒重金属元素,在制造蓄电池、印刷、电镀、涂料、陶瓷等过程中会产生大量含铅废水污染环境^[1],同时铅在人体内积累过多会干扰人体的正常生理功能,对人体中枢神经系统、造血细胞、肾脏和骨骼造成严重损害^[2]。因此, Pb^{2+} 废水的处理已成为一个普遍而紧迫的问题。

目前去除水体中重金属离子的主要方法包括化学沉淀法、离子交换法、膜分离法和吸附法等^[3]。

其中吸附法具有低成本、优越吸附率、易于操作和可重复利用性等优点,得到广泛关注和应用^[4]。生物炭作为一种对环境无害的吸附剂,通常是通过多种生物质在高温下进行缺氧热解而获得的,由于其比表面积高、孔体积大以及含大量官能团的结构,生物炭被认为是去除水体重金属污染物的首选吸附剂之一^[5]。通过热解动物骨头废料获得的骨源生物炭,因其含有羟基磷灰石、碳酸盐与磷酸盐等成分,在重

收稿日期:2024-11-14;修回日期:2025-06-11

基金项目:国家自然科学基金项目(52160019);江西省自然科学基金项目(20232ACB204013);江西省职业早期青年科技人才培养项目(20244BCE52175);江西理工大学高层次人才科研启动项目(jxust-17)

作者简介:唐思琦(2000-),男,硕士生,研究方向为重金属污染控制,494418118@qq.com;刘祖文(1969-),男,博士,教授,研究方向为离子型稀土矿区土壤氮化物、重金属迁移转化规律,通讯联系人,liuzw@jxust.edu.cn。

金属污染修复中起到了有效的吸附剂作用^[6]。而中国每年会产生大量废弃动物骨骼需要妥善处理,其价格低廉且不易储存,大多堆置与废弃,造成资源浪费与环境污染问题^[7]。因此利用废弃骨料制成生物炭吸附剂用于去除重金属污染是实现废弃物资源化利用的关键策略,实现“以废治污”的有效途径。

原始生物炭因其孔隙率低和吸附位点少,限制了其吸附性能。为了进一步提高生物炭的吸附性能,需对生物炭进行改性。目前通过金属或金属氧化物对生物炭进行改性备受关注,金属氧化物改性生物炭可以赋予生物炭更多的活性位点以及更丰富的官能团结构以提高吸附效果^[8],Fe 改性通过改善理化性质来增强生物炭的吸附能力^[9],Mg 改性可以扩大生物炭的比表面积和孔体积^[10]。Wu 等^[11]制备了用于 Pb(II) 废水净化的 Mg 涂层生物炭。与未改性的生物炭相比,改性生物炭对 Pb(II) 的吸附容量提高了 20 倍。

本研究以废弃牛骨为原材料与 MgCl₂ 和 FeCl₃ 共沉淀,再通过热解成功制备镁铁双金属氧化物改性生物炭(MFBC),使用 SEM、FT-IR、XRD 对 MFBC 的形貌结构和化学组成进行表征和分析,通过批量吸附试验研究不同实验因素对 Pb²⁺ 的吸附性能影响,通过吸附动力学和吸附等温线研究其吸附特性。此外,通过分析吸附剂吸附前后的结构变化,研究 MFBC 对 Pb²⁺ 的吸附机理。

1 材料和方法

1.1 材料

所用的化学药品均为分析纯及以上。硝酸铅 [Pb(NO₃)₂]、氢氧化钠(NaOH)、硝酸(HNO₃)等主要试剂购于西陇科学试剂公司;六水氯化镁(MgCl₂·6H₂O)、六水氯化铁(FeCl₃·6H₂O)购自天津致远化学试剂有限公司。

1.2 镁铁双金属改性骨源生物炭的制备

将牛骨粉末放入坩埚中,在马弗炉中以 5℃/min 的速度升温煅烧至 500℃,热解 2 h,将所得样品用超纯水洗涤,然后放入干燥箱中烘干,研磨后得到原始牛骨生物炭,记作 BC。

将 10 g 牛骨粉缓慢加入到 100 mL 含 15.23 g MgCl₂·6H₂O 和 6.77 g FeCl₃·6H₂O 的混合溶液中,将该混合溶液进行超声波处理,确保牛骨粉均匀分散在 MgCl₂·6H₂O 和 FeCl₃·6H₂O 混合溶液中。然后将混合物放入烧杯中置于加热磁力搅拌器上,在

搅拌过程中,将 1 mol/L NaOH 缓慢加入溶液至体系 pH 为 10.0,然后保持 60℃ 水浴,搅拌 6 h。搅拌后,将混合物离心,弃去上清液,用去离子水彻底洗涤残渣 3 次。然后将洗涤后的物质在 80℃ 下烘干 24 h。烘干后将其置于马弗炉中,以 5℃/min 的速度升温煅烧至 500℃,热解 2 h。冷却至室温后取出,放入干燥箱中调至 60℃ 烘干,得到镁铁双金属氧化物改性生物炭,记作 MFBC。

1.3 材料表征

利用扫描电镜(SEM, Sigma 300, 德国 ZEISS)对材料的表面形貌进行观察;采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iS20, 美国 Thermo Fisher)测定材料的化学组成;采用 X 射线衍射仪(XRD, 日本 Rigaku SmartLab SE)测定材料的晶相结构;利用 X 射线光电子能谱(XPS, K-Alpha, 美国 Thermo Scientific)分析材料的表面元素组成和元素价态。

1.4 吸附实验

将 Pb(NO₃)₂ 溶解在超纯水中,制备 1 000 mg/L Pb²⁺ 的储备液。研究不同因素对生物炭吸附 Pb²⁺ 的影响。在单一吸附系统中,探究了生物炭用量(5~40 mg)、初始 pH(2~6)、反应时间(5~1 440 min)和 Pb²⁺ 浓度(50~400 mg/L)对生物炭吸附 Pb²⁺ 的影响。在控制变量的情况下,将生物炭和 100 mL Pb²⁺ 溶液在 150 r/min 等温振荡器中反应。典型反应条件为:BC 或 MFBC 用量为 20 mg, Pb²⁺ 浓度为 200 mg/L, 反应温度为 25℃。

等温吸附试验是采用硝酸铅配制含不同 Pb²⁺ 浓度(50、100、150、200、250、300、350、400 mg/L)的溶液,准确称取 0.02 g 生物炭放入含不同 Pb²⁺ 浓度的 100 mL 溶液中,在 150 r/min 转速下进行吸附试验,12 h 后取出样品,采用 0.45 μm 微孔滤膜进行过滤,测定上清液中 Pb²⁺ 浓度。采用式(1)和(2)分别拟合 Langmuir 吸附等温线模型和 Freundlich 吸附等温线模型。

Langmuir 吸附等温线模型:

$$C_e/q_e = 1/(q_{\max} \times K_L) + C_e/q_{\max} \quad (1)$$

Freundlich 吸附等温线模型:

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \times \ln C_e \quad (2)$$

式中, C_e 为溶液平衡浓度, mg/L; q_e 为平衡吸附容量, mg/g; q_{\max} 为最大吸附量, mg/g; K_L 为 Langmuir 模型平衡系数; K_F 为 Freundlich 模型的平衡系数; $1/n$ 为反映吸附亲和力的常数。

采用拟一级、拟二级动力学模型对 Pb(II) 的吸附过程进行研究,如式(3)、(4)。准确称取 0.02 g

生物炭放入初始 Pb^{2+} 浓度分别为 50、100、300 mg/L 的 20 mL 溶液中,在 pH 为 6.0、转速为 200 r/min 下进行振荡吸附试验,分别于 1、5、10、20、30、60、120、240、360、480、720、1 440 min 等不同时间点取样测试分析。

准一级动力学方程:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

准二级动力学方程:

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

式中: q_t 为 t 时刻平衡吸附容量, mg/g; t 为吸附反应时间, min; k_1 为准一级动力学反应速率常数, min⁻¹; k_2 为准二级动力学反应速率常数, mg/(min·mg)。

2 结果与讨论

2.1 镁铁双金属氧化物改性生物炭表征

2.1.1 SEM 分析

对制得的生物炭进行 SEM 分析,结果如图 1,展示了 500℃ 下制备的 BC 和 MFBC 样品表面的不同形态。原始骨源生物炭表面粗糙,布满形状不规则的不均匀颗粒物。镁铁改性后,双金属氧化物存在于改性后的生物炭表面及其孔隙内,呈现出片状结构,这种形貌归因于原始层状双金属氢氧化物在热解过程中通过脱水和脱羟基发生收缩和卷曲而引起的^[12]。这可导致生物炭表面积和孔隙率增加,从而增加了与 Pb^{2+} 结合的位点,增强了生物炭对 Pb^{2+} 的吸附作用。

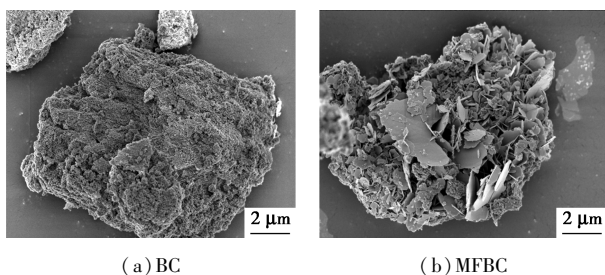


图 1 生物炭的扫描电镜图

2.1.2 FT-IR 表征

改性前后生物炭的 FT-IR 分析结果如图 2。BC 和 MFBC 红外光谱特征峰的位置基本相同,但峰的振动强度有所差异。改性前后生物炭均在 3434 cm^{-1} 处出现较强的吸收峰,这对应—OH 的伸缩振动^[13];均在 1040 、 873 、 604 cm^{-1} 和 566 cm^{-1} 出现 $V_3\text{ PO}_4^{3-}$ 反对称弯曲振动峰、 $V_2\text{ PO}_4^{3-}$ 反对称弯曲振动峰、 $V_4\text{ PO}_4^{3-}$ 反对称弯曲振动峰和 $V_1\text{ PO}_4^{3-}$ 反对称弯曲振动峰,这些都是骨生物炭中含有的羟基磷灰石的典型特征峰^[14]。改性后生物炭在

1040 、 873 、 604 cm^{-1} 处波峰有所降低,因为改性后的生物炭产生的金属氧化键与磷酸基团重叠^[15];而 566 cm^{-1} 处波峰反而有所增强,这表明 Mg^{2+} 和 Fe^{3+} 通过与含氧基团的相互作用,已成功掺入生物炭表面。

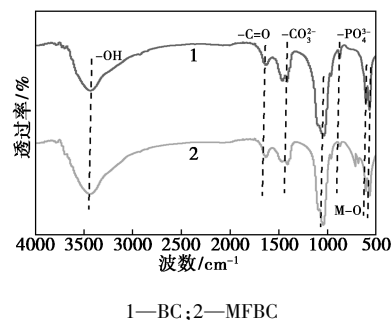


图 2 改性前后生物炭的 FT-IR 图

2.1.3 XRD 分析

从 BC 和 MFBC 的 XRD 图谱中可见(图 3),生物炭在 26.01° 、 31.73° 、 32.73° 、 39.58° 、 46.85° 、 49.85° 处记录的 2θ 衍射峰对应于羟基磷灰石的 (002)、(211)、(202)、(130)、(222)、(213) 晶面衍射峰^[16]。改性后生物炭在 26.01° 、 39.58° 、 46.85° 处衍射峰消失,表明金属氧化物的引入相对减少了骨生物炭的主要成分。改性后的生物炭在 $2\theta = 42.80^\circ$ 、 56.44° 和 62.63° 处出现衍射峰归因于 MgO 和 $MgFe_2O_4$ 的产生^[17],表明镁铁双金属氧化物成功加载到生物炭上。

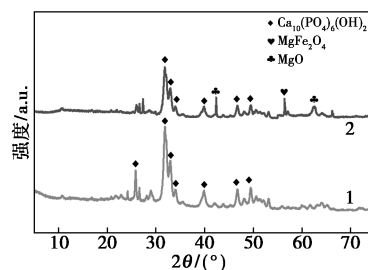


图 3 改性前后生物炭的 XRD 图

2.2 单因素吸附实验

2.2.1 不同热解温度对吸附效果的影响

如图 4(a) 所示,可以看出热解温度对生物炭材料吸附能力的影响较大,随着热解温度的升高,BC 和 MFBC 的吸附性能先增强后减弱,这是因为温度的升高有利于生物炭的再热解,促进其形成多孔结构,但是过高的温度会破坏其官能团和双金属氧化物的层状结构^[18],从而降低生物炭的吸附性能。在 pH 为 5、初始浓度为 200 mg/L、生物炭投加量为

20 mg 的情况下, 500℃ 热解温度下制备的 BC 和 MFBC 吸附 Pb²⁺ 能力最强, 在 500℃ 热解温度下制备的 MFBC 对 Pb²⁺ 吸附量能够达到 702 mg/g, 是 BC 吸附量(255 mg/g) 的 2.75 倍。

2.2.2 Pb²⁺ 初始浓度对吸附性能的影响

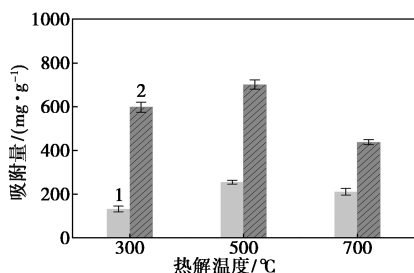
如图 4(b) 所示, 在 pH 为 5、生物炭投加量为 20 mg 的情况下, 随着初始 Pb²⁺ 浓度的升高, BC 和 MFBC 对 Pb²⁺ 的吸附量逐渐增加。在较低的 Pb²⁺ 浓度下, 生物炭的吸附位点尚未被完全占据, 而随着 Pb²⁺ 初始浓度增大, 与生物炭表面接触机率增高, 更多的活性位点被充分利用。当 Pb²⁺ 初始浓度从 200 mg/L 增加到 400 mg/L 时, 吸附量变化逐渐平缓, 这是由于吸附剂表面活性位点逐渐被 Pb²⁺ 占据, 趋于吸附饱和。

2.2.3 不同生物炭投加量对吸附性能的影响

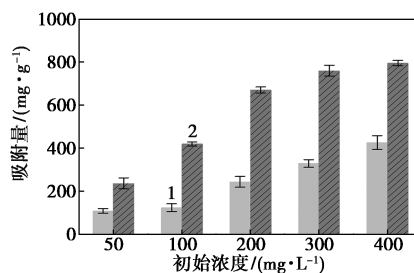
如图 4(c) 所示, 在 pH 为 5、初始浓度为 200 mg/L 的情况下, 随着生物炭投加量的增大, 吸附量呈现先增加后减小的趋势, 主要是由于生物炭的增加为吸附铅离子提供了更多的活性位点, 导致铅在吸附剂上的吸附量增加; 但随着生物炭投加量超过一定量后, 吸附量开始下降, 这是因为吸附剂过多, 容易相互叠加团聚, 大量活性位点不能被充分利用, 从而导致吸附量下降。

2.2.4 不同 pH 对吸附性能的影响

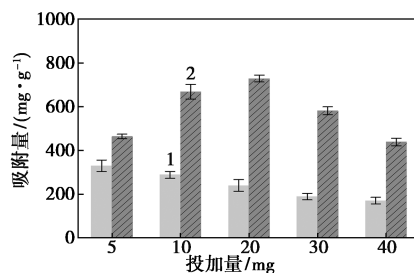
初始 pH 对生物炭吸附 Pb²⁺ 性能影响如图 4(d) 所示。在初始浓度为 200 mg/L、生物炭投加量为 20 mg 的情况下, 随着 pH 的升高, BC 和 MFBC 对 Pb²⁺ 的吸附量均呈现出增长趋势, 增长速率先快后慢, 最终在 pH=6 时分别达到 227.5 mg/g 和 716.95 mg/g。在低 pH 下, 生物炭表面吸附位点会质子化, 这大大降低了吸附位点与 Pb²⁺ 之间的静电相互作用程度, 导致 Pb²⁺ 吸附量较低^[19]。随着 pH 的升高, 质子化程度降低, 静电作用增强, 同时 Pb²⁺ 和质子之间对结合位点的竞争减少^[20], 更多的结合位点被释放出来, 从而提升了吸附效果。



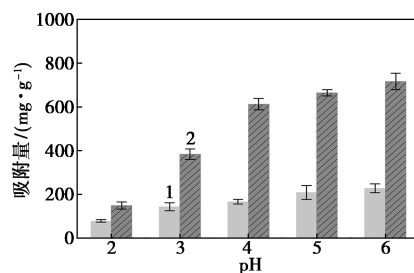
(a) 不同热解温度生物炭的影响



(b) Pb²⁺ 初始浓度的影响



(c) BC/MFBC 投加量的影响



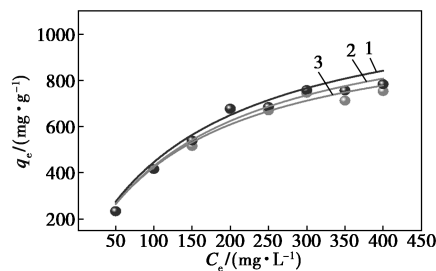
(d) 初始 pH 的影响

1—BC; 2—MFBC

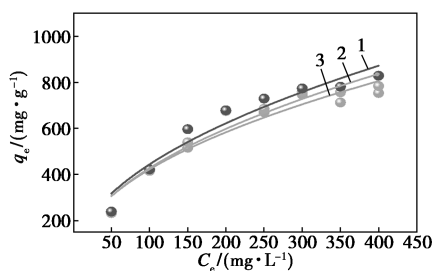
图 4 Pb²⁺ 吸附的影响

2.3 吸附等温线

利用 Langmuir 和 Freundlich 等温线模型进行模拟, 结果如图 5 所示。不同温度下 MFBC 对 Pb²⁺ 的吸附性能不同, 随着温度的升高, 吸附量也随之增加。从 25℃ 到 45℃, MFBC 对 Pb²⁺ 的吸附量从 754 mg/g 增加到 809 mg/g。这是因为温度升高分子间的热运动和扩散运动增强, 增大了吸附剂位点与 Pb²⁺ 的碰撞机率。表 1 可以看出, 在 25℃ 下以 Langmuir 模型拟合, MFBC 对 Pb²⁺ 的最大吸附量为 1 078 mg/g, 相关系数 R² = 0.96 高于 Freundlich 模型的相关系数(R² = 0.91), 说明该吸附过程更符合



(a) Langmuir 等温线模型



(b) Freundlich 等温线模型

1—45℃; 2—35℃; 3—25℃

图 5 MFBC 对 Pb²⁺ 的吸附等温线拟合

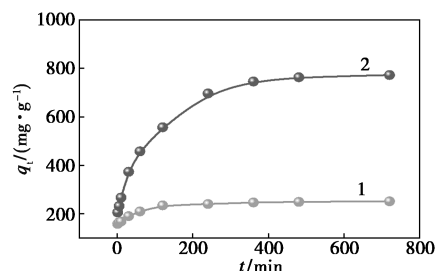
表 1 等温吸附拟合相关参数

模型	参数	温度		
		25℃	35℃	45℃
Langmuir	$q_{max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	1078	1147	1197
	k_L	6.49×10^{-3}	5.98×10^{-3}	5.93×10^{-3}
	R^2	0.96	0.98	0.98
Freundlich	$1/n$	0.47	0.48	0.49
	K_F	49.35	45.87	47.02
	R^2	0.91	0.94	0.94

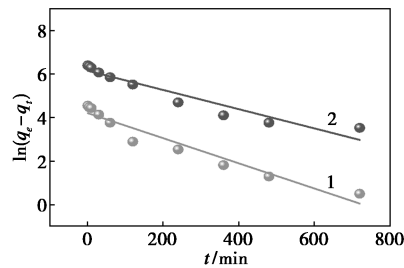
Langmuir 模型,即吸附过程是在吸附剂的均匀表面上单层化学吸附^[21]。

2.4 吸附动力学

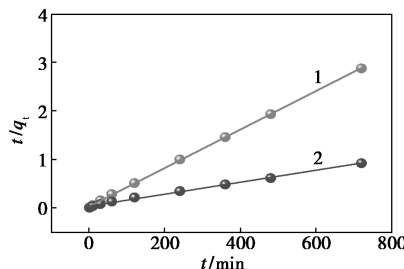
BC 和 MFBC 对 Pb²⁺ 吸附曲线及其 3 种拟合方式如图 6。由图 6(a) 可以看出,在相同条件下随着时间的增加,吸附容量逐渐上升。对于 MFBC,吸附在最初的 200 min 内较快,并在 12 h 内达到平衡,吸附容量达到 780 mg/g。初始阶段 Pb²⁺ 的快速吸附主要归因于 MFBC 上存在大量吸附位点和较高的 Pb²⁺ 浓度^[22]。然而随着吸附过程的进行,Pb²⁺ 浓度降低和吸附剂吸附位点减少,导致吸附速率降低^[23]。为了解吸附动力学机理,分别采用伪一阶和伪二阶模型拟合动力学进行模拟,如图 6(b)、(c) 所示,得出准一级和准二级动力学模型的相关系数 (R^2) 分别为 0.83 和 0.99,因此准二级吸附动力学模型能更好地描述 Pb²⁺ 在 MFBC 上的吸附过程,表明化学吸附在吸附过程中起主要作用^[24] (表 2)。同时使用内扩散模型来探索溶液中的吸附扩散行为,描述吸附过程速率控制[图 6(d)]。MFBC 和 BC 对 Pb²⁺ 的吸附曲线分为 2 个不同的阶段,第一段属于 Pb²⁺ 从溶液向样品表面的迁移,受分子扩散和膜扩散的控制。第二段可能是由于颗粒内扩散引起的^[25]。说明吸附过程膜扩散和颗粒内扩散可能是



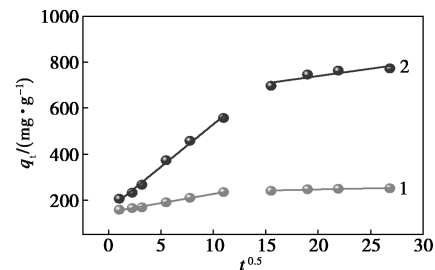
(a) Pb²⁺ 吸附曲线



(b) 准一级动力学拟合



(c) 准二级动力学拟合



(d) 颗粒内扩散模型拟合

1—BC; 2—MFBC

图 6 BC 和 MFBC 对 Pb²⁺ 吸附曲线及吸附机理探索

表 2 动力学拟合相关参数

动力学模型	$q_{e,exp}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	准一级动力学		
		$q_{e,cal}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	k_1	R_1^2
BC	252.5	49.39	3.51×10^{-3}	0.85
MFBC	780.7	340.89	2.82×10^{-3}	0.83
动力学模型	$q_{e,exp}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	准二级动力学		
		$q_{e,cal}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	k_2	R_2^2
BC	252.5	253.16	5.09×10^{-4}	0.99
MFBC	780.7	806.45	4.49×10^{-5}	0.98

同时发生,BC 和 MFBC 对 Pb^{2+} 的吸附速率由液膜扩散和颗粒内部扩散共同控制。

2.5 吸附机制

通过 FT-IR 光谱分析了 BC 和 MFBC 吸附 Pb^{2+} 前后官能团可能的变化,如图 7。在 $3450、1629\text{ cm}^{-1}$ 处的羟基($-OH$)、羰基($C=O$)峰的位置及强度都略有变化。这表明 $-OH$ 和 $C=O$ 等含氧官能团可能通过表面沉淀或络合作用参与了 Pb^{2+} 的去除^[26]。此外,在与 Pb^{2+} 相互作用后, $500\sim 100\text{ cm}^{-1}$ 处的磷酸基团峰强度和位置发生变化,这可能是由于磷酸基团与 Pb^{2+} 形成沉淀导致的^[27];在 566 cm^{-1} ($M-O$)处峰值的强度也有显著变化,说明 $M-O$ 基团可能参与了 Pb^{2+} 的络合过程^[28]。以上结果表明, $-OH、C=O、P-O、M-O$ 在 Pb^{2+} 的吸附过程中起显著作用。

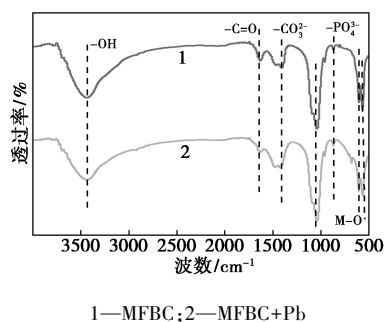


图 7 MFBC 吸附 Pb^{2+} 前后的 FT-IR 图

MFBC 吸附 Pb^{2+} 前后的 XRD 分析如图 8。MFBC 吸附 Pb^{2+} 后,出现了 $[Mg_4Fe(OH)_{10}Cl(H_2O)_3]_{0.6}$ 的特征峰,这表明镁铁双金属氧化物在水中部分恢复成双金属氢氧化物结构。该过程会产生 OH^- 为生物炭带来碱性环境,有助于 Pb^{2+} 在生物炭表面发生共沉淀^[29]。此外,还检测出羟基磷灰石的特征峰强度变小,同时出现 $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ 和 $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 的特征峰,表明在 MFBC 吸附 Pb^{2+} 过程中发生了沉淀,这是 Pb^{2+} 与生物炭上存在的羟基,以及与溶解的碳酸盐、磷酸盐之间的络合作用产生的^[30]。

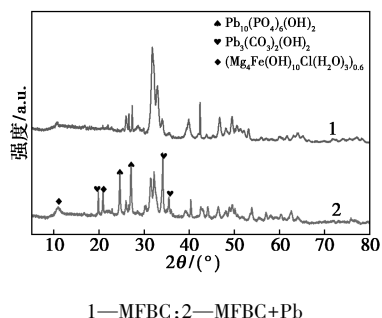


图 8 MFBC 吸附 Pb^{2+} 前后的 XRD 图

通过图 9(a) XPS 总光谱分析表明,在 138.1 eV 处出现了对应于 $Pb(II)$ 的新峰,说明 Pb^{2+} 成功结合到 MFBC 表面;图 9(b) $Pb\ 4f$ 光谱表明了 $Pb(II)$ 在 MFBC 上主要以 Pb^{2+} 和 $Pb-O$ 的形式存在;图 9(c) $O\ 1s$ 光谱分别在 $530.02、531.54\text{ eV}$ 和 532.66 eV 位置表现出 $M-O、C-O/P-O$ 和 $C=O$ 的吸收峰;图 9(d) $C\ 1s$ 光谱出现了 $C-C/C=C(284.8\text{ eV})、C-O(286.3\text{ eV})$ 和 $C=O(288.6\text{ eV})$ 的吸收峰。吸附 Pb^{2+} 后, $O\ 1s$ 和 $C\ 1s$ 峰的结合能及峰面积发生变化, $C-O/P-O$ 吸收峰相对面积由 71.37% 变为 74.73% , $C=O$ 峰面积由 17.75% 增大至 26.18% ,这是由于 $C-O$ 和 $C=O$ 能静电吸附重金属同时 $P-O$ 可通过络合作用沉淀 Pb^{2+} ^[31]。 $M-O$ 吸收峰相对面积 10.54% 减小至 3.32% ,可能是由于 Pb^{2+} 与 $M-O$ 键结合形成 $M-O-M$ 键^[32]。 $C=C$ 吸收峰面积由 73.29% 变为 60.75% ,表明 $C=C$ 基团在吸附过程中发生了反应,存在 π 键吸附效应。

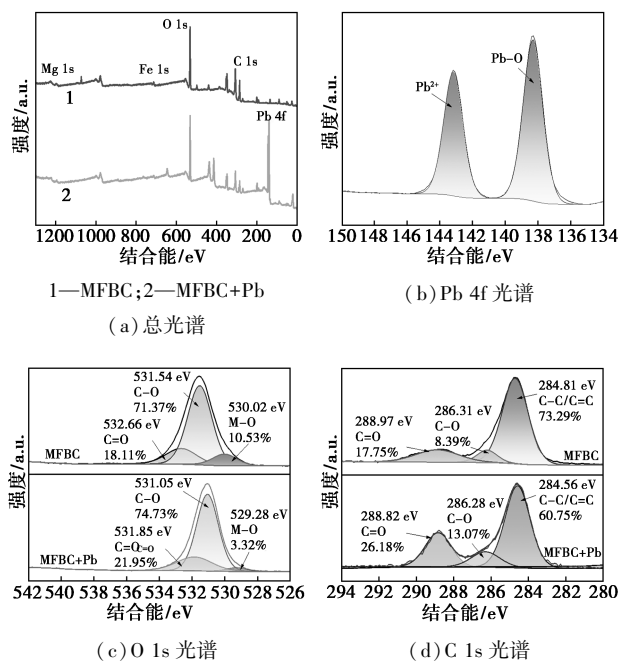


图 9 MFBC 吸附 Pb^{2+} 前后的 XPS 分析

3 结论

(1) 以废弃骨牛骨为原材料制备了骨源生物炭(BC)和镁铁双金属氧化物改性生物炭(MFBC)材料,在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下热解制备的 BC 及 MFBC 吸附效果最佳;改性后,在 pH 为 5、初始浓度为 200 mg/L 、生物炭投加量为 20 mg 的情况下, MFBC 对 Pb^{2+} 的吸附量从改性前(BC)的 255 mg/g 增加到 702 mg/g ,实现了对重金属的高效吸附。

(2) 通过吸附试验分析, 溶液 pH 对 MFBC 吸附 Pb²⁺ 有显著影响, 当 pH 为 6 时 MFBC 对 Pb²⁺ 吸附量最大, 达到 716.95 mg/g。通过动力学模拟和等温吸附模拟发现, MFBC 对 Pb²⁺ 的吸附行为符合准二级动力学模型和 Langmuir 等温线模型, 表明该吸附过程为单层化学吸附。

(3) MFBC 吸附 Pb²⁺ 后, 部分镁铁双金属氧化物水解成双金属氢氧化物结构, 该过程会产生 OH⁻ 为生物炭带来碱性环境。MFBC 吸附重金属的机理主要包括官能团络合、阳离子- π 键、离子交换以及与 PO₄³⁻ 和 CO₃²⁻ 的共沉淀反应。

综上所述, 本研究有助于废弃骨资源在重金属污染水环境修复中优化利用。

参考文献

- [1] Xu H J, Zhou Q, Yan T Y, *et al.* Enhanced removal efficiency of Cd²⁺ and Pb²⁺ from aqueous solution by H₃PO₄-modified tea branch biochar: Characterization, adsorption performance and mechanism[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(2): 112183.
- [2] Bai J, Chao Y Q, Chen Y M, *et al.* The effect of interaction between *Bacillus subtilis* DBM and soil minerals on Cu(II) and Pb(II) adsorption[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 78: 328-337.
- [3] Shrestha R, Ban S, Devkota S, *et al.* Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105688.
- [4] Myung E, Kim H, Choi N, *et al.* The biochar derived from *Spirulina platensis* for the adsorption of Pb and Zn and enhancing the soil physicochemical properties[J]. *Chemosphere*, 2024, 364: 143203.
- [5] Chen Q Y, Wang Y, He G, *et al.* KMnO₄-activated spinach waste biochar: An efficient adsorbent for adsorption of heavy metal ions in aqueous solution[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, 684: 133174.
- [6] Yu Q H, Liu H, Lv G C, *et al.* Mechanistic insight into lead immobilization on bone-derived carbon/hydroxyapatite composite at low and high initial lead concentration[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 900: 165910.
- [7] Azeem M, Shaheen S M, Ali A, *et al.* Removal of potentially toxic elements from contaminated soil and water using bone char compared to plant- and bone-derived biochars: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 427: 128131.
- [8] Li Y C, Yin H, Guo Z Y, *et al.* Effects of α -Fe₂O₃ modified chicken manure biochar on the availability of multiple heavy metals and soil biochemical properties[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(3): 109922.
- [9] Xiao B, Jia J L, Wang W R, *et al.* A review on magnetic biochar for the removal of heavy metals from contaminated soils: Preparation, application, and microbial response[J]. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 2023, 10: 100254.
- [10] Li J F. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) by Mg-modified straw biochar[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2023, 292: 131-140.
- [11] Wu J W, Wang T, Wang J W, *et al.* A novel modified method for the efficient removal of Pb and Cd from wastewater by biochar: Enhanced the ion exchange and precipitation capacity[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 754: 142150.
- [12] Zhang L Y. Removal of chloride ions from desulfurization wastewater by ZnMgAl-LDHs[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2023, 299: 110-117.
- [13] Kandel D R, Poudel M B, Radoor S, *et al.* Decoration of dandelion-like manganese-doped iron oxide microflowers on plasma-treated biochar for alleviation of heavy metal pollution in water[J]. *Chemosphere*, 2024, 357: 141757.
- [14] Xiao J, Hu R, Chen G C. Micro-nano-engineered nitrogenous bone biochar developed with a ball-milling technique for high-efficiency removal of aquatic Cd(II), Cu(II) and Pb(II)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 387: 121980.
- [15] Sivaranjane R, Kumar P S, Chitra B, *et al.* A critical review on biochar for the removal of toxic pollutants from water environment[J]. *Chemosphere*, 2024, 360: 142382.
- [16] Xiao J, Li X G, Zhang X P, *et al.* Contrasting effect of pristine, ball-milled and Fe-Mn modified bone biochars on dendroremediation potential of *Salix jiangsuensis* "172" for cadmium- and zinc-contaminated soil[J]. *Environmental Pollution*, 2024, 341: 123019.
- [17] Lin P C, Liu H, Yin H, *et al.* Remediation performance and mechanisms of Cu and Cd contaminated water and soil using Mn/Al-layered double oxide-loaded biochar[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2023, 125: 593-602.
- [18] Yang Y Y, Tan X F, Almatrafi E, *et al.* Alfalfa biochar supported Mg-Fe layered double hydroxide as filter media to remove trace metal(loid)s from stormwater[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 844: 156835.
- [19] Feng H X, Yang F, Wei C Y. Developing goethite modified reed-straw biochar for remediation of metal(loid)s co-contamination[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, 692: 133942.
- [20] Deng S M, An Q, Song J, *et al.* Enhancement of Mn²⁺, Fe²⁺ and NH₄⁺-N removal by biochar synergistic strains combined with activated sludge in real wastewater treatment[J]. *Chemosphere*, 2024, 359: 142271.
- [21] Li Y Y, Wu Y L, Chen N, *et al.* Preparation of metal oxide-loaded nickel foam adsorbents modified by biochar for the removal of cationic dyes from wastewater[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2023, 51(8): 100278.
- [22] Awogbemi O, Kallon D V V. Progress in agricultural waste derived biochar as adsorbents for wastewater treatment[J]. *Applied Surface Science Advances*, 2023, 18: 100518.
- [23] Li A Y, Xie H Q, Qiu Y, *et al.* Resource utilization of rice husk biomass: Preparation of MgO flake-modified biochar for simultaneous removal of heavy metals from aqueous solution and polluted soil[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 310: 119869.

(下转第 129 页)

- ence, 2009, 114(1): 630-642.
- [3] Petersen R J. Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 1993, 83(1): 81-150.
- [4] 郑力玮, 王昊, 李悦, 等. 聚乙烯亚胺在界面聚合法制备纳滤膜中的应用 [J]. *膜科学与技术*, 2023, 43(3): 158-166.
- [5] 王鹤铭, 刘恩华, 魏飞. 聚偏氟乙烯-聚酰胺管式复合膜的分离性能研究 [J]. *水处理技术*, 2021, 47(3): 47-51.
- [6] Yu S, Zhou Q, Shuai S, *et al.* Thin-film composite nanofiltration membranes with improved acid stability prepared from naphthalene-1,3,6-trisulfonylchloride (NTSC) and trimesoyl chloride (TMC) [J]. *Desalination*, 2013, 315: 164-172.
- [7] Zhu Y, Dou P, He H, *et al.* Improvement of permeability and rejection of an acid resistant polysulfonamide thin-film composite nanofiltration membrane by a sulfonated poly(ether ether ketone) interlayer [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 239: 116528.
- [8] Borondics F, Jossent M, Sandt C, *et al.* Supercontinuum-based Fourier transform infrared spectromicroscopy [J]. *Optica*, 2018, 5(4): 378-381.
- [9] Orloff J. Thermal field emission for low voltage scanning electron microscopy [J]. *Journal of Microscopy*, 2011, 140(3): 303-311.
- [10] Mika Mänttari, Arto Pihlajamäki, Kaipainen E, *et al.* Effect of temperature and membrane pretreatment on the filtration properties of nanofiltration membranes [J]. *Desalination*, 2002, 145(1): 81-86.
- [11] Yuan T, Hu Y, He M, *et al.* Spinning-assist layer-by-layer assembled polysulfonamide membrane for reverse osmosis from naphthalene-1,3,6-trisulfonylchloride (NTSC) and piperazine (PIP) [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(9): 9.
- [12] Liu M, Yao G, Cheng Q, *et al.* Acid stable thin-film composite membrane for nanofiltration prepared from naphthalene-1,3,6-trisulfonylchloride (NTSC) and piperazine (PIP) [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 415/416: 122-131.
- [13] Lee K R. Cosolvent-driven interfacial polymerization for superior separation performance of polyurea-based pervaporation membrane [J]. *Polymers*, 2021, 13(8): 12.
- [14] Moghadassi A R, Bagheripour E, Hosseini S M. Investigation of the effect of tetrahydrofuran and acetone as cosolvents in acrylonitrile-butadiene-styrene-based nanofiltration membranes [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(26): 6.
- [15] Liu Y, Zhao Y, Wang X, *et al.* Effect of varying piperazine concentration and post-modification on prepared nanofiltration membranes in selectively rejecting organic micropollutants and salts [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 582: 274-283.
- [16] Liu X C, Zhao Y X, Li Q X, *et al.* Surface tension, interfacial tension and emulsification of sodium dodecyl sulfate extended surfactant [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 494: 201-208.
- [17] Zhang R, Zhu Y, Zhang L, *et al.* Polyamide nanofiltration membranes from surfactant-assembly regulated interfacial polymerization: The effect of alkyl chain [J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2021, 222(20): 9.
- [18] Cheng J, Zhang Z, Shi W, *et al.* A novel polyester composite nanofiltration membrane prepared by interfacial polymerization catalysed by 4-dimethylaminopyridine: Enhanced the water permeability and anti-fouling ability [J]. *Polymer: The International Journal for the Science and Technology of Polymers*, 2018, 153: 24-32.
- [19] Zhang R, Yu S, Shi W, *et al.* A novel polyesteramide thin film composite nanofiltration membrane prepared by interfacial polymerization of serinol and trimesoyl chloride (TMC) catalyzed by 4 dimethylaminopyridine (DMAP) [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 542: 68-80.
- [20] Wang B, Zhao D. Polyamide layer sulfonation of a nanofiltration membrane to enhance perm: Electivity via regulation of pore size and surface charge [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32(10): 4041-4051.
- [21] Hoseinpour H, Peyravi M, Nozad A, *et al.* Static and dynamic assessments of polysulfonamide and poly(amide-sulfonamide) acid-stable membranes [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 67: 453-466.
- [22] Trushinski B J, Dickson J M, Smyth T. Polysulfonamide thin-film composite reverse osmosis membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 1998, 143(1): 181-188. ■
-
- (上接第 123 页)
- [24] Ren Y S, Khan H, Khan B, *et al.* Application of eucalyptus wood waste-derived biochar for adsorption of aluminum from aqueous solutions [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2023, 287: 116-123.
- [25] Yang X Y, Deng D D, Liu Z, *et al.* Pb/As simultaneous removal from soil leachate of Pb/Zn smelting sites by magnetic biochar [J]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 365: 121526.
- [26] Su X Y, Chen Y, Li Y F, *et al.* Enhanced adsorption of aqueous Pb(II) and Cu(II) by biochar loaded with layered double hydroxide: Crucial role of mineral precipitation [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 357: 119083.
- [27] Lyu P, Li L F, Huang X Y, *et al.* Ternary Ca-Mg-Al layered double hydroxides for synergistic remediation of As, Cd, and Pb from both contaminated soil and groundwater: Characteristics, effectiveness, and immobilization mechanisms [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 442: 130030.
- [28] Chen X C, Zhong J Y, Lin H Y, *et al.* Efficient enrichment of uranium(VI) in aqueous solution using magnesium-aluminum layered double hydroxide composite phosphate-modified hydrothermal biochar: Mechanism and adsorption [J]. *Chemosphere*, 2024, 362: 142667.
- [29] Ji X G, Liu Y C, Gao Z L, *et al.* Efficiency and mechanism of adsorption for imidacloprid removal from water by Fe-Mg co-modified water hyacinth-based biochar: Batch adsorption, fixed-bed adsorption, and DFT calculation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 330: 125235.
- [30] Abdin Y, Usman A, Ok Y S, *et al.* Competitive sorption and availability of coexisting heavy metals in mining-contaminated soil: Contrasting effects of mesquite and fishbone biochars [J]. *Environmental Research*, 2020, 181: 108846.
- [31] Zhou J R, He Y J, Huang L K, *et al.* Preparation of magnetic biochar from macadamia nutshell pretreated by FeCl₃-assisted mechanochemical activation for adsorption of heavy metals [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(4): 113122.
- [32] Li Y C, Wang S J, Ouyang X F, *et al.* Acetate anions intercalated Fe/Mg-layered double hydroxides modified biochar for efficient adsorption of anionic and cationic heavy metal ions from polluted water [J]. *Chemosphere*, 2024, 362: 142652. ■