DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2024.083
开放科学(资源服务)标识码OSID:

碱性富硅生物炭基复合材料吸附Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)的机理

黄俊峰,俞缙,罗金志,蔡燕燕,严健辉
(华侨大学 土木工程学院,福建 厦门 361021)

摘　要:工业废弃物引发的重金属污染问题日益严峻,严重威胁人类健康与生态环境。生物炭在重金属污染修复领域具备较大应用潜力,但在低pH值、高重金属浓度条件下,原状生物炭修复效果有限。为有效解决这个问题,以火龙果皮为前驱体,在500 ℃条件下热解2 h制备生物炭,进一步制备得到绿色生物炭-偏高岭土-硅酸钠复合吸附剂(GBMSs)。试验结果表明,在pH值为2的条件下,GBMSs对锌的吸附容量达67.37 mg/L,展现出优异的吸附性能。吸附动力学与吸附等温线研究结果显示:GBMSs对铜、锌的吸附过程与Langmuir模型、伪二阶动力学方程高度吻合,吸附形式属于均质单分子层表面吸附,吸附速度较快且吸附容量随pH值的升高而增加。结合XRD、SEM-EDS表征分析可知,GBMSs的主要吸附机制为化学吸附,同时离子交换、表面络合、共沉淀等起重要作用。研究证实,GBMSs在重金属污染治理方面具有广阔的应用前景。

关键词:生物炭;重金属;吸附动力学;等温线模型;吸附机理
中图分类号:X703.5　　**文献标志码:**A　　**文章编号:**2096-6717(2026)04-0243-12

Adsorption mechanism of Cu (Ⅱ) and Zn (Ⅱ) on alkaline silica-enriched biochar composites

HUANG Junfeng, YU Jin, LUO Jinzhi, CAI Yanyan, YAN Jianhui
(School of Civil Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, Fujian, P. R. China)

Abstract: Heavy metal contamination stemming from industrial waste is an increasingly grave issue with extensive repercussions for human health and ecological environment. Biochar has been demonstrated to have significant potential in the remediation of heavy metal pollution. However, the effectiveness of raw biochar is constrained under conditions of low pH and high heavy metal concentrations. In order to address this challenge effectively, this study utilized dragon fruit peels as precursors to prepare biochar via pyrolysis at 500 °C for 2 hours. The development of an efficient green adsorbent termed GBMSs (green biochar-metakaolin-sodium silicate) has been accomplished. Response surface methodology (RSM) tests revealed that GBMSs exhibited exceptional adsorption performance for zinc, achieving up to 67.37 mg/L at pH=2. Kinetic and isothermal

收稿日期:2024-06-05
基金项目:国家自然科学基金(52278351)
作者简介:黄俊峰(1998-),男,主要从事滨海污染淤泥资源化利用及低炭化修复技术研究,E-mail:22014086015@stu.hqu.edu.cn。
俞缙(通信作者),男,博士,教授,E-mail:bugyu0717@163.com。
Received: 2024-06-05
Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. 52278351)
Author brief: HUANG Junfeng (1998 -), main research interests: resource utilization of coastal polluted silt and low-carbon remediation technology, E-mail: 22014086015@stu.hqu.edu.cn.
YU Jin (corresponding author), PhD, professor, E-mail: bugyu0717@163.com.

adsorption studies indicated that adsorption of Cu and Zn onto GBMSs closely followed the Langmuir model and the pseudo-second-order kinetic equation, suggesting homogeneous monolayer surface adsorption with a rapid adsorption rate, and the adsorption capacity increased with rising pH. In-depth analysis using XRD and SEM-EDS techniques identified chemisorption as the primary adsorption mechanism, with ion exchange, surface complexation, and co-precipitation playing significant roles. These findings confirm that GBMSs, as an environmentally friendly and efficient adsorbent, holds considerable promise for the treatment of heavy metal pollution.

Keywords: biochar; heavy metals; adsorption kinetics; isotherm model; adsorption mechanism

随着工业化的快速发展,工业密集带中部分废水未经妥善处理便直接排放,会引发重金属污染。污染物扩散进入土体,造成水体和土体重金属超标,给人类健康和生态环境带来潜在风险[1]。当前重金属污染问题已受到全球广泛关注[2-5]。以中国水体与土壤重金属污染现状为例,镉、铜、铅、锌等重金属含量普遍超出背景值[6-7],污染区域具有pH值较低、污染物浓度较高的特点。

目前重金属污染处理方法主要包括化学沉淀法、生物修复法、膜吸附法等[8-10],这些方法被证明安全有效,但高成本和高技术要求使其难以推广。寻求经济合理的修复方式逐渐成为学界关注的热点,其中生物炭吸附处理[11-13]受到学界及行业的广泛关注,且被证实能成功实现重金属污染修复[14-16]。生物炭是生物质在无氧条件下经过高温热解产生的炭材料,具有比表面积大、性质稳定的特点,在环境修复中备受关注。目前制备生物炭的前驱体通常包括农林业、工业废弃物等,如秸秆[17]、动物粪便[18]、果皮[19]、木质材料[20]等。与动物粪便相比,果皮处理工艺更简单,原材料重金属含量更低[21-22],兼具热解时间短、碳排放低等优势。利用果皮制备生物炭能降低农业废弃物带来的环境负面效应,实现废弃物高效利用。然而,在面对高浓度、低pH值重金属污染物时,原状生物炭表面官能团位点易被还原或氧化,导致其吸附能力受限,修复效果难以达到预期[23-24]。因此,有必要提升生物炭在此类环境中的吸附性能。鉴于原状生物炭修复重金属污染效果有限,学者们提出的改性方法主要有物理方法和化学方法[25-27]。黏土矿物与生物炭结合的方法已成为一种经济有效的策略。常见的沸石粉、蒙脱石粉等黏土矿物为具有多孔结构的硅铝质矿物,已被证明对重金属污染物具有一定的吸附能力[28-30]。研究发现,将生物炭与黏土矿物结合能显著增强其吸附效果[31]。此外,黏土矿物为碱性,炭质基质能固定黏土颗粒,提高体系的pH值,进而增强材料对酸性环境的耐受性[32]。该方法成本低廉、操作简单、原材料易获取,具有良好的应用前景。

笔者以火龙果皮为原料,在500 ℃条件下热解2 h制备生物炭,再掺杂碱性多铝硅材料(偏高岭土MK、硅酸钠SS),制备碱性富硅生物炭基复合材料GBMSs。通过批量吸附试验探究其吸附性能,并结合微观表征分析阐明GBMSs对铜、锌的吸附机理。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 偏高岭土与硅酸钠

试验所用偏高岭土采用高岭土置于马弗炉内高温煅烧一定时间,再经粉碎研磨制得。硅酸钠($NaSiO_2·9H_2O$)为分析纯、白色粉末,主要化学成分及含量见表1。

表1 偏高岭土和硅酸钠的主要化学成分

Table 1 Main chemical compositions of metakaolin and sodium silicate

单位:%

材料	SiO_2	Na_2O	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	CaO	MgO
偏高岭土	49.63	0.06	45.12	0.37	0.34	0.12	0.16
硅酸钠	29.99	13.75	—	—	—	—	—

注:—表示无该项物质。

1.1.2 生物炭及碱性富硅生物炭基复合材料的制备

火龙果采购于厦门农贸市场,取果皮作为原状生物质材料,用去离子水将其清洗3~5次,去除表面杂质,切成1~2 cm小段,置于70 ℃烘箱中烘干12 h至恒重。取出烘干样品,用研磨机研磨过筛,获得0.5~1.0 mm粉末。采用管式炉开展试验,为保证惰性气氛,先通入氮气5 min;在纯氮气气氛(200 mL/min)条件下,以10 ℃/min的升温速率升至500 ℃,恒温热解2 h。为防止样品氧化,以10 ℃/min的降温速率冷却至室温。收集所得生物炭,用去离子水抽滤洗涤数次,于70 ℃烘箱中烘干,置于密封容器中备用。制备的火龙果皮生物炭记为PBC(图1)。

将一定量偏高岭土分散于纯水中搅拌1 h,得到稳定的黏土悬浮液;向悬浮液中加入硅酸钠粉末,

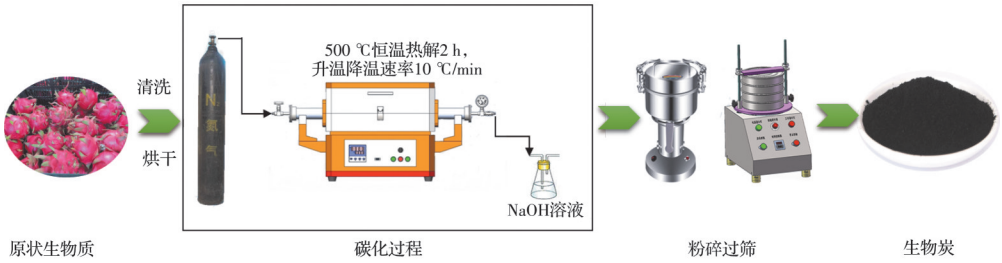


图 1　生物炭的制备

Fig. 1　Preparation of biochar

持续搅拌 1 h；再掺入上述自制生物炭 PBC，继续搅拌 1 h。处理完成后进行过滤，置于 45 ℃烘箱中烘干 12 h，自然冷却后装入密封袋中备用，所得复合材料记为 GBMSs。

1.2　碱性富硅生物炭基复合材料的响应面设计

通过响应面法开展复合材料 GBMSs 的研究，明确偏高岭土 MK、硅酸钠 SS 及生物炭 PBC 三组分之间的内在数理关系。已有研究表明[33-35]，偏高岭土与硅酸钠掺量过高易堵塞生物炭孔隙结构，降低材料吸附性能，只有合理控制掺量，才能充分发挥碱性富硅生物炭基材料各组分的性能。因此，根据 Box-Behnken 试验设计原理，选取偏高岭土 MK、生物炭 PBC 和硅酸钠 SS 为自变量 X_1、X_2、X_3，以 GBMSs 对 Zn 的吸附容量为响应值 Q 开展优化研究（见表 2）。

表 2　响应面实验因素水平表

Table 2　Factors and levels for response surface methodology experiment

材料	变量	−1(low)	0(middle)	+1(high)
MK	X_1	4%	6%	8%
PBC	X_2	4%	6%	8%
SS	X_3	4%	6%	8%

为提升预测精度，进行 3 次平行试验并选取中心试验值，共 17 个试验点。pH 值是影响吸附效果的因素，酸性环境会加剧重金属浸出。因此，为更好地探究 GBMSs 的吸附性能，设定溶液 pH 值为 2 开展响应面试验（图 2）。试验数据采用 Design-Expert 13 软件进行分析，所采用的二次项模型见式(1)[36]。

$$Q=\beta_0+\sum_{i=1}^{3}\beta_i X_i+\sum_{i=1}^{3}\beta_{ii}X_i^2+\sum_{i=1}^{3}\sum_{j\geqslant 1}\beta_{ij}X_iX_j \quad (1)$$

式中：Q 为响应值；β_0、β_i、β_{ii}、β_{ij} 分别为常数项、线性项、平方项、二次交互项系数；X_i、X_j 为代码水平上的自变量。

1.3　材料的表征

1）采用扫描电子显微镜（Zeiss Sigma 300，德国蔡司集团）对生物炭和 GBMSs 进行扫描，观察样品

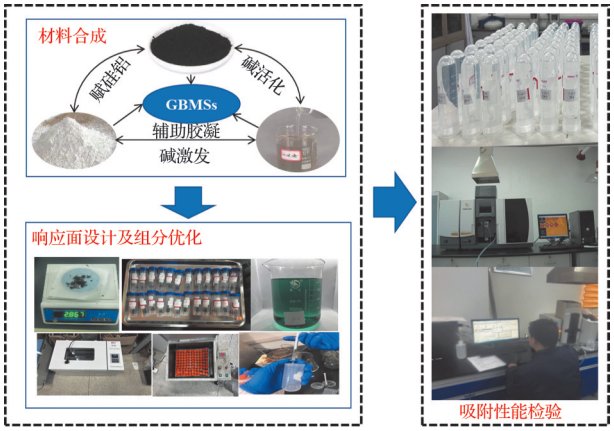


图 2　GBMSs 研究设计思路及吸附性能检测

Fig. 2　Design concept and adsorption performance test of GBMSs

表面形貌并分析元素组成，测试前对样品进行喷金处理，放大倍数为 500～5 000；2）采用有机元素分析仪（Elementar Vario EL，德国 Elementar 公司）与电感耦合等离子体发射光谱仪（Agilent 5110，美国 Agilent 公司）测定生物炭和 GBMSs 的元素组成，得到材料 C、H、O、N、P 等元素的含量并开展分析；3）采用 X 射线衍射仪（SmartLab SE，日本 Rigaku 公司）测定生物炭与 GBMSs 的结晶矿物结构，测试靶材为铜靶，扫描速度为 5 (°)/min，扫描范围为 5°～90°。

2　批量吸附试验

2.1　pH 值为 2 条件下 GBMSs 对 Zn^{2+} 的吸附

在常温（25 ℃）条件下，分别将 50 mg GBMSs 与 25 mL Zn^{2+} 浓度为 0（背景溶液）、200 mg/L 的溶液混合；采用稀 HCL、NaOH 溶液将混合物的初始 pH 值调至 2.0±0.2，以 200 r/min 的转速恒温振荡 48 h；随后采用孔径为 0.45 μm 的尼龙膜过滤器过滤上层悬浊液，将所得滤液置于 4 ℃环境保存，待测重金属含量。按照《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》（GB 5085.3—2007）[37]测定溶液中 Zn^{2+} 的浓度。

2.2　吸附等温试验

分别称取 50 mg GBMSs 置于 25 mL 不同浓度的 Cu^{2+}、Zn^{2+} 溶液（50～800 mg/L）中，于 50 mL 离

心管内混合;采用稀HCL或NaOH溶液将混合物的初始pH值分别调至2.0±0.2、4.0±0.2、6.0±0.2,在25 ℃、200 r/min转速条件下恒温振荡48 h;采用孔径为0.45 μm的尼龙膜过滤器过滤上层悬浊液,所得滤液置于4 ℃环境保存,用于测定重金属含量;收集滤膜表面残留固体,经去离子水洗涤至中性后于40 ℃条件下干燥12 h至恒重,用于后续XRD和SEM-EDS测试分析。

2.3 吸附动力学试验

为研究GBMSs的吸附动力学特性,分别将50 mg GBMSs置于25 mL浓度为200 mg/L的Cu^{2+}、Zn^{2+}溶液中;在25 ℃条件下,于50 mL离心管内以200 r/min的速度恒温振荡,分别在不同时间(0、15、30、60、120、180、240、300、360、480、600、720、1 440、2 160、2 880 min)取出离心管,采用孔径为0.45 μm的尼龙膜过滤器过滤上层悬浊液,所得滤液置于4 ℃环境下保存,用于后续重金属浓度检测。

2.4 吸附试验定量分析

利用火焰/石墨炉原子吸收光谱仪(ICE 3500,美国赛默飞世尔科技公司)测定待测液中Cu^{2+}、Zn^{2+}浓度。每组试验平行重复3次,取平均值。根据式(2)分别计算GBMSs对Cu^{2+}、Zn^{2+}的吸附容量Q_e[38]。

$$Q_e=\frac{(C_0-C_t)\times V}{m} \tag{2}$$

式中:C_0、C_t分别为吸附试验初始时刻与t时刻溶液中目标离子(Cu^{2+}或Zn^{2+})浓度,mg/L;V为溶液体积,L;m为吸附剂质量,g。

2.5 吸附理论

利用Design-Expert 13软件进行Box-Behnken响应面试验设计,采用Origin 2021软件完成数据绘图与拟合。吸附动力学试验结果表明,GBMSs对Cu^{2+}、Zn^{2+}的吸附过程符合两种典型动力学模型,即采用伪一阶动力学方程、伪二阶动力学方程对GBMSs的吸附动力学曲线进行拟合,见式(3)、式(4)[39]。

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

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

式中:q_t、q_e分别为t时刻、吸附平衡时Cu^{2+}/Zn^{2+}吸附容量,mg/g;k_1为伪一阶吸附速率常数,min^{-1};k_2为伪二阶吸附速率常数,g/(mg·min)。

为进一步探究碱性富硅生物炭基材料的吸附机理,分别采用Langmuir、Freundlich模型对吸附等温试验数据进行拟合[40],见式(5)、式(6)。

$$Q=\frac{C_e Q_{max}}{\left(K_L+C_e\right)} \tag{5}$$

$$Q=K_F C_e^{1/n} \tag{6}$$

式中:Q为平衡时吸附剂中的吸附质浓度,mg/g;C_e为平衡时溶液中的吸附质浓度,mg/L;Q_{max}为最大吸附容量,mg/g;K_L、K_F分别为Langmuir、Freundlich模型的平衡常数;$1/n$为Freundlich模型的吸附强度参数。

3 结果与讨论

3.1 生物炭表征

表3为PBC的主要元素含量表。由表3可知,PBC的主要元素为C和O。C/H、C/O的比值可作为炭化指标[19],其中C/H比值越大表明原状生物质制备成生物炭后得到了有效炭化;C/O的比值越大表明PBC的极性降低、亲水性增强,且氧含量较低,生物炭可形成稳定的芳香烃结构。火龙果生物炭表面形态如图3所示。原状火龙果生物炭为片层状排列的基质结构,表面分布着大量碳颗粒及大小不一的无规则孔隙,这些结构特性有利于生物炭吸附重金属离子。此外,生物炭含有C、O、Ca、Mg、K、Cl等元素,其中Ca、Mg可与重金属离子形成络合物,进一步增强生物炭稳定重金属的能力。

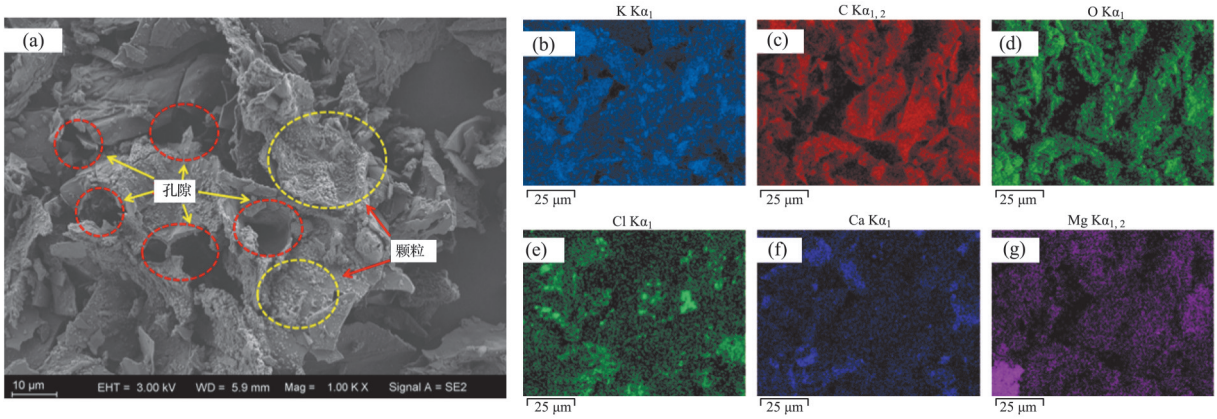
3.2 碱性富硅生物炭基响应面法设计优化结果

以GBMSs为吸附剂,开展对重金属Zn^{2+}的吸附试验,验证其吸附性能。图4为吸附试验结果及吸附模型回归分析结果,由图4可知,GBMSs能有效吸附Zn^{2+}。由图4(a)可知,单纯使用生物炭对Zn^{2+}的吸附效果较为显著;然而,生物炭与偏高岭土混合使用后吸附效果略有降低,这可能是因为小颗粒的偏高岭土吸附在生物炭表面和孔隙中,从而降低了生物炭对重金属的吸附速度与效果。相比之下,掺加硅酸钠的生物炭吸附效果优于纯生物炭,这可能是由于硅酸钠增加了生物炭表面的官能团,进而增强了其吸附性能。3种材料的配比对重金属吸附效果有显著影响,因此需选择合理的配比,以充分发挥材料的吸附效能。在17组响应面试验中,最高吸附容量达62.31 mg/g,最低为26.04 mg/g。

表3 火龙果生物炭的元素含量

Table 3 Elemental contents of dragon fruit biochar

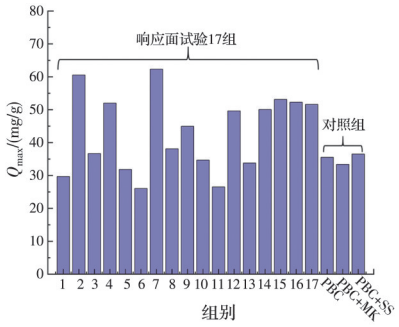
C/%	H/%	O/%	N/%	K/%	P/%	C/N	C/H	C/(O+N)
43.82	5.03	24.64	1.14	17.96	0.78	38.47	8.71	1.70



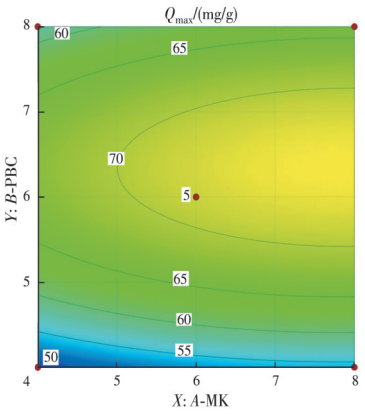
注：(a)为火龙果生物炭 1 000倍扫描电镜图；(b)～(g)为元素 K、C、O、Cl、Ca、Mg 的能谱图。

图 3　火龙果生物炭的 SEM-EDS 图

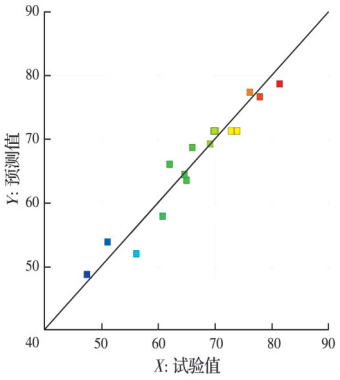
Fig. 3　SEM-EDS images of dragon fruit biochar



(a) GBMSs 对 Zn(Ⅱ)吸附性能



(b) 响应面



(c) 模型预测精度

图 4　碱性富硅生物炭响应面法及组分优化

Fig. 4　Response surface optimization of components for alkaline silica-rich biochar

采用 Design-Expert 13 软件对试验数据进行分析，构建二次多项式回归模型，模型方程如式(7)所示。

$$Q = 71.29 + 2.68A + 4.69B + 2.31C + 0.137\,5AB - 1.66AC - 3.89BC - 1.42A^2 - 13.78B^2 + 5.74C^2 \quad (7)$$

从回归模型参数(表 4)可知，回归模型 $F=11.40$、$P=0.002\,1$，表明该二次模型达到显著水平，能较好地反映响应值与自变量间的变化关系。失拟项 $F=6.32$、$P=0.053\,5>0.05$，表现不显著，说明试验误差由随机误差引起，模型拟合效果良好，能较好地解释 GBMSs 对 Zn^{2+} 的吸附规律，证明该模型合理。模型的 $R^2=0.936\,1$，表明模型预测值与试验值吻合度较高；$R^2_{adj}=0.854\,1$，进一步说明模型拟合效果良好，可用于吸附容量预测。模型的变异系数 C. V. =5.24%<10%，拟合优度(adeq precision)

表 4　二次多项式回归模型的回归分析和方差分析

Table 4　Regression analysis and ANOVA for the quadratic polynomial regression model

方差来源	自由度	平方和	均方	F 值	P 值	显著性
Model	9	1 256.13	139.57	11.40	0.002 1	S
A-MK	1	57.25	57.25	4.68	0.067 3	
B-PBC	1	175.69	175.69	14.35	0.006 8	S
C-SS	1	42.55	42.55	3.48	0.104 5	
AB	1	0.075 6	0.075 6	0.006 2	0.939 5	
AC	1	10.99	10.99	0.897 9	0.374 9	
BC	1	60.53	60.53	4.95	0.061 5	
A^2	1	8.47	8.47	0.692 2	0.432 9	
B^2	1	799.07	799.07	65.29	<0.000 1	S
C^2	1	125.94	125.94	10.29	0.014 9	S
残差	7	85.68	12.24			
失拟项	3	70.75	23.58	6.32	0.053 5	NS
纯误差	4	14.92	3.73			

注：NS 表示差异不显著($P>0.05$)；S 表示差异显著($P<0.05$)。

为11.103 3>4,各项参数均证实该模型的可信度高,能很好地描述试验结果[41-42]。在众多方差来源中,各因素对GBMSs吸附Zn^{2+}的影响均非简单线性关系,其中B、B^2、C^2为显著影响因子。根据F值可知,各因素对吸附效果的影响顺序为:B(PBC掺量)>A(MK掺量)>C(SS掺量)。对模型进行吸附参数最优化分析,得到GBMSs吸附Zn^{2+}的最佳条件:MK投加量为6.194%,PBC投加量为5.084%,SS投加量为4.208%;在此条件下,模型预测GBMSs对Zn^{2+}的吸附容量为67.368 mg/g。图4(b)所示等高线表明,PBC与MK的交互作用较为显著;由图4(c)可知,预测值与试验值相近,说明响应面法优化得到的最佳试验条件可靠,具备实际应用价值。

表5给出了不同改性方法制备的生物炭对Cu^{2+}、Zn^{2+}的吸附效果对比情况。虽然壳聚糖和黏土矿物改性生物炭的吸附容量高于GBMSs,但较高的改性成本限制了其推广应用。此外,碱改性生物炭虽成本较低,但其吸附容量低于GBMSs,吸附效率也相对偏低。综上所述,GBMSs兼具良好的经济效益与吸附性能,是一类具有良好应用前景的吸附材料。

表5 不同改性生物炭材料对Cu^{2+}、Zn^{2+}的吸附性能对比

Table 5 Comparison of adsorption properties of different modified biochars for Cu^{2+} and Zn^{2+}

吸附剂	重金属	质量浓度/(mg/L)	pH值	Q_{max}/(mg/g)
MTCB[43](壳聚糖-黏土矿物改性生物炭)	Cu^{2+}、Zn^{2+}	2 500	5	121.5~134.6
KRBC[44](碱改性稻秆生物炭)	Zn^{2+}	60	5	25.37
MESBC[45](磁性鸡蛋壳生物炭)	Cu^{2+}	20	6	2
GBMSs	Cu^{2+}、Zn^{2+}	200	6	48~62

3.3 碱性富硅生物炭基吸附重金属Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)的微观特征

图5为GBMSs及GBMSs吸附Cu^{2+}、Zn^{2+}后的SEM-EDS图。由图5(a)可知,相较于原状生物炭,GBMSs表面及孔隙内不规则球状颗粒增大,原因是黏土矿物中的硅、铝元素与生物炭表面炭颗粒相结合,形成Si—O—Si和Al—O—Al稳定共价键,此类化学键对重金属的吸附稳定效果强于范德华键和氢键。GBMSs主要元素有C、O、Al、Si,且O元素含量高于C元素。EDS图显示了Si、Al元素在测试区域的分布情况,进一步表明生物炭基质成功负载了偏高岭土颗粒。XRD测试结果同样证实存在矿物晶体结构,并鉴定出硅-铝相黏土矿物的明显特征峰。从图5(b)、(c)可知,GBMSs吸附重金属后表面形貌发生变化,光滑片层结构减少,部分孔隙结构被堵塞,表面附着的重金属颗粒增多,重金属与GBMSs结合形成稳定物质。吸附重金属后的GBMSs主要含Al、Si、C、O以及吸附的Cu、Zn元素,且C、O、Al、Si的含量在吸附重金属离子前后存在差异,这是因为上述元素参与官能团的形成,进而造成元素含量发生变化。

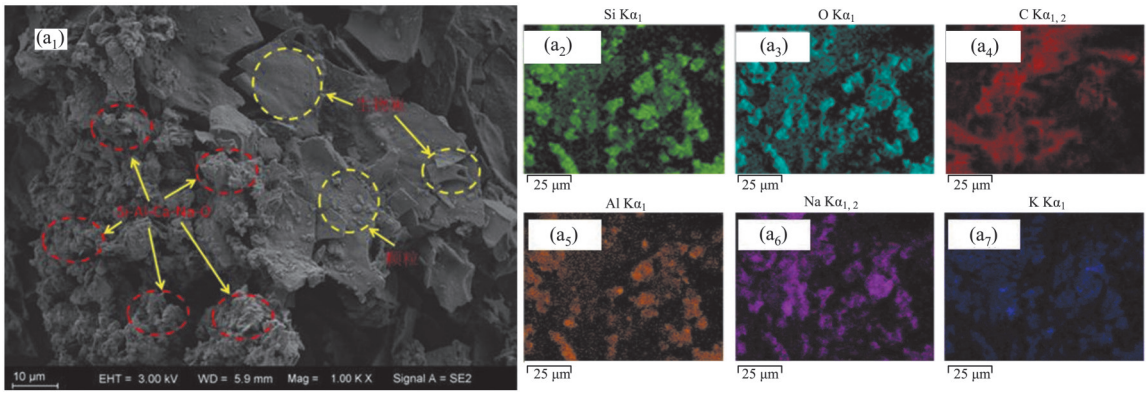
图6为PBC、GBMSs及GBMSs吸附Cu^{2+}、Zn^{2+}后的XRD图。由图6可知,PBC在2θ=27.93°、31.66°、33.85°、40.16°处存在明显特征衍射峰,表明其主要含有钾盐与无定形炭;在28°~32°范围内存在密集特征峰,对应物质为磷硅铝钙石。从PBC整体曲线来看,衍射峰呈弥散状分布,除上述特征峰外无明显尖峰出现。GBMSs在30.91°处特征衍射峰增强,并在15.29°、26.61°及30.12~33.94°等位置出现$Na_2SiO_3\cdot 9H_2O$、SiO_2、$NaAlSi_3O_8$的特征峰,说明生物炭成功负载了偏高岭土与硅酸钠中的硅元素;曲线特征峰数量增多,表明GBMSs灰分含量更高,能有效中和生物质酸性官能团,提升生物炭结构稳定性,使其对重金属的吸附效果增强。GBMSs吸附重金属后,特征峰强度减弱、数量减少,特征峰对应的物质为$Zn_3Al_{22}O_{37}$、Al_2CuMg等Zn-Si-Al结合产物,该结论与SEM-EDS的结果一致。

3.4 碱性富硅生物炭基吸附模型验证

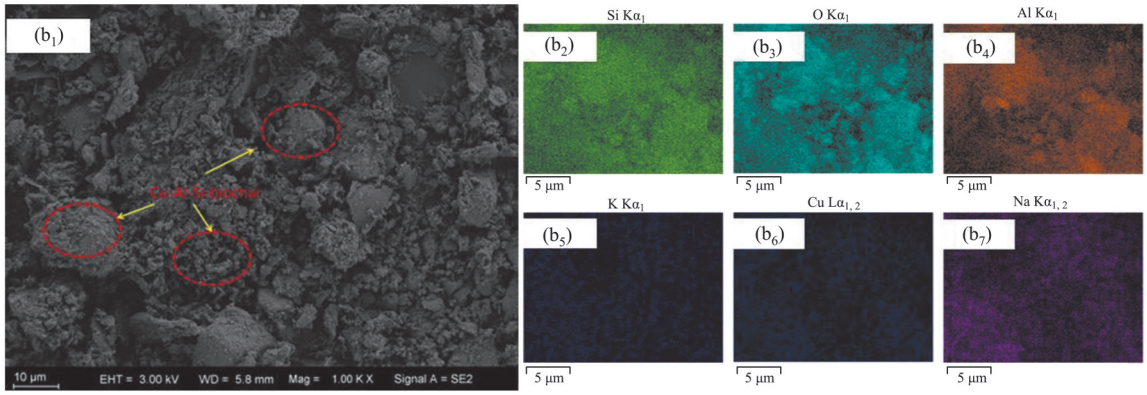
3.4.1 吸附等温线

GBMSs对Cu^{2+}、Zn^{2+}的等温吸附可分别采用Langmuir、Freundlich模型进行拟合。Langmuir模型适用于均质表面的单分子层吸附,Freundlich模型则适用于非均质吸附与可逆吸附[46]。表6为GBMSs吸附Cu^{2+}、Zn^{2+}的等温吸附模型参数,结果显示GBMSs对Zn^{2+}的吸附容量高于Cu^{2+}。两种模型相关系数R^2均大于0.95,表明二者拟合效果均较好;其中Langmuir模型R^2高于Freundlich模型,表明Langmuir模型更能准确地描述GBMSs对Cu^{2+}、Zn^{2+}的吸附过程,说明GBMSs表面性质均一,以单分子层吸附为主。Freundlich模型中K_F代表吸附容量,但并非最大饱和吸附容量;K_F值越大,材料吸附速率越快[47]。pH值为6条件下,GBMSs吸附Zn^{2+}的K_F为31.43±2.71,高于pH值为2、4条件下的K_F,表明pH值为6时GBMSs对Zn^{2+}的吸附速率更快,与试验结果一致。

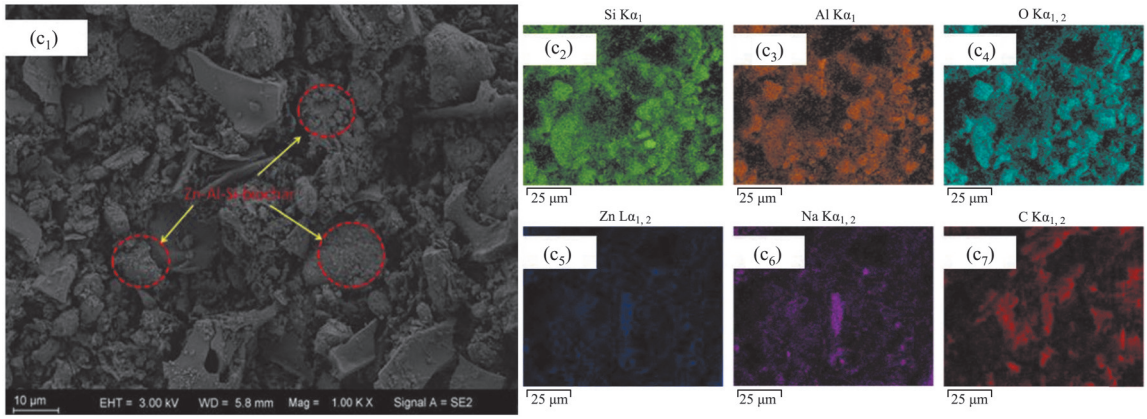
由GBMSs对Cu^{2+}、Zn^{2+}的等温吸附与吸附动



(a) GBMSs的SEM-EDS图



(b) GBMSs吸附 Cu_u^{2+} 的SEM-EDS图



(c) GBMSs吸附 Zn^{2+} 的SEM-EDS图

注：(a_1)为GBMSs的1 000倍扫描电镜图，(a_2)～(a_7)为元素Si、O、C、Al、Na、K的能谱图；(b_1)为GBMSs吸附铜的1 000倍扫描电镜图，(b_2)～(b_7)为元素Si、O、Al、K、Cu、Na的能谱图；(c_1)为GBMSs吸附锌的1 000倍扫描电镜图，(c_2)～(c_7)为元素Si、Al、O、Zn、Na、C的能谱图。

图5　GBMSs吸附 Cu^{2+}、Zn^{2+} 前后的微观特征

Fig. 5　Microscopic characteristics of GBMSs before and after adsorbing Cu^{2+} and Zn^{2+}

力结果(图7)可知，GBMSs对 Cu^{2+}/Zn^{2+} 的吸附容量随溶液浓度的增加而增大。重金属浓度较低时，吸附速率较快，该过程主要受水相与固相的相互作用力驱动[48]；随着浓度的不断增加，生物炭内外吸附位点逐渐达到饱和，重金属在材料表面形成稳定产物并被固定，吸附速率逐渐降低，吸附容量最终趋于稳定。最大吸附容量是反映吸附剂吸附性能的重要指标。Langmuir模型拟合结果表明，pH值为2、4、6时，GBMSs对 Zn^{2+} 的最大吸附容量分别为53.5、54.73、62.98 mg/g，由此可知，随着pH值的升高，最大吸附容量逐渐增大。这是由于溶液中的 H^+ 会与 Zn^{2+} 形成竞争吸附，溶液pH值升高后，H^+ 浓度降低，竞争吸附作用减弱，更多结合位点被 Zn^{2+} 占据，进而提升了吸附容量[49]。

3.4.2　吸附动力学

吸附动力学模型用以描述吸附相中的物质在

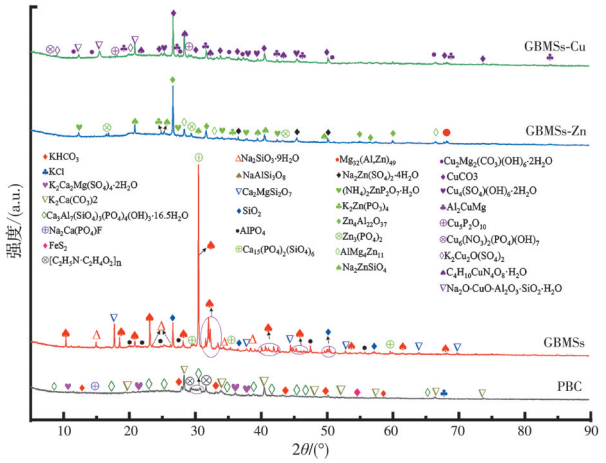


图 6 PBC 和 GBMSs 吸附 Cu(Ⅱ)和 Zn(Ⅱ)前后的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of PBC and GBMSs before and after adsorbing Cu (Ⅱ) and Zn (Ⅱ)

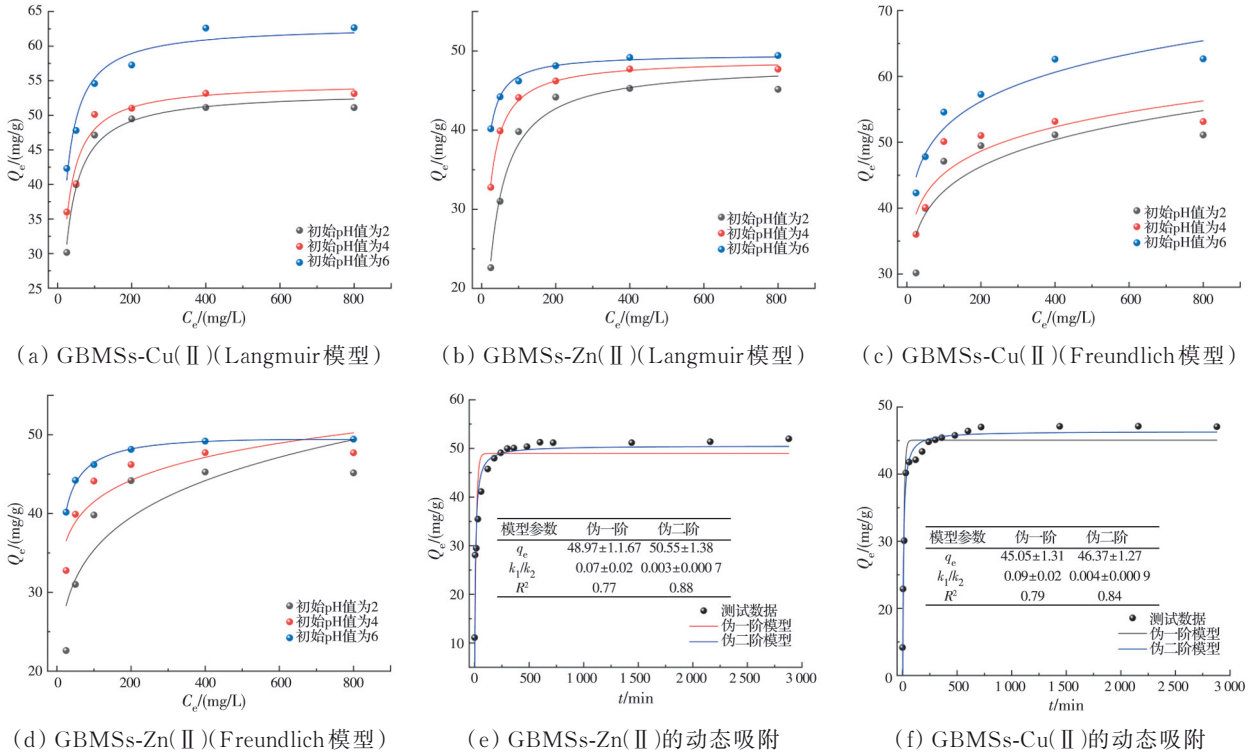
吸附剂表面的扩散过程,该过程决定着被吸附物质在固液表面相互作用的时间[50]。图 7(e)~(f)为 GBMSs 吸附 Cu^{2+}、Zn^{2+}的伪一阶与伪二阶拟合结果。由此可知,在初始浓度为 200 mg/L 的条件下,GBMSs 对两种离子的吸附拟合曲线变化规律相似,吸附过程可分为 3 个阶段:第 1 阶段为 0~2 h 的快速增长阶段,以物理吸附为主,重金属离子经表面吸附后扩散进入材料内部孔隙;第 2 阶段,随着反应时间的延长,吸附容量逐渐增加并达到峰值;第 3 阶段,锌离子、铜离子的吸附容量分别在 8、10 h 基本达到平衡,此时吸附位点趋于饱和,吸附体系整体稳定,未出现明显解吸现象。

此外,GBMSs 吸附 Cu^{2+}、Zn^{2+}的伪二阶动力学相关系数分别为 0.88、0.84,均大于伪一阶动力学相关系数。该模型拟合所得平衡吸附容量更接近试验实测值,表明吸附过程中存在化学吸附,且化学吸附作用决定吸附速率。综上,伪二阶动力学模型更适合描述 GBMSs 对 Cu^{2+}、Zn^{2+}的吸附动力学过程。

表 6 GBMSs 对 Cu^{2+}、Zn^{2+}的吸附等温拟合参数

Table 6 Adsorption isotherm fitting parameters for Cu^{2+} and Zn^{2+} on GBMSs

pH 值	重金属	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
		Q_{max}	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
2	Zn	53.50±0.85	0.06±0.05	0.98	24.33±4.58	0.12±0.03	0.77
	Cu	48.38±1.10	0.04±0.01	0.98	16.89±4.17	0.16±0.05	0.78
4	Zn	54.73±1.21	0.07±0.01	0.95	27.89±4.04	0.11±0.03	0.80
	Cu	48.96±0.28	0.08±0.01	0.99	27.16±3.35	0.09±0.02	0.81
6	Zn	62.98±1.17	0.07±0.01	0.99	31.43±2.71	0.11±0.02	0.92
	Cu	49.62±0.22	0.17±0.01	0.99	16.76±1.54	0.44±0.05	0.99



(a) GBMSs-Cu(Ⅱ)(Langmuir 模型) (b) GBMSs-Zn(Ⅱ)(Langmuir 模型) (c) GBMSs-Cu(Ⅱ)(Freundlich 模型)

(d) GBMSs-Zn(Ⅱ)(Freundlich 模型) (e) GBMSs-Zn(Ⅱ)的动态吸附 (f) GBMSs-Cu(Ⅱ)的动态吸附

图 7 GBMSs 对 Cu(Ⅱ)和 Zn(Ⅱ)的吸附等温线模型和吸附动力拟合曲线

Fig. 7 Adsorption isotherm models and kinetic fitting curves for Cu(Ⅱ) and Zn(Ⅱ) on GBMSs

4　GBMSs 吸附 Cu^{2+}、Zn^{2+}的机理

由火龙果皮生物炭、偏高岭土与硅酸钠制备的 GBMSs 对 Cu^{2+}、Zn^{2+}的吸附过程较为复杂，主要包括物理吸附、静电作用、离子交换、表面络合及共沉淀等多重作用机制[51-52]，吸附机理如图 8 所示。多种作用协同增强了该复合材料对重金属的吸附能力。生物质经高温热解形成生物炭，炭化过程释放 CO_2、H_2O 和芳香族有机物，生成大量孔隙，增大了材料比表面积。由表 3 可知，生物炭具备良好的极性与亲水性，可依靠物理吸附将游离重金属离子富集在材料表面及孔隙内部，便于后续化学作用将其固定，降低了重金属的迁移性和生物利用度。偏高岭土为处于亚稳定状态的无定形硅铝化合物，经碱性或酸性盐等激活后可形成类似天然矿物的铝硅盐三维网状结构，进一步提升材料对重金属的稳定能力[53]。硅酸钠作为富硅碱激发剂，既可活化偏高岭土，又可提升体系 pH 值，增强生物炭的环境耐受性、丰富其表面官能团，进而提高复合材料 GBMSs 对重金属的吸附性能[54]。图 4 表明，相较于原状生物炭、生物炭与偏高岭土混合物、生物炭与硅酸钠混合物，复合材料 GBMSs 的吸附能力更强；图 7 表明，吸附过程符合 Langmuir 模型，吸附行为以匀质单分子层表面吸附为主，同时伴随着多分子层吸附。生物炭表面含有较多的含氧官能团，这些官能团大多带有负电荷，对黏土矿物颗粒具有较强的吸引能力。图 5 表明，生物炭已成功负载硅铝元素，形成了硅-铝-生物炭结合体。材料表面球状颗粒物增大、孔隙被填充，说明 GBMSs 可有效吸附铜、锌离子。污染物修复过程中，在硅酸钠的激发作用下，带负电的生物炭可通过静电作用将重金属离子吸附在其表面，随后通过共价键与含氧官能团（如羟基、羧基）发生强结合，经络合作用形成稳定复合物。此外，图 6 表明 GBMSs 的灰分中含有 Mg、K、PO_4^{3-}、SiO_4^{4-}等多种矿物成分，这些成分与重金属离子形成稳定沉淀物（如 $Cu_2Mg_2(CO_3)(OH)_6\cdot 2H_2O$、$Na_2ZnSiO_4$）。由此可推测，生物炭表面官能团已被硅铝修饰，并参与到重金属的吸附过程中，其中涉及到表面络合等作用。离子交换作用作为生物炭吸附重金属的重要机制，其过程与生物炭表面官能团的性质、表面带电情况以及重金属离子的扩散行为有关[55]。生物炭通过表面酸性含氧官能团（如羟基、羧基）实现与重金属阳离子的交换反应，从而达到稳定重金属的目的，如式（8）、式（9）所示。

$$R-COOH+Zn^{2+}/Cu^{2+}=R-(COO)_2Zn/Cu+2H^+ \quad (8)$$

$$R-COH+Zn^{2+}/Cu^{2+}=R-(CO)_2Zn/Cu+2H^+ \quad (9)$$

综上所述，碱性富硅铝生物炭基复合材料对重金属的吸附过程较为复杂，多种作用机制协同作用，有效提升了材料对重金属污染物的吸附与固定效果。

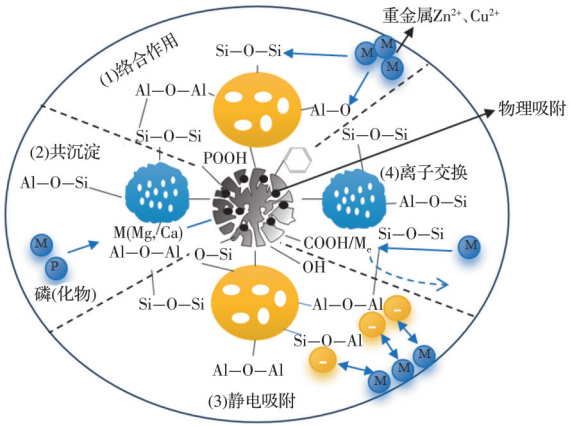


图 8　GBMSs 吸附 Cu(Ⅱ)/Zn(Ⅱ)的潜在机理

Fig. 8　Potential mechanisms for Cu^{2+}/Zn^{2+} adsorption by GBMSs

5　结论

以火龙果皮为前驱体，在 500 ℃条件下热解 2 h 制备生物炭，掺杂偏高岭土与硅酸钠制备碱性富硅生物炭基复合材料 GBMSs，用于重金属污染修复。采用响应面法开展组分优化与批量吸附试验，并结合 XRD、SEM-EDS 微观特征分析，得出如下结论：

1）火龙果皮生物炭具有良好的亲水性与极性，表明该生物炭基材料具备吸附重金属的有效性；通过响应面试验优化得出 GBMSs 的最优配比为 MK∶PBC∶SS=6.194%∶5.084%∶4.208%，在 pH 值为 2 的条件下，该复合材料对锌离子的吸附容量达 67.368 mg/g。

2）GBMSs 对铜、锌离子的吸附过程均符合伪二阶动力学模型及 Langmuir 等温线模型。其中，对锌、铜离子的吸附分别在 10、8 h 时达到吸附平衡，且吸附铜离子的速率快于锌离子，两种重金属的吸附容量均随 pH 值的升高而增大。该吸附过程以化学吸附为主，属于均匀单分子层吸附，吸附速率较快。

3）通过微观特征分析可知，GBMSs 对铜、锌离子具有良好的吸附效果，其表面可有效吸附重金属污染物，并借助表面的硅铝结合位点及含氧官能团（如羟基、羧基）与重金属离子结合，进而生成稳定难溶物质。该吸附过程涉及物理吸附、静电吸附、离子交换、表面络合及共沉淀等多种作用机制。

参考文献

[1] 卢洪斌, 卢少勇, 李响, 等. 长江中游典型湖泊沉积物重金属分布特征、生态风险评估及溯源[J]. 环境科学, 2024, 45(3): 1402-1414.
Lu H B, Lu S Y, Li X, et al. Distribution characteristics, ecological risk assessment, and source tracing of heavy metals in the sediments of typical lakes in the middle reaches of the Yangtze River[J]. Environmental Science, 2024, 45(3): 1402-1414. (in Chinese)

[2] 安梅, 董丽, 张磊, 等. 不同种类生物炭对土壤重金属镉铅形态分布的影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(5): 892-898.
An M, Dong L, Zhang L, et al. Influence of different kinds of biochar on Cd and Pb forms in soil[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, 37(5): 892-898. (in Chinese)

[3] 张覃, 赵亚娴, 杨永, 等. 府河-白洋淀河湖系统沉积物重金属生态风险评估[J]. 环境科学学报, 2024, 44(3): 167-176.
Zhang Q, Zhao Y X, Yang Y, et al. The ecological risk assessment of heavy metals in the sediments of Fu River Baiyangdian Lake system[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2024, 44(3): 167-176. (in Chinese)

[4] Yang D Z, Deng W W, Tan A, et al. Protonation stabilized high As/F mobility red mud for Pb/As polluted soil remediation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 404: 124143.

[5] Wang Q M, Li J S, Poon C S. An iron-biochar composite from co-pyrolysis of incinerated sewage sludge ash and peanut shell for arsenic removal: role of silica[J]. Environmental Pollution, 2022, 313: 120115.

[6] 中华人民共和国环境保护部. 全国土壤污染状况调查公报[EB/OL]. [2014-04-17]. https://www.mee.gov.cn/gkml/sthjbgw/qt/201404/t20140417_270670.htm.
Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. National Soil Pollution Survey Bulletin[EB/OL]. (2014-04-17). https://www.mee.gov.cn/gkml/sthjbgw/qt/201404/t20140417_270670.htm. (in Chinese)

[7] Kumar V, Sharma A, Pandita S, et al. A review of ecological risk assessment and associated health risks with heavy metals in sediment from India[J]. International Journal of Sediment Research, 2020, 35(5): 516-526.

[8] 吴伟健, 唐云鹏, 马桥, 等. 改性水稻秸秆对溶液中Cd^{2+}的吸附机制研究[J]. 环境科学学报, 2023, 43(12): 276-286.
Wu W J, Tang Y P, Ma Q, et al. Adsorption mechanism of Cd^{2+} in solution by modified rice straw[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2023, 43(12): 276-286. (in Chinese)

[9] 李东伟, 袁雪, 王克浩, 等. 化学沉淀-铁氧体法处理重金属废水试验研究[J]. 重庆建筑大学学报, 2007, 29(2): 90-91, 109.
Li D W, Yuan X, Wang K H, et al. Experiment of the wastewater treatment with the method of secondary chemical precipitation ferrite[J]. Journal of Chongqing Jianzhu University, 2007, 29(2): 90-91, 109. (in Chinese)

[10] 黄小松, 章荣军, 崔明娟, 等. 巴氏芽孢杆菌生物修复重金属污染溶液试验研究[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2022, 44(3): 160-167.
Huang X S, Zhang R J, Cui M J, et al. Experimental investigation on bioremediation of heavy metal contaminated solution by *Sporosarcina pasteurii*[J]. Journal of Civil and Environmental Engineering, 2022, 44(3): 160-167. (in Chinese)

[11] Guo X X, Liu H T, Zhang J. The role of biochar in organic waste composting and soil improvement: a review[J]. Waste Management, 2020, 102: 884-899.

[12] Sirico A, Bernardi P, Sciancalepore C, et al. Biochar from wood waste as additive for structural concrete[J]. Construction and Building Materials, 2021, 303: 124500.

[13] Wang L, Chen L, Tsang D C W, et al. Biochar as green additives in cement-based composites with carbon dioxide curing[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 258: 120678.

[14] Deng L F, Zhang Y Y, Wang Y Z, et al. In situ N-, P- and Ca-codoped biochar derived from animal bones to boost the electrocatalytic hydrogen evolution reaction[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2021, 170: 105568.

[15] Liang Y H, Xu X J, Yuan F Z, et al. Graphene oxide additive-driven widening of microporous biochar for promoting water pollutant capturing[J]. Carbon, 2023, 205: 40-53.

[16] Gao R L, Fu Q L, Hu H Q, et al. Highly-effective removal of Pb by co-pyrolysis biochar derived from rape straw and orthophosphate[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 371: 191-197.

[17] 靳前. 改性玉米秸秆生物炭对黑土与泥炭土性质及重金属镉铅形态分布的影响[D]. 长春: 吉林大学, 2022.
Jin Q. Effects of modified corn stalk biochar on properties of black soil and peat soil and speciation distribution of heavy metals cadmium and lead[D]. Changchun: Jilin University, 2022. (in Chinese)

[18] Wang F, Jin L T, Guo C N, et al. Enhanced heavy metals sorption by modified biochars derived from pig manure[J]. Science of the Total Environment, 2021, 786: 147595.

[19] Hu X J, Zhang X B, Ngo H H, et al. Comparison study on the ammonium adsorption of the biochars derived from different kinds of fruit peel[J]. Science of the Total Environment, 2020, 707: 135544.

[20] Zhou X X, Shi L, Moghaddam T B, et al. Adsorption mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons using

wood waste-derived biochar[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 425: 128003.

[21] Wang X, Jia P Y, Hua Y T, et al. Natural organic matter changed the capacity and mechanism of Pb and Cd adsorptions on iron oxide modified biochars[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 314: 123625.

[22] Zhang Y F, Xiao J F, Zhang T C, et al. Synthesis of $CuSiO_3$-loaded P-doped porous biochar derived from phytic acid-activated lemon peel for enhanced adsorption of NH_3[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 283: 120179.

[23] Qian K Z, Kumar A, Zhang H L, et al. Recent advances in utilization of biochar[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 42: 1055-1064.

[24] Lu Z, ZhangA H, Shahab A, et al. Comparative study on characterization and adsorption properties of phosphoric acid activated biochar and nitrogen-containing modified biochar employing *Eucalyptus* as a precursor[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 303: 127046.

[25] de La Rose J M, Rosado M, Paneque M, et al. Effects of aging under field conditions on biochar structure and composition: implications for biochar stability in soils[J]. Science of the Total Environment, 2018, 613: 969-976.

[26] Yang X D, Wang L W, Guo J M, et al. Aging features of metal(loid)s in biochar-amended soil: effects of biochar type and aging method[J]. Science of the Total Environment, 2022, 815: 152922.

[27] 毛纪鹏，乔怡娜，熊健，等. 改性生物炭固定土壤中重金属机理的研究进展[J]. 应用化工，2024，53(3): 722-726，730.
Mao J P, Qiao Y N, Xiong J, et al. Advances in research on the mechanism of modified biochar to immobilize heavy metals in soil[J]. Applied Chemical Industry, 2024, 53(3): 722-726, 730. (in Chinese)

[28] Fu C L, Zhang H L, Xia M Z, et al. The single/co-adsorption characteristics and microscopic adsorption mechanism of biochar-montmorillonite composite adsorbent for pharmaceutical emerging organic contaminant atenolol and lead ions[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 187: 109763.

[29] Mai N T, Nguyen A M, Pham N T T, et al. Colloidal interactions of micro-sized biochar and a kaolinitic soil clay[J]. Science of the Total Environment, 2020, 738: 139844.

[30] Srinivasan R. Advances in application of natural clay and its composites in removal of biological, organic, and inorganic contaminants from drinking water[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2011, 2011(1): 872531.

[31] Song J P, Zhang S S, Li G X, et al. Preparation of montmorillonite modified biochar with various temperatures and their mechanism for Zn ion removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 391: 121692.

[32] 刘晓凤，董晓强，李加时，等. 赤泥改性生物炭修复铅污染土性能研究[J]. 土木工程学报，2023，56(增刊2)，104-114.
Liu X F, Dong X Q, Li J S, et al. Study on the performance of red mud modified biochar for remediation of lead contaminated soil[J]. China Civil Engineering Journal, 2023, 56(S2): 104-114. (in Chinese)

[33] Gao L H, Goldfarb J L. Characterization and adsorption applications of composite biochars of clay minerals and biomass[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28(32): 44277-44287.

[34] Pukalchik M, Mercl F, Terekhova V, et al. Biochar, wood ash and humic substances mitigating trace elements stress in contaminated sandy loam soil: evidence from an integrative approach[J]. Chemosphere, 2018, 203: 228-238.

[35] Dassekpo J B M, Ning J Q, Zha X X. Potential solidification/stabilization of clay-waste using green geopolymer remediation technologies[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2018, 117: 684-693.

[36] 安强，蒋韵秋，吴丹青，等. 响应面法探究花生壳炭吸附水中镍离子的最优改性条件[J]. 重庆大学学报，2018，41(12): 46-54.
An Q, Jiang Y Q, Wu D Q, et al. Response surface methodology study on optimal modification conditions for Ni(Ⅱ) adsorption in the water by peanut shell carbon [J]. Journal of Chongqing University, 2018, 41(12): 46-54. (in Chinese)

[37] GB 5085.3—2007 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别[S].
GB 5085.3—2007 Identification standards for hazardous wastes-Identification for extraction toxicity[S] (in Chinese)

[38] 朱晓丽，程燕萍，申烨华，等. 核桃青皮生物炭对重金属的吸附效应分析[J]. 环境科学，2023，44(10): 5599-5609.
Zhu X L, Cheng Y P, Shen Y H, et al. Adsorption performance of walnut green husk biochar for heavy metals [J]. Environmental Science, 2023, 44(10): 5599-5609. (in Chinese)

[39] 王天董，薛维纳，罗飞，等. 我国典型土壤 Cr(Ⅵ)吸附-解吸固-液分配系数 K_d 值及其在制定保护地下水的土壤环境基准中的应用探讨[J]. 环境科学研究，2024，37(6): 1326-1335.
Xang T D, Xue W N, Luo F, et al. Solid-liquid partition coefficient (K_d) of Cr(Ⅵ) adsorption and desorption in typical soils of china and its application in the development of groundwater protection-based soil environmental criteria[J]. Research of Environmental Sciences, 2024, 37(6): 1326-1335(in Chinese)

[40] 马锋锋，郑旭东，张建，等. 污泥生物炭对水体中磷的吸附[J]. 中国环境科学，2024，44(3): 1347-1356.
Ma F F, Zheng X D, Zhang J, et al. Adsorption of phosphate from aqueous solution by sludge biochar[J].

China Environmental Science, 2024, 44(3): 1347-1356. (in Chinese)

[41] 李亚宁, 郝亚超, 李亮, 等. 响应曲面法优化纳滤去除废水中重金属离子的研究[J]. 膜科学与技术, 2020, 40(6): 111-117.
Li Y N, Hao Y C, Li L, et al. Optimization of removal heavy metal ions from high-salt wastewater by nanofiltration based on response surface methodology[J]. Membrane Science and Technology, 2020, 40(6): 111-117. (in Chinese)

[42] 刘新, 陈卫中, 李茂全, 等. 响应面法优化壳聚糖对混合液镉铬离子吸附条件的研究[J]. 食品工业科技, 2013, 34(11): 238-242.
Liu X, Chen W Z, Li M Q, et al. Study on adsorption of cadmium and chromium ions from the aqueous solution by response surface methodology with chitosan [J]. Science and Technology of Food Industry, 2013, 34(11): 238-242. (in Chinese)

[43] Arabyarmohammadi H, Darban A K, Abdollahy M, et al. Utilization of a novel chitosan/clay/biochar nanobiocomposite for immobilization of heavy metals in acid soil environment[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2018, 26(5): 2107-2119.

[44] Liu S C, Xie Z L, Zhu Y T, et al. Adsorption characteristics of modified rice straw biochar for Zn and in situ remediation of Zn contaminated soil[J]. Environmental Technology & Innovation, 2021, 22: 101388.

[45] 朱心雨. 鸡蛋壳生物炭制备及其对Cu(Ⅱ)和苯胺吸附研究[D]. 沈阳: 沈阳建筑大学, 2022.
Zhu X Y. Preparation of egg shell biochar and its adsorption for Cu(Ⅱ) and aniline[D]. Shenyang: Shenyang Jianzhu University, 2022. (in Chinese)

[46] Tang Y, Alam M S, Konhauser K O, et al. Influence of pyrolysis temperature on production of digested sludge biochar and its application for ammonium removal from municipal wastewater[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 209: 927-936.

[47] 廖路, 吴攀, 王兵, 等. 改性生物炭对高浓度锑废水中Sb(Ⅴ)的去除效果[J]. 环境工程学报, 2021, 15(2): 435-445.
Liao L, Wu P, Wang B, et al. Removal of Sb(Ⅴ)from antimony-rich wastewater by modified biochar[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(2): 435-445. (in Chinese)

[48] Cai Y F, Zhu M M, Meng X Y, et al. The role of biochar on alleviating ammonia toxicity in anaerobic digestion of nitrogen-rich wastes: a review[J]. Bioresource Technology, 2022, 351: 126924.

[49] 刘桃妹, 叶伟, 肖亿金, 等. 椰壳生物炭对多种重金属在广东水稻土中的吸附解吸特性影响[J]. 生态毒理学报, 2021, 16(4): 342-350.
Liu T M, Ye W, Xiao Y J, et al. Adsorption and desorption of several heavy metals in paddy soils in Guangdong Province influenced by coconut shell biochar [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2021, 16(4): 342-350. (in Chinese)

[50] Xu D F, Cao J M, Li Y X, et al. Effect of pyrolysis temperature on characteristics of biochars derived from different feedstocks: a case study on ammonium adsorption capacity[J]. Waste Management, 2019, 87: 652-660.

[51] 刘振刚, 夏宇, 孟芋含, 等. 生物质炭材料修复重金属污染土壤的研究进展: 修复机理及研究热点分析[J]. 环境工程学报, 2021, 15(4): 1140-1148.
Liu Z G, Xia Y, Men Y H, et al. Research advances in biomass-based carbon materials for remediation of heavy metal contaminated soil: immobilization mechanism and analysis of related studies[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(4): 1140-1148. (in Chinese)

[52] Zhang S J, Gu W H, Geng Z X, et al. Immobilization of heavy metals in biochar by co-pyrolysis of sludge and $CaSiO_3$[J]. Journal of Environmental Management, 2023, 326: 116635.

[53] Lin M X, Li F Y, Li X T, et al. Biochar-clay, biochar-microorganism and biochar-enzyme composites for environmental remediation: a review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2023, 21(3): 1837-1862.

[54] 杨婷婷, 黄艳艳, 柳维扬, 等. 三种改性小麦秸秆生物炭表征及其对Cu^{2+}的吸附性能[J]. 农业工程学报, 2023, 39(8): 222-230.
Yang T T, Huang Y Y, Liu W Y, et al. Characterization of three kinds of modified wheat straw derived biochars and their sorption capacity for Cu^{2+} [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2023, 39(8): 222-230. (in Chinese)

[55] 董文菁, 欧阳峰. 生物炭复合材料在土壤重金属污染修复领域的研究进展[J]. 四川环境, 2022, 41(1): 272-278.
Dong W J, Ouyang F. Research progress of biochar composites in remediation of soil heavy metal pollution [J]. Sichuan Environment, 2022, 41(1): 272-278. (in Chinese)

(编辑 朱备)