葛俊伟,刘会东,汪梦宇,等.铁锰氧化物负载凹土-水热炭复合材料对水中 Cd 的吸附性能及机制研究 [J]. 中国环境科学, 2025,45(9):4923-4934.
Ge J W, Liu H D, Wang M Y, et al. Study on the adsorption performance and mechanism of Fe/MnO_x loaded attapulgite-hydrochar composite material for Cd in water [J]. China Environmental Science, 2025,45(9):4923-4934.

铁锰氧化物负载凹土-水热炭复合材料对水中 Cd 的吸附性能及机制研究

葛俊伟[1],刘会东[1,3],汪梦宇[2],沈志澄[1],余升城[1],董良飞[1*] (1.常州大学城市建设学院,江苏 常州 213164；2.常州大学环境学院,江苏 常州 213164；3.江苏一环集团有限公司,江苏 无锡 214206)

摘要：为高效去除水中 Cd(II),本研究将盐酸活化凹凸棒土与水热炭复合,并原位负载铁锰双金属氧化物,制备了一种新型吸附剂.采用 SEM-EDS, XPS, XRD, FTIR, BET 对材料进行表征,揭示了铁锰氧化物及羟基、羧基等功能位点对 Cd(II)的协同化学吸附作用.最佳配比吸附剂对 Cd(II)的最大吸附容量为 66.8mg/g.吸附过程符合伪二级动力学和 Langmuir 模型,表明主要为单层化学吸附.经 5 次吸附-脱附循环后,材料仍保持约 75%的初始吸附容量,展现出优异的再生性能.本实验结果为低成本、高效、多次可用的水体重金属治理提供了可靠的技术支撑.

关键词：凹凸棒土；水热炭；Cd(II)；吸附机理
中图分类号：X703.5 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)09-4923-12

Study on the adsorption performance and mechanism of Fe/MnO_x loaded attapulgite-hydrochar composite material for Cd in water.

GE Jun-wei[1], LIU Hui-dong[1,3], WANG Meng-yu[2], SHEN Zhi-cheng[1], YU Sheng-cheng[1], DONG Liang-fei[1*] (1.School of Urban Construction, Changzhou University, Changzhou 213164, China；2.School of Environmental Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China；3.Jiangsu Yihuan Grp Co Ltd, Wuxi 214206, China). *China Environmental Science*, 2025,45(9)：4923~4934

Abstract：To efficiently remove Cd (II) from water, this study prepared a novel adsorbent by compositing hydrochloric acid-activated attapulgite with hydrochar and *in-situ* loading iron-manganese bimetallic oxides. The material was characterized by SEM-EDS, XPS, XRD, FTIR, and BET, revealing the synergistic chemisorption of Cd (II) by iron-manganese oxides and functional groups such as hydroxyl and carboxyl groups. The optimally proportioned adsorbent exhibited a maximum Cd (II) adsorption capacity of 66.8mg/g. The adsorption process followed pseudo-second-order kinetics and the Langmuir model, indicating predominantly monolayer chemisorption. After five adsorption-desorption cycles, the material retained approximately 75% of its initial adsorption capacity, demonstrating excellent regeneration performance. These experimental results provide a reliable technical basis for low-cost, highly efficient, and reusable remediation of heavy metals in water bodies.

Key words：attapulgite；hydrochar；Cd(II)；adsorption mechanism

随着工业化进程加速,重金属污染对水生生态环境及人体健康的危害已演变为全球性环境挑战[1].镉(Cd)作为典型重金属污染物,因其显著生态毒性、环境持久性及生物富集性备受关注,主要来源于采矿、冶金、化工、电镀及电池制造等工业活动[2-3].区别于可降解有机污染物,Cd(II)离子在环境中具有持久残留特性,并通过食物链生物放大效应最终导致人体肾功能损伤、神经病变及免疫抑制等严重后果[4].现行水体重金属修复技术包括化学沉淀法[5]、离子交换法[6]、电解法[7]和吸附法[8]等,其中吸附法因操作简便、能耗低且二次污染风险可控等优势成为研究热点[9-10].在吸附法中,选择高效且低成本的吸附剂至关重要.凹凸棒土(ATP)是一种水合镁铝硅酸盐矿物,具有天然的纤维状结构[11],因其低成本、优异的机械与热稳定性、独特结构以及无毒性,已被广泛应用于环境修复领域[12].然而,单一的 ATP 在吸附容量和选择性上仍存在一定的局限,难以满足高效去除水中重金属的需求.因此,相关研究通过盐酸活化凹凸棒土(HATP)及热解法制备功能化生物炭/凹凸棒土复合材料提高对重金属的吸附性能[13-14].而现有研究多采用高温热解生物炭作为复合基质[15],其制备能耗较高,表面含氧官能团易在热解过

收稿日期：2025-02-13
基金项目：江苏省教育厅自然科学基金资助项目(22KJD610002);江苏金茂成兴环保科技有限公司委托研发项目(KYH24020749)
* 责任作者, 教授, dlf@cczu.edu.cn

程中损失,这可能限制其对重金属的络合能力.水热炭(HC)作为新型碳材料,通过中低温水热法制备,能有效保留生物质原料中的羟基、羧基等活性官能团[16-17].已有研究发现,HC 对 Cr(VI)的吸附容量可达 288.49mg/L,显著高于同源热解生物炭[18].这表明水热炭在重金属吸附领域具有独特优势.然而,目前关于 ATP 与 HC 复合去除水中重金属的研究较少.铁锰氧化物(Fe/MnO_x)因其独特的氧化还原特性和对重金属的强亲和力,被视为理想的表面改性剂[19].相关研究将铁锰氧化物负载于污泥生物炭上,材料对 Cr(VI)的吸附容量提升近 3 倍[20].但 Fe/MnO_x 易团聚的问题仍未根本解决,限制了其实际应用.将铁锰氧化物负载于多孔基底是解决这一问题的有效策略[21],而现有 Fe/MnO_x 负载材料多采用传统生物炭或单一矿物载体,尚未见基于 HATP−HC 复合基底的 Fe/MnO_x 功能化研究.

本研究创新性提出以 HATP−HC 复合材料(HCA)为多孔载体,通过负载 Fe/MnO_x 合成新型吸附剂(FMHCA),旨在实现水体中 Cd(II)的高效去除.主要目标包括:(1)探究 FMHCA 的物理化学特性;(2)测定 FMHCA、HCA 和 HATP 对 Cd(II)吸附的影响因素及吸附性能;(3)通过吸附等温线、动力学模型并结合复合材料物理化学性质的变化,探讨 FMHCA 对 Cd(II)的吸附机理.

1 材料与方法

1.1 材料

原始 ATP 粘土取自江苏省盱眙县,水热炭原材料取自市政污水厂的剩余污泥.氢氧化钠(NaOH)、硝酸(HNO_3)、盐酸(HCl)、无水三氯化铁($FeCl_3$)、高锰酸钾($KMnO_4$)、四水合硝酸镉($Cd(NO_3)_2·4H_2O$)均购自国药集团化学试剂有限公司(中国上海).无水三氯化铁($FeCl_3$)为化学纯,其余化学品和试剂均为分析纯.所有实验均使用超纯水.

1.2 HATP、HCA 和 FMHCA 的制备

HATP 制备:将凹凸棒土(ATP)浸泡在 1mol/L HCl 溶液中(1:50)磁力搅拌 3h,去除其表面的氧化杂质,然后将其洗至中性,并在 105℃烘箱中干燥 8h,研磨过 100 目筛以供进一步使用,盐酸活化的 ATP 称为 HATP.

HCA 制备:将 5g 干污泥与超纯水一起放入不锈钢反应釜(250mL)(超纯水至 3/4 处)中制备水热炭.加热至 180℃,维持 6h.待冷却至室温,清洗并离心 3 次,并在 80℃下干燥 12h,得到的固体产物为污泥水热炭(HC).然后,将盐酸活化过的凹凸棒土(HATP)和过筛的水热炭(HC)以 1:3(固体:固体,w/w)的比例充分混合(最佳制备比),然后放入 600℃的管式炉中共热解 1h,冷却后过 100 目筛,得到 HCA.

FMHCA 制备:2g HCA 与无水 $FeCl_3$ (0.1mol/L, 20mL) 和 $KMnO_4$(0.3mol/L,20mL)[Fe:Mn=1:3(n:n)]的混合溶液在 100mL 烧杯中混合(浸渍比为 1:20).将混合物均匀搅拌 2h,超声 0.5h,水浴(95℃)蒸 1h,在 80℃的烘箱中干燥 12h,烘干至恒重,冷却后过 100 目筛,得到 FMHCA.

吸附材料的合成路线如图 1 所示.

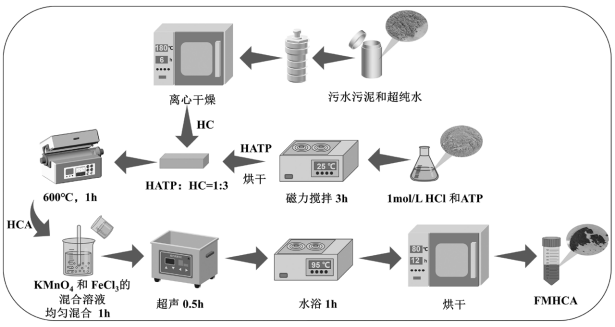


图 1 吸附材料的合成路线

Fig.1 Synthesis route of FMHCA

1.3 表征与分析方法

采用场发射扫描电子显微镜(SEM, Hitachi Regulus 8100, Japan)和能量散射光谱(EDS)观察了 HATP、HCA 和 FMHCA 的微观形貌,并对其中元素的分布以及含量进行半定量分析.比表面积使用 Micromeritics ASAP 2460 全自动表面积分析仪(美国),在 77k 液氮条件下,对样品进行氮气吸附−脱附等温曲线(N_2adsorption−desorption)测定,测试脱气温度为 120℃,脱气时间为 8h,通过 Brunauer−Emmett−Teller(BET)法计算.利用 X 射线衍射(XRD, D/MAX 2500, Japan)表征了 HATP、HCA 和 FMHCA 的主要矿物成分.通过 X 射线光电子能谱(XPS, Thermo Scientific K−Alpha, USA)和傅里叶变换红外光谱(FTIR,Nicolet Is50, Thermo Fisher Scientific, USA)鉴定了材料的表面官能团.

1.4 吸附试验

采用批量实验研究改性 ATP 样品对 Cd(II)的吸附.以 0.01mol/L $NaNO_3$ 为背景,在含有 30mL 的 Cd(Ⅱ)溶液的 50mL 锥形瓶中进行.据报道,电镀废水中 Cd 的浓度在 0.03~102mg/L[22],因此本研究中 Cd(Ⅱ)的初始浓度定为 100mg/L.吸附剂的投加量 0.03g.将其置于(25±0.5)℃、140r/min 的水浴恒温振荡器中振荡 24h 后,取样并用 0.22μm 聚醚砜(PES)滤膜过滤,采用火焰原子吸收光谱法(AAS,NOVAA-300,USA)测定滤液中 Cd(Ⅱ)的含量.所有实验至少进行 3 次以获得平均值.吸附结果由方程(1)、(2)确定:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \tag{1}$$

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \tag{2}$$

式中:Q_e 为平衡吸附容量,mg/g;C_0 为初始浓度,mg/L;C_e 为平衡浓度,mg/L;V 为溶液的体积,mL;m 为样品的质量,g.

不同 pH 值实验:将 Cd(Ⅱ)溶液的 pH 值调节至 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0 和 7.0.取 30mL 浓度为 100mg/L 的 Cd(Ⅱ)溶液,与 0.03g 吸附剂混合于 50mL 锥形瓶中,在(25±0.5)℃的水浴恒温振荡器中反应 24h.

动力学实验由锥形瓶中的间歇实验确定.将 0.03g 吸附剂加入含有 30mL 100mg/L Cd(Ⅱ)溶液的 50mL 锥形瓶中,在(25±0.5)℃的水浴恒温振荡器中混合反应.在以下时间点取样:5, 10, 30, 60, 120, 180, 240, 360, 480, 600, 720 和 1440min.

在(25±0.5)℃条件下,研究不同初始浓度的 Cd(Ⅱ)溶液(5~200mg/L)对吸附性能的影响.将 0.03g 吸附剂与 30mL Cd(Ⅱ)溶液混合于 50mL 锥形瓶中,水浴恒温振荡器中反应 24h.

研究了共存阳离在 HATP、HCA 和 FMHCA 上对 Cd(Ⅱ)的吸附.Cd 的初始浓度为 100mg/L.为了确定共存阳离子对 Cd(Ⅱ)吸附的影响,将不同浓度(0, 0.5, 1 和 5mol/L)的共存阳离子(Na^+、K^+)分别添加到 Cd(Ⅱ)溶液中.样品的剂量为 1g/L,反应时间为 1440min.

1.5　数据处理

所有吸附实验均做 3 个平行样,数据以平均值±标准差(SD)表示.用 Excel 2019 和 Origin 2021 软件进行试验数据的处理和作图,PowerPoint 2019 对绘制的图片进行组合排列.

2　结果与讨论

2.1　HATP、HCA 和 FMHCA 的表征

为了研究 HATP、HCA 和 FMHCA 的形态结构和表面元素组成,通过 SEM-EDS 观察 3 种吸附剂.SEM 图像(图 2(a-f))显示,HATP 具有典型的片状结构,表面较为光滑,孔隙结构相对不明显.片层状结构说明该材料在微观层次上具备较大的比表面积,有利于重金属离子的吸附.但表面活性位点可能较少,这限制了其吸附能力.其在与水热炭结合后得到的 HCA,表面结构变得更加粗糙,表明水热炭的引入使材料表面变得更加疏松、多孔,可能形成了一些新的孔隙结构,有更多的活性位点可以用于与金属离子结合.相比前两种材料,FMHCA 展示了显著不同的结构,材料表面有明显的颗粒状突起,可能是铁锰氧化物颗粒的分布.表面粗糙度进一步增加,孔隙结构更加复杂化,呈现出不规则的颗粒状.这种多孔性和粗糙的表面结构能够进一步提高活性位点数量,对 Cd 等重金属的吸附效率更高.通过 EDS 分析(图 3(g-i)),FMHCA 中出现 Fe 和 Mn 元素,且 Fe 和 Mn 含量分别为 8.31%和 11.81%.

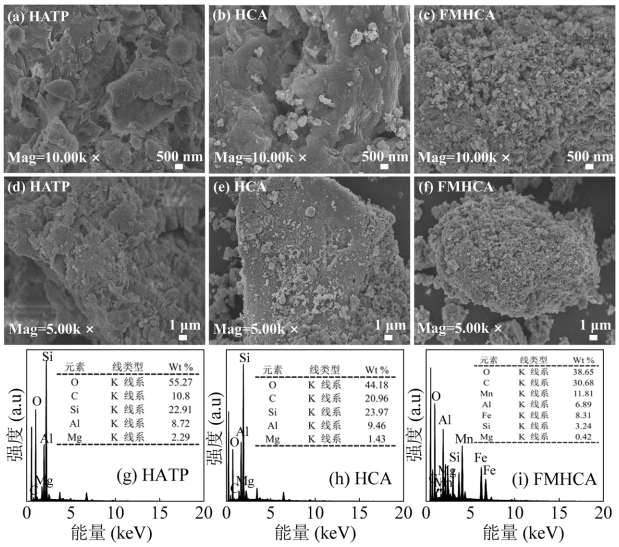


图 2　不同材料的 SEM 图和 EDS 能谱图

Fig.2　SEM and EDS spectra of different materials

扫描电子显微镜的映射功能用于确定 FMHCA 复合材料的化学元素组成,如图 3 所示.从 Mapping 元素分布图中可以看出,FMHCA 复合材料中含有 C、O、Al、Si、Mn 和 Fe 元素,结合图 2 分析,铁锰

氧化物成功负载在 FMHCA 复合材料上.

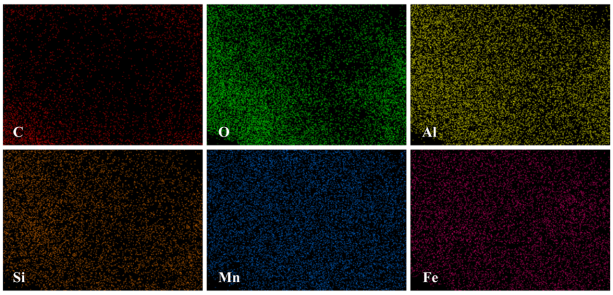


图 3 FMHCA 的 Mapping 元素分布

Fig.3 Mapping element distribution map of FMHCA

样品的氮吸附/脱附等温线如图 4(a−b)所示.根据 IUPAC 分类,HATP 显示为典型的 IV 型等温线,具有 H2 型滞后环.而 HCA 和 FMHCA 显示为无拐点的凹形Ⅲ型等温线,表明样品中存在丰富的介孔结构,低压区样品的吸附量较低,随着分压的升高吸附量也在升高.如图 4(b)所示,FMHCA 的 BJH 孔径分布主要集中在 2~15nm 范围内,特别是突出的峰.这个观察证实了多个介孔的存在.此外,有较小比例的大于 50nm 的孔存在,表明 FMHCA 表面存在大孔.FMHCA 表面的孔结构为离子吸附提供了有利的吸附位置.通过 N_2 吸附−解吸技术测定的 HATP、HCA 和 FMHCA 的比表面积、孔隙体积和平均孔径如表 1 所示.由于使用盐酸活化,HATP 具有相对高的比表面积.在复合水热炭后,HCA 的比表面积下降至 79.0347m^2/g, 平均孔径增加至 14.6895nm, 而 FMHCA 的比表面积却只有 58.0735m^2/g,比表面积明显减少,这可能是由于添加了铁锰二氧化物造成的孔隙堵塞,也间接说明铁锰二氧化物颗粒负载在 HCA 的表面.

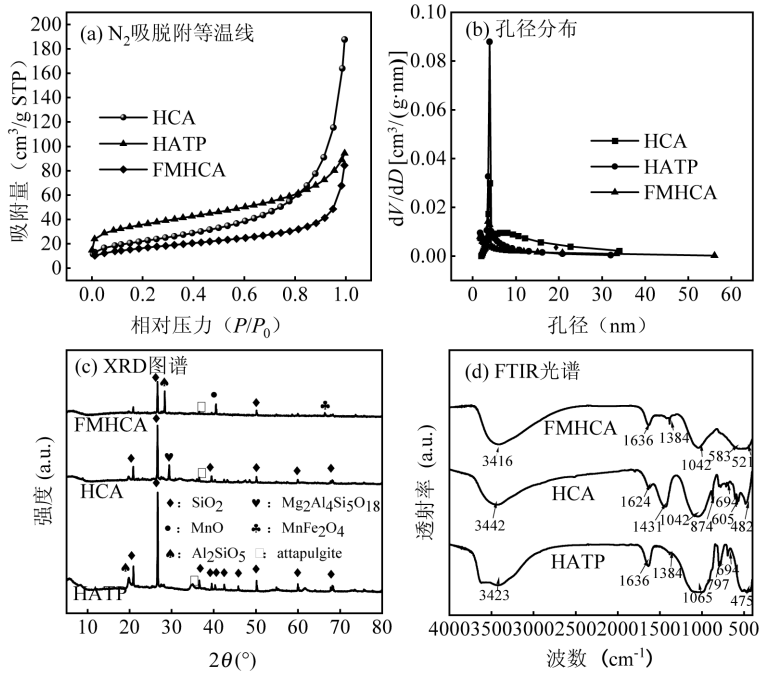


图 4 不同材料的 N_2 吸脱附等温线、孔径分布、XRD 图谱和 FTIR 光谱

Fig.4 N_2 adsorption−desorption isotherms, pore size distribution, XRD patterns, and FTIR spectra of different materials

表 1 从 BET 获得的 HATP、HCA 和 FMHCA 的比表面积、孔隙体积和平均孔径

Table 1 Specific surface area, pore volume and average pore size of HATP, HCA and FMHCA obtained from BET

样品	比表面(m^2/g)	孔隙体积(cm^3/g)	平均孔径(nm)
HATP	127.827	0.146	4.562
HCA	79.035	0.290	14.690
Fe/Mn−HCA	58.074	0.130	8.986

不同样品的 X 射线衍射图谱如图 4(c),HATP 与 HCA 的 XRD 图谱结果相比,散射峰之间没有明显变化,这表明 HATP 与 HC 成功复合.HATP 的特征衍射峰出现在 2θ = 21.15°、27.3°、36.49°处,这些峰接近 SiO_2 的 JCPD 标准.与 HATP 和 HCA 相比,FMHCA 上的这些峰值略有减弱,这里可以解释为 HATP 中结构水的去除.对于 FMHCA,观察到 2θ=40.2°和

67.4°处的衍射峰,分别归因于 MnO_2 和 $MnFe_2O_4$. XRD 结果与 SEM−EDS 分析一致,即本研究的合成方法已成功制备了 FMHCA.HATP、HCA 和 FMHCA 的 FTIR 光谱显示在图 4(d).1042cm^{-1} 为 ATP 的特征峰,表明存在 Si−O−Si 和 Si−O[23].与 HATP 和 HCA 相比,FMHCA 在 3416cm^{-1} 处的峰值归因于醇/苯酚的−OH 拉伸振动,这表明 FMHCA 表面存在一些羟基.1636cm^{-1} 处的峰值是由−COOH 不对称拉伸振动产生的[24].而 1384cm^{-1} 处的强峰是由羧基 C=O 的对称拉伸振动产生的[25].峰值强度表明,FMHCA 的羧基官能团更强,更有利于重金属离子的吸附.583 和 521cm^{-1} 处的峰值是由 Mn−O 和 Fe−O 基团产生的[26],这归因于铁锰氧化物的成功引入.

2.2　制备材料对 Cd(Ⅱ)的吸附

实验对比了 HATP 和 HC 以 1:0.5, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 和 1:9 六种不同比例混合最终制备的 FMHCA 对 Cd 吸附的影响,如图 5(a)所示.1:0.5~1:3 制备的 FMHCA 对 Cd 的吸附性能增长速率较快,吸附容量从 17.74mg/g 增长到 58.79mg/g.1:4 与 1:9 两种制备比例的 FMHCA 对 Cd 的吸附增长呈下降趋势,吸附容量分别为 57.91 和 56.58mg/g.因此,HATP:HC 为 1:3 是最佳制备比例,本实验后续采用的 FMHCA 制备比例均为 1:3.

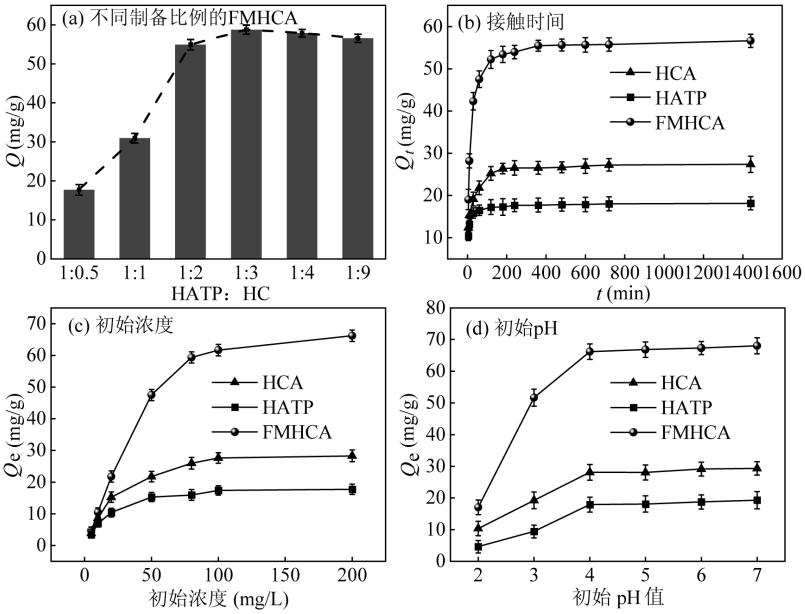


图 5　不同参数对 Cd(II)吸附的影响

Fig.5　The influence of different parameters on Cd (II) adsorption

图 5(b)显示了 3 种材料反应时间对溶液中重金属离子吸附的影响.实验结果表明,FMHCA 对 Cd(II)的吸附能力高于 HCA 和 HATP,其中 HCA 对 Cd(II)的吸附能力又高于 HATP,这证明负载 Fe/Mn 和用水热炭复合两种改性方式均增强了 ATP 的吸附能力.对于 FMHCA, Cd(II)的吸附容量在开始时迅速增加,5~180min 内,Cd(II)的吸附容量从 19.12mg/g 增加到 53.57mg/g.随着时间的增加,Cd(II)的吸附量逐渐趋于平衡.这些结果归因于,在快速吸附阶段,有充足的活性位点可用于去除重金属,因此重金属可以迅速移动到吸附剂表面的活性位点处.随着吸附时间的增加,水溶液中 Cd(II)的浓度逐渐降低,浓度差异减小,且 FMHCA 表面提供的活性位点逐渐被重金属离子占据,导致后面时间内吸附速率减慢,直至吸附达到平衡.

图 5(c)显示了不同初始浓度的 Cd^{2+}对吸附过程的影响.可以观察到,FMHCA 对 Cd(II)的吸附容量随着初始浓度的增加而逐渐增加,HATP 与 HCA 呈现出同样的趋势.这种现象归因于离子浓度水平对吸附到材料内部的驱动力的影响以及吸附位点与重金属离子之间相互作用的增强.当 Cd^{2+}的初始浓度较高时,溶液中可用的重金属离子就更多,固液界面处的驱动力会随着 Cd^{2+}离子浓度的增加而增加.Cd^{2+}可能与复合材料的吸附位点发生更有效的碰撞,从而提高复合材料的吸附能力.相反,当重金属离子浓度较低时,溶液中离子扩散的驱动力不足, Cd^{2+}未能与材料吸附位点发生有效碰撞,导致吸附能力下降.

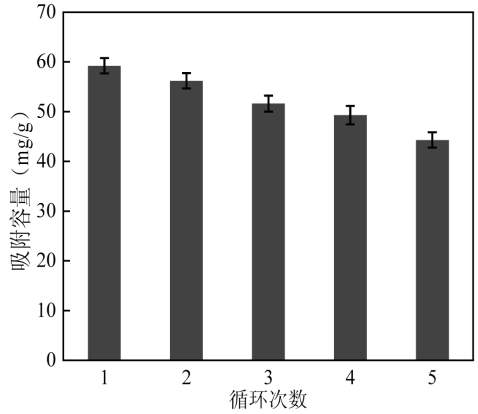


图 6 FMHCA 吸附 Cd(II)的再生性能

Fig.6 Regeneration performance of FMHCA for Cd (II) adsorption

为了评估吸附剂在不同初始 pH 值条件下的吸附能力,本文采用了 2~7 的 pH 值.结果如图 6(d)所示,材料的吸附容量随着溶液 pH 值的增加而增加,溶液 pH 值在2~4范围内时,HATP、HCA和FMHCA吸附Cd(II)的量迅速增加,4~7 范围内的吸附容量趋于稳定,这可能归因于羟基和羧基的去质子化达到其饱和吸附.因此,在进一步的实验中,吸附剂对 Cd(II)吸附的最佳 pH 值为 4.0.在低 pH 值条件,大量的 H 和重金属阳离子争夺材料上的外部吸附位点,且低pH值有利于材料表面的质子化,从而增加了正电荷含量,增强了材料表面与重金属离子之间的静电排斥,导致材料吸附容量显著降低[27].随着pH值升高, H和Cd(II)之间的吸附竞争减弱,增加了吸附剂上活性位点的数量,导致吸附容量急剧增加.此外,负载在FMHCA上的铁锰氧化物在低pH值下以游离离子的形式溶解到溶液中,从而失去对Cd(II)潜在的吸附能力.当 pH 值较低时,Cd(II)和 H 的正电荷竞争性地捕获在FMHCA的表面.随着pH值的增加,表面电荷性能由正转负,静电排斥转化为静电吸引,有利于吸附.

2.3 FMHCA 的可重用性

吸附剂的可重复使用性对实际应用中污染废水重金属离子的吸附至关重要.本研究选择 EDTA-2Na 作为洗脱液,并进行了 5 次循环吸附实验.实验结果如图6所示.随着循环次数的增加,FMHCA的吸附能力逐渐下降.然而,5 次循环后,它仍然保留了75%的初始吸附容量,显示出良好的再利用潜力.吸附性能下降可归因于吸附剂表面官能团的逐渐失活以及 FMHCA 的消耗.

2.4 吸附动力学

吸附动力学在确定材料对重金属离子的吸附能力方面起着重要作用.通过研究吸附过程的外向转移、孔隙扩散和表面反应等控制机理,可以有更深入的理解.在本研究中,HATP、HCA 和 FMHCA 对 Cd(II)的吸附采用伪一级(PFO)(方程(3))和伪二级(PSO)动力学模型(方程(4))以及颗粒内扩散模型(方程(5))拟合:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$t / Q_t = 1 / k_2 Q_e^2 + t / Q_e \quad (4)$$

$$Q_t = k_d t^{0.5} + C_i \quad (5)$$

式中:t 为吸附时间,min;Q_e 为平衡吸附容量,mg/g;Q_t 为 t 时的吸附容量,mg/g;k_1 为 PFO 模型的吸附速率常数,min^{-1};k_2 为 PSO 模型的吸附速率常数,g/(mg·min);k_d 为颗粒内扩散中的扩散速率常数,mg/(g·$h^{1/2}$),它直接反映了吸附速率.k_d 越大,反应速率越大;C_i 为边界层厚度相关的常数,mg/g,如果 C_i≠0,则边界层向颗粒表面的扩散过程不容忽视,C_i 越大,边界层对吸附的影响就越大.

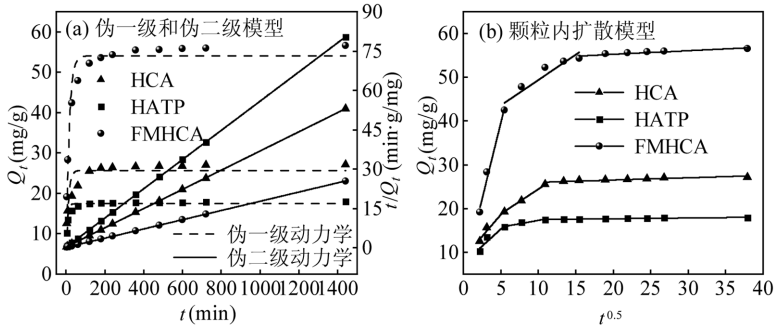


图 7 不同材料对 Cd(II)吸附的伪一级(PFO)和伪二级(PSO)模型及颗粒内扩散模型(DI)

Fig.7 Pseudo first order (PFO) and pseudo second order (PSO) models and intraparticle diffusion model (DI) of Cd (II) adsorption by different materials

PFO 和 PSO 模型用于评估 Cd(II)整个吸附过程的动力学机理.图 7(a)为 PFO 和 PSO 拟合图,计算出的动力学模型参数归纳于表 2.FMHCA、HCA 和 HATP 从 PSO 模型获得的相关系数(R^2)值均大于 0.99,而从 PFO 模型获得的相关系数(R^2)值在 0.8061 和 0.9486 之间,小于 PSO 模型,这表明 FMHCA、HCA 和 HATP 对 Cd(II)的吸附主要受化学反应控制,包括沉淀、离子交换和表面络合.PSO 模型与实验中反映的吸附动力学更相符,包括所有吸附过程,例如液体和复合材料上的液膜扩散、表面吸附扩散和颗粒内扩散,可以更准确、更全面地反映 FMHCA 吸附 Cd(II)的动力学机制.

表 2　不同吸附剂吸附 Cd(II)的动力学模型拟合参数

Table 2　Kinetic model fitting parameters for adsorption of Cd(II) by different adsorbents

重金属	吸附剂	伪一级动力学模型			伪二级动力学模型		
		q_e(mg/g)	k_1(min^{-1})	R^2	q_e(mg/g)	k_2[g/(mg·min)]	R^2
Cd	HCA	25.69	0.093	0.8061	27.34	0.0039	0.9998
	HATP	17.42	0.161	0.9334	17.96	0.0123	0.9996
	FMHCA	54.06	0.067	0.9486	56.92	0.0016	0.9999

粒子内扩散模型适用于快速吸附和慢速吸附的组合过程,从图 7(b)来看,本实验的颗粒内扩散模型是具有 3 个波段的多线性粒子扩散模型.表 3 的相关参数中,$C_1 \neq C_2 \neq C_3 \neq 0$,表示内部扩散不是吸附离子速率的唯一限制因素.颗粒扩散速率常数 $K_{d1}>K_{d2}>K_{d3}$ 表明 FMHCA、HCA 和 HATP 对 Cd(II)的吸附过程经历了 3 个阶段:第一阶段,Cd(II)快速侵入 FMHCA、HCA 和 HATP 上可接近的外表面吸附位点,称为颗粒表面扩散;第二阶段,Cd(II)从 3 种吸附材料表面扩散到其内部,称为颗粒内扩散(中孔吸附);第三阶段,扩散速率下降,吸附接近饱和状态[28].由于丰富的 Cd(II)被吸附在外表面,可用于进一步吸附的活性位点较少,然后吸附的重金属离子进入 3 种吸附材料的微孔内部,导致扩散阻力增加,吸附趋于平衡,称为平衡阶段(微孔吸附).此外,颗粒扩散速率常数第一阶段的值 K_{d1},明显高于第二阶段(K_{d2})和第三阶段(K_{d3})的值,表明 FMHCA、HCA 和 HATP 对 Cd(II)的吸附速率均在第一阶段最快.

表 3　不同吸附剂吸附 Cd(II)的颗粒内扩散模型拟合参数

Table 3　Fitting parameters of intraparticle diffusion model for adsorption of Cd(II) by different adsorbents

重金属	吸附剂	颗粒内扩散模型								
		K_{d1}	C_1	R_1^2	K_{d2}	C_2	R_2^2	K_{d3}	C_3	R_3^2
Cd	HCA	1.990	8.631	0.9616	1.127	13.142	0.9999	0.052	25.465	0.7391
	HATP	1.563	7.473	0.8890	0.306	14.224	0.9281	0.018	17.314	0.9341
	FMHCA	6.979	4.662	0.9851	1.160	37.764	0.9087	0.083	53.577	0.8227

2.5　吸附等温线

吸附等温线模型阐明了吸附剂和吸附物之间的相互作用,能为吸附机理提供见解.因此,研究 3 种材料的吸附等温线十分必要.本研究中,为了评估初始 Cd(II)浓度(5~200mg/L)对 Cd(II)吸附的影响,使用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 模型来描述吸附过程(图 8).从这 3 个模型获得的吸附等温线参数见表 4.Langmuir、Freundlich 和 Temkin 模型分别由公式(6~7)、公式(8)和公式(9)描述:

$$Q_e = \frac{Q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{6}$$

$$R_L = 1/(1 + K_L C_0) \tag{7}$$

$$Q_e = K_F C_e^{(\frac{1}{n})} \tag{8}$$

$$Q_e = \frac{RT}{b} \ln A(C_e) \tag{9}$$

式中:Q_e 为吸附平衡时的吸附容量,mg/g;Q_m 为最大吸附容量,mg/g;C_e 为吸附平衡时的浓度,mg/L;K_L 为 Langmuir 吸附系数,L/mg;R_L 为无量纲因子,用于指示吸附过程是否有利;K_F 为 Freundlich 吸附系数,L/mg;$1/n$ 为吸附强度,决定了吸附等温线曲线的非线性程度;A 为 Temkin 等温线常数,L/g;b 为 Temkin 常数,J/mol;T 为温度,K;R 为气体常数,一般为 8.314J/(mol·K).

对于 FMHCA,与 Freundlich 模型和 Temkin 模型相比,Langmuir 模型具有更好的拟合效果和更高的相关系数(R^2),表明 Langmuir 模型更适合描述 FMHCA 对 Cd(II)的吸附.这也意味着 FMHCA 的吸附过程可以用单层吸附机制来解释,并且在 FMHCA 表面存在均匀的活性位点.方程(7)中,R_L 是分离因子,$0<R_L<1$ 表示吸附过程有利[29].本研究

中 3 种吸附剂的 R_L 值均介于 0~1 之间,因此吸附过程都是有利的.在 Freundlich 模型中,n 是描述吸附过程中吸附能力的因子.若 n>1,则为化学吸附过程;n<1,则为物理吸附过程.本研究中,3 种吸附剂对 Cd(II)吸附的 n 值均大于 1,表明 HATP、HCA 和 FMHCA 对 Cd(II)的吸附均为化学吸附.表 5 将 FMHCA 与其他吸附剂进行了比较,表明 FMHCA 具有较强的吸附性能.

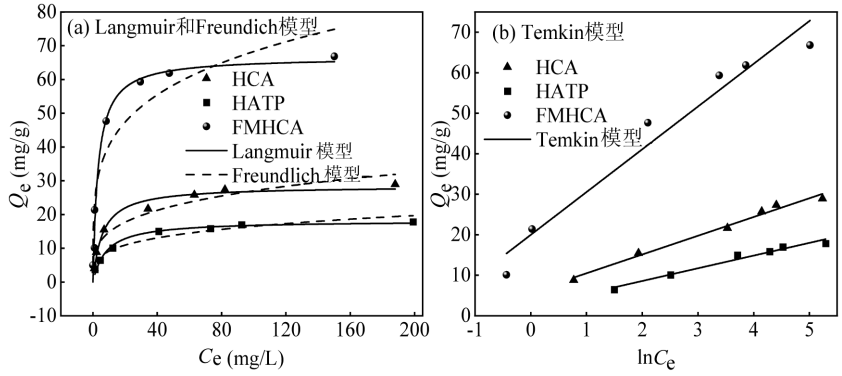


图 8 Cd(II)的 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 模型

Fig.8 Langmuir, Freundlich, and Temkin models for Cd (II)

表 4 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 模型相关的参数

Table 4 Parameters related to Langmuir, Freundlich, and Temkin models

重金属	吸附剂	Langmuir 模型			Freundlich 模型			Temkin 模型		
		q_m	K_L	R^2	K_F	n	R^2	B_T	K_T	R^2
Cd	HCA	28.42	0.1701	0.981	8.08	3.8114	0.932	4.63	3.5651	0.973
	HATP	18.18	0.1208	0.983	5.10	3.9180	0.937	3.14	2.1044	0.968
	FMHCA	66.64	0.3182	0.982	24.01	4.4068	0.902	10.55	6.6514	0.960

表 5 不同吸附剂对 Cd(II)的吸附性能对比

Table 5 Comparison of adsorption properties of different adsorbents for Cd (II)

吸附剂	Q_m (mg/g) Cd (II)	文献
膨润土复合材料	9.77	[30]
柠檬酸根型 Mg_3Al-LDHs	54.78	[31]
海泡石改性纳米零价铁	11.37	[32]
UV-modified biochar-Bacillus subtilis composite	49.93	[33]
PCMN600	27.47	[34]
thiol-modified lotus seedpod biochar	68	[35]
mesoporous silica-alumina composites	19.51	[36]
FMHCA	66.8	本研究

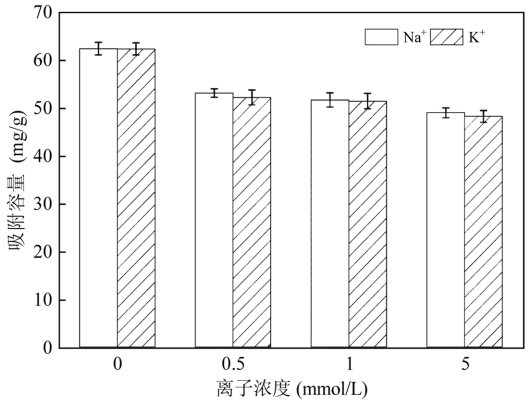


图 9 不同浓度的 Na^+、K^+对 Cd(II)吸附的影响

Fig.9 Effect of different concentrations of Na^+ and K^+ on the adsorption of Cd(II)

2.6 共存阳离子的影响

实际废水中通常会含有其他无机金属阳离子(例如 Na^+、K^+等),这些共存的阳离子可能会占据吸附剂表面的吸附位点,从而影响重金属离子的去除效果.为了评估 FMHCA 在实际废水中应用的可能性,Na^+、K^+对 Cd(II)吸附的影响情况如图 9 所示.

FMHCA 的吸附容量随着共存 Na^+、K^+浓度的升高而下降,K^+比 Na^+更显著地抑制 Cd(II)的吸附,这可能是因为 Na^+和 K^+作为竞争性阳离子,与 Cd^{2+}竞争吸附位点,导致吸附性能降低.同时,Na^+、K^+中,K^+的水合半径较小,更容易接近吸附位点,吸附剂对 K^+的选择性吸附能力更强[37].由于竞争吸附,Na^+、

K^+可以显著抑制重金属离子的吸附,表明在外表面络合物中,吸附的金属离子被静电力吸引到氧化物表面,两者结合较弱.因此,本研究中静电吸引/外表面络合是一个关键的吸附机制.

2.7　吸附机理

2.7.1　FTIR 分析　图 10 显示了 FMHCA 吸附前后的傅立叶变换红外光谱.FMHCA 在 3416cm^{-1} 处的峰值归因于醇/苯酚的−OH 拉伸振动.然而,在吸附 Cd(II)后,峰的位置偏移到 3423cm^{-1} 处,且峰值的面积变小了,表明羟基参与了 Cd(II)的吸附过程.原始样品在 1636cm^{-1} 附近观察到一个由−COOH 不对称拉伸振动产生的峰,而吸附后样品该峰的位置偏移至 1624cm^{-1} 处,表明羧基同样参与了吸附,形成 COO−Cd.1384cm^{-1} 处观察到的 C=O 峰在吸附后发生偏移,偏移至 1392cm^{-1} 处,这证实了 Cd(II)吸附涉及化学键的形成[38].583cm^{-1} 处的 Mn−O 峰和 521cm^{-1} 处的 Fe−O 峰,在吸附后峰的位置均发生一定程度的偏移,表明在 Cd(II)吸附过程中形成强的单齿或多齿内球络合物(如 Mn−O−Cd、Fe−O−Cd),对 FMHCA 的 Cd(II)吸附性能起着关键作用.

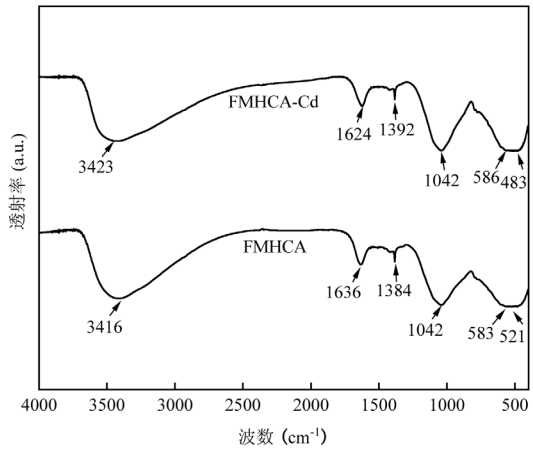
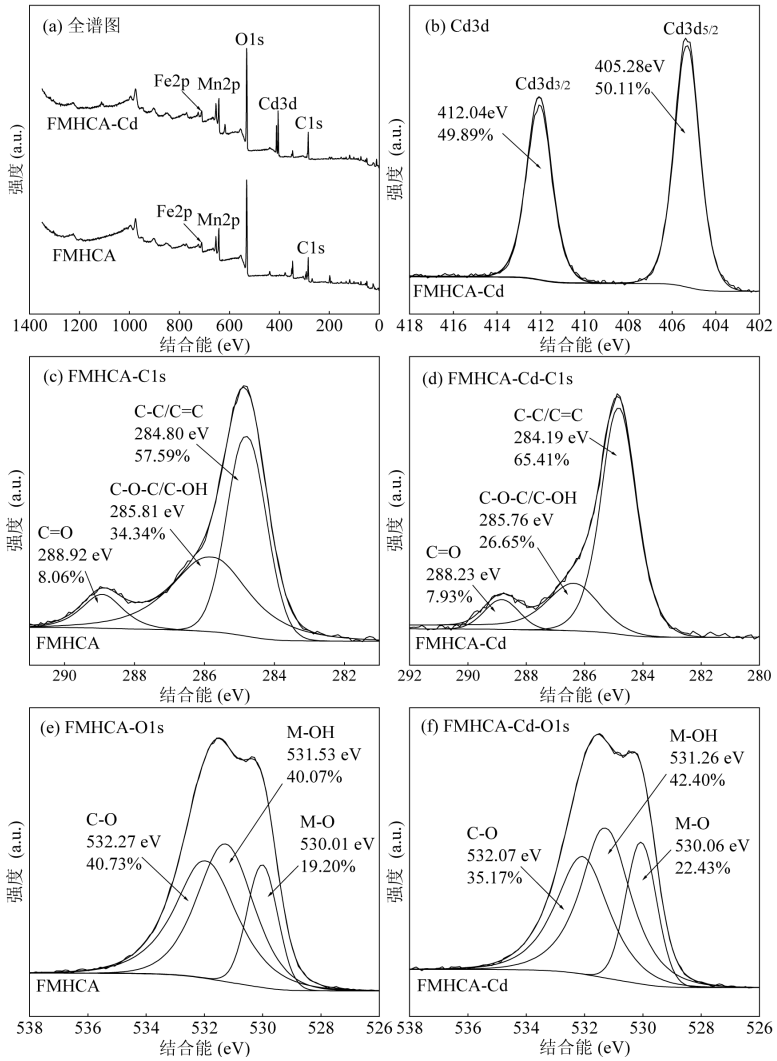


图 10　FMHCA 在 Cd(II)吸附前后的 FTIR 光谱

Fig.10　FTIR spectra of FMHCA before and after Cd(II) adsorption



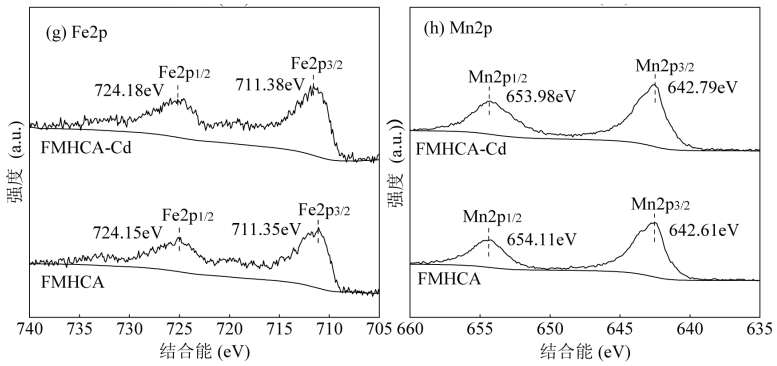


图 11 FMHCA 吸附前后的 XPS 谱图

Fig.11 XPS spectra of FMHCA before and after adsorption

2.7.2 XPS 分析 XPS 用于表征 Cd(II)吸附前后 FMHCA 中元素的化学组成和电子结构.FMHCA 吸 Cd(II)前后的 XPS 全谱图如图 11(a)所示,可以清楚地观察到,吸附后在大约 405.31eV 的结合能处检测到 Cd 3d 的特征峰,这表明 Cd(II)已成功固定在 FMHCA 样品上.Cd 3d 光谱(图 11(b))中,在大约 405.28 和 412.04eV 处观察到两个突出的峰,分别对应于 Cd $3d_{5/2}$ 和 Cd $3d_{3/2}$,与 Cd 氧化物和 $Cd(OH)_2$ 相关,这意味着 FMHCA 去除 Cd(II)被认为是形成金属沉积物,沉淀可能是一种反应机理.同时,Cd(II)的螯合对吸附过程也具有显著的影响.如图 11(c),C 1s 光谱在 284.80, 285.81 和 288.92eV 观察到 3 个分离的峰,分别代表 C−C/C=C、C−O−C/C−OH 和 C=O[39]. Cd(II)吸附后,结合能表现出明显的下降趋势(图 11(d)),表明 Cd(II)与影响电子分布的官能团相互作用.对于 FMHCA−Cd, C−C/C=C 的面积从 57.59%上升到 65.41%,表明 FMHCA 对 Cd(II)的吸附过程中,碳原子参与了吸附.O 1s 光谱(图 11(e−f))由于存在金属氧化物(M−O)、与金属键结合的羟基(M−OH)和 FMHCA 表面的羟基(C−OH),可分为 3 个峰(530.01, 531.53 和 532.27eV). FMHCA 吸附 Cd(II)后,C−OH 的面积比从 40.73%下降到 35.17%,而 M−OH 和 M−O 基团的面积比增加(M−OH:40.07%~42.40%;M−O: 19.20%~22.43%), 表明在 FMHCA 表面形成了 M−OH−Cd、M−O−Cd 和 Cd−O 基团,C−OH 中氧的还原表明 FMHCA 中存在的羟基参与了吸附过程.对于 Fe(III), XPS 峰为 Fe $2p_{1/2}$(724.15eV) 和 Fe $2p_{3/2}$(711.35eV),且 Fe $2p_{3/2}$ 和 Fe $2p_{1/2}$ 自旋轨道能级之间的能量差约为 12.8eV,这与之前关于 Fe(III)固体的分析报告一致[40].比较图 11(g)反应前后 Fe 2p 的光谱图,FMHCA 和 FMHCA−Cd 的 Fe 2p 峰的形状和质心几乎相同,表明 Fe 的化学状态没有改变.如图 11(h)中,Mn 2p 光谱在 654.11 和 642.61eV 的结合能处包含两个峰,表明 FMHCA 中的 Mn 是正四价的,Mn $2p_{1/2}$ 和 Mn $2p_{3/2}$ 之间没有卫星峰,这是 Mn(IV)的典型特征[41].吸附后,Mn $2p_{1/2}$ 的结合能从 654.11eV 下降到 653.98eV,表明 Mn−OH 转变为 Mn−O 基团.

3 结论

3.1 制备出一种廉价且高效的吸附剂(FMHCA)用于吸附重金属污染废水中的 Cd(II).

3.2 在 pH 值约为 4,环境温度为 25℃、吸附剂量为 0.03g、初始 Cd(II)浓度下,FMHCA 对 Cd(II)的最大吸附容量为 66.8mg/g.

3.3 5 次循环后,仍能保留 75%的初始吸附容量,显示出良好的再利用潜力.

3.4 根据吸附模型的分析,FMHCA 的吸附过程与 PSO 和 Langmuir 吸附模型一致.

3.5 沉淀、阳离子交换、表面络合、静电吸引和物理吸附都是吸附机制的组成部分,其中,Cd(II)与铁锰氧化物沉淀占主导,在 FMHCA 表面形成 Cd−O 键,生成 $Cd(OH)_2$ 和 CdO 沉淀.

参考文献:

[1] 张紫翔,马 龙,刘廷玺,等.内蒙古典型铅锌矿及其影响区地下水重金属污染生态环境风险评估 [J]. 生态学杂志, 2023,42(12):2853−2863.
Zhang Z, Ma L, Liu T X, et al. Ecological and environmental risk assessment of groundwater heavy metal pollution in typical lead−zinc mines and their affected areas in Inner Mongolia [J]. Chinese Journal of Ecology, 2023,42(12):2853−2863.

[2] Marufi N, Oliveri C G, Ahmadinejad P, et al.Carcinogenic and

non-carcinogenic human health risk assessments of heavy metals contamination in drinking water supplies in Iran: a systematic review [J]. Reviews on Environmental Health, 2024,39(1):91-100.

[3] 宋浩然,徐一航,陈龙雨,等.MXene/PMS 利用 EDTA-Cu 催化降解 EDTA-Cd 性能与机理 [J]. 中国环境科学, 2024,44(12):6729-6740.
Song H R, Xu Y H, Chen L Y, et al. Performance and mechanism of EDTA-Cd catalytic degradation by MXene/PMS using EDTA-Cu [J]. China Environmental Science, 2024,44(12):6729-6740.

[4] 陈月芳,郭　静,郭思语,等.常州武南河表水中重金属污染评价及来源解析 [J]. 环境科学学报, 2024,44(3):157-166.
Chen Y F, Guo J, Guo S Y, et al. Evaluation and source analysis of heavy metal pollution in the surface water of Wunan River, Changzhou [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 24,44(3):157-166.

[5] Wang Y, Li J, Xu L, et al. EDTA functionalized Mg/Al hydroxides modified biochar for Pb(II) and Cd(II) removal: Adsorption performance and mechanism [J]. Separation and Purification Technology, 2024,335:126199.

[6] Yanardağ D, Edebali S. Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution by ion exchange resins [J]. Biomass Conversion and Biorefinery, 2024,14(4):5699-5710.

[7] Ma M Y, Ke X, Liu Y C, et al. A novel electrolytic-manganese-residues-and-serpentine-based omposite (S-EMR) for enhanced Cd(II) and Pb(II) adsorption in aquatic environment [J]. Rare Metals, 2023,42(1):346-358.

[8] 胡智涛.吸附法处理重金属废水污染的研究进展 [J]. 当代化工研究, 2023,(7):21-23.
Hu Z T. Research progress on the treatment of heavy metal wastewater pollution by adsorption method [J]. Contemporary Chemical Engineering Research, 2023,(7):21-23.

[9] 罗满仪,唐小勇,陈苏燕,等.改性稻壳对含油含重金属废水吸附处理的研究进展 [J]. 广州化工, 2024,52(6):158-161.
Luo M Y, Tang X Y, Chen S Y, et al. Research progress on Adsorption treatment of oily and heavy metal wastewater by modified rice husks [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2024,52(6):158-161.

[10] 于珍珍,杨一帆,高　航,等.锰负载炭化土壤对重金属的吸附性能及机理 [J]. 中国环境科学, 2024,44(7):3900-3909.
Yu Z Z, Yang Y F, Gao H , et al. Adsorption performance and mechanism of heavy metals in manganese-loaded carbonized soil [J]. China Environmental Science, 2024,44(7):3900-3909.

[11] 黄培颖,刘俊彬,李琳睿,等.锆基凹凸棒土的制备及其对水体中内分泌干扰物去除性能 [J]. 福建师范大学学报(自然科学版), 2024,40(2):125-133.
Huang P Y, Liu J B, Li L R, et al. Preparation of zirconium-based attapulgite and Its Removal Performance of Endocrine Disruptors in Water Bodies [J]. Journal of Fujian Normal University (Natural Science Edition), 2024,40(2):125-133.

[12] 张　博.基于凹凸棒土/聚硅酸铝铁复合吸附材料的制备及特性研究 [J]. 山西化工, 2023,43(11):5-8.
Zhang B. Preparation and characterization research of composite adsorption materials based on attapulgite/polyaluminoferric silicate [J]. Shanxi Chemical Industry, 2023,43(11):5-8.

[13] Wang X, Gu Y, Tan X, et al. Functionalized biochar/clay composites for reducing the bioavailable fraction of arsenic and cadmium in river sediment [J]. Environmental toxicology and chemistry, 2019,38(10):2337-2347.

[14] Sun S, Zeng X, Gao Y, et al. Iron oxide loaded biochar/attapulgite composites derived camellia oleifera shells as a novel bio-adsorbent for highly efficient removal of Cr(VI) [J]. Journal of Cleaner Production, 2021,317:128412.

[15] 王德正,谭文韬,曾　鹏,等.铁锰改性生物炭对水稻镉吸收和土壤微生物群落的影响 [J]. 中国环境科学, 2024,44(4):2297-2308.
Wang D Z, Tan W T, Zeng P, et al. Effects of iron-manganese modified biochar on cadmium absorption in Rice and Soil microbial community [J]. China Environmental Science, 2024,44(4):2297-2308.

[16] 刘昱辛.新型水热炭基功能材料构建及其对土壤 Cr(Ⅵ)固化机制研究 [D]. 长春:中国科学院东北地理与农业生态研究所, 2024.
Liu Y X. Construction of new hydrothermal carbon-based functional materials and research on their solidification mechanism of soil Cr (Ⅵ) [D]. Changchun: Northeast Institute of Geography and Agroecology, Chinese Academy of Sciences, 2024.

[17] 李志远.黄原酸化水热炭修复水体/沉积物重金属污染研究 [D]. 济南:山东建筑大学, 2024.
Li Z Y. Research on the remediation of heavy metal pollution in water bodies/sediments by xanthan acidification hydrothermal carbon [D]. Jinan: Shandong Jianzhu University, 2024.

[18] Liu H, Wang Y, Wang S, et al. Release characteristics of biochar-derived dissolved organic matter and its impact on Cr(VI) adsorption and reduction [J]. RSC Advances, 2024,14(51):38171-38182.

[19] 黄文妍,杨文俊,汤叶涛,等.土壤环境中铁锰氧化物对重金属的吸附络合机制及其影响因素研究进展 [J]. 地球环境学报, 2025,16(1):1-13.
Huang W Y, Yang W J, Tang Y T, et al. Research progress on the adsorption and complexation mechanism of heavy metals by iron and manganese oxides in soil environment and its influencing factors [J]. Journal of Earth Environment, 2020,16(1):1-13.

[20] Yu C,Yang J. Removal of Cr(vi) in wastewater by Fe–Mn oxide loaded sludge biochar [J]. RSC Advances, 2024,14(17):11746-11757.

[21] 赵　博,李海华,陈　岩,等.铁锰氧化物-生物炭复合材料制备及 Cd(Ⅱ)和 Pb(Ⅱ)吸附性能评价 [J]. 功能材料, 2025,56(1):1016-1027.
Zhao B, Li H H, Chen Y, et al. Preparation of Iron-manganese oxide-biochar Composites and Evaluation of Adsorption Properties of Cd(Ⅱ) and Pb(Ⅱ) [J]. Functional Materials, 2020,56(1):1016-1027.

[22] Eniola J O, Sizirici B, Stephen S, et al. A new synthesis route of hydrothermally carbonized Na_2CO_3activated bentonite-clay as a novel adsorbent for cadmium removal from wastewater [J]. Separation and Purification Technology, 2024,350:127960.

[23] 孙伟凯.凹凸棒土复合材料制备及其吸附分离有机染料性能研究 [D]. 常州:常州大学, 2023.
Sun W K. Preparation of Attapulgite composite materials and research on their adsorption and separation performance of organic dyes [D]. Changzhou: Changzhou University, 2023.

[24] Wang B, Yin H, Zhang M, et al. Efficient removal of Pb(II) and Cd(II) from water by polyethyleneimine-amidated sepiolite-sodium alginate composite microspheres: Characterization and mechanistic analysis [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2025,143:617-631.

[25] 邓玲芳.凹凸棒/炭复合材料修复多重金属污染及其修复后材料降解环丙沙星研究 [D]. 长沙:湖南农业大学, 2022.
Deng L F. Research on the remediation of multiple heavy metal pollution by attapulgite/carbon composites and the degradation of ciprofloxacin after remediation [D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2022.

[26] Zhu Y, Dai W, Deng K, et al. Efficient removal of Cr(VI) from aqueous solution by Fe−Mn oxide−modified biochar [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2020,231(2): 61.

[27] 哈 斯,朱文旭.莜麦秸秆/壳聚糖吸附剂的制备及其对重金属的吸附 [J]. 山东化工, 2024,53(21):228−229,234.
Ha S, Zhu W X. Preparation of oat straw/chitosan adsorbent and its adsorption of heavy metals [J]. Shandong Chemical Industry, 2024,53 (21):228−229,234.

[28] 顾碧娇.改性 Mg−MOF 碳化衍生材料的制备及其 CO_2 吸附性能研究 [D]. 昆明:昆明理工大学, 2021.
Gu B J. Preparation of modified Mg−MOF carbonized derivative materials and study on their CO_2 adsorption performance [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2021.

[29] 柏 静,钟海滢,郭建宁,等.废玻璃制备方沸石用于吸附废水中的重金属研究 [J]. 现代化工, 2024,44(S2):134−139.
Bai J, Zhong H Y, Guo J N, et al. Research on the adsorption of heavy metals in wastewater by zeolite prepared from waste glass [J]. Modern Chemical Industry, 2024,44(S2):134−139.

[30] 唐丽群,梁斌珺,何春林,等.膨润土复合材料对水中 Cd^{2+}的吸附研究 [J]. 化学工程, 2025,53(3):34−39.
Tang L Q, Liang B J, He C L, et al. Study on the adsorption of Cd^{2+} in water by bentonite composite materials [J]. Chemical Engineering, 2020,53(3):34−39.

[31] 郭文海,王朋辉,王百年.CA−Mg_3Al−LDHs 对 Cd(Ⅱ)的吸附性能研究 [J]. 安徽化工, 2025,51(1):74−79.
Guo W H, Wang P H, Wang B N. Study on the adsorption performance of CA−Mg3Al−LDHs for Cd (Ⅱ) [J] Anhui Chemical Industry, 2020,51(1):74−79.

[32] 梅哈古丽·艾尼瓦尔,张 拓,殷宪强,等.海泡石改性纳米零价铁对 Cd 的吸附效果及其机制 [J]. 环境化学, 2025,44(1):322−333.
Mehguli E, Zhang T, Yin X Q, et al. Adsorption effect and mechanism of sepiolite modified nano−zero−valent iron on Cd [J]. Environmental Chemistry, 2020,44(1):322−333.

[33] Zhu C, Zhang J, Huang G, et al. UV−modified biochar−*Bacillus subtilis* composite: An effective method for enhancing Cd(II) adsorption from water [J]. Biochemical Engineering Journal, 2024, 212:109527.

[34] Cui Z, Xu G, Ormeci B, et al. A novel magnetic sludge biochar was prepared by making full use of internal iron in sludge combining $KMnO_4$–NaOH modification to enhance the adsorption of Pb (Ⅱ), Cu (Ⅱ) and Cd (Ⅱ) [J]. Environmental Research, 2023,236:116470.

[35] Xiang D, Wang Z, Rao C, et al. Enhancing Cd (II) immobilization with thiol−modified low−temperature pyrolysis biochar: Efficiency, mechanism, and applications [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024,12(2):112387.

[36] Ye X, Liu N, Pan Z, et al. Adsorption of Cd(II) on mesoporous silica−aluminum material prepared from coal fly ash [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2023,234(12):782.

[37] Wu J, Wang T, Wang J, 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.

[38] Wang Y, Nakano T, Chen X, et al. Studies on adsorption properties of magnetic composite prepared by one−pot method for Cd(II), Pb(II), Hg(II), and As(III): Mechanism and practical application in food [J]. Journal of Hazardous materials, 2024,466:133437.

[39] Liu X, Li D, Li J, et al. A novel MnOx−impregnated on peanut shells derived biochar for high adsorption performance of Pb(II) and Cd(II): Behavior and mechanism [J]. Surfaces and Interfaces, 2022,34: 102323.

[40] 赵 奔,梁 媛,丁丽娜.Fe/Mn 共掺杂生物炭对阿特拉津的吸附性能及机理研究 [J]. 复旦大学学报(自然科学版), 2023,62(4):507−517.
Zhao B, Liang Y, Ding L N. Study on the adsorption performance and mechanism of atrazine by Fe/Mn co−doped biochar [J] Journal of Fudan University (Natural Science Edition), 2023,62(4):507−517.

[41] Lu J, Zhang F. Novel Fe–Mn oxide/zeolite composite material for rapid removal of toxic copper ions from aqueous solutions [J]. Journal of Cleaner Production, 2023,397:136496.

作者简介: 葛俊伟(2001−),男,江苏盐城人,硕士研究生,主要从事水污染控制与重金属修复研究.发表论文 1 篇.geha76284@163.com.