

一步热解法制备Cu/Fe双金属生物炭复合材料 及其高效吸附Pb²⁺性能

石云龙¹ 贾振亚² 林强¹ 宋小毛³ 于长江^{*,1} 王向辉¹
解建丽¹ 梁小洁¹ 商安琪¹ 费雨箫¹

(¹海南师范大学化学与化工学院,水环境污染治理与资源化重点实验室,
热带药用资源化学教育部重点实验室,天然高分子功能材料重点实验室,海口 571158)

(²海南环泰检测技术有限公司,海口 571158)

(³璞锦环境工程(海南)有限公司,海口 570100)

摘要: 使用一步热解法制备了Cu/Fe双金属生物炭复合材料(BC@Cu/Fe-*X*, *X*=3、5、10)和Fe生物炭复合材料(BC@Fe)。考察了Cu掺杂量对BC@Cu/Fe-*X*吸附Pb²⁺的影响,确定最佳掺杂比例。结果显示BC@Cu/Fe-5吸附Pb²⁺性能最好。考察了吸附时间、Pb²⁺浓度、pH、背景离子、空气中老化等实验条件对BC@Cu/Fe-5吸附Pb²⁺的影响。通过动力学、热力学数据拟合分析了BC@Cu/Fe-5吸附Pb²⁺的行为,利用X射线粉末衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)等表征手段解析了BC@Cu/Fe-5吸附Pb²⁺前后特征峰变化。BC@Cu/Fe-5吸附Pb²⁺的机理如下:大约42%的Pb²⁺被还原为Pb⁰,33%的Pb²⁺形成PbO/Pb(OH)₂,25%的Pb²⁺与O—H、C—O、C=O、COO、Fe—O等官能团形成配合物。Cu掺杂可以提高Fe还原Pb²⁺的能力。

关键词: 双金属; 生物炭; Pb²⁺; 吸附机理

中图分类号: O636.9

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2023)05-0841-12

DOI: 10.11862/CJIC.2023.052

One-pot pyrolysis synthesis of Cu/Fe bimetallic biochar composites for high efficient adsorption of Pb²⁺

SHI Yun-Long¹ JIA Zhen-Ya² LIN Qiang¹ SONG Xiao-Mao³ YU Chang-Jiang^{*,1}

WANG Xiang-Hui¹ XIE Jian-Li¹ LIANG Xiao-Jie¹ SHANG An-Qi¹ FEI Yu-Xiao¹

(¹Key Laboratory of Natural Polymer Function Material of Haikou City, Key Laboratory of Tropical Medicinal Resource Chemistry of Ministry of Education, Key Laboratory of Water Pollution Treatment & Resource Reuse of Hainan province, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158, China)

(²Hainan Huantai Inspection Technology Co., Ltd., Haikou 571158, China)

(³Pujin Environmental Engineering (Hainan) Co., Ltd., Haikou 570100, China)

Abstract: In this study, Cu/Fe bimetallic biochar composites (BC@Cu/Fe-*X*, *X*=3, 5, 10) and Fe biochar composites (BC@Fe) were prepared by one-step pyrolysis. The effect of Cu doping amount on the BC@Cu/Fe-*X* adsorption of Pb²⁺ was investigated and the optimum doping ratio was determined. The results showed that BC@Cu/Fe-5 had the best adsorption performance for Pb²⁺. The effects of adsorption time, Pb²⁺ concentration, pH, coexisting ions, aging in air, and other experimental conditions on the adsorption of Pb²⁺ by BC@Cu/Fe-5 were studied. The adsorption behavior of BC@Cu/Fe-5 on Pb²⁺ was analyzed by fitting the kinetic and thermodynamic data. X-ray powder diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and other char-

收稿日期: 2022-11-08。收修改稿日期: 2023-03-01。

海南省科技专项(No.ZDYF2020079, ZDYF2022SHFZ279, ZDYF2022XDNY158)和海口市科技计划(No.2021041)资助。

*通信联系人。E-mail: ycjhnsfdx@163.com

acterization techniques were used to analyze the changes of the characteristic peaks before and after the BC@Cu/Fe-5 adsorption of Pb^{2+} . The adsorption mechanism of BC@Cu/Fe-5 on Pb^{2+} is that about 42% of Pb^{2+} is reduced to Pb^0 , 33% of Pb^{2+} forms PbO/Pb(OH)_2 , and 25% of Pb^{2+} forms complexes with functional groups such as O—H, C—O, C=O, COO, and Fe—O. Cu doping can improve the ability of Fe to reduce Pb^{2+} .

Keywords: bimetallic; biochar; Pb^{2+} ; adsorption mechanism

Pb污染是目前最严重的水环境问题之一,常见的治理方法主要包括化学沉淀、膜过滤、吸附以及电化学处理等。吸附法具有操作简单、无二次污染、去除效率高等优点,是应用最广泛的处理技术。新型吸附剂主要包括改性纤维素凝胶^[1]、污泥炭化吸附剂^[2]、氧化石墨烯/蒙脱土复合材料^[3]、氧化铁纳米粒子^[4]、羧甲基壳聚糖复合材料^[5]、纳米零价铁^[6]、改性凹凸棒^[7]等。纳米零价铁具有吸附效率高、绿色环保等特点,被广泛用于重金属污染治理^[8],但是由于其活性较高,在空气中容易钝化,在很大程度上限制了其在污水治理中的应用^[9]。研究者通常对纳米零价铁改性以提高其稳定性以及吸附污染物的能力,常见的改性方法包括表面改性、与多孔炭材料复合、与无机黏土和矿物等材料复合等^[10]。在此基础上,为提高纳米零价铁的反应活性,双金属复合成为研究热点^[11]。纳米零价铁表面负载其它还原电位更高的金属如Pt、Ni、Cu等,通过这些金属的催化作用,可以减缓纳米零价铁表面的钝化速率,从而提高其还原反应效率^[12-13]。液相还原法是制备双金属复合材料的主要方法,通常使用 NaBH_4 将 Pt^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 还原负载到Fe的表面,但是 NaBH_4 不仅价格昂贵,在还原过程中还形成大量的二次污染物^[14]。

碳热法制备零价铁通常以无机炭作为还原剂,在高温下将 Fe^{3+} 或 Fe^{2+} 还原成Fe,是一种经济、绿色的方法。研究显示黄松木、椰壳^[15]、玉米秸秆^[16]等生物质与铁源混合,在氮气保护的条件下高温热解可以一步制备零价铁生物炭复合材料。碳热法制备Pt、Ni、Cu掺杂的纳米零价铁生物炭复合材料的研究较少,热解过程中掺杂金属离子的还原规律并不明确,生成金属的形态规律有待分析。Zhuang等使用一步碳热法制备了Ni/Fe生物炭复合材料,其对Cr(VI)有较好的去除效果,但是复合材料中Ni掺杂量较高,金属存在形式为 $\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$ ^[17]。

Cu元素是人体必需的微量元素,掺杂微量Cu能够提升Fe的去除效率,且不会对环境造成危害。

碳热法制备Cu/Fe生物炭复合材料还未见报道,热解过程是否能同步形成 Cu^0 、 Fe^0 尚不明确。海藻酸钠(SA)是从褐藻或海带中提取的天然多糖,很容易与二价离子(如 Ca^{2+})或三价离子(如 Fe^{3+})交联形成水凝胶^[18],且对 Fe^{3+} 的亲合力要比对 Cu^{2+} 的亲合力高^[19]。我们通过调控 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 的浓度制备主要交联剂为 Fe^{3+} 、掺杂 Cu^{2+} 的SA- Fe^{3+} /Cu²⁺凝胶,进一步使用热解法将SA- Fe^{3+} /Cu²⁺凝胶固定的 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 原位还原,制备Cu/Fe生物炭复合材料(BC@Cu/Fe-X, X=3、5、10,分别对应 CuCl_2 的浓度0.03、0.05、0.1 mol·L⁻¹)。分析了Cu掺杂量对材料吸附 Pb^{2+} 性能的影响,并考察了时间、 Pb^{2+} 浓度、背景离子、空气中老化等实验条件对BC@Cu/Fe-5吸附 Pb^{2+} 的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

SA、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 CuCl_2 、 HNO_3 购自阿拉丁;NaOH(分析纯)购自上海易恩化学技术有限公司; PbCl_2 、 NaNO_3 (分析纯)购自上海百舜生物科技有限公司;Pb、Cu标液购自国家计量科学研究院;pH缓冲试剂购自爱普尔。

1.2 仪器

主要仪器包括JEM-2100Plus透射电子显微镜(TEM,日本JEOL公司,加速电压200 kV)、Ultima IV型X射线衍射仪(XRD,日本Rigaku公司,光源为 $\text{Cu K}\alpha$,波长为0.154 18 nm,工作电压为40 kV,工作电流为10 mA,扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$)、SQUID-VSM磁性测量系统(美国QuantumDesign公司)、Tristar II 3020吸附比表面积孔径分布仪(美国Micromeritics公司)、ESCALAB 250Xi X射线光电子能谱仪(XPS,美国Thermo公司,光源为 $\text{Al K}\alpha$, $h\nu=1\,486.6\text{ eV}$,功率150 W,500 μm 束斑能量分析器固定透过能为30 eV)、赛默飞世尔6700傅里叶红外变换光谱仪(上海赛默飞世尔有限公司)、OTF1200X管式炉(合肥科晶材料技术有限公司)、HX-2112型恒温培养摇床(上海海向仪器设备有限公司)、梅特勒-托利多Seven系列

pH测试仪(美国Mettler-Toledo公司)、AA-7000原子吸收分光光度计(日本Shimadzu公司)。

1.3 球形BC@Cu/Fe-X的制备

取30 g SA置于烧杯中,加入1 L蒸馏水搅拌溶解,配制0.3 mol·L⁻¹ FeCl₃·6H₂O以及浓度分别为0.03、0.05、0.1 mol·L⁻¹ CuCl₂的混合溶液,将SA滴入混合溶液中交联、静置24 h,凝胶过滤后用蒸馏水洗涤6~8次去除表面金属离子,在真空干燥烘箱60 ℃烘干,然后在100 ℃下烘干3 h。将烘干后的SA-Fe³⁺/Cu²⁺凝胶加入坩埚,放入管式炉石英炉管中。抽真空15 min后以200 mL·min⁻¹的流速通高纯氮气20 min,在100 mL·min⁻¹氮气流速的条件下分别依次以5、10 ℃·min⁻¹的加热速度升温至200、900 ℃,在900 ℃恒温热解3 h后以10 ℃·min⁻¹的降温速度冷却至室温^[20]。将制备的球形BC@Cu/Fe-X装袋真空保存。以同样的实验条件制备不掺杂Cu的球形Fe生物炭复合材料(BC@Fe)。

1.4 BC@Cu/Fe-X吸附Pb²⁺性能

称取一定量PbCl₂加入烧杯中,配制100 mg·L⁻¹的Pb²⁺水溶液,调节溶液的pH=5,以下如无特殊说明,Pb²⁺溶液均为此条件。

1.4.1 BC@Cu/Fe-X吸附Pb²⁺性能比较以及Cu、Fe含量测试

分别取100 mL Pb²⁺溶液加入3个锥形瓶中,分别加入0.05 g BC@Cu/Fe-3、BC@Cu/Fe-5、BC@Cu/Fe-10,将锥形瓶放入恒温摇床上25 ℃振荡24 h,吸附完成后用原子吸收测试Pb²⁺浓度^[8]。分别取0.05 g BC@Cu/Fe-3、BC@Cu/Fe-5、BC@Cu/Fe-10加入5 mL盐酸中,振荡后静置48 h,稀释后测试Fe、Cu浓度,计算BC@Cu/Fe-X中Fe、Cu含量^[21],每个样品重复实验3次。以同样的实验条件做BC@Fe吸附Pb²⁺性能以及Fe含量测试对比实验。

1.4.2 pH对BC@Cu/Fe-5吸附Pb²⁺的影响

取pH分别为2、3、4、5、5.5的100 mL Pb²⁺溶液加入到5个锥形瓶中,再分别加入0.05 g BC@Cu/Fe-5,将锥形瓶放入恒温摇床上25 ℃振荡24 h,吸附完成后用原子吸收测试Pb²⁺浓度以及溶液的pH值^[22]。每个pH点重复实验3次。

1.4.3 动力学吸附实验

在25 ℃进行BC@Cu/Fe-5吸附Pb²⁺的动力学实验。取100 mL Pb²⁺溶液加入各个锥形瓶中,分别加入0.05 g BC@Cu/Fe-5,将锥形瓶置于恒温摇床上25 ℃振荡,定时(1~24 h)取1 mL Pb²⁺溶液,稀释后测

试Pb²⁺浓度^[9]。每个取样点重复实验3次。以同样的实验条件进行BC@Fe吸附Pb²⁺的对比实验。

用吸附量 q_t 衡量 t 时刻BC@Cu/Fe-5、BC@Fe对Pb²⁺的吸附效果,计算公式如下:

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \quad (1)$$

其中, c_0 (mg·L⁻¹)为Pb²⁺溶液的初始浓度; c_t (mg·L⁻¹)为 t 时刻Pb²⁺溶液的浓度; V (L)为Pb²⁺溶液的体积; m (g)为加入BC@Cu/Fe-5、BC@Fe的质量。

1.4.4 等温热力学吸附实验

在25 ℃进行BC@Cu/Fe-5吸附Pb²⁺等温热力学实验。取100 mL 300~1 000 mg·L⁻¹ PbCl₂溶液加入各个锥形瓶,分别加入0.05 g BC@Cu/Fe-5,将锥形瓶置于恒温摇床上25 ℃振荡24 h,取1 mL Pb²⁺溶液,稀释后测试Pb²⁺浓度^[23]。每个浓度点重复实验3次,吸附Pb²⁺后的材料标记为BC@Cu/Fe-5-Pb。以同样的实验条件进行BC@Fe吸附Pb²⁺的对比实验。

用吸附量 q_e 衡量平衡时刻BC@Cu/Fe-5、BC@Fe对Pb²⁺的吸附效果,计算公式如下:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (2)$$

其中, c_e 为吸附平衡时Pb²⁺溶液的浓度。

1.5 BC@Cu/Fe-5吸附Pb²⁺应用性能测试实验

配制pH=5、100 mg·L⁻¹的Pb²⁺溶液,以下Pb²⁺溶液如无特殊说明均为此条件。

取一定量新制备的BC@Cu/Fe-5放入表面皿,暴露于空气中。定时(2~24 h)取0.05 g加入100 mL Pb²⁺溶液中,在摇床上25 ℃振荡吸附24 h,每个时间点做3组平行实验,考察在空气中老化对BC@Cu/Fe-5吸附性能的影响^[24]。

在上述Pb²⁺溶液中添加Cl⁻、NO₃⁻(10~50 mmol·L⁻¹),调节溶液pH=5。取0.05 g BC@Cu/Fe-5分别加入100 mL Pb²⁺溶液中,在摇床上25 ℃振荡吸附24 h,每个背景离子浓度做3组平行实验,考察背景离子对BC@Cu/Fe-5吸附性能的影响。

取0.05 g BC@Cu/Fe-5加入100 mL Pb²⁺溶液中,在摇床上25 ℃振荡吸附24 h,吸附完成后将Pb²⁺溶液转移,重新加入100 mg·L⁻¹的Pb²⁺溶液在同样条件下再次振荡吸附24 h^[25],如此循环4次,考察BC@Cu/Fe-5循环吸附性能。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

BC@Cu/Fe-5的形态结构如图1a、1b所示,由

TEM图可以观察到生物炭和Fe颗粒, Fe粒径在100~500 nm, 呈无序、无规则分布。间距较大的Fe粒径较小, 间距较小的Fe粒径较大。BC@Cu/Fe-3、BC@Cu/Fe-5、BC@Cu/Fe-10的晶体结构如图1c所示, 可以看出3个材料均有5个特征峰, 其中2个较强峰位于 $2\theta=44.7^\circ$ 、 65.0° 处, 分别对应 Fe^0 (PDF No.06-0696)^[26]的(110)和(200)晶面。3个较弱的峰位于 $2\theta=43.3^\circ$ 、 50.4° 、 74.1° 处, 分别对应 Cu^0 (PDF No.04-0836)^[27]的(110)、(200)和(220)晶面。

BC@Cu/Fe-5、BC@Cu/Fe-5-Pb的磁化曲线如图1d所示, 可知2种材料的矫顽力和剩磁值均非常小, 是典型的超顺磁材料^[28], 其饱和磁化强度分别为88.2、67.2 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 。BC@Cu/Fe-5-Pb具有较高的磁化强度, 吸附完成后可以用磁铁吸附分离。

BC@Cu/Fe-5的 N_2 吸附-脱附结果如图1e所示, BC@Cu/Fe-5的 N_2 吸附-脱附等温线有明显的迟滞回线, 根据IUPAC分类, 其为IV型等温线, 滞后环为H2型^[29], 其比表面积为316 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。对应的孔径分

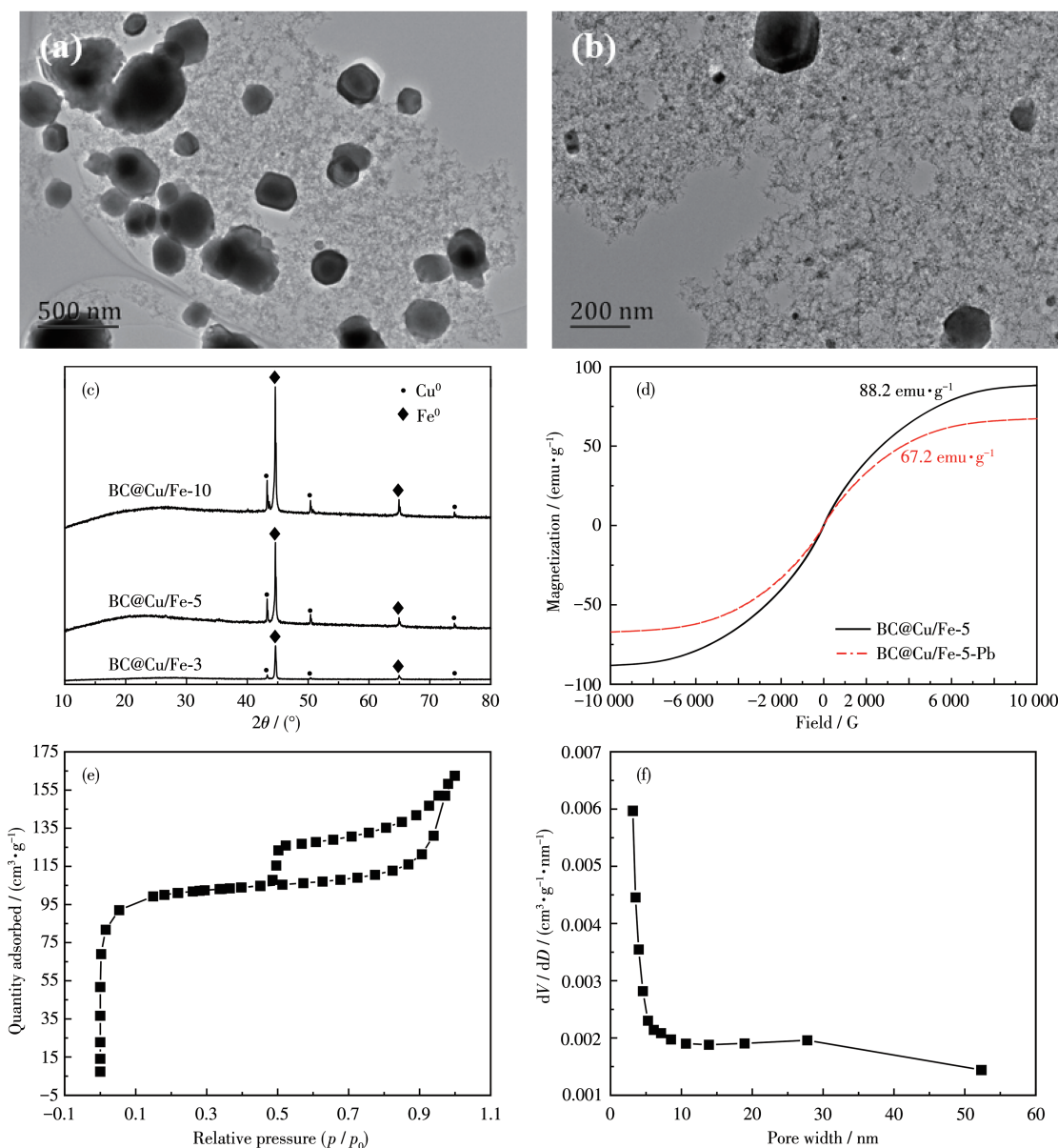


图1 BC@Cu/Fe-5的TEM图(a,b); BC@Cu/Fe-3、BC@Cu/Fe-5和BC@Cu/Fe-10的XRD图(c); BC@Cu/Fe-5和BC@Cu/Fe-5-Pb的磁化曲线(d); BC@Cu/Fe-5的氮气吸附-脱附等温线(e)及孔径分布曲线(f)

Fig.1 TEM images of BC@Cu/Fe-5 (a, b); XRD patterns of BC@Cu/Fe-3, BC@Cu/Fe-5, and BC@Cu/Fe-10 (c); Magnetization curves of BC@Cu/Fe-5 and BC@Cu/Fe-5-Pb (d); N_2 adsorption-desorption isotherm (e) and pore size distribution curve (f) of BC@Cu/Fe-5

布曲线如图1f所示,由图可知,其孔隙主要为不规则的介孔^[15]。

2.2 BC@Cu/Fe-X 中 Fe、Cu 含量及其对吸附 Pb²⁺ 的影响

BC@Fe 和 BC@Cu/Fe-X 消解实验如图 2a 所示,可知 BC@Fe 中 Fe 含量最高,BC@Cu/Fe-3、BC@Cu/Fe-5、BC@Cu/Fe-10 中 Cu 含量逐渐提升,Fe 含量逐渐降低,BC@Cu/Fe-10 中 Fe 含量(质量分数)为

44.75%, Cu 含量(质量分数)为 0.47%。BC@Fe 和 BC@Cu/Fe-X 吸附 Pb²⁺ 性能对比如图 2b 所示,BC@Fe 对 Pb²⁺ 的吸附量最低,随着 Cu 掺杂量的提高,BC@Cu/Fe-X 对 Pb²⁺ 的吸附量先升高后降低,BC@Cu/Fe-10 对 Pb²⁺ 的吸附量降低可能与其负载的 Fe 含量降低有关。BC@Cu/Fe-5 中 Fe 含量为 50.00%, Cu 含量为 0.40%。

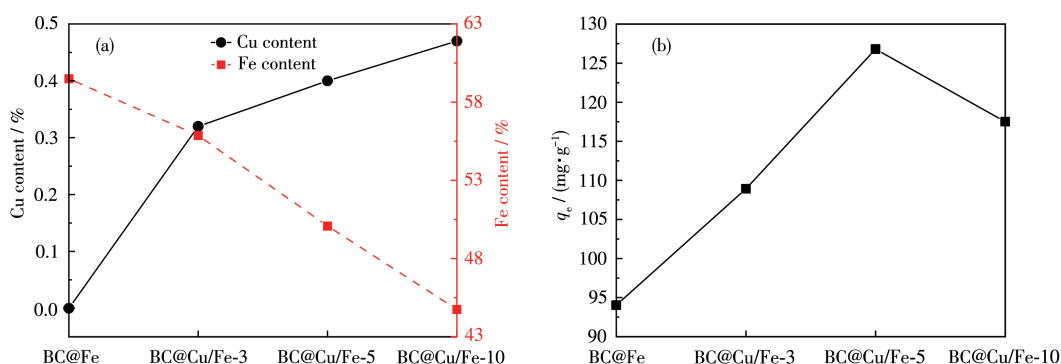


图2 BC@Fe 和 BC@Cu/Fe-X 中 Fe、Cu 含量 (a) 及其吸附 Pb²⁺ 性能比较 (b)

图2 Fe and Cu contents of BC@Fe and BC@Cu/Fe-X (a) and corresponding comparison of adsorption properties of Pb²⁺ (b)

2.3 pH 的影响

pH 对 BC@Cu/Fe-5 吸附 Pb²⁺ 性能影响如图 3 所示, pH=2 时, BC@Cu/Fe-5 对 Pb²⁺ 的吸附量较低,主

要原因可能是过量的 H⁺ 与 Pb²⁺ 竞争吸附位点,此外部分 Fe、Cu 可能与 H⁺ 反应^[8], 当 pH=3~5 时,随着 H⁺ 浓度降低,BC@Cu/Fe-5 对 Pb²⁺ 的吸附量逐步提升^[8]。pH=5.5 时,BC@Cu/Fe-5 对 Pb²⁺ 的吸附量略有下降,原因可能是 OH⁻ 浓度升高增加了 Fe 的腐蚀,导致其吸附的 Pb²⁺ 减少^[8]。BC@Cu/Fe-5 吸附 Pb²⁺ 后溶液 pH 有一定程度的升高,考虑到 pH 高于 5.5 可能导致 Pb²⁺ 水解^[30], 我们选择 pH=5 为最佳吸附条件。

2.4 吸附动力学

采用准一级动力学模型(式 3)、准二级动力学模型(式 4)拟合 BC@Cu/Fe-5、BC@Fe 对 Pb²⁺ 的动态吸附数据,结果见表 1,拟合公式如下^[31]:

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

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

q_t 为 t 时刻吸附容量(mg·g⁻¹), q_e 为平衡时吸附容量(mg·g⁻¹), k_1 为一级速率常数(min⁻¹), k_2 为二级速率常

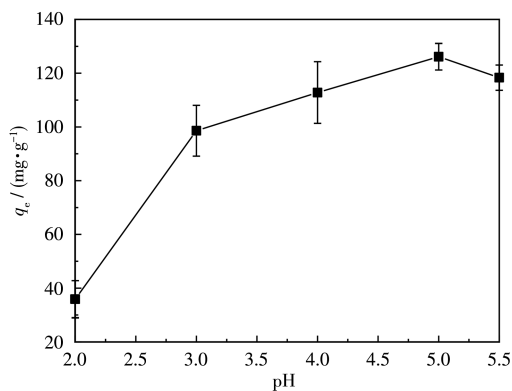


图3 不同初始 pH 条件下 BC@Cu/Fe-5 对 Pb²⁺ 吸附量的影响

Fig.3 Effect of different initial pH on Pb²⁺ adsorption by BC@Cu/Fe-5

表1 BC@Cu/Fe-5 和 BC@Fe 吸附动力学模型拟合参数

Table 1 Fitting parameters of adsorption kinetic models by BC@Cu/Fe-5 and BC@Fe

Sample	Pseudo-first-order model			Pseudo-second-order model		
	$q_{e, cal} / (mg \cdot g^{-1})$	k_1 / min^{-1}	R^2	$q_{e, cal} / (mg \cdot g^{-1})$	$k_2 / (g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	R^2
BC@Fe	93.12	3.11×10^{-3}	0.974 9	112.30	3.08×10^{-4}	0.991 6
BC@Cu/Fe-5	107.43	5.48×10^{-3}	0.953 2	136.92	3.57×10^{-4}	0.989 2

数($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), t 为时间(min)。

图4为BC@Cu/Fe-5、BC@Fe对 Pb^{2+} 吸附量随时间的变化曲线。由图4可知,4 h内BC@Cu/Fe-5、BC@Fe吸附 Pb^{2+} 速率很快,主要是表面的Fe与 Pb^{2+} 发生氧化还原反应,之后吸附速率逐渐降低,这一阶段主要是内部的Fe被腐蚀生成 Fe^{2+} 将 Pb^{2+} 转化为 PbO/Pb(OH)_2 以及生物炭和铁氧化物吸附 Pb^{2+} 。

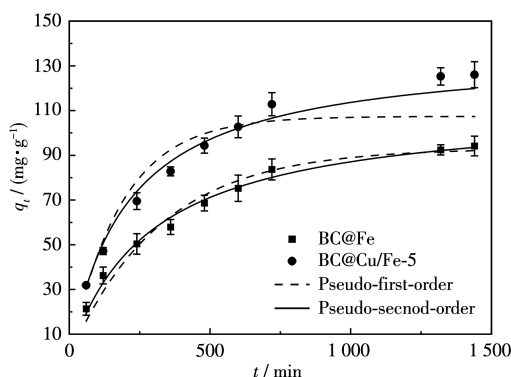


图4 BC@Cu/Fe-5和BC@Fe对 Pb^{2+} 的吸附动力学
Fig.4 Pb^{2+} adsorption kinetics of BC@Cu/Fe-5 and BC@Fe

如表1所示,BC@Cu/Fe-5吸附 Pb^{2+} 的准二级动力学模型的相关系数($R^2=0.989\ 2$)高于准一级动力学模型的相关系数($R^2=0.953\ 2$),准二级动力学模型拟合的平衡吸附量($q_{e, \text{cal}}$)更接近于实验吸附值,表明BC@Cu/Fe-5对 Pb^{2+} 的吸附主要受化学吸附控制^[32]。BC@Fe吸附 Pb^{2+} 的准二级动力学模型的相关系数($R^2=0.991\ 6$)高于准一级动力学模型的相关系数($R^2=0.974\ 9$),但是准一级动力学模型拟合的平衡吸附量更接近于实验吸附值,表明BC@Cu/Fe-5对 Pb^{2+} 的吸附主要受扩散控制,此外,化学吸附也是重要的吸附过程^[32]。BC@Cu/Fe-5吸附 Pb^{2+} 的动力学速率常数高于BC@Fe吸附 Pb^{2+} 的动力学速率常数,这可能与Cu能够促进Fe反应有关。

2.5 等温热力学吸附实验

采用Langmuir、Freundlich模型对BC@Cu/Fe-5、BC@Fe吸附 Pb^{2+} 实验数据进行拟合,拟合方程如式5、6所示^[33]。

$$q_e = \frac{q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (5)$$

$$q_e = K_F c_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

其中, q_e 为吸附平衡时BC@Cu/Fe-5、BC@Fe对 Pb^{2+} 的吸附容量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_m 为BC@Cu/Fe-5、BC@Fe对 Pb^{2+} 的饱和吸附容量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), c_e 为吸附平衡时 Pb^{2+} 溶液的浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), K_L 为Langmuir吸附等温线的吸附常数($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$), K_F 为Freundlich吸附等温线的吸附常数($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$)。BC@Cu/Fe-5、BC@Fe吸附 Pb^{2+} 的拟合曲线见图5,拟合参数见表2。

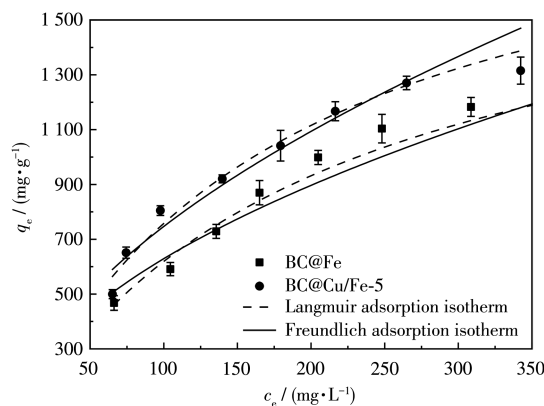


图5 BC@Cu/Fe-5和BC@Fe吸附 Pb^{2+} 的等温线及拟合曲线
Fig.5 Adsorption isotherms and fitting curves of Pb^{2+} onto BC@Cu/Fe-5 and BC@Fe

由表2可见BC@Cu/Fe-5、BC@Fe吸附 Pb^{2+} 的数据在Langmuir吸附模型中具有更好的拟合效果($R^2=0.965\ 3$ 、 $0.967\ 1$),而且Langmuir模型拟合的 q_m 和实验值更接近,由此可知Langmuir模型能够更好地描述BC@Cu/Fe-5、BC@Fe吸附 Pb^{2+} 的热力学实验,吸附形式为单层吸附,Langmuir模型拟合的饱和吸附量分别为 $2\ 112.4$ 、 $1\ 881.7\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。BC@Cu/Fe-5与其它材料吸附 Pb^{2+} 的性能对比如表3所示,可知BC@Cu/Fe-5对 Pb^{2+} 具有较高的吸附性能。

2.6 吸附机理

2.6.1 XRD分析

BC@Cu/Fe-5-Pb的XRD图如图6所示,图中出

表2 BC@Cu/Fe-5和BC@Fe对 Pb^{2+} 的等温吸附曲线拟合参数

Table 2 Adsorption isotherm fitting parameters for Pb^{2+} adsorption onto BC@Cu/Fe-5 and BC@Fe

Sample	Langmuir			Freundlich		
	$q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	n	$K_F / (\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
BC@Fe	1 881.7	0.004 9	0.967 1	1.956 4	59.76	0.927 4
BC@Cu/Fe-5	2 112.4	0.005 6	0.965 3	1.816 7	59.19	0.935 1

表3 各种材料吸附Pb²⁺性能比较Table 3 Comparison of adsorption properties of various materials for Pb²⁺

Adsorbent	pH	Concentration range / (mg·L ⁻¹)	q _m / (mg·g ⁻¹)	Ref.
Pectin/poly(<i>m</i> -phenylenediamine) microsphere	5	20-600	390.9	[34]
<i>N</i> -methylene phosphonic chitosan aerogels	5	30-1 300	645.26	[35]
Sulfhydryl modified chitosan beads	4	50-600	273.7	[36]
Geopolymer-based zeolite microspheres	5	100-600	529.7	[30]
GO/SA/PDA	5.4	50-150	189.25	[37]
Functionalized magnetic graphene oxide	4	—	425.83	[38]
CMC-nZVI	6	100-1 000	1 237.32	[8]
Vermicompost biochar	5	100-1 000	230.95	[39]
BC@Cu/Fe-5	5	300-1 000	2112.4	This work

现新的衍射峰。其中4个较强峰位于 $2\theta=31.28^\circ$ 、 36.27° 、 52.23° 、 62.15° 处,分别对应Pb(PDF No.65-2873)的(111)、(200)、(220)、(311)晶面^[8];3个位于 $2\theta=29.08^\circ$ 、 30.30° 、 37.80° 的衍射峰分别对应PbO (PDF No.38-1477)^[40]的(111)、(020)、(021)晶面;2个较弱的衍射峰位于 $2\theta=27.08^\circ$ 、 43.25° 处,分别对应FeOOH (PDF No.08-0098)^[41]的(120)、(060)晶面;另外2个较弱的衍射峰位于 $2\theta=34.03^\circ$ 、 35.68° 处,分别对应Fe₂O₃(PDF No.65-0390)^[42]的(301)、(311)晶面。此外,可以观察到Pb(OH)₂(PDF No.11-0270)^[43]和Fe(OH)₃(PDF No.46-1436)^[44]的特征吸收峰。

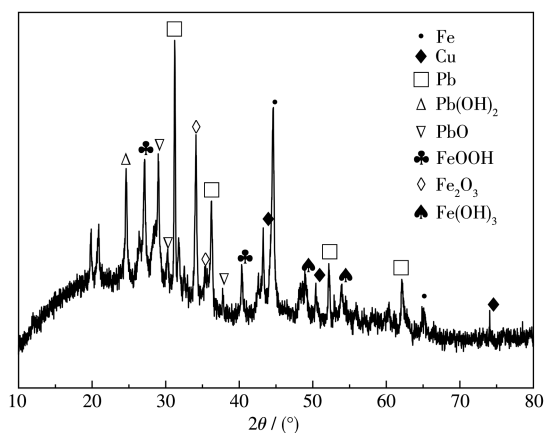


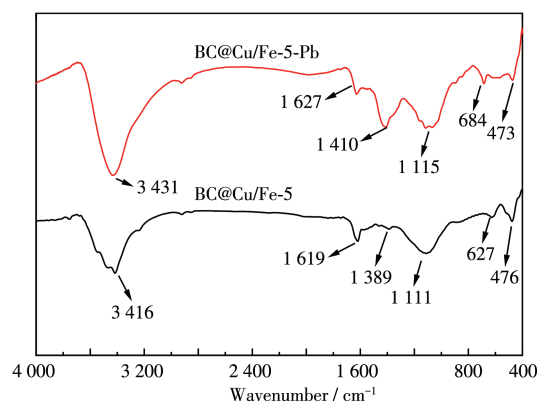
图6 BC@Cu/Fe-5-Pb的XRD图

Fig.6 XRD pattern of BC@Cu/Fe-5-Pb

2.6.2 FTIR 分析

BC@Cu/Fe-5 吸附 Pb²⁺前后的 FTIR 谱图如图 7 所示,吸附前在 3 416 cm⁻¹处的强宽吸收峰为 O—H 的伸缩振动峰^[39],1 619 cm⁻¹处的吸收峰为 COO 的不对称伸缩振动峰^[45],1 111 cm⁻¹处的吸收峰为 C—O—C 伸缩振动峰^[46],1 389、627、476 cm⁻¹处的吸收峰为 Fe—O 的伸缩振动峰,出现 Fe—O 吸收峰的原

因是 BC@Cu/Fe-5 在研磨过程中被氧化形成了铁氧化化合物。BC@Cu/Fe-5 吸附 Pb²⁺后特征吸收峰 3 416、1 619、1 111 cm⁻¹分别蓝移至 3 431、1 627、1 115 cm⁻¹,铁氧化物 Fe—O 的伸缩振动峰也发生位移,原因可能是 O—H、C—O—C、C=O、Fe—O 与 Pb²⁺形成配合物^[47]。

图7 BC@Cu/Fe-5 吸附 Pb²⁺前后的 FTIR 谱图Fig.7 FTIR spectra of BC@Cu/Fe-5 before and after adsorption of Pb²⁺

2.6.3 XPS 分析

BC@Fe 吸附 Pb²⁺后,Pb4f XPS 谱图如图 8a 所示。可知 Pb4f_{7/2}和 Pb4f_{5/2}吸收峰均可以拟合为 3 个峰^[48],136.95、141.85 eV 处拟合峰的峰面积占总峰面积的 42%,可能是由于 Pb²⁺被还原为 Pb⁰,以 Pb⁰的形式被吸附^[49],137.55、142.45 eV 处拟合峰的峰面积占总峰面积的 33%,可能是 PbO/Pb(OH)₂的吸收峰^[49]。138.25、143.20 eV 处拟合峰的峰面积占总峰面积的 25%,可能是 Pb²⁺与活性基团生成配合物,以 Pb²⁺-Complex 的形式被吸附^[49]。BC@Fe、BC@Cu/Fe-5 与 Pb²⁺发生氧化还原反应形成 Pb⁰的比例分别为 21%、42%,可能是 Cu 的催化作用使 BC@Cu/Fe-5 与 Pb²⁺更

容易发生氧化还原反应。

BC@Cu/Fe-5 中 Fe2p XPS 谱图如图 8b 所示, Fe2p_{3/2} 和 Fe2p_{1/2} 吸收峰均可以拟合为 3 个峰, 其中 707.20、711.20、714.50、719.00、724.30、730.40 eV 分别对应 Fe⁰2p_{3/2}、Fe²⁺2p_{3/2}、Fe³⁺2p_{3/2}、Fe⁰2p_{1/2}、Fe²⁺2p_{1/2}、Fe³⁺2p_{1/2} 吸收峰^[50-51]。BC@Cu/Fe-5 中 Cu2p XPS 谱图如图 8c 所示, Cu2p_{3/2} 和 Cu2p_{1/2} 吸收峰均可以拟合为 2 个峰, 932.90、952.80 eV 分别对应 Cu⁰/Cu₂O 的 Cu2p_{3/2}、Cu2p_{1/2} 吸收峰^[52], 934.80、954.20 eV 分别对应

CuO 的 Cu2p_{3/2}、Cu2p_{1/2} 吸收峰^[52]。BC@Cu/Fe-5 中 Cu 元素的俄歇(Cu LMM)XPS 谱图如图 8d 所示, 913.00、916.00、917.50 eV 分别对应 CuO、Cu₂O、Cu⁰ 的吸收峰^[53]。

BC@Cu/Fe-5 中 Cu、Fe 价态(图 8b~8d)与 XRD(图 1c)的分析结果略有不同, 主要原因为 XPS 分析范围为材料表面深度 5 nm, 表层的 Cu、Fe 在运输和测试中有一些氧化, XRD 射线测试深度一般为几个到几十个微米, 表层氧化对测试结果影响较小。

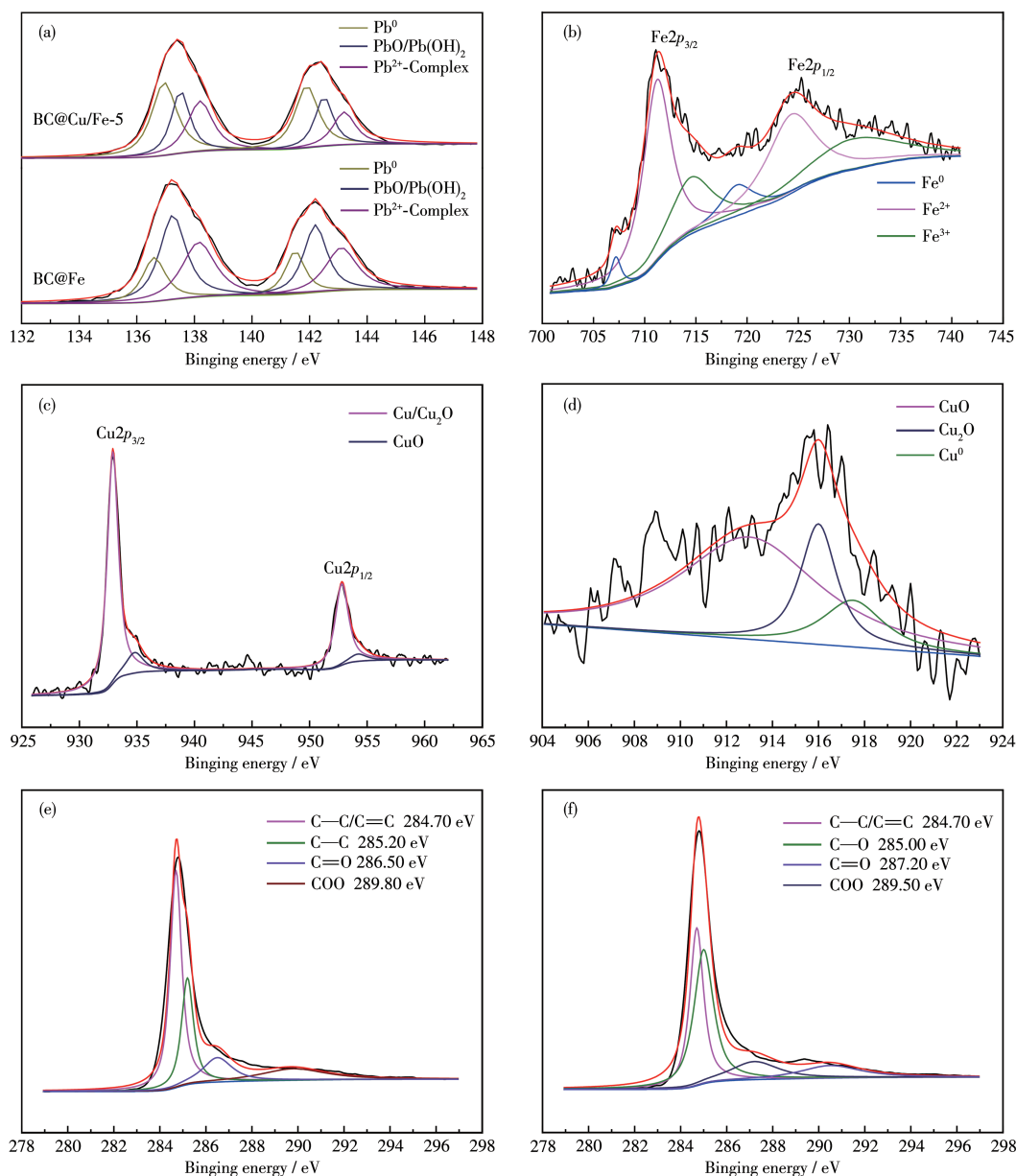


图 8 BC@Fe 和 BC@Cu/Fe-5 吸附 Pb²⁺ 后 Pb4f XPS 谱图 (a); BC@Cu/Fe-5 的 Fe2p (b)、Cu2p (c)、Cu LMM (d) XPS 谱图; BC@Cu/Fe-5 吸附 Pb²⁺ 前 (e) 后 (f) 的 C1s XPS 谱图

Fig8 Pb4f XPS spectra for BC@Fe and BC@Cu/Fe-5 after Pb²⁺ adsorption (a); Fe2p (b), Cu2p (c), Cu LMM (d) XPS spectra of BC@Cu/Fe-5; C1s XPS spectra of BC@Cu/Fe-5 before (e) and after (f) Pb²⁺ adsorption

BC@Cu/Fe-5 中 C1s XPS 谱图如图 8e 所示,其主要包括 C—C/C=C 键的吸收峰(284.70 eV)、C—O 的吸收峰(285.20 eV)、C=O 键的吸收峰(286.50 eV)、COO 的吸收峰(289.80 eV)^[49]。BC@Cu/Fe-5 吸附 Pb²⁺ 后 C1s XPS 谱图如图 8f 所示,可知 C—O、C=O、COO 的结合能相比吸附前均有变动,说明吸附过程中 C—O、C=O、COO 可能与 Pb²⁺ 形成配合物。

BC@Cu/Fe-5 吸附 Pb²⁺ 前后的 FTIR、XRD、XPS 分析结果显示:大部分的 Pb²⁺ 通过式 7~12 被转化为 Pb、PbO 和 Pb(OH)₂(图 8a),一部分 Pb²⁺ 被 FeOOH、Fe₂O₃ 和生物炭吸附^[54],机理如图 9 所示。

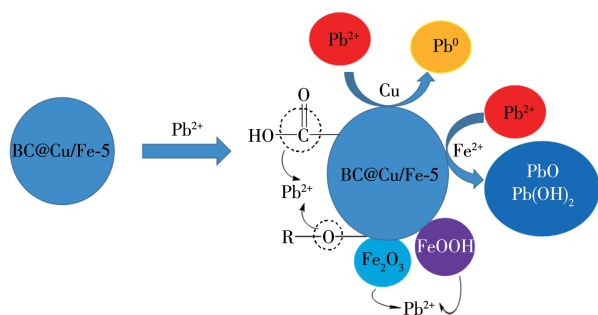
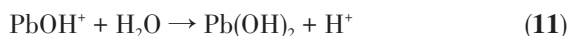
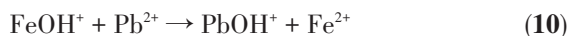
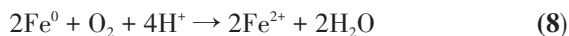
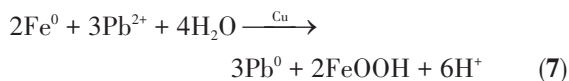


图9 BC@Cu/Fe-5 吸附 Pb²⁺ 机理示意图

Fig.9 Adsorption mechanism diagram of Pb²⁺ by BC@Cu/Fe-5



2.7 BC@Cu/Fe-5 吸附 Pb²⁺ 应用实验分析

BC@Cu/Fe-5 在空气中抗氧化能力测试如图 10a 所示,可知 BC@Cu/Fe-5 在空气中暴露 24 h 后对 Pb²⁺ 的吸附能力没有明显降低,在 2~24 h 内其对 Pb²⁺ 的吸附性能表现稳定。Cl⁻、NO₃⁻ 对 BC@Cu/Fe-5 吸附 Pb²⁺ 的影响如图 10b 所示,10 mmol·L⁻¹ 的 Cl⁻ 对 BC@Cu/Fe-5 吸附 Pb²⁺ 的影响不大,在 50 mmol·L⁻¹ 的 Cl⁻ 溶液中 BC@Cu/Fe-5 吸附量降低了 9.6%。NO₃⁻ 对 BC@Cu/Fe-5 吸附 Pb²⁺ 有一定的促进作用,在 50 mmol·L⁻¹ 的 NO₃⁻ 溶液中 BC@Cu/Fe-5 吸附量提高了 12.5%,原因可能是一部分 NO₃⁻ 被 BC@Cu/Fe-5 还原,增加了 Fe 的消耗^[55],形成的金属氧化物提高了对 Pb²⁺ 的吸附量^[56]。

图 10c 为 BC@Cu/Fe-5 吸附 Pb²⁺ 循环实验,第 2

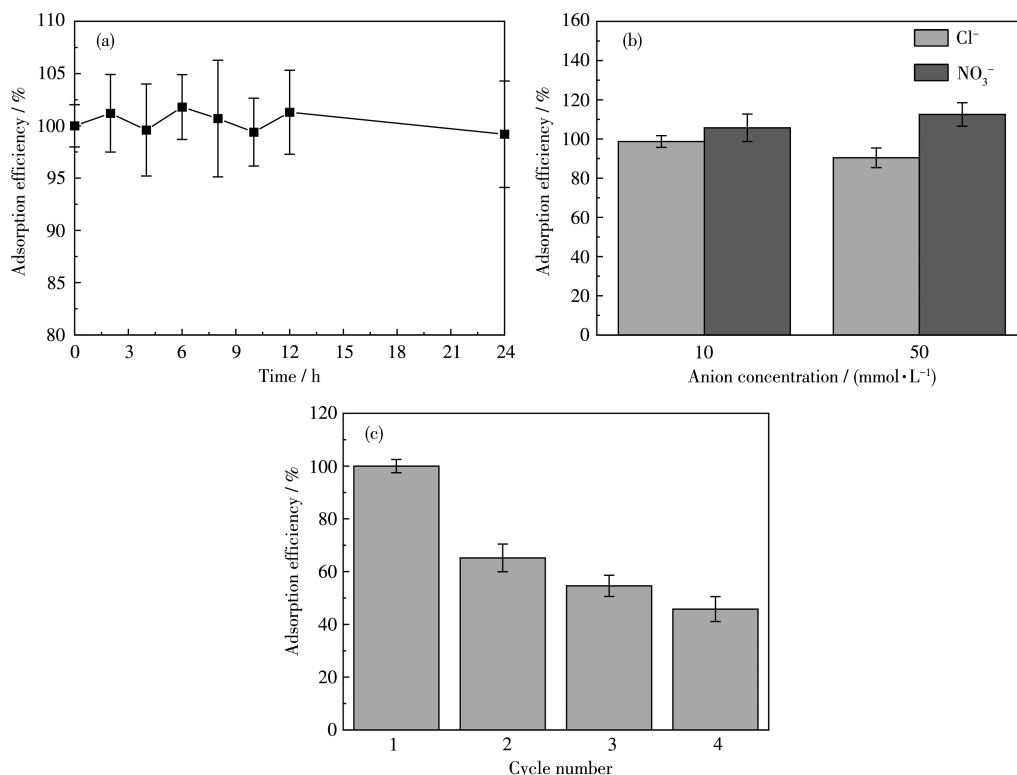


图10 BC@Cu/Fe-5 在空气中的老化试验 (a); 共存离子对 BC@Cu/Fe-5 吸附的影响 (b); BC@Cu/Fe-5 的循环稳定性 (c)

Fig.10 Aging experiments in air by BC@Cu/Fe-5 (a); Influence of coexisting anions by BC@Cu/Fe-5 (b); Recyclability of BC@Cu/Fe-5 (c)

次相比首次吸附能力降低了34.8%,第3、4次的吸附量分别降低了45.4%、54.2%。BC@Cu/Fe-5经过4次循环实验仍能够保持初始吸附量的45.8%,主要原因可能是BC@Cu/Fe-5内部的Cu、Fe吸附 Pb^{2+} 相对困难,后续循环实验中 Pb^{2+} 溶液中的 H^+ 能够使BC@Cu/Fe-5内部的Fe腐蚀形成 Fe^{2+} 参与 Pb^{2+} 吸附,此外新加入的高浓度 Pb^{2+} 增加了Fe与 Pb^{2+} 的接触机会,使 Pb^{2+} 吸附量增加。

3 结论

掺杂Cu能够提升BC@Cu/Fe-*X*对 Pb^{2+} 的吸附能力,其中BC@Cu/Fe-5的吸附性能最高。BC@Cu/Fe-5中Fe含量为50.00%,Cu含量为0.40%,Cu含量很低,不会对环境造成危害。在25℃、pH=5的条件下BC@Cu/Fe-5、BC@Fe吸附 Pb^{2+} 的热力学数据符合Langmuir模型,吸附形式为单层吸附,拟合的饱和吸附量分别为2 112.4、1 881.7 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,BC@Cu/Fe-5具有更好的吸附性能。大约42%、21%的 Pb^{2+} 被BC@Cu/Fe-5、BC@Fe还原为 Pb^0 ,BC@Cu/Fe-5更容易与 Pb^{2+} 发生氧化还原反应形成 Pb^0 。经过4次循环吸附实验后BC@Cu/Fe-5可以保持初始吸附量的45.8%。

参考文献:

- [1]Xing X Y, Li W Q, Zhang J, Wu H, Guan Y, Gao H. Tempo-oxidized cellulose hydrogel for efficient adsorption of Cu^{2+} and Pb^{2+} modified by polyethyleneimine. *Cellulose*, **2021**,**28**(12):7953-7968
- [2]Fu C C, Zhang L, Zhang K, Xiao B Y, Liu J X, Luan Q X, Liu J H. Effects of air-prepared atmosphere on the Pb^{2+} adsorption of sludge-based adsorbent. *Biomass Convers. Biorefinery*, **2021**, DOI: 10.1007/s13399-021-01706-4
- [3]Zhang C Y, Luan J D, Yu X K, Chen W. Characterization and adsorption performance of graphene oxide-montmorillonite nanocomposite for the simultaneous removal of Pb^{2+} and *p*-nitrophenol. *J. Hazard. Mater.*, **2019**,**378**:120739
- [4]Liang Y, Xu J L, Koopal L K, Wang M X, Xiong J, Hou J T, Tan W F. Facet-dependent surface charge and Pb^{2+} adsorption characteristics of hematite nanoparticles: CD-MUSIC-eSGC modeling. *Environ. Res.*, **2021**,**196**:110383
- [5]Li W Q, Zhang L P, Hu D, Yang R, Zhang J, Guan Y, Lv F X, Gao H. A mesoporous nanocellulose/sodium alginate/carboxymethyl-chitosan gel beads for efficient adsorption of Cu^{2+} and Pb^{2+} . *Int. J. Biol. Macromol.*, **2021**,**187**:922-930
- [6]Bagbi Y, Sarswat A, Tiwari S, Mohan D, Pandey A, Solanki P R. Synthesis of *L*-cysteine stabilized zero-valent iron (nZVI) nanoparticles for lead remediation from water. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manage.*, **2017**,**7**:34-45
- [7]Xu L, Liu Y N, Wang J G, Tang Y, Zhang Z. Selective adsorption of Pb^{2+} and Cu^{2+} on amino-modified attapulgite: Kinetic, thermal dynamic and DFT studies. *J. Hazard. Mater.*, **2021**,**404**:124140
- [8]Jiao W Z, Song Y, Zhang D S, Chang G Z, Fang H L, Liu Y Z. Nanoscale zero-valent iron modified with carboxymethyl cellulose in an impinging stream-rotating packed bed for the removal of lead(II). *Adv. Powder Technol.*, **2019**,**30**(10):2251-2261
- [9]Wang Z, Wu X Q, Luo S X, Wang Y S, Tong Z, Deng Q. Shell biomass material supported nano-zero valent iron to remove Pb^{2+} and Cd^{2+} in water. *R. Soc. Open Sci.*, **2020**,**7**(10):201192
- [10]陈海军, 黄舒怡, 张志宾, 刘云海, 王祥科. 功能性纳米零价铁的构筑及其对环境放射性核素铀的富集应用研究进展. 化学学报, **2017**,**75**(6):560-574
- CHEN H J, HUANG S Y, ZHANG Z B, LIU Y H, WANG X K. Synthesis of functional nanoscale zero-valent iron composites for the application of radioactive uranium enrichment from environment: A review. *Acta Chim. Sin.*, **2017**,**75**(6):560-574
- [11]赵毅, 王添颖, 王永斌, 聂国欣, 王晓慧. 纳米零价铁基双金属复合材料降解水体污染物的研究进展. 华北电力大学学报, **2018**,**45**(4):93-99
- ZHAO Y, WANG T H, WANG Y B, NIE G X, WANG X H. Research progress of degradation of water pollutants by nano-scale zero-valent iron-based bimetallic composites. *Journal of North China Electric Power University*, **2018**,**45**(4):93-99
- [12]Liu J W, Dai M, Song S X, Peng C S. Removal of Pb(II) and Cr(VI) from aqueous solutions using the prepared porous adsorbent-supported Fe/Ni nanoparticles. *RSC Adv.*, **2018**,**8**(56):32063-32072
- [13]Babae Y, Mulligan C N, Rahaman M S. Stabilization of Fe/Cu nanoparticles by starch and efficiency of arsenic adsorption from aqueous solutions. *Environ. Earth Sci.*, **2017**,**76**(19):650
- [14]Bakshi S, Banik C, Rathke S J, Laird D A. Arsenic sorption on zero-valent iron-biochar complexes. *Water Res.*, **2018**,**137**:153-163
- [15]Yu C J, Zhang D S, Dong X Y, Lin Q. Pyrolytic behavior of a zero-valent iron biochar composite and its Cu(II) removal mechanism. *RSC Adv.*, **2018**,**8**(59):34151-34160
- [16]Lawrinenko M, Laird D A, Van Leeuwen J H. Sustainable pyrolytic production of zerovalent iron. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2016**,**5**(1):767-773
- [17]Zhuang M, Shi W, Wang H, Cui L Q, Quan G X, Yan J L. Carbothermal synthesis of Ni/Fe bimetallic nanoparticles embedded into graphitized carbon for efficient removal of chlorophenol. *Nanomaterials*, **2021**,**11**:1417
- [18]Hu X L, Long L, Gong T J, Zhang J Q, Yan J P, Xue Y W. Enhanced alginate-based microsphere with the pore-forming agent for efficient removal of Cu^{2+} . *Chemosphere*, **2020**,**240**:124860
- [19]Wang Q N, Zheng C L, Cui W, He F, Zhang J Y, Zhang T C, He C. Adsorption of Pb^{2+} and Cu^{2+} ions on the CS_2 -modified alkaline lignin. *Chem. Eng. J.*, **2019**,123581
- [20]Liu C W, Ye J, Lin Y, Wu J, Price G W, Burton D, Wang Y X.

- Removal of cadmium(II) using water hyacinth (eichhornia crassipes) biochar alginate beads in aqueous solutions. *Environ. Pollut.*, **2020**, **264**:114785
- [21]Wu J, Zheng H, Zhang F, Zeng R J X, Xing B X. Iron-carbon composite from carbonization of iron-crosslinked sodium alginate for Cr(VI) removal. *Chem. Eng. J.*, **2019**,**362**:21-29
- [22]Sun J H, Chen Y, Yu H Q, Yan L G, Du B, Pei Z G. Removal of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions by magnetic alginate microsphere based on Fe₃O₄/MgAl-layered double hydroxide. *J. Colloid Interface Sci.*, **2018**,**532**:474-484
- [23]Yang H, Lu M J, Chen D, Chen R Y, Li L, Han W. Efficient and rapid removal of Pb(II) from water by magnetic Fe₃O₄@MnO₂ core-shell nanoflower attached to carbon microtube: Adsorption behavior and process study. *J. Colloid Interface Sci.*, **2020**,**563**:218-228
- [24]Wu J H, Yan M J, Lv S H, Yin W Z, Bu H T, Liu L, Li P, Deng H, Zheng X Y. Preparation of highly dispersive and antioxidative nano zero-valent iron for the removal of hexavalent chromium. *Chemosphere*, **2021**,**262**:127733
- [25]Zeng Y B, Walker H, Zhu Q Z. Reduction of nitrate by nay zeolite supported Fe, Cu/Fe and Mn/Fe nanoparticles. *J. Hazard. Mater.*, **2017**,**324**:605-616
- [26]Jiang S F, Ling L L, Chen W J, Li D C, Jiang H. High efficient removal of bisphenol A in a peroxymonosulfate/iron functionalized biochar system: Mechanistic elucidation and quantification of the contributors. *Chem. Eng. J.*, **2019**,**359**:572-583
- [27]Roa S, Sirena M. Size effects on the optimization of the mechanical resistance and the electrical conductivity of cu thin films. *Mater. Today Commun.*, **2021**,**28**:102572
- [28]Saeed A A H, Harun N Y, Sufian S, Bilad M R, Zakaria Z Y, Jagaba A H, Ghaleb A A S, Mohammed H G. Pristine and magnetic kenaf fiber biochar for Cd²⁺ adsorption from aqueous solution. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **2021**,**18**(15):7949
- [29]Huang W, Tang Y X, Zhang X P, Luo Z, Zhang J Q. nZVI-biochar derived from Fe₃O₄-loaded rabbit manure for activation of peroxy-monosulfate to degrade sulfamethoxazole. *J. Water Process. Eng.*, **2022**,**45**:102470
- [30]Wei E N, Wang K, Muhammad Y, Chen S H, Dong D Z, Wei Y Z, Fujita T. Preparation and conversion mechanism of different geopolymer-based zeolite microspheres and their adsorption properties for Pb²⁺. *Sep. Purif. Technol.*, **2022**,**282**:119971
- [31]Bo S F, Luo J M, An Q D, Xiao Z Y, Wang H S, Cai W J, Zhai S R, Li Z C. Efficiently selective adsorption of Pb(II) with functionalized alginate-based adsorbent in batch/column systems: Mechanism and application simulation. *J. Clean. Prod.*, **2020**,**250**:119585
- [32]陈王伟, 王建龙. 零价铁(ZVI)去除Cu²⁺的特性及机制研究. 环境科学, **2009**,**30**(11):3353-3357
CHEN Y W, WANG J L. Characteristics and mechanism of Cu²⁺ removal by zero-valent iron (ZVI) from aqueous solution. *Environmental Science*, **2009**,**30**(11):3353-3357
- [33]Yang Y F, Xie Y L, Pang L C, Li M, Song X H, Wen J G, Zhao H Y. Preparation of reduced graphene oxide/poly(acrylamide) nanocomposite and its adsorption of Pb(II) and methylene blue. *Langmuir*, **2013**,**29**(34):10727-10736
- [34]Wang X D, Li Y, Dai T T, He X M, Chen M S, Liu C M, Liang R H, Chen J. Preparation of pectin/poly(*m*-phenylenediamine) microsphere and its application for Pb²⁺ removal. *Carbohydr. Polym.*, **2021**,**260**:117811
- [35]Liu T, Gou S H, He Y, Fang S W, Zhou L H, Gou G J, Liu L. *N*-methylene phosphonic chitosan aerogels for efficient capture of Cu²⁺ and Pb²⁺ from aqueous environment. *Carbohydr. Polym.*, **2021**,**269**:118355
- [36]Yang Y R, Zeng L, Lin Z K, Jiang H B, Zhang A P. Adsorption of Pb²⁺, Cu²⁺ and Cd²⁺ by sulfhydryl modified chitosan beads. *Carbohydr. Polym.*, **2021**,**274**:118622
- [37]Yu Y J H, Sun R J, Wang Z, Yao M, Wang G H. Self-supported graphene oxide/sodium alginate/1,2-propanediamine composite membrane and its Pb²⁺ adsorption capability. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2021**,**9**(5):106254
- [38]Zarenezhad M, Zarei M, Ebratkhahan M, Hosseinzadeh M. Synthesis and study of functionalized magnetic graphene oxide for Pb²⁺ removal from wastewater. *Environ. Technol. Innovation*, **2021**,**22**:101384
- [39]Zhang W W, Du W H, Wang F, Xu H T, Zhao T H, Zhang H J, Ding Y, Zhu W Q. Comparative study on Pb²⁺ removal from aqueous solutions using biochars derived from cow manure and its vermicompost. *Sci. Total Environ.*, **2020**,**716**:137108
- [40]Hakimifar A, Morsali A. Reversible solid-gas and solid-solid transformation of lead(II)-phenylalanine coordination polymers. *Inorg. Chim. Acta*, **2015**,**435**:25-29
- [41]Liu P R, Yang Z Y, Hong Y, Hou Y L. An *in situ* method for synthesis of magnetic nanomaterials and efficient harvesting for oleaginous microalgae in algal culture. *Algal Res.*, **2018**,**31**:173-182
- [42]Su Z B, Tan L, Yang R Q, Zhang Y, Tao J, Zhang N, Wen F S. Cu-modified carbon spheres/reduced graphene oxide as a high sensitivity of gas sensor for NO₂ detection at room temperature. *Chem. Phys. Lett.*, **2018**,**695**:153-157
- [43]Lu M J, Li L, Shen S Q, Chen D, Han W. Highly efficient removal of Pb²⁺ by a sandwich structure of metal-organic framework/GO composite with enhanced stability. *New J. Chem.*, **2019**,**43**(2):1032-1037
- [44]Mao Y, Zhang Z H, Zhan H F, Sun J F, Li Y, Su Z H, Chen Y H, Gao X Y, Huang X, Gu N. Revealing the crystal phases of primary particles formed during the coprecipitation of iron oxides. *Chem. Commun.*, **2022**,**58**(38):5749-5752
- [45]于长江, 王苗, 董心雨, 林强. 海藻酸钙@Fe₃O₄/生物炭磁性复合材料的制备及其对Co(II)的吸附性能和机制. 复合材料学报, **2018**,**35**(6):1549-1557
YU C J, WANG M, DONG X Y, LIN Q. Preparation and characterization of calcium alginate@Fe₃O₄/biochar magnetic microsphere and its adsorption characteristics and mechanism for Co(II). *Acta Materiae Compositae Sinica*, **2018**,**35**(6):1549-1557
- [46]于长江, 董心雨, 王苗, 林强. 海藻酸钙/生物炭复合材料的制备及其对Pb(II)的吸附性能和机制. 环境科学, **2018**,**39**(8):3719-3728
YU C J, DONG X Y, WANG M, LIN Q. Preparation and characterization of a calcium alginate/biochar microsphere and its adsorption

- characteristics and mechanisms for Pb(II). *Environmental Science*, **2018**, **39**(8):3719-3728
- [47] Fang Q L, Chen B L, Lin Y J, Guan Y T. Aromatic and hydrophobic surfaces of wood-derived biochar enhance perchlorate adsorption via hydrogen bonding to oxygen-containing organic groups. *Environ. Sci. Technol.*, **2014**, **48**(1):279-288
- [48] Li Z, Wang L, Meng J, Liu X M, Xu J M, Wang F, Brookes P. Zeolite-supported nanoscale zero-valent iron: New findings on simultaneous adsorption of Cd(II), Pb(II), and As(III) in aqueous solution and soil. *J. Hazard. Mater.*, **2018**, **344**:1-11
- [49] Diao Z H, Du J J, Jiang D, Kong L J, Huo W Y, Liu C M, Wu Q H, Xu X R. Insights into the simultaneous removal of Cr⁶⁺ and Pb²⁺ by a novel sewage sludge-derived biochar immobilized nanoscale zero valent iron: Coexistence effect and mechanism. *Sci. Total Environ.*, **2018**, **642**:505-515
- [50] Zhai Q L, Liu R Q, Wang C T, Wen X F, Li X, Sun W. A novel scheme for the utilization of Cu slag flotation tailings in preparing internal electrolysis materials to degrade printing and dyeing wastewater. *J. Hazard. Mater.*, **2022**, **424**:127537
- [51] Dong Q X, Dong H R, Li Y J, Xiao J Y, Xiang S X, Hou X Z, Chu D D. Degradation of sulfamethazine in water by sulfite activated with zero-valent Fe-Cu bimetallic nanoparticles. *J. Hazard. Mater.*, **2022**, **431**:128601
- [52] Liang G W, Hu Z Z, Wang Z W, Yang X, Xie X Y, Zhao J. Effective removal of carbamazepine and diclofenac by CuO/Cu₂O/Cu-biochar composite with different adsorption mechanisms. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2020**, **27**(36):45435-45446
- [53] Cui G Q, Zhang X, Wang H, Li Z Y, Wang W L, Yu Q, Zheng L R, Wang Y D, Zhu J H, Wei M. ZrO_{2-x} modified Cu nanocatalysts with synergistic catalysis towards carbon-oxygen bond hydrogenation. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2021**, **280**:119406
- [54] Huang P P, Ye Z F, Xie W M, Chen Q, Li J, Xu Z C, Yao M S. Rapid magnetic removal of aqueous heavy metals and their relevant mechanisms using nanoscale zero valent iron (nzvi) particles. *Water Res.*, **2013**, **47**(12):4050-4058
- [55] Liu Y, Wang J L. Reduction of nitrate by zero valent iron (zvi)-based materials: A review. *Sci. Total Environ.*, **2019**, **671**:388-403
- [56] Huang J L, Yin W Z, Li P, Bu H T, Lv S H, Fang Z Q, Yan M J, Wu J H. Nitrate mediated biotic zero valent iron corrosion for enhanced Cd(II) removal. *Sci. Total Environ.*, **2020**, **744**:140715