

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.05.019

改性电解锰渣吸附溶液中 Zn(II) 研究

黄延^{1,2,3}, 张覃^{2,3,4}

- (1. 贵州大学 矿业学院, 贵阳 550025;
2. 喀斯特地区优势矿产资源高效利用国家地方联合工程实验室, 贵阳 550025;
3. 贵州省非金属矿产资源综合利用重点实验室, 贵阳 550025;
4. 贵州科学院, 贵阳 550001)

摘要:针对矿山废水中 Zn(II) 含量高、电解锰渣资源化利用不高等问题, 采用强碱、超声和热活化的复合改性方式制备改性电解锰渣(M-EMR) 吸附剂, 用于吸附溶液中的 Zn(II)。结果表明: 改性后的 M-EMR 对 Zn(II) 有较好的吸附效果, 在溶液 pH=6、M-EMR 添加量 1.8 g/L 以及吸附时间 20 min 的条件下, Zn(II) 去除率达 99.94%, 溶液中残留 Zn(II) 为 0.040 9 mol/L。M-EMR 对 Zn(II) 的吸附动力学符合准二级动力学模型, 等温吸附过程符合 Langmuir 单层吸附模型, 最大吸附量为 99.11 mg/g。热力学参数 $\Delta H^\theta = 49.60$ kJ/mol, 且 $\Delta G^\theta < 0$, 表明吸附过程是自发进行的吸热过程。

关键词: 电解锰渣; 复合改性; Zn(II); 吸附

中图分类号: X758

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2021)05-0121-07

Study on Adsorption of Zn(II) by Modified Electrolytic Manganese Slag

HUANG Yan^{1,2,3}, ZHANG Qin^{2,3,4}

- (1. Mining College, Guizhou University, Guiyang 550025, China;
2. National & Local Joint Laboratory of Engineering for Effective Utilization of Regional Mineral Resources from Karst Areas, Guizhou University, Guiyang 550025, China;
3. Guizhou Key Lab of Comprehensive Utilization of Non-metallic Mineral Resources, Guizhou University, Guiyang 550025, China;
4. Guizhou Academy of Sciences, Guiyang 550001, China)

Abstract: To address high Zn(II) content in mine wastewater and low resource utilization of electrolytic manganese residues, modified electrolytic manganese slag (M-EMR) adsorption material was prepared by way of composite modification of strong alkali, ultrasonic and thermal activation, which was used to adsorb Zn(II) in liquor. The results show that modification of electrolytic manganese residue has good adsorption effect on removing Zn(II), and Zn(II) removal rate is 99.94% under the conditions including pH value of 6, M-EMR dosage of 1.8 g/L, and adsorption time of 40 min. Adsorption of Zn(II) by M-EMR consistent with the pseudo-second-order kinetics model and adsorption isotherm conforms to Langmuir model. The maximum adsorption capacity of M-EMR for Zn(II) is 99.11 mg/g. The thermodynamic parameter of ΔH^θ is calculated to be 49.60 kJ/mol, moreover, $\Delta G^\theta < 0$, indicating that adsorption process is spontaneous and endothermic reaction.

Key words: electrolytic manganese slag; composite modification; Zn(II); adsorption

收稿日期: 2021-01-12

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1903500)

作者简介: 黄延(1995-), 男, 四川成都人, 硕士研究生; 通信作者: 张覃(1967-), 女, 贵州毕节人, 博士, 教授, 博士生导师

随着铅锌矿山的开采,含 Zn(II)废水的产量与日俱增,严重影响生态环境安全^[1]。目前对含 Zn(II)等重金属废水的处理方法有化学沉淀法、离子交换法、膜分离法、生物法、吸附法等^[2],经济的方法是吸附法^[3]。电解锰渣(EMR)是在生产电解金属锰的过程中,锰矿石与硫酸反应过滤后的酸渣^[4],具有疏松多孔、孔隙结构丰富的特点^[5]。每生产 1 t 电解锰就会产生 10 t 左右的 EMR,不仅占用了大量土地资源,还会导致重金属渗入土壤,严重污染地表水和地下水^[6]。虽然,已有研究提出了 EMR 的无害化处理和资源再利用,这一问题并不能完全解决^[7]。研究表明,EMR 经过改性之后可用于重金属废水的处理^[8]。马梦雨等^[9]将热改性 EMR 用于吸附水中的 Cd(II),由于初始溶液浓度过大,不适用于较低浓度的废水处理;曾越等^[10]利用焙烧和水热方式来合成电解锰渣基方沸石吸附 Pb(II),合成时间长且耗能大。本研究提出了一种新的有效方法来改性 EMR,用于对 Zn(II)的吸附。主要开展了 EMR 改性前后的特征、M-EMR 去除 Zn(II)的优化吸附条件以及吸附机理研究。通过“以废治废”,为矿山重金属废水治理和 EMR 资源化利用提供参考。

1 试验原料及方法

1.1 EMR 性质

EMR 取自贵州省某电解锰厂,外观呈黑色糊状,利用 X 射线衍射分析仪分析其物相组成,如图 1 所示,EMR 的主要组成矿物为石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$)和石英(SiO_2)等矿物。多元素分析结果(%): SiO_2 31.49、 SO_3 25.60、 CaO 12.85、 Al_2O_3 7.07、 Fe_2O_3 4.09、 MgO 3.02、 MnO 3.51、 K_2O 1.55、 Na_2O 0.52。EMR 中 MnO 含量为 3.51%,高于 3%,属于危险废物(GB 5085.3—2007)^[11]。

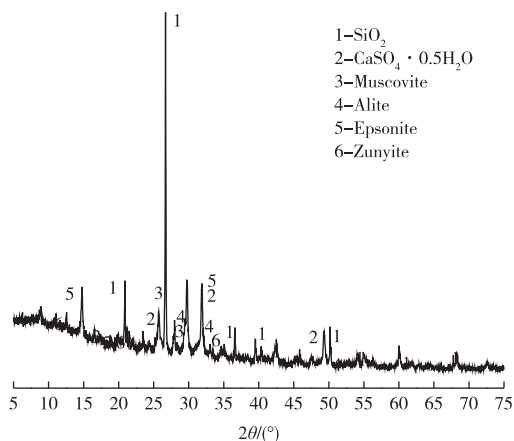


图 1 EMR 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of EMR

1.2 试验方法

利用 JT410HT 超声仪和 DB-2EFS 石墨电加热板,在 3 mol/L 的 KOH 溶液中,制备电解锰渣吸附剂(M-EMR)。超声功率 50 W,超声时间 30 min,加热温度 120 °C,加热时间 5 min。

采用 ZnCl_2 配制成 80 mg/L 的模拟 Zn(II)废水。在吸附试验中,取 50 mL 的 Zn(II)溶液,在一定 pH 条件下,加入一定量的 M-EMR 吸附剂,在 35 °C、160 r/min 的条件下在 TS-100C 恒温摇床中搅拌吸附一定时间。吸附完成后,用微孔过滤器(0.45 μm)过滤,采用电感耦合等离子光谱仪(iCAP 7000)测定溶液中的 Zn(II)浓度。

分别考察了溶液 pH 为 2~7、吸附剂添加量为 0.03~0.10 g 以及吸附时间为 10~90 min 等条件对去除溶液中 Zn(II)的影响。利用扫描电镜(S-3400N)分析改性前后电解锰渣的表面形貌;采用吸附动力学、吸附热力学和吸附等温线等方法分析 M-EMR 对 Zn(II)的吸附机理。Zn(II)去除率(F_t)通过式(1)计算,EMR 在 t 时刻对 Zn(II)的吸附量(q_t)由式(2)计算。

$$F_t = \frac{(C_0 - C_t) \times 100\%}{C_0} \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{M} \quad (2)$$

式中, F_t 为 M-EMR 在 t 时刻的去除效率(%); C_0 为初始 Zn(II)浓度; C_t 为 t 时刻 Zn(II)浓度(mg/L); q_t 为 t 时刻的吸附量(mg/L); V 为溶液体积(L); M 为 M-EMR 用量(g)。

2 试验结果与讨论

2.1 溶液 pH 对 Zn(II)吸附效果的影响

由图 2 可以看出,在 pH 为 3~7 时,随着 pH 的增大,M-EMR 对 Zn(II)的去除率呈先逐渐升高后趋于平稳的趋势。当 pH 大于 5 后,曲线上升趋势趋于平缓。由于矿山废水多为弱酸性废水,且 Zn(II)去除率在 pH 为 5~7 时相差不大。随着 pH 的减小,溶液中 H^+ 浓度也逐渐增高, H^+ 与 Zn(II)竞争占据 M-EMR 表面的吸附位点,导致 M-EMR 与 Zn(II)的结合点减少^[12]。当 pH 较低时,M-EMR 对 Zn(II)的去除率较低,反之当 pH 较大时, H^+ 与 Zn(II)的竞争减弱,Zn(II)的去除率较高。结果表明,M-EMR 在 pH 为 5~7 内,对 Zn(II)有良好的吸附效果,pH 低于 5 则不利于 Zn(II)的吸附。合适的 pH 取 6。

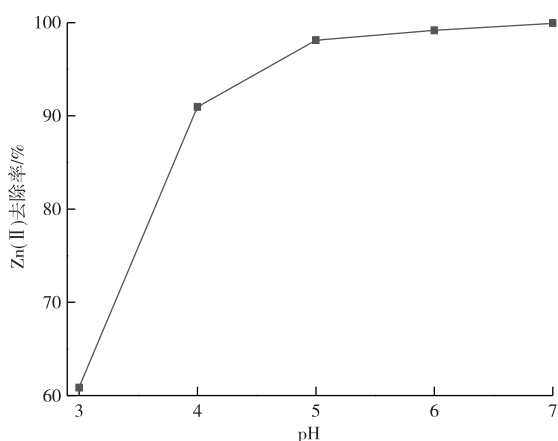


图2 pH对Zn(II)去除率的影响
Fig. 2 Effect of pH value on removal rate of Zn(II)

2.2 M-EMR添加量对Zn(II)吸附效果的影响

改变M-EMR添加量,考察不同M-EMR添加量对Zn(II)去除效果的影响。由图3可知,M-EMR添加量在0.6~1.4 g/L时,随着M-EMR添加量的增加,Zn(II)的去除率增加明显;当M-EMR添加量为1.8 g/L时,吸附达到平衡,吸附效果最好。从M-EMR添加量为1.6 g/L开始,Zn(II)去除率无太大波动,处于动态平衡。随着M-EMR添加量的增加,导致可供Zn(II)利用的M-EMR吸附活性位点也逐渐增多,层间阳离子交换量也相应增大,从而更有利于Zn(II)的去除^[13]。

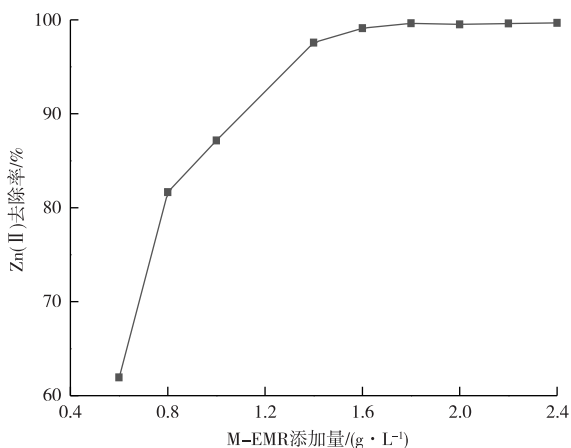


图3 M-EMR添加量对Zn(II)去除率的影响
Fig. 3 Effect of M-EMR dosage on removal rate of Zn(II)

2.3 吸附时间对Zn(II)吸附效果的影响

在pH为6.0,M-EMR添加量为1.8 g/L时,吸附时间对Zn(II)吸附效果的影响见图4。随着

吸附时间的增加,Zn(II)的去除率先增大后平稳。当吸附时间从20 min开始,Zn(II)的去除率上升趋势趋于平缓,表明M-EMR对Zn(II)的吸附逐渐达到平衡。由于吸附前期M-EMR的吸附位点较多,Zn(II)的吸附较为活跃;随着吸附时间的增加,吸附质Zn(II)浓度降低,使反应速率下降,吸附逐渐达到饱和^[14]。因此,合适的吸附时间为20 min,此时Zn(II)的去除率为99.94%。M-EMR具有一定的工业应用前景。

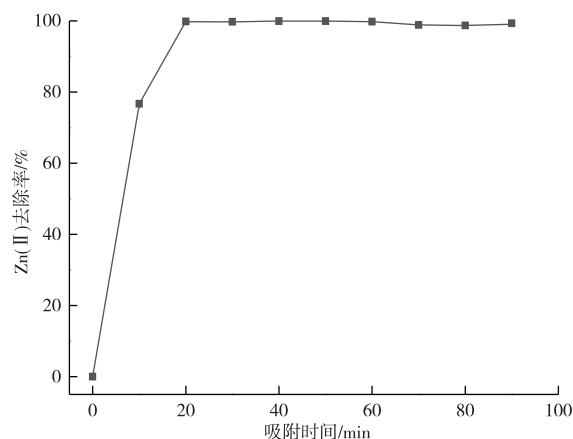


图4 吸附时间对Zn(II)去除率的影响
Fig. 4 Effect of adsorption time on removal rate of Zn(II)

2.4 吸附机理研究

EMR改性前后的扫描电镜图如图5所示,改性前EMR以大块片为主,通道或空隙较少,连成一块;比表面积小,孔体积和孔隙率较低,限制了EMR对Zn(II)的吸收。由图5(b)可知,改性后的M-EMR表面断裂成许多小薄片,通道或空隙明显增加。EMR和M-EMR的EDS光谱如图6所示。EDS半定量分析表明:EMR表面锰(4.25%)和铁(3.48%)的元素成分较少,可能是因为分布较为稀疏。改性后,硫和钙元素含量变化较大(S为20.05%~1.09%,Ca为20.54%~5.42%)。改性前后锰的含量从4.25%减少到2.48%,铁的含量从3.45%提高到7.98%,铝的含量从2.33%提高到5.74%。从表1可知,改性后M-EMR比表面积从12.086 2 m²/g提高到30.594 3 m²/g,孔体积增加到了0.081 6 cm³/g,但平均孔径却从18.400 7 nm减小到10.668 9 nm。原因可能是改性后EMR颗粒之间的堆砌孔减少,微孔数量增加,导致平均孔径减小。这些都有助于提高M-EMR的吸附容量。

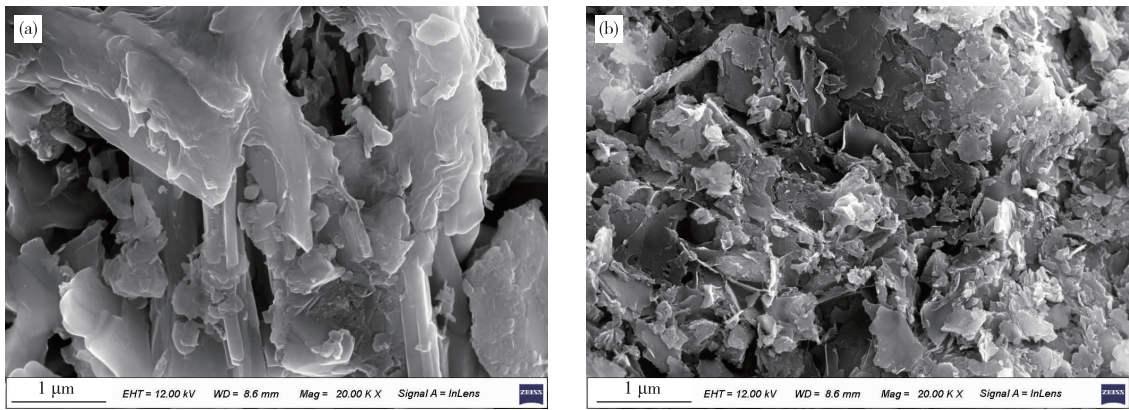


图5 EMR 改性前(a)和改性后(b)扫描电镜图

Fig. 5 SEM images of EMR before modification (a) and after modification (b)

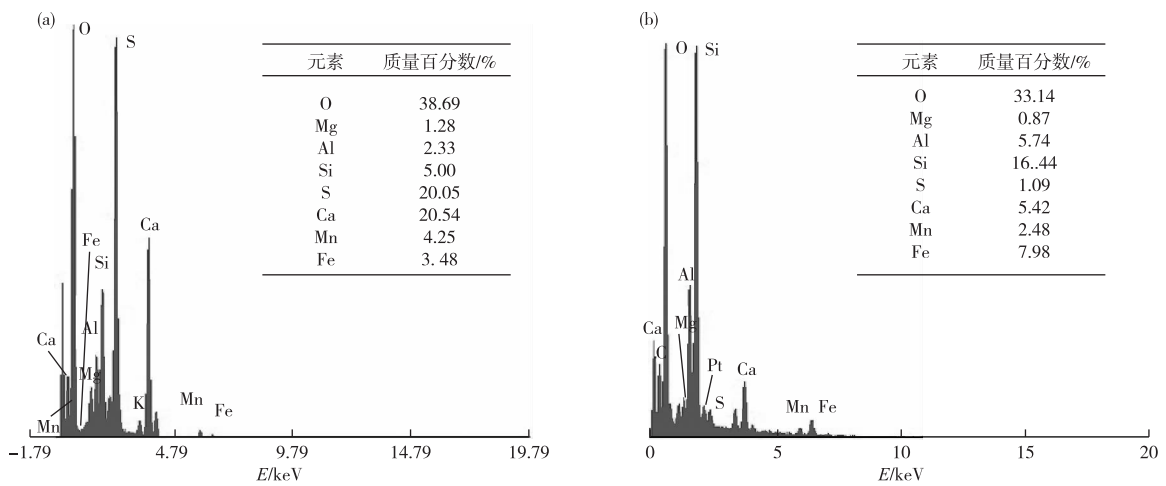


图6 EMR 改性前(a)和改性后(b)EDS 能谱

Fig. 6 EDS spectra of EMR before modification (a) and after modification (b)

表1 EMR 改性前后 BET 测试结果

Table 1 BET test results before and after EMR modification

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm	孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
EMR	12.086 2	18.400 7	0.055 6
M-EMR	30.594 3	10.668 9	0.081 6

2.4.1 吸附等温线分析

为进一步考察 M-EMR 吸附 $\text{Zn}(\text{II})$ 的平衡机制,利用 Langmuir 吸附模型^[15]拟合吸附等温线(图7)试验数据。拟合数据见表2。由图7可知,在相同温度下,平衡吸附量随着溶液浓度的增加而增加;对比不同温度下,随着吸附温度的升高,M-EMR 对 $\text{Zn}(\text{II})$ 的吸附平衡容量总体呈上升趋势。与 298 K

和 308 K 时的平衡吸附量相比,318 K 的平衡吸附容量总体偏高。所以,M-EMR 对 $\text{Zn}(\text{II})$ 的吸附温度控制在 318 K 左右为宜。从 Langmuir 吸附模型拟合结果可知,此吸附过程符合 Langmuir 吸附模型。

表2 M-EMR 对 $\text{Zn}(\text{II})$ 的吸附量随温度变化的 Langmuir 拟合参数

Table 2 Langmuir fitting parameters of adsorption amount of $\text{Zn}(\text{II})$ on M-EMR as a function of temperatures

温度/K	$Q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k	R^2
298	86.21	7.582	0.994
308	56.59	7.888	0.901
318	99.11	5.045	0.965

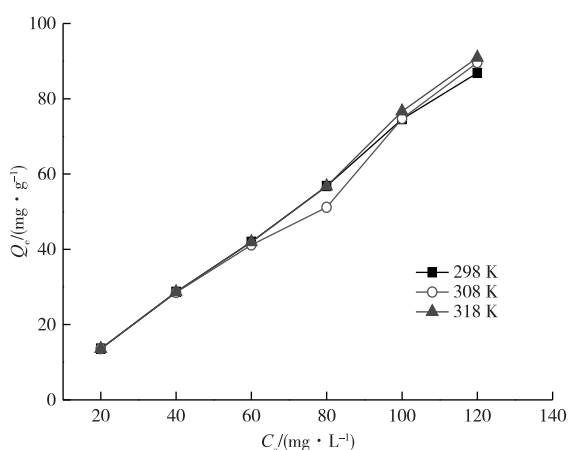


图7 Zn(II)吸附等温线
Fig. 7 Zn(II) adsorption isotherm

2.4.2 吸附动力学分析

为进一步分析 M-EMR 对 Zn(II) 的吸附过程,运用准一级动力学^[16]和准二级动力学模型^[17]对 M-EMR 吸附 Zn(II) 的动力学过程进行拟合。

温度对 Zn(II) 在 M-EMR 上吸附动力学的影响如图 8 所示,在相同温度下,平衡吸附量随着吸附时间的延长逐渐增加。三种温度下,温度越高,吸附量越先达到平衡,说明温度能促进吸附平衡。在 40 min 后,298 K 下的吸附曲线增加趋势趋于平缓。这是由于随着吸附时间的增加,Zn(II) 浓度逐渐降低,M-EMR 对 Zn(II) 的吸附趋于饱和, q_t 接近平衡容量。从不同温度下 Zn(II) 吸附动力学拟合结果(表 3)可知,M-EMR 对 Zn(II) 的吸附过程更符合准二级动力学过程,三种温度下的相关系数 R^2 均为 0.999。

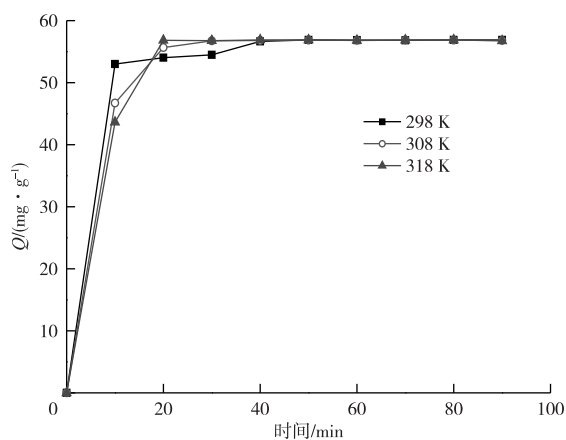


图8 温度对 Zn(II) 吸附动力学的影响
Fig. 8 Effect of temperature on Zn(II) adsorption kinetic

表3 不同温度下 Zn(II) 吸附动力学拟合参数
Table 3 Fitting parameters of Zn(II) adsorption kinetics at different temperatures

温度/K	准一级动力学			准二级动力学		
	$q_m/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	k_1	R^2	$q_m/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	k_2	R^2
298	11.17	0.080 6	0.874	57.80	0.898 2	0.999
308	1.62	0.031 4	0.132	57.47	1.012 2	0.999
318	0.32	0.003 8	0.163	57.47	0.925 5	0.999

2.4.3 吸附热力学分析

为更好地了解 M-EMR 对 Zn(II) 吸附进行的程度,利用标准焓(ΔH^θ)、标准熵(ΔS^θ)以及标准自由能(ΔG^θ)来研究热力学过程,进一步阐明吸附特性。

从图 9 可知, $\ln K_c$ 与 T^{-1} 呈线性相关,从而可求出 ΔH^θ 和 ΔS^θ 。不同温度下 M-EMR 对 Zn(II) 吸附的热力学参数列于表 4, ΔH^θ 大于零,说明吸附过程是吸热反应; ΔS^θ 也大于零,说明 Zn(II) 从液相转移到 M-EMR 的固体表面,增加了混沌程度。试验结果表明,从 ΔG^θ 值可以判断吸附反应可自发进行。

表4 不同温度下 M-EMR 对 Zn(II) 吸附的热力学参数

Table 4 Thermodynamic parameters of Zn(II) adsorption on M-EMR at different temperature

温度/K	K_c	$\Delta H^\theta/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	$\Delta S^\theta/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	$\Delta G^\theta/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
298	12.44			-6 245.75
308	24.49	49.60	21.13	-8 189.36
318	43.78			-9 991.72

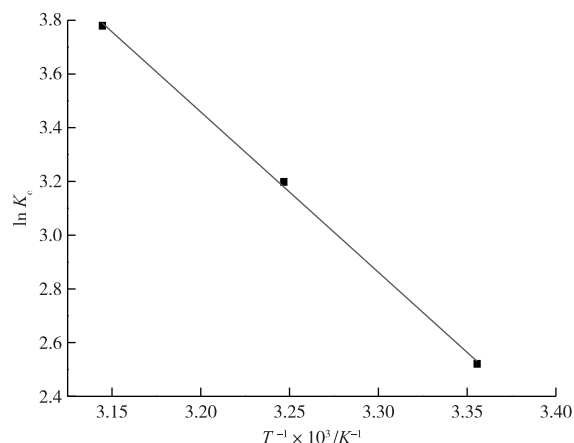


图9 $\ln K_c$ 与 $1/T$ 的拟合曲线
Fig. 9 Fitting curve of $\ln K_c$ and $1/T$

2.5 试验结果讨论

采用复合改性的方式制备 Zn(II) 吸附剂, pH 和制备温度更为温和, 且最大吸附量为 99.11 mg/g。不同 Zn(II) 吸附剂的比较结果列于表 5, 比较结果

表明, 本文改性 M-EMR 更加有效, 综合性能更加理想, 且经 M-EMR 处理后的废水中, Zn(II) 浓度远低于国家一级排放标准(≤ 2.0 mg/L)(GB 8978—1996)^[18]。

表 5 不同 Zn(II) 吸附剂的比较
Table 5 Comparison of different Zn(II) adsorbent

吸附剂	pH	T/C	$Q_m/(mg \cdot g^{-1})$	改性方式	参考文献
M-EMR	5.0~7.0	35	99.11	复合改性	本研究
硅酸盐矿物	6.0	800	60.98	焙烧	[19]
羊粪生物炭	1	700	5.90	炭化	[20]
活性炭毡	6~8	25	7.14	20%硝酸	[21]
甘薯渣	7	80	11.76	草酸铵+氢氧化钠+乙醇	[22]

3 结论

1) 采用强碱改性、超声辅助、加热活化的复合改性方式, 制备了一种高效的 Zn(II) 吸附剂。通过与其他吸附剂的对比, 发现 M-EMR 对 Zn(II) 吸附量更大, Q_m 为 99.11 mg/g, 改性条件更为温和。

2) 当 pH 为 6.0, M-EMR 添加量为 1.8 g/L, 吸附时间为 20 min 的条件下, Zn(II) 的去除率达到 99.94%, 浓度从 80 mg/L 降低到 0.040 9 mol/L。

3) M-EMR 对 Zn(II) 的吸附过程较符合准二级动力学模型, 并不是单一的物理吸附, 同时存在化学吸附过程。可以采用 Langmuir 模型描述 M-EMR 对 Zn(II) 的吸附, 符合单分子层吸附过程, M-EMR 对 Zn(II) 的吸附过程可以自发进行。温度对吸附过程有着较大影响, 高温吸附效果较好。当溶液浓度低于 60 mg/L 时, 采用室温下吸附, 可减少能耗, 节约成本, 吸附效果受影响较小; 反之, 采用高温吸附, 可提高吸附效果。

参考文献

- [1] 罗乐, 周皓. 某铅锌矿区矿渣重金属 Pb 和 Zn 浸出影响分析[J]. 有色金属工程, 2019, 9(3): 108-112.
LUO L, ZHOU H. Analysis of leaching of heavy metals Pb and Zn from slag in a lead-zinc mine area [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2019, 9(3): 108-112.
- [2] 龙云川, 万合锋, 周少奇. 微生物对重金属废水的修复研究[J]. 贵州科学, 2017, 35(2): 1-6.
LONG Y C, WAN H F, ZHOU S Q. Microbial remediation of heavy metal wastewater [J]. Guizhou Science, 2017, 35(2): 1-6.
- [3] QIU B, DUAN F, HE G. Value adding industrial solid wastes: Impact of industrial solid wastes upon copper removal performance of synthesized low cost adsorbents [J].

- Energy Sources Part A: Recovery Utilization and Environmental Effects, 2020, 42(7): 835-848.
- [4] SHU J C, LI B, CHEN M J, et al. An innovative method for manganese (Mn^{2+}) and ammonia nitrogen (NH_4^+-N) stabilization/solidification in electrolytic manganese residue by basic burning raw material [J]. Chemosphere, 2020, 253: 126896. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126896>.
- [5] LAN J R, SUN Y, GUO L, et al. Highly efficient removal of As(V) with modified electrolytic manganese residues (M-EMRs) as a novel adsorbent [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 811: 151973. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.151973.
- [6] SHU J C, WU Y H, JI Y, et al. A new electrochemical method for simultaneous removal of Mn^{2+} and NH_4^+-N in wastewater with Cu plate as cathode [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 206: 111341. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2020.111341.
- [7] MAZIARZ P, MATUSIK J, LEIVISKA T, et al. Toward highly effective and easily separable halloysite-containing adsorbents: The effect of iron oxide particles impregnation and new insight into As(V) removal mechanisms [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 210: 390-401.
- [8] 谢子楠, 吴思展, 杨晓红, 等. 锰渣制多孔材料的制备及其对含汞废水的初步处理 [J]. 广州化工, 2018, 46(10): 72-74.
XIE Z N, WU S Z, YANG X H, et al. Preparation of manganese slag porous materials and its preliminary treatment on mercury-containing wastewater [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2018, 46(10): 72-74.
- [9] 马梦雨, 魏华, 宋小龙, 等. 电解锰渣-方解石复合吸附剂对水中镉的吸附 [J]. 非金属矿, 2020, 43(3): 89-92.
MA M Y, WEI H, SONG X L, et al. Adsorption behaviors of Cd(II) by electrolytic manganese residues-calcite

- composite adsorbent [J]. *Non-Metallic Mines*, 2020, 43(3):89-92.
- [10] 曾越,李徐立,陈宇驰,等. 电解锰渣基方沸石的制备及其对 Pb^{2+} 的吸附性能[J]. *环境工程*, 2020:1-8.
ZENG Y, LI X L, CHEN Y C, et al. Preparation of analcite based on electrolytic manganese slag and study on its Pb^{2+} adsorption property [J]. *Environmental Engineering*, 2020: 1-8. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2097.X.20200311.1537.004.html>.
- [11] 李合义,贾佳,薛婷,等.《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)标准中存在问题的讨论和解决方案[J]. *资源节约与环保*, 2015(1):152.
LI H Y, JIA J, XUE T, et al. Discussion and solution of problems in Identification Standard for Hazardous Wastes Identification of Extraction Toxicity (GB 5085.3—2007) [J]. *Resources Economization & Environmental Protection*, 2015(1):152.
- [12] 韩剑宏,郭金越,张连科,等. 生物炭/铁酸锰对 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附性能试验[J]. *水资源保护*, 2020, 36(2):59-64.
HAN J H, GUO J Y, ZHANG L K, et al. Adsorption test of biochar- $MnFe_2O_4$ to Zn^{2+} and Cu^{2+} [J]. *Water Resources Protection*, 2020, 36(2):59-64.
- [13] 肖利萍,郭悦. 造纸白泥复合颗粒处理含 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 酸性矿山废水[J]. *非金属矿*, 2019, 42(4):93-96.
XIAO L P, GUO Y. Treatment of acid mine wastewater containing Cu^{2+} and Zn^{2+} by papermaking white mud composite particles [J]. *Non-Metallic Mines*, 2019, 42(4):93-96.
- [14] 郭艳,蔡国林,陈小兰,等. *Sphaerotilus natans* 对 Zn^{2+} 吸附的研究[J]. *环境科学与技术*, 2008, 31(5):84-86.
GUO Y, CAI G L, CHEN X L, et al. Study on Zn^{2+} removal by *sphaerotilus natans* [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 31(5):84-86.
- [15] 黄兆琴,胡淋潮,祁本武,等. 老化生物炭表面性质的变化及其对土壤吸附 $Cu(II)$ 的影响[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2020(12):80-88.
HUANG Z Q, HU L C, QIN B W, et al. Changes of biochar properties during aging process and its effect on soil adsorption behavior of $Cu(II)$ [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2020(12):80-88.
- [16] 易龙生,李晓慢,刘苗,等. 粉煤灰/二氧化锰复合材料对 $Pb(II)$ 的吸附性能[J]. *矿冶工程*, 2019, 39(5):133-136.
YI L S, LI X M, LIU M, et al. Adsorption property of the composite of coal fly ash/ MnO_2 for $Pb(II)$ [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2019, 39(5):133-136.
- [17] 李显波,马力,刘志红,等. 活性氧化铝对废水中磷酸根离子的吸附特性研究[J]. *非金属矿*, 2017, 40(4):4-7.
LI X B, MA L, LIU Z H, et al. Adsorption characteristics of phosphate ion from wastewater onto activated alumina [J]. *Non-Metallic Mines*, 2017, 40(4):4-7.
- [18] 王茂全. 化学方法处理电镀废水[J]. *中国资源综合利用*, 2018, 36(2):49-51.
WANG M Q. Chemical treatment of electroplating wastewater [J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2018, 36(2):49-51.
- [19] 彭映林,刘晓云,李安,等. 改性硅酸盐矿物的制备及其对水中 Zn^{2+} 的吸附性能研究[J]. *湖南城市学院学报(自然科学版)*, 2019, 28(6):73-78.
PENG Y L, LIU X Y, LI A, et al. Preparation of modified silicate minerals and their adsorption properties for Zn^{2+} in water [J]. *Journal of Hunan City University(Natural Science)*, 2019, 28(6):73-78.
- [20] 张杏锋,聂小奇,姚航,等. 羊粪生物炭对 Pb 、 Zn 、 Cd 和 Cu 吸附特性及机制[J]. *水处理技术*, 2020, 46(5):24-29.
ZHANG X F, NIE X Q, YAO H, et al. Adsorption characteristics and mechanism of Pb , Zn , Cd and Cu by sheep manure biochar [J]. *Technology of Water Treatment*, 2020, 46(5):24-29.
- [21] 梁宏旭,赵新坤,宋彬,等. 改性活性炭毡电吸附污水中的 Zn^{2+} [J]. *中国环境科学*, 2018, 38(4):1336-1345.
LIANG H X, ZHAO X K, SONG B, et al. Electrochemical adsorption of Zn^{2+} in wastewater by modified activated carbon felt [J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(4):1336-1345.
- [22] 陈莉,庞婷,闫瑞,等. 改性甘薯渣吸附剂的制备及其对 Cr^{6+} 和 Zn^{2+} 的吸附性能 [J]. *保鲜与加工*, 2019, 19(4):125-130.
CHEN L, PANG T, YAN R, et al. Preparation of modified sweet potato residue adsorbent and its adsorption properties for Cr^{6+} and Zn^{2+} [J]. 2019, 19(4):125-130.