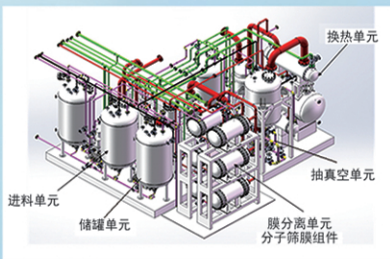




浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜

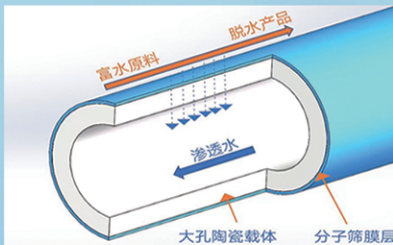


国家自然科学基金二等奖 成果转化

IChemE全球 创新产品冠军

微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先

共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收
BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品
制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



网址: www.hymater.com

固定电话: 0574-87648996

电话: 13396592011

地址: 浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

氮硫共掺杂生物炭的制备及其对 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 的吸附

余谟鑫^{1,2}, 张振¹, 史文旭¹, 孙宇航¹, 王晓婷^{1,3}, 柯清平^{1*}

(1. 安徽工业大学 化学与化工学院, 安徽 马鞍山 243002; 2. 中钢天源股份有限公司, 安徽 马鞍山 243002; 3. 马钢集团股份有限公司, 安徽 马鞍山 243002)

摘要: 以芦荟皮为原料、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为氮源和硫源, 采用水热法制备了炭前驱体, 再经高温热解制备了氮硫共掺杂生物炭 (NSBC)。采用 SEM、BET、XPS、Zeta 电位对其进行了表征, 考察了不同温度热解制备的 NSBC 对水溶液中 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 的吸附性能, 探究了 NSBC 吸附 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 的热力学和动力学过程, 分析了温度和 pH 对其吸附性能的影响, 并推测其吸附机理。结果表明, NSBC 表面为层片状堆积的多孔结构, 热解温度 800 °C 制备的 NSBC₈₀₀ 具有分级多孔结构, 微孔总体积 0.07 cm³/g, 比表面积 149 m²/g, 非微孔体积占比 46%, 其表面具有摩尔分数 29.94% 的 O 元素、4.79% 的 N 元素和 6.21% 的 S 元素。NSBC₈₀₀ 对 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 的最大平衡吸附量分别为 245.70 和 223.71 mg/g。NSBC 表面由 O、N 和 S 元素组成的化学官能团吸附 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 反应生成盐或络合物, 沉积在生物炭表面; Langmuir 模型和拟二级动力学模型描述的 NSBC 对 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 的吸附表明, 该过程由化学吸附控制, 通过络合作用、共沉淀、离子交换和静电吸引等机制实现对 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 的吸附。

关键词: 氮硫共掺杂; 芦荟皮; 生物质; 废弃电池; Ni^{2+} ; Co^{2+} ; 水处理技术

中图分类号: TQ424; X703 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 01-0186-11

Preparation and adsorption performance of N, S-co-doped biochar for Ni^{2+} and Co^{2+}

YU Moxin^{1,2}, ZHANG Zhen¹, SHI Wenxu¹, SUN Yuhang¹, WANG Xiaoting^{1,3}, KE Qingping^{1*}

[1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, Anhui, China; 2. Sinosteel New Materials Co., Ltd., Ma'anshan 243002, Anhui, China; 3. Magang (Group) Holding Co., Ltd., Ma'anshan 243002, Anhui, China]

Abstract: Nitrogen and sulfur co-doped biochar (NSBC) was synthesized from high temperature pyrolysis of carbon precursor, which was prepared by hydrothermal method using aloe bark as raw material and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ as nitrogen and sulfur sources, and then characterized by SEM, BET, XPS and Zeta potential. The adsorption performance of NSBC prepared by pyrolysis at different temperatures for Ni^{2+} and Co^{2+} in aqueous solution were evaluated, with the thermodynamic and kinetic processes explored. The influence of temperature and pH on their adsorption properties were analyzed, and the adsorption mechanism was speculated. The results showed that NSBC exhibited a lamellar and stacked porous surface structure. NSBC₈₀₀ synthesized at 800 °C displayed a hierarchical porous structure, with a non-microporous proportion of 46%, a micropore volume of 0.07 cm³/g, and a specific surface area of 149 m²/g, while the surface contained 29.94% (molar fraction) oxygen, 4.79% nitrogen, and 6.21% sulfur. The maximum equilibrium adsorption capacities of NSBC₈₀₀ for Ni^{2+} and Co^{2+} were 245.70 and 223.71 mg/g, respectively. The chemical functional groups consisting of oxygen, nitrogen, and sulfur elements on the surface of NSBC₈₀₀ underwent significant changes after adsorbing Ni^{2+} and Co^{2+} , which were able to react with metal ions to form salts or complexes, depositing on the biochar surface. The adsorption process of NSBC for Ni^{2+} and Co^{2+} was best described by the Langmuir model and pseudo-second-order kinetic model, indicating that

收稿日期: 2023-12-18; 定用日期: 2024-03-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20231089

基金项目: 安徽省博士后科研项目 (2021B547); 安徽省教育厅自然科学基金项目 (KJ2021A0399)

作者简介: 余谟鑫 (1978—), 男, 副教授, E-mail: yumoxin2005@aliyun.com。联系人: 柯清平 (1981—), 男, 副教授, E-mail: qingke@ahut.edu.cn。

the adsorption process was chemisorption-controlled. Multiple mechanisms including chelation, co-precipitation, ion exchange, and electrostatic attraction were identified in synergy in the removal of Ni²⁺ and Co²⁺ from the waste solution.

Key words: N,S-co doping; aloe vera rind; biomass; waste battery; Ni²⁺; Co²⁺; water treatment technology

三元锂电池具有放电稳定性好、容量大的优点, 已广泛应用于 3C、新能源汽车等领域^[1]。近年来, 镍钴锰酸锂 (NCM) 因其良好的综合性能, 特别是在乘用车领域, 已成为新能源汽车的重要电极材料^[2]。锂电池废弃后, 必然会产生大量对生态环境和人类健康造成严重威胁的镍、钴等重金属^[3]。因此, 必须对锂离子电池废料中的镍、钴进行回收利用。

吸附工艺是从废弃锂离子电池废液中提取 Ni²⁺ 和 Co²⁺ 的一种方法^[4], 其优点是效率高、用途广、步骤简便、可回收利用, 是去除含重金属废液最有前途的方法之一。吸附剂是吸附技术的核心^[5]。生物炭是一种碳材料, 通过在厌氧或有限氧气氛围下对生物质进行热处理而制备^[6]。生物炭表面电荷、多孔结构和表面官能团使其成为一种有潜能的吸附剂。由于价格低、来源广和生态影响适度, 生物炭作为一种有前途的吸附剂, 在许多吸附材料中脱颖而出^[7]。生物炭是一种廉价的重金属废液处理材料, 可以通过离子交换、络合、物理吸附和静电吸引有效去除含 Ni²⁺ 和 Co²⁺ 电池废液^[8-9]。IAMSAAARD 等^[10]以菠萝叶为原料, 在 N₂ 气氛下, 600 °C 热解 2 h, 得到的生物炭对 Ni²⁺ 最大吸附量为 44.88 mg/g, 且具有很高的再生能力。SERAFIN 等^[11]以松果 (PC) 为原料, 采用热炭化和过热水蒸气活化法制备了活性生物炭 [PC(TC+SWVA)], 在 pH 为 5.0~6.5 时, 其对 Co²⁺ 和 Ni²⁺ 的最大吸附量分别为 60.70 和 58.57 mg/g。SUN 等^[12]以稻壳为原料, 采用酸洗脱硅工艺制得了比表面积大、孔道丰富的稻壳焦, 其对 Co²⁺ 和 Ni²⁺ 的吸附量分别为 7.00 和 4.84 mg/g。

与其他常见的吸附剂 (如活性炭) 相比, 生物炭从水中吸附金属离子的能力吸附量通常较低, 通过对生物质原料进行改性和活化, 开发经济高效的吸附剂是一种替代昂贵煤基商业活性炭的尝试^[13]。因此, 通过对生物炭进行碱溶液活化, 或引入化学官能团、纳米颗粒和矿物质改性, 以增加其官能团, 改变其孔隙结构或零点电位 (pH_{PZC}), 可以增强生物炭的金属离子吸附能力^[14]。MOTAGHI 等^[15]以甘蔗渣为原料, 制备了有机硫改性生物炭 (BCs), 有机硫改性提高了 BCs 表面 S 和 N (特别是异硫氰酸酯基团) 的含量, 在 700 °C 热解和 pH=6 的条件下, 其对 Ni²⁺ 最大吸附量为 9.67 mg/g。HE 等^[16]利用化学活化的麻杆芯在 600 °C、碳碱质量比为 1:3.5 时

碱提渣得到生物炭, 其比表面积达到最大 (1429 m²/g), 对 Co²⁺ 和 Ni²⁺ 的去除效率分别高达 99.54% 和 94.25%, 吸附量分别达到 24.88 和 7.85 mg/g。将农业废弃物转变为生物炭是解决重金属污染和降低成本很有前途的方法^[17]。芦荟皮的成分包括碳水化合物、酶、纤维素、蛋白质和无机物, 特别适合制备生物炭^[18-19]。

炭材料表面引入 N 的过程中伴随着材料电子态的变化以重新分配电子, 从而增强对重金属离子的吸附力, 而引入 S 可以通过增加自旋密度产生孤电子对来增加对二价重金属的亲合力^[20]。掺杂剂的协同作用使双杂原子掺杂炭材料通常比单掺杂炭材料表现出更强的吸附能力^[21]。金属离子可与含有 S 和 N 的官能团反应形成盐或配合物沉积在炭表面, 增加炭材料对重金属的吸附能力^[22]。通常, 将杂原子引入炭材料的策略主要是基于含有杂原子源的化合物的热解。

本文拟使用芦荟皮为碳源, 以热解时没有热解有机副产物且价格低廉^[23]的硫酸铵为 S 源和 N 源, 采用水热法制备炭前驱体, 再经热解制备氮硫共掺杂生物炭 (NSBC), 测定其对溶液中 Ni²⁺ 和 Co²⁺ 的吸附能力, 并探讨其吸附机理。以期为双杂原子掺杂炭材料的制备和锂离子电池废料中的镍、钴回收利用提供参考。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

芦荟皮, 广西百色; 硫酸铵, 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 六水合硝酸钴、六水合硝酸镍, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 去离子水, 自制。

3H-2000PS1 型比表面及孔径分析仪 (BET), 贝士德仪器科技 (北京) 有限公司; GSL-1600X 型高温真空管式炉, 合肥科晶材料技术有限公司; Nova Nano SEM 430 型扫描电子显微镜 (SEM), 美国 FEI 公司; EscaLab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; Zetasizer Nano ZS90 型纳米粒度电位仪, 英国 Malvern 仪器有限公司; ICPS-7510 PLUS 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP), 日本 Shimadzu 公司。

1.2 方法

芦荟皮处理：将芦荟皮用去离子水充分清洗去除灰尘和杂质，洗净后的芦荟皮放入 105 °C 鼓风干燥箱中干燥 24 h。使用电动磨粉机将干燥后的芦荟皮粉碎过 80 目筛，得芦荟皮粉，备用。

采用水热法制备 NSBC^[24]。将 3 g 硫酸铵溶解在 20 mL 去离子水中，再将用去离子水洗净的过 80 目筛的 6 g 芦荟皮粉加入到上述硫酸铵溶液中，搅拌均匀后放入水热釜。然后，将水热釜放于鼓风干燥箱中加热到 200 °C，持续 16 h，冷却至室温取出得到 NSBC 前驱体。再将此前驱体置于管式炉中，在 N₂ 氛围下以 5 °C/min 升温至不同温度(700、750、800 °C)保温 3 h，冷却至室温，再将所得样品粉碎过 80 目筛，得到 NSBC，将热解温度为 700、750、800 °C 制备的 NSBC 分别记为 NSBC₇₀₀、NSBC₇₅₀、NSBC₈₀₀。

1.3 结构表征

SEM 测试：对微观形貌进行分析，加速电压 15 kV。BET 测试：通过 N₂ 吸附-脱附实验测定孔结构参数，样品在分析前均在 200 °C 下处理 300 min，根据 BET 和 BJH 方法测定孔径分布参数和比表面积数据。XPS 测试：对实验前后样品进行元素分析。ICP 测试：检测金属元素质量分数。采用纳米粒度电位仪进行环境中炭材料表面带电情况的测定。

1.4 吸附特性实验

1.4.1 吸附等温线研究

在 25 °C、pH=6 的条件下，分别将 50 mg NSBC 加入到 50 mL 初始质量浓度为 100~400 mg/L 的 Ni²⁺ 和 Co²⁺ 溶液中进行等温吸附 1440 min 后，检测吸附后溶液中 Ni²⁺、Co²⁺ 的质量浓度，绘制 NSBC 吸附等温线。根据式 (1) 计算 NSBC 对 Ni²⁺、Co²⁺ 的吸附量^[25]：

$$q_t = (\rho_0 - \rho_t) \times V/m \quad (1)$$

式中： q_t 为 t 时吸附剂的吸附量，mg/g； ρ_0 为 Ni²⁺、Co²⁺ 溶液初始质量浓度，mg/L； ρ_t 为 t 时 Ni²⁺、Co²⁺ 溶液的质量浓度，mg/L； V 为溶液的体积，L； m 为 NSBC 的加入量，g。

使用 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合 Ni²⁺、Co²⁺ 的吸附过程。Langmuir 和 Freundlich 模型的表达式如式 (2) 和 (3) 所示^[26-27]：

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{\rho_e}{q_m} \quad (2)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln \rho_e \quad (3)$$

式中： q_e 为平衡吸附量，mg/g； q_m 为理论最大吸附量，mg/g； ρ_e 为吸附质在吸附平衡时的质量浓度，mg/L； K_L 为 Langmuir 常数，L/mg； K_F 为 Freundlich 吸附常数，(mg/g)(L/mg)^{1/n}； n 为与吸附强度相关的

Freundlich 常数。

1.4.2 吸附动力学研究

在 25 °C、pH=6 的条件下，向 50 mL 质量浓度 300 mg/L 的 Ni²⁺、Co²⁺ 溶液中各加入 50 mg NSBC，在 120 r/min 的恒温摇床中进行吸附。考察不同时间 (10、30、60、120、240、480、840 和 1440 min) 下 NSBC 对溶液中 Ni²⁺、Co²⁺ 的吸附。通过拟一级和拟二级动力学模型拟合数据，两种动力学模型表达式如式 (4) 和 (5) 所示^[28-29]：

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

式中： t 为吸附时间，min； q_t 为 t 时的吸附量，mg/g； q_e 为平衡时的吸附量，mg/g； k_1 为拟一级动力学常数，min⁻¹； k_2 为拟二级动力学常数，g/(mg·min)。

1.4.3 动态吸附研究

在 25 °C、pH=6 的条件下，将 200 mg NSBC 加入到内径 8 mm、长 100 mm 的吸附柱中，两端用脱脂棉填充。以 1 mL/min 的流速对 500 mL 质量浓度为 50 mg/L 的 Ni²⁺、Co²⁺ 溶液进行动态吸附实验。从流出的溶液中测定 10、30、60、90、120、180、240 和 300 min 的 Ni²⁺、Co²⁺ 质量浓度。当 $\rho_t/\rho_0=0.1$ 时的时间点为穿透点；当 $\rho_t/\rho_0=0.9$ 时的时间点为饱和点。其中： ρ_0 为 Ni²⁺、Co²⁺ 溶液初始质量浓度，mg/L； ρ_t 为 t 时 Ni²⁺、Co²⁺ 溶液的质量浓度，mg/L。

1.4.4 温度和 pH 对吸附的影响

将 50 mg NSBC 加入到 6 份 50 mL 初始质量浓度为 300 mg/L 的 Ni²⁺、Co²⁺ 溶液中，放在 30、40、50、60、70、80 °C 的鼓风干燥箱中保温 1440 min，根据式 (1) 计算吸附量，考察温度对吸附的影响。

将 50 mg NSBC 加入到 8 份 50 mL 初始质量浓度为 400 mg/L 的 Ni²⁺、Co²⁺ 溶液中。用 0.1 mol/L 的盐酸和 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液调节溶液 pH 为 1~10。在恒温摇床中吸附 1440 min，根据式 (1) 计算吸附量，考察 pH 对吸附的影响。

1.4.5 再生吸附性能测试

向 50 mL 初始质量浓度 300 mg/L 的 Ni²⁺、Co²⁺ 溶液中加入 50 mg NSBC，在恒温摇床中吸附 1440 min，检测溶液中剩余 Ni²⁺、Co²⁺ 质量浓度。用 0.01 mol/L 盐酸脱附再生吸附 Ni²⁺、Co²⁺ 后的 NSBC，再置于鼓风干燥箱中 60 °C 干燥 12 h，用再生后的 NSBC 重新进行上述吸附-脱附循环。生物炭再生效率根据式 (6) 进行计算^[30]：

$$W/\% = \frac{q_n}{q_1} \times 100 \quad (6)$$

式中： W 为生物炭再生效率，%； q_n 为 NSBC 再生 n 次时对金属离子的吸附量，mg/g； q_1 为 NSBC 对

金属离子首次吸附时的吸附量, mg/g 。

2 结果与讨论

2.1 NSBC 的表征分析

2.1.1 SEM 分析

图 1a~c 分别为 NSBC_{700} 、 NSBC_{750} 、 NSBC_{800} 的 SEM 图。

从图 1a~c 可以看出, NSBC 表面暴露出复杂的层片状堆积多孔结构。随着温度的升高, 表面形貌更复杂, 可能会为活性官能团提供更多位点。ZHENG 等^[31]以氧化还原法对双氰胺掺杂生物质活性炭进行了研究, 硝酸在氧化还原过程中的腐蚀作用使孔结构非常发达, 表面粗糙而多孔, 高温炭化使堵塞的孔道膨胀和再生, 吸附活性中心得以暴露出来。但是热解温度不是越高越好, 因为较高温度下 NSBC 的孔道会崩塌且表面活性官能团会减少, 反而无法提高吸附能力^[32]。

图 1d 和 e 分别为 NSBC_{800} 吸附 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 后(分别记为 $\text{NSBC}_{800}\text{-Ni}^{2+}$ 、 $\text{NSBC}_{800}\text{-Co}^{2+}$, 下同)的 SEM 图。

从图 1d 和 e 可以看出, 大量的团聚物沉积在 NSBC_{800} 表面, 这可能是 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 被吸附在 NSBC_{800} 表面所致。

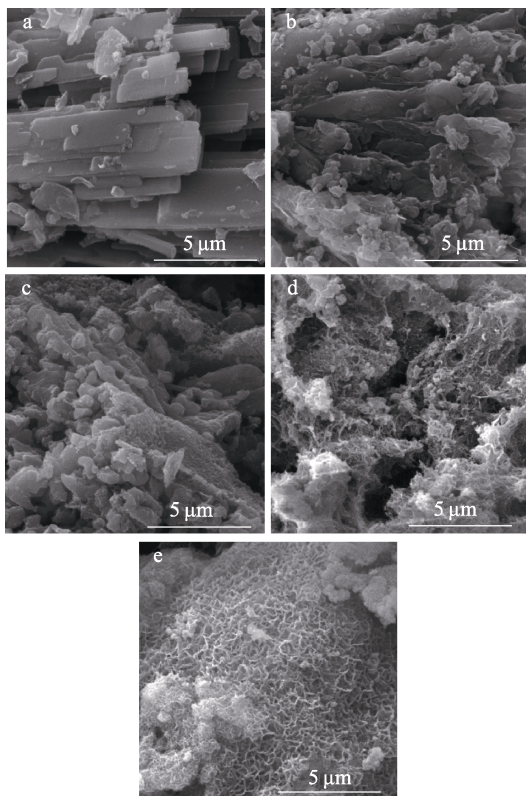


图 1 NSBC_{700} (a)、 NSBC_{750} (b)、 NSBC_{800} (c)、 $\text{NSBC}_{800}\text{-Ni}^{2+}$ (d) 和 $\text{NSBC}_{800}\text{-Co}^{2+}$ (e) 的 SEM 图
Fig. 1 SEM images of NSBC_{700} (a), NSBC_{750} (b), NSBC_{800} (c), $\text{NSBC}_{800}\text{-Ni}^{2+}$ (d) and $\text{NSBC}_{800}\text{-Co}^{2+}$ (e)

2.1.2 BET 分析

图 2 为 NSBC 吸附 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 前后的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线, 具体数据见表 1。

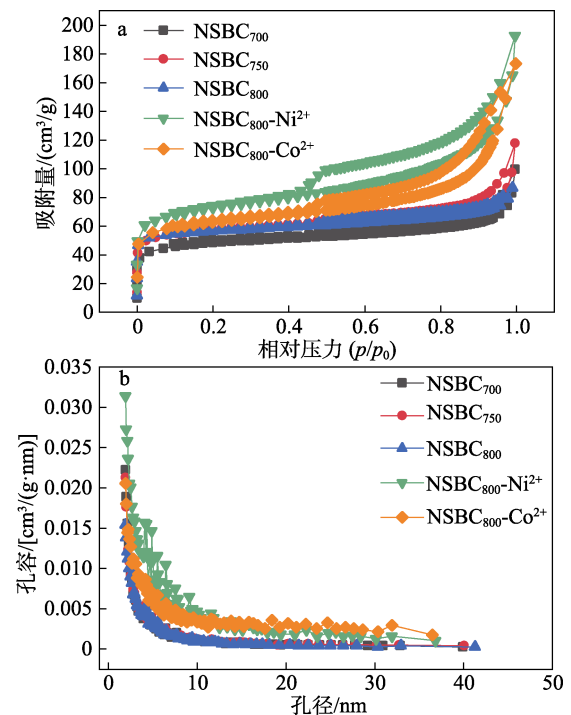


图 2 NSBC 吸附 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 前后的 N_2 吸附-脱附等温线 (a) 及孔径分布曲线 (b)

Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b) of NSBC before and after adsorption of Ni^{2+} and Co^{2+}

从图 2a 可以看出, 在 $p/p_0 < 0.1$ 时, NSBC 吸附量均极速上升, 说明有微孔存在; 在 $0.1 < p/p_0 < 0.4$ 时, 曲线趋于平衡; 在 $p/p_0 > 0.4$ 时, 曲线出现滞后环, 符合 I 型和 IV 型特征, 说明 NSBC 表面存在微孔和中孔。

从图 2b 可以看出, NSBC 的孔径分布在 0.5~30.0 nm, NSBC 为分级多孔结构。

从表 1 可以看出, NSBC_{800} 的比表面积为 $149 \text{ m}^2/\text{g}$, 总孔体积为 $0.13 \text{ cm}^3/\text{g}$, 微孔总孔体积 $0.07 \text{ cm}^3/\text{g}$, 孔结构丰富, 非微孔体积占比 46%。 NSBC_{750} 的比表面积和总孔体积比 NSBC_{700} 更大, 可能温度升高, NSBC 中的化学官能团以气体的形式从炭表面逸出, 留下了更多的微孔和中孔。但当热解温度升至 $800 \text{ }^\circ\text{C}$, NSBC_{800} 中的化学官能团持续热解变为气体, 在气体逸出中一部分微孔变为中孔, 导致 NSBC_{800} 的总孔体积和比表面积下降。继续升高温度, NSBC 的孔道可能会崩塌, 还可能造成其表面化学官能团减少^[33]。吸附 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 后, NSBC_{800} 的比表面积和孔体积都增大, 非微孔体积占比也增加。可能是 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 沉积在 NSBC_{800} 的

表面,使 NSBC₈₀₀ 的孔道大量增加,表面形貌更加复杂,这与 SEM 分析结果一致。

2.1.3 XPS 分析

图 3 为 NSBC₈₀₀ 吸附 Ni²⁺ 和 Co²⁺ 前后的 XPS 全谱,元素摩尔分数见表 2。

从图 3 可以看出,在结合能 167、398 和 528 eV 处的 3 个峰分别对应 S 2p、N 1s 和 O 1s,表明

NSBC₈₀₀ 掺杂了 N 和 S 元素;在结合能 865 和 790 eV 处的 2 个峰分别对应 Ni 2p 和 Co 2p。结合表 2, N 和 S 双元素的引入使 NSBC₈₀₀ 表面具有摩尔分数 29.94% 的 O 元素、4.79% 的 N 元素、6.21% 的 S 元素, NSBC₈₀₀ 吸附 Ni²⁺ 和 Co²⁺ 后, NSBC₈₀₀-Ni²⁺ 和 NSBC₈₀₀-Co²⁺ 表面的 Ni 和 Co 元素摩尔分数分别为 10.90% 和 8.77%,表明 NSBC₈₀₀ 吸附了 Ni²⁺ 和 Co²⁺。

表 1 NSBC 和吸附 Ni²⁺、Co²⁺ 后的 NSBC₈₀₀ 的比表面积和孔结构参数

Table 1 Specific surface area and pore structure parameters of NSBC and NSBC₈₀₀ before and after adsorption of Ni²⁺ and Co²⁺

样品	D _{ap} /nm	S _{BET} /(m ² /g)	S _{mic} /(m ² /g)	V _t /(cm ³ /g)	V _{mic} /(cm ³ /g)	Non-V _{mic} /V _t
NSBC ₇₀₀	3.13	171	143	0.13	0.09	0.31
NSBC ₇₅₀	4.11	177	154	0.15	0.09	0.40
NSBC ₈₀₀	4.12	149	128	0.13	0.07	0.46
NSBC ₈₀₀ -Ni ²⁺	5.12	233	157	0.26	0.11	0.58
NSBC ₈₀₀ -Co ²⁺	5.52	194	133	0.23	0.10	0.57

注: D_{ap} 为平均孔径; S_{BET} 为比表面积; S_{mic} 为微孔比表面积; V_t 为总孔体积; V_{mic} 为微孔总孔体积; Non-V_{mic}/V_t 为非微孔体积与总体积之比。

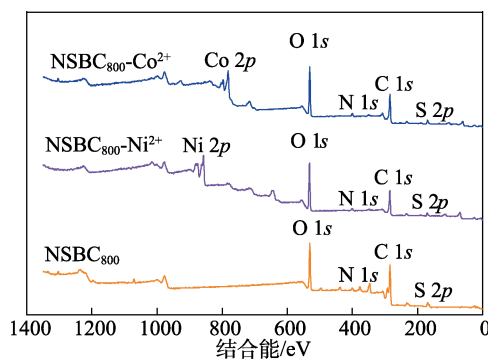


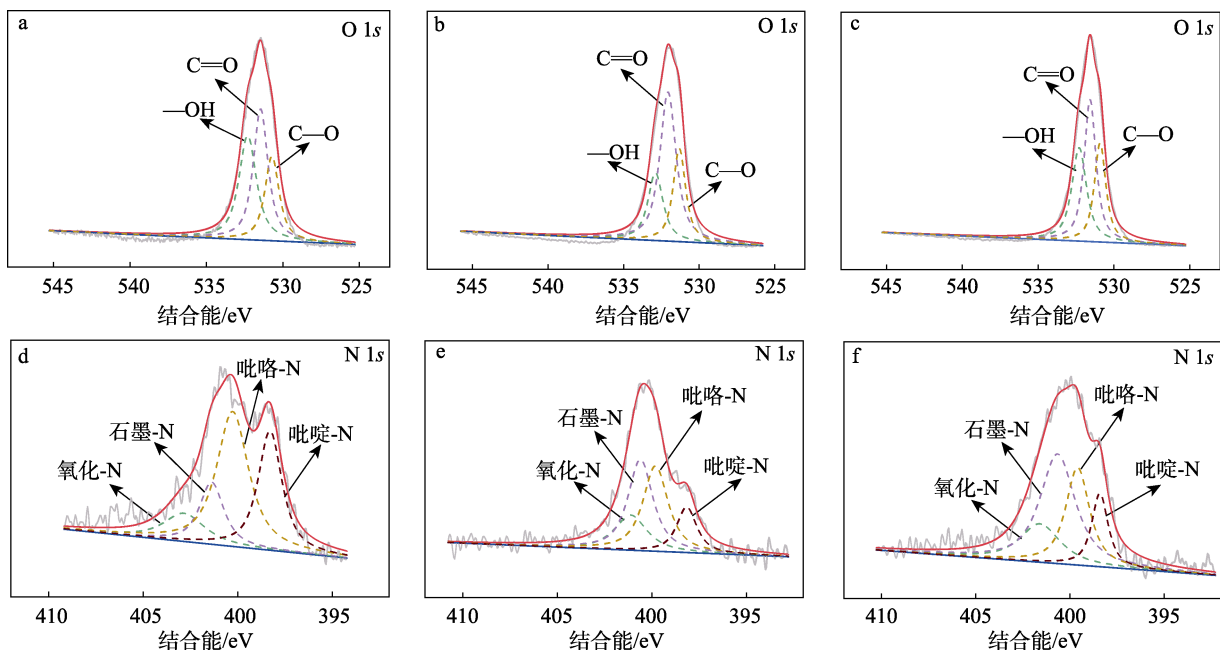
图 3 NSBC₈₀₀ 吸附 Ni²⁺ 和 Co²⁺ 前后的 XPS 全谱图
Fig. 3 XPS full spectra of NSBC₈₀₀ before and after adsorption of Ni²⁺ and Co²⁺

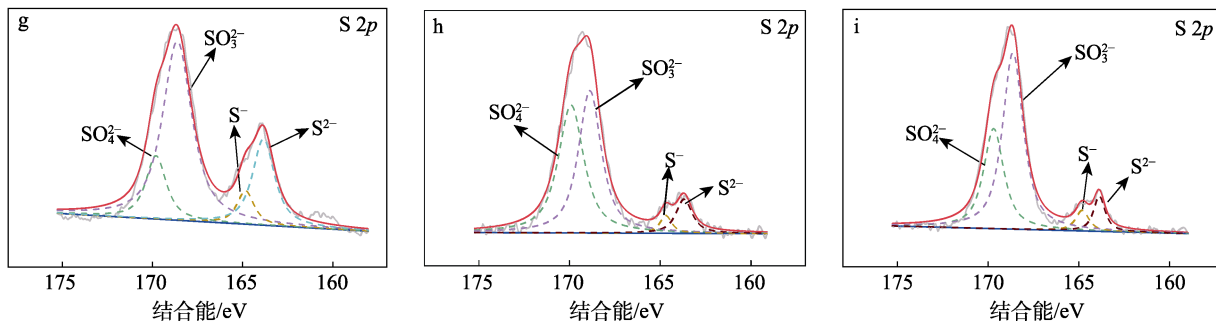
表 2 元素摩尔分数
Table 2 Molar fraction of elements

样品	摩尔分数/%					
	C 1s	O 1s	N 1s	S 2p	Ni 2p	Co 2p
NSBC ₈₀₀	59.06	29.94	4.79	6.21	—	—
NSBC ₈₀₀ -Ni ²⁺	47.17	33.90	3.91	4.12	10.90	—
NSBC ₈₀₀ -Co ²⁺	50.70	32.12	4.32	4.09	—	8.77

注: “—” 代表无,下同。

图 4 为 NSBC₈₀₀、NSBC₈₀₀-Ni²⁺ 和 NSBC₈₀₀-Co²⁺ 的高分辨 XPS 谱图。表 3 为 NSBC₈₀₀、NSBC₈₀₀-Ni²⁺ 和 NSBC₈₀₀-Co²⁺ 官能团的摩尔分数。





a、b、c—O 1s 高分辨 XPS 谱图; d、e、f—N 1s 高分辨 XPS 谱图; g、h、i—S 2p 高分辨 XPS 谱图
 图 4 NSBC₈₀₀ (a、d、g)、NSBC₈₀₀-Ni²⁺ (b、e、h) 和 NSBC₈₀₀-Co²⁺ (c、f、i) 的高分辨 XPS 谱图
 Fig. 4 High-resolution XPS spectra of NSBC₈₀₀ (a, d, g), NSBC₈₀₀-Ni²⁺ (b, e, h) and NSBC₈₀₀-Co²⁺ (c, f, i)

从图 4a~c 可以看出, NSBC₈₀₀、NSBC₈₀₀-Ni²⁺ 和 NSBC₈₀₀-Co²⁺ 的 O 1s 解卷积成 C—O、—OH 和 C=O 3 个峰。结合表 3 可知, NSBC₈₀₀ 吸附 Ni²⁺ 后, C—O 与—OH 摩尔分数与 NSBC₈₀₀ 接近, 但与 C=O 摩尔分数差距增大, —OH 摩尔分数减少, 可能是相关活性官能团(—COOH 和 C—OH 等)与 Ni²⁺ 发生络合反应引起; C=O 摩尔分数相较于吸附前增加, 可能是 C—O 和—OH 摩尔分数变化引起的。C=O、C—O 和—OH 摩尔分数在 NSBC₈₀₀ 吸附 Co²⁺ 前后变化不大, 可能是含 O 活性官能团都参与了吸附, 也可能与 O 元素总摩尔分数增加有关。

从图 4d~f 可以看出, NSBC₈₀₀、NSBC₈₀₀-Ni²⁺ 和 NSBC₈₀₀-Co²⁺ 的 N 1s 解卷积成氧化-N、石墨-N、

吡咯-N 和吡啶-N 4 个峰。结合表 3 可知, NSBC₈₀₀ 吸附 Ni²⁺ (或 Co²⁺) 后吡啶-N 和吡咯-N 摩尔分数相对吸附前下降, 表明吡啶和吡咯基团参与了吸附过程。氧化-N 和石墨-N 相对吸附前摩尔分数增加, 可能是吡啶-N 和吡咯-N 摩尔分数减少引起的。

从图 4g~i 可以看出, NSBC₈₀₀、NSBC₈₀₀-Ni²⁺ 和 NSBC₈₀₀-Co²⁺ 的 S 2p 解卷积成 SO₄²⁻、SO₃⁻、S⁻ 和 S²⁻ 4 个峰。结合表 3 可知, NSBC₈₀₀ 吸附 Ni²⁺ (或 Co²⁺) 后 S²⁻ 和 SO₃⁻ 摩尔分数相对吸附前明显下降, 可能是相关官能团磺酸基(—SO₃H)和硫醇(—SH)与 Ni²⁺ 发生络合和离子交换引起的; SO₄²⁻ 相对吸附前摩尔分数增加, 可能是 S²⁻ 和 SO₃⁻ 摩尔分数减少引起的。

表 3 NSBC₈₀₀、NSBC₈₀₀-Ni²⁺ 和 NSBC₈₀₀-Co²⁺ 的 XPS 谱图官能团的摩尔分数
 Table 3 XPS spectra of functional group content for NSBC₈₀₀, NSBC₈₀₀-Ni²⁺ and NSBC₈₀₀-Co²⁺

样品	摩尔分数/%										
	O 1s			N 1s				S 2p			
	C—O	C=O	—OH	吡啶-N	吡咯-N	石墨-N	氧化-N	S ²⁻	S ⁻	SO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
NSBC ₈₀₀	7.28	11.68	10.98	1.26	1.89	0.66	0.51	1.31	0.39	3.62	0.89
NSBC ₈₀₀ -Ni ²⁺	8.56	17.84	7.50	0.56	1.30	1.38	0.68	0.31	0.12	1.84	1.84
NSBC ₈₀₀ -Co ²⁺	8.71	12.91	10.50	0.58	1.12	1.86	0.75	0.26	0.18	2.35	1.30

2.1.4 Zeta 电位分析

图 5 为 NSBC 在不同 pH 下的 Zeta 电位。

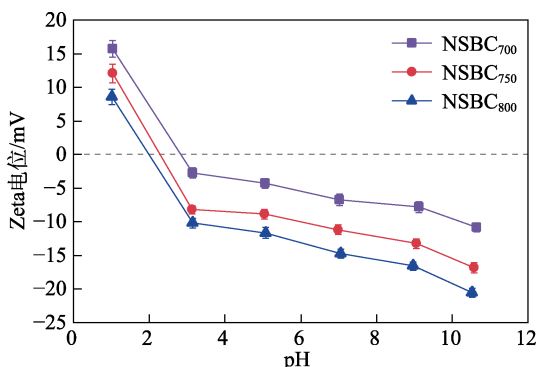


图 5 NSBC 在不同 pH 下的 Zeta 电位
 Fig. 5 Zeta potential of NSBC at different potentials

从图 5 可以看出, NSBC₇₀₀、NSBC₇₅₀、NSBC₈₀₀ 的零点电位分别为 2.84、2.34 和 1.98 mV。NSBC₈₀₀ 在 pH>1.98 时带负电, 这有利于其静电吸引溶液中 Ni²⁺ 和 Co²⁺ 等^[34-35]。

2.2 吸附性能分析

2.2.1 吸附等温线分析

图 6 为 NSBC 对 Ni²⁺ 和 Co²⁺ 在 25 °C 下的吸附等温线。

从图 6 可以看出, NSBC 对 Ni²⁺ 和 Co²⁺ 均有较好的吸附能力。随着溶液中 Ni²⁺ 和 Co²⁺ 初始质量浓度的增加, 平衡吸附量先增加后平缓。这是因为, 溶液和 NSBC 表面之间 Ni²⁺ 和 Co²⁺ 的质量浓度梯度和传质驱动力使高 Ni²⁺ 和 Co²⁺ 质量浓度下平衡吸附量更高。随着 Ni²⁺ 和 Co²⁺ 溶液初始质量浓度的增加, 孔道内部

的活性位点被 Ni²⁺和 Co²⁺完全占据,达到吸附平衡。

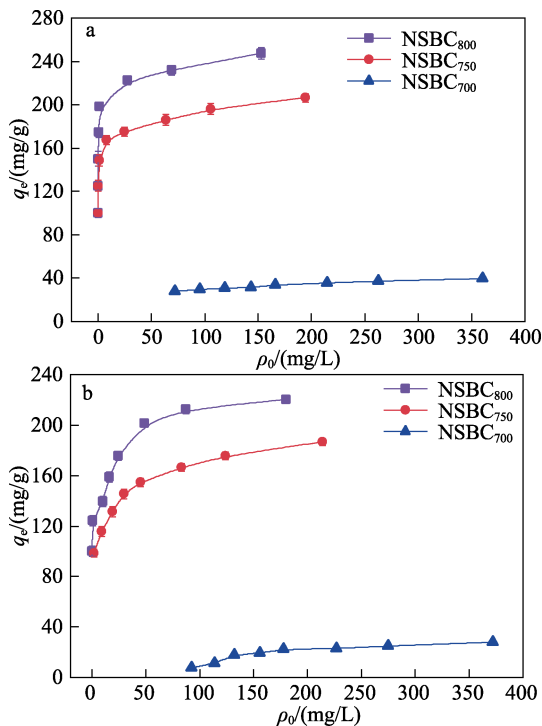


图 6 NSBC 对 Ni²⁺ (a) 和 Co²⁺ (b) 的吸附等温线
Fig. 6 Adsorption isotherms of Ni²⁺ (a) and Co²⁺ (b) by NSBC

图 7 为 NSBC 吸附 Ni²⁺和 Co²⁺的 Langmuir 模型拟合曲线,表 4 为 NSBC 吸附 Ni²⁺和 Co²⁺的 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合参数。

从图 7 和表 4 可以看出, Langmuir 模型的 R² 均大于 Freundlich 的 R²,表明使用 Langmuir 模型拟合能更准确地描述 NSBC 对 Ni²⁺和 Co²⁺的吸附过

程。说明 NSBC 吸附 Ni²⁺和 Co²⁺具有单分子层吸附特征,即吸附过程由化学吸附控制,通过多种机制(络合作用、共沉淀、离子交换和静电吸引等)同时去除废液中的 Ni²⁺和 Co²⁺。经 Langmuir 模型拟合, NSBC₈₀₀ 对 Ni²⁺和 Co²⁺的最大吸附量 (q_m) 分别为 245.70 和 223.71 mg/g。

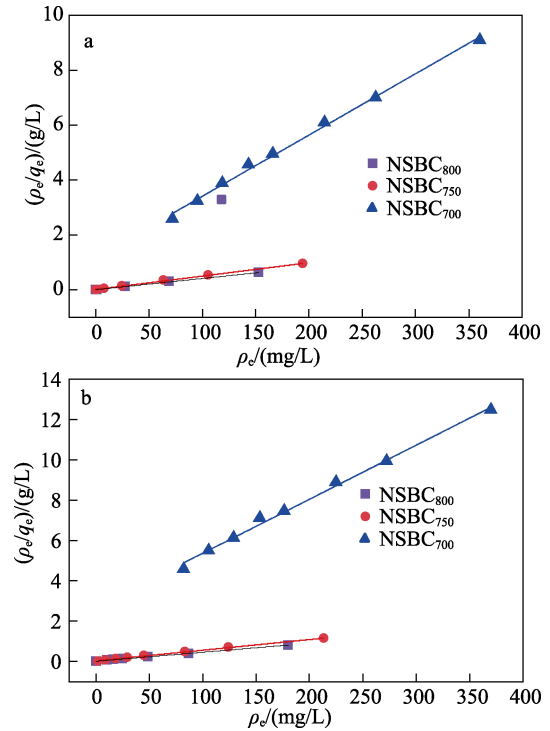


图 7 NSBC 吸附 Ni²⁺ (a) 和 Co²⁺ (b) 的 Langmuir 拟合模型
Fig. 7 Langmuir fitting model for NSBC adsorption of Ni²⁺ (a) and Co²⁺ (b)

表 4 NSBC 吸附 Ni²⁺和 Co²⁺的 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合参数

Table 4 Parameters of Langmuir and Freundlich models for adsorption of Ni²⁺ and Co²⁺ by NSBC

样品	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	q _m /(mg/g)	K _L /(L/mg)	R ²	1/n	K _F /[(mg/g)(L/mg) ^{1/n}]	R ²
NSBC ₈₀₀ -Ni ²⁺	245.70	1.18	0.9988	0.07	179.53	0.9558
NSBC ₇₅₀ -Ni ²⁺	205.34	0.48	0.9981	0.06	146.48	0.9861
NSBC ₇₀₀ -Ni ²⁺	44.82	0.02	0.9958	0.23	10.49	0.9895
NSBC ₈₀₀ -Co ²⁺	223.71	0.24	0.9978	0.12	118.46	0.8987
NSBC ₇₅₀ -Co ²⁺	189.75	0.13	0.9973	0.14	89.17	0.9837
NSBC ₇₀₀ -Co ²⁺	37.31	0.01	0.9936	0.35	3.89	0.9914

2.2.2 吸附动力学分析

图 8 为 NSBC 对 Ni²⁺和 Co²⁺的拟一级吸附动力学曲线。

从图 8 可以看出,在前 60 min 内,NSBC 对 Ni²⁺和 Co²⁺的吸附量增加较快。这是因为,在初始阶段 NSBC 表面有大量未被占据的活性位点。此阶段溶液中 Ni²⁺和 Co²⁺质量浓度较高,在 NSBC 表面的驱动力大,有利于 Ni²⁺和 Co²⁺在 NSBC 上的吸附; 60~

400 min, 吸附量逐渐平稳, NSBC 表面的活性位点被占据,开始进行孔道内表面活性基团的吸附; 400 min 后,孔径内的吸附位点被完全占据,吸附达到平衡。

图 9 为 NSBC 对 Ni²⁺和 Co²⁺的拟二级吸附动力学拟合曲线。表 5 为 NSBC 对 Ni²⁺和 Co²⁺的吸附动力学拟合参数。

从图 9 和表 5 可以看出,拟二级动力学模型的 R² 均大于拟一级动力学的 R²,表明拟二级动力学模

型能更好地描述 Ni²⁺ 和 Co²⁺ 在 NSBC 上的吸附动力学。说明吸附由化学吸附控制, 通过多种机制 (络合作用, 共沉淀、离子交换和静电吸引等) 同时去除废液中的 Ni²⁺ 和 Co²⁺ [36-37]。根据拟二级动力学模型得到的 NSBC 吸附 Ni²⁺ 的平衡吸附量 (1440 min) 大小排序为: NSBC₈₀₀ (q_e=223.71 mg/g) > NSBC₇₅₀ (q_e=191.94 mg/g) > NSBC₇₀₀ (q_e=35.55 mg/g), 与实验值 NSBC₈₀₀ (q=222.96 mg/g) > NSBC₇₅₀ (q=188.90 mg/g) > NSBC₇₀₀ (q=35.00 mg/g) 接近; 根据拟二级

动力学模型得到的 NSBC 吸附 Co²⁺ 的平衡吸附量 (1440 min) 大小排序为: NSBC₈₀₀ (q_e=212.77 mg/g) > NSBC₇₅₀ (q_e=183.82 mg/g) > NSBC₇₀₀ (q_e=22.87 mg/g), 也与实验值 NSBC₈₀₀ (q=210.96 mg/g) > NSBC₇₅₀ (q=181.36 mg/g) > NSBC₇₀₀ (q=22.72 mg/g) 接近。NSBC₈₀₀ 具有对 Ni²⁺ 和 Co²⁺ 吸附的最大平衡吸附量, 可能是因为, NSBC₈₀₀ 表面比 NSBC₇₀₀ 和 NSBC₇₅₀ 具有更多的活性官能团, 这与 XPS、SEM 和 BET 的表征结果一致。

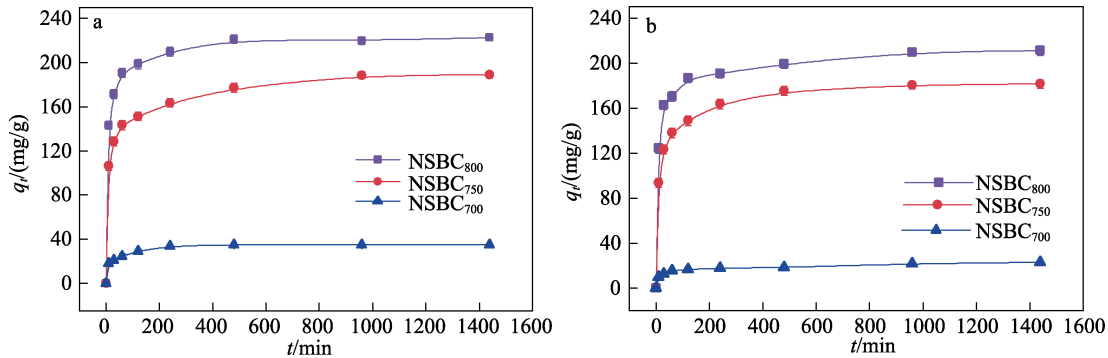


图 8 NSBC 对 Ni²⁺ (a) 和 Co²⁺ (b) 的拟一级吸附动力学曲线

Fig. 8 Pseudo-first-order adsorption kinetics curves of adsorption of Ni²⁺ (a) and Co²⁺ (b) by NSBC

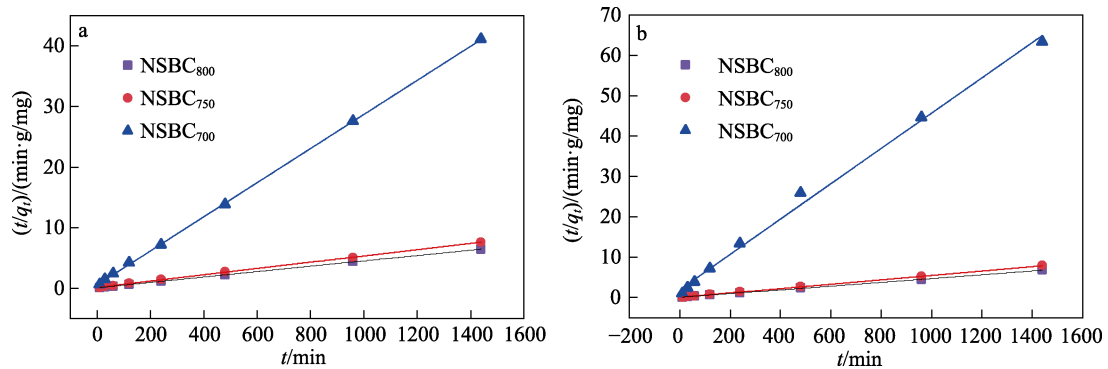


图 9 NSBC 对 Ni²⁺ (a) 和 Co²⁺ (b) 的拟二级吸附动力学曲线

Fig. 9 Pseudo-second-order adsorption kinetics curves of Ni²⁺ (a) and Co²⁺ (b) by NSBC

表 5 NSBC 吸附 Ni²⁺ 和 Co²⁺ 的动力学模型拟合参数

Table 5 Parameters of adsorption kinetics of adsorption of Ni²⁺ and Co²⁺ by NSBC

样品	拟一级动力学模型			拟二级动力学模型		
	q _e /(mg/g)	k ₁ /min ⁻¹	R ²	q _e /(mg/g)	k ₂ /[g/(mg·min)]	R ²
NSBC ₈₀₀ -Ni ²⁺	56.83	0.0041	0.6395	223.71	0.0004	0.9999
NSBC ₇₅₀ -Ni ²⁺	104.91	0.0065	0.9428	191.94	0.0002	0.9994
NSBC ₇₀₀ -Ni ²⁺	13.78	0.0053	0.8233	35.55	0.0015	0.9998
NSBC ₈₀₀ -Co ²⁺	74.17	0.0043	0.8671	212.77	0.0003	0.9997
NSBC ₇₅₀ -Co ²⁺	75.59	0.0046	0.9127	183.82	0.0003	0.9998
NSBC ₇₀₀ -Co ²⁺	11.77	0.0025	0.8404	22.87	0.0009	0.9949

2.3 动态吸附分析

图 10 为 NSBC₈₀₀ 对 Ni²⁺ 和 Co²⁺ 的吸附穿透曲线。从图 10 可以看出, NSBC₈₀₀ 吸附 Ni²⁺ 和 Co²⁺ 的

穿透时间分别为 81 和 72 min, 饱和时间分别为 246 和 236 min; 较长的穿透时间和饱和时间代表 Ni²⁺ 和 Co²⁺ 在 NSBC₈₀₀ 上有较大的动态吸附量。NSBC₈₀₀

对 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 的动态饱和吸附量分别为 49.15 和 45.64 mg/g。优异的动态吸附性能意味着 NSBC₈₀₀ 对 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 的吸附具有应用于实际生产的能力。

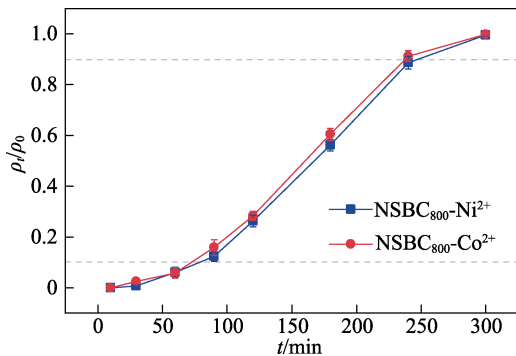


图 10 NSBC₈₀₀ 对 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 的吸附穿透曲线
Fig. 10 Breakthrough curves of Ni^{2+} and Co^{2+} dynamic adsorption by NSBC₈₀₀

2.4 温度和 pH 对吸附的影响

图 11 为温度和 pH 对 NSBC₈₀₀ 吸附 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 性能的影响。

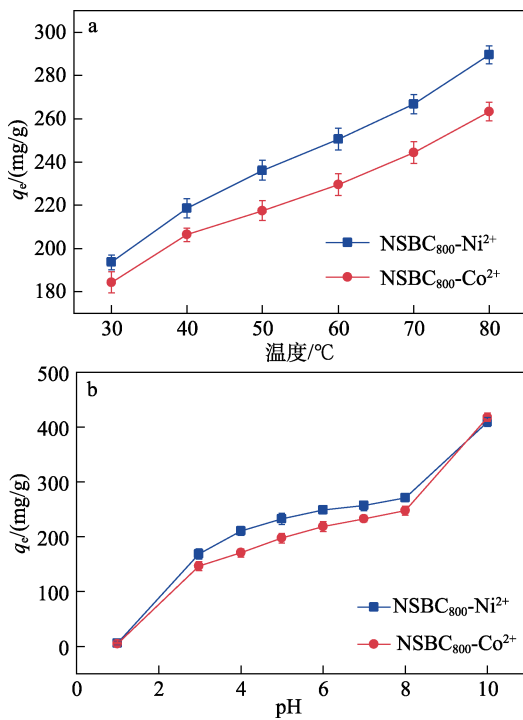


图 11 温度 (a) 和 pH (b) 对 NSBC₈₀₀ 吸附 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 性能的影响
Fig. 11 Effects of temperature (a) and pH (b) on adsorption properties of NSBC₈₀₀ for Ni^{2+} and Co^{2+}

从图 11a 可以看出, 随着温度的升高, NSBC₈₀₀ 对 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 的平衡吸附量呈线性增长, 说明吸附为化学吸附, 是吸热过程, 这与 XPS 表征、吸附等温线和吸附动力学结果一致。

从图 11b 可以看出, 在 pH=1~10 之间, NSBC₈₀₀ 对 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 的平衡吸附量随着 pH 的增大而增大。

这是因为, NSBC₈₀₀ 表面电荷状态随溶液 pH 改变而改变: pH<2 时, 溶液呈强酸性, 大量正电荷聚集在 NSBC₈₀₀ 表面, 会排斥带有正电荷的 Ni^{2+} 和 Co^{2+} , 不利于吸附, 因此平衡吸附量很小; pH>7 时, 溶液呈碱性, Ni^{2+} 和 Co^{2+} 与 OH^- 形成的沉淀沉积在 NSBC₈₀₀ 表面, 有利于吸附; 在 pH=2~8 之间都有较高的吸附量, 符合 Zeta 电位分析。

2.5 NSBC 的再生吸附性能分析

图 12 为 NSBC₈₀₀ 的再生吸附性能。

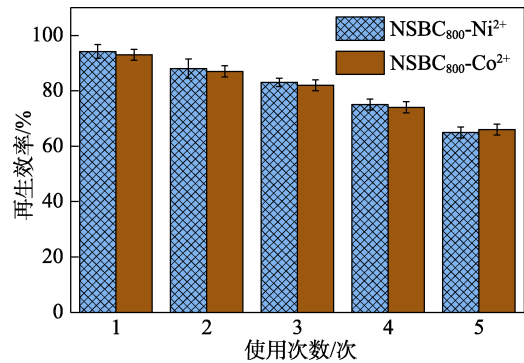


图 12 NSBC₈₀₀ 的再生性能
Fig. 12 Regeneration performance of NSBC₈₀₀

从图 12 可以看出, 随着 NSBC₈₀₀ 重复使用次数的增加, 其再生性能逐渐降低。可能是吸附剂本身损耗、 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 不完全脱附以及吸附位点的减少所致^[37]。NSBC₈₀₀ 重复使用 5 次后, 其再生效率仍然在 65% 以上, 对 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 的最大吸附量分别为 159.32 和 147.65 mg/g, 仍然优于大部分生物炭吸附剂 (表 6)。

表 6 再生后的 NSBC₈₀₀ 对 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 吸附性能和文献吸附剂的比较

Table 6 Comparison of the adsorption performance of regenerated NSBC₈₀₀ for Ni^{2+} and Co^{2+} with literature adsorbents

吸附剂	$q_m/(mg/g)$		参考文献
	Ni^{2+}	Co^{2+}	
菠萝叶炭	44.88	—	[10]
松果炭	58.57	60.70	[11]
稻壳炭	7.00	—	[12]
麻秆芯炭	—	24.88	[16]
NSBC ₈₀₀	159.32	147.65	本文

2.6 吸附机理

图 13 为 NSBC 的吸附金属离子机理示意图。其中, M 代表 Ni 和 Co。

从图 13 可以看出, NSBC 对 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 的吸附过程, 由化学吸附控制, 通过多种机制 (络合作用, 共沉淀、离子交换和静电吸引等) 共同作用。NSBC 表面形貌复杂, 为活性官能团提供更多场所。经氮

硫共掺杂后, NSBC 的 $\text{C}-\text{O}$ 、 $-\text{OH}$ 、 SO_3^- 和 S^{2-} 摩尔分数减少, 可能是一 COOH 、 $\text{C}-\text{OH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 和 $-\text{SH}$ 等与 Ni^{2+} 或 Co^{2+} 发生络合反应所致; 吡咯和吡啶基团也与 Ni^{2+} 或 Co^{2+} 发生络合反应促进吸附。其中, $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 和 $-\text{COOH}$ 也会参与离子交换。

随着温度的升高, NSBC₈₀₀ 的平衡吸附量上升, 说明吸附过程是吸热的化学吸附; $\text{pH} > 7$ 时, Ni^{2+} 或 Co^{2+} 会与 OH^- 形成沉淀, 沉积在 NSBC₈₀₀ 表面, 有利于吸附。 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SH}$ 、和 $-\text{OH}$ 也贡献了静电吸引^[39]。

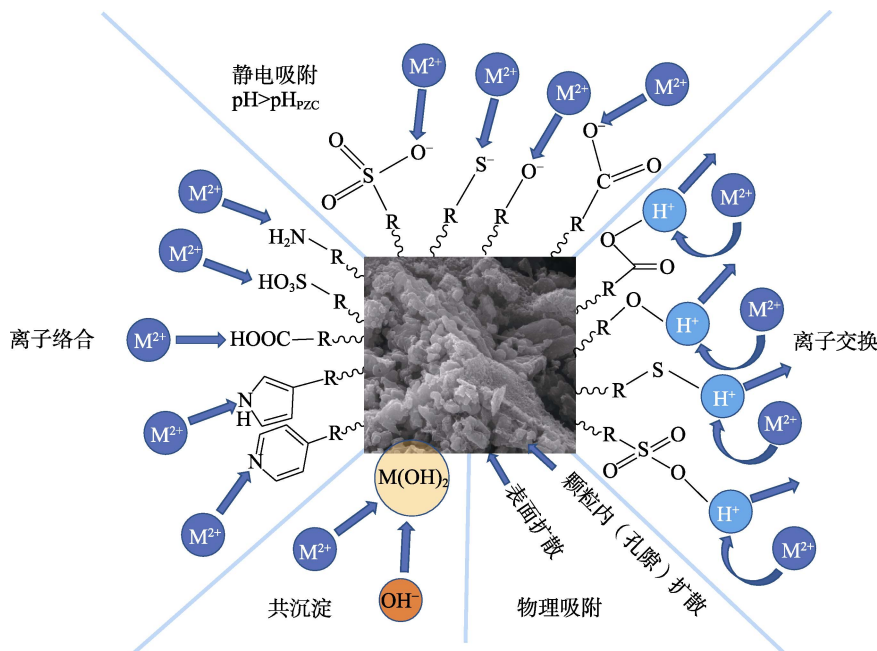


图 13 NSBC 吸附金属离子机理示意图

Fig. 13 Schematic diagram of mechanism of adsorption process of metal ions by NSBC

3 结论

以芦荟皮为原料、硫酸铵为 N 源和 S 源, 通过水热法制备了生物炭前驱体, 再将炭前驱体高温热解制备了 NSBC, 用于水溶液中吸附 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 。

(1) NSBC 表面为复杂的层片状堆积多孔结构, 其中, NSBC₈₀₀ 的比表面积 $149 \text{ m}^2/\text{g}$, 总孔体积 $0.13 \text{ cm}^3/\text{g}$, 孔结构丰富, 非微孔体积占比 46%。

(2) N 和 S 双元素的引入使 NSBC₈₀₀ 表面具有摩尔分数 29.94% 的 O 元素、4.79% 的 N 元素、6.21% 的 S 元素, 通过多种机制 (络合作用, 共沉淀、离子交换和静电吸引等) 吸附 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 。

(3) Langmuir 模型和拟二级动力学模型能更好地描述 NSBC 对 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 的吸附过程, 吸附过程由化学吸附控制, 对 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 的最大平衡吸附量分别为 245.70 和 223.71 mg/g 。

(4) NSBC₈₀₀ 吸附 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 适用的 $\text{pH}=2\sim 8$, 有较高的动态吸附性能和一定的再生效率。较宽的 pH 适用范围、较高的动态吸附性能和一定的再生效率意味着 NSBC₈₀₀ 对 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 的吸附具有应用于实际生产的能力。

本文可以为高效利用废弃生物质资源制备生物炭、解决电池废料中的 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 回收难题提供参考。

参考文献:

- [1] JING X H, WU Z N, ZHAO D D, *et al.* Environmentally friendly extraction and recovery of cobalt from simulated solution of spent ternary lithium batteries using the novel ionic liquids of $[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2][\text{Cyanex 272}]$ [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(6): 2475-2485.
- [2] OR T, GOURLEY S W D, KALIVAPPAN K, *et al.* Recycling of mixed cathode lithium-ion batteries for electric vehicles: Current status and future outlook[J]. Carbon Energy, 2020, 2(1): 6-43.
- [3] ZHAO Y, KANG Y Q, FAN M C, *et al.* Precise separation of spent lithium-ion cells in water without discharging for recycling[J]. Energy Storage Materials, 2022, 45: 1092-1099.
- [4] COSTA T C, HENDGES L T, TEMOCHKO B, *et al.* Evaluation of the technical and environmental feasibility of adsorption process to remove water soluble organics from produced water: A review[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2022, 208: 109360.
- [5] LIU N, SHAO L S, WANG C, *et al.* Preparation of lignin modified hyper-cross-linked nanoporous resins and their efficient adsorption for p-nitrophenol in aqueous solution and CO_2 capture[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 221: 25-37.
- [6] SINGH H, NORTHUP B K, RICE C W, *et al.* Biochar applications influence soil physical and chemical properties, microbial diversity, and crop productivity: A meta-analysis[J]. Biochar, 2022, 4(1): 8.
- [7] QIU B B, TAO X D, WANG H, *et al.* Biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal: A review[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2021, 155: 105081.
- [8] GUILHEN S N, MASEK O, ORTIZ N, *et al.* Pyrolytic temperature evaluation of macauba biochar for uranium adsorption from aqueous solutions[J]. Biomass and Bioenergy, 2019, 122: 381-390.

- [9] WANG C X, WANG G H, XIE S B, *et al.* Removal behavior and mechanisms of U(IV) in aqueous solution using aloe vera biochar with highly developed porous structure[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2022, 331(5): 2273-2283.
- [10] IAMSAARD K, WENG C H, YEN L T, *et al.* Adsorption of metal on pineapple leaf biochar: Key affecting factors, mechanism identification, and regeneration evaluation[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 344: 126131.
- [11] SERAFIN J, KISHIBAYEV K, TOKPAYEV R, *et al.* Functional activated biocarbons based on biomass waste for CO₂ capture and heavy metal sorption[J]. *ACS Omega*, 2023, 8(50): 48191-48210.
- [12] SUN Y T, SU G, HE Z C, *et al.* Porous carbons derived from desilicized rice husk char and their applications as an adsorbent in multivalent ions recycling for spent battery[J]. *Journal of Chemistry*, 2022, 2022: 1-12.
- [13] AFROZE S, SEN T K. A review on heavy metal ions and dye adsorption from water by agricultural solid waste adsorbents[J]. *Water, Air & Soil Pollution*, 2018, 229: 1-50.
- [14] LI H B, DONG X L, DA SILVA E B, *et al.* Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications[J]. *Chemosphere*, 2017, 178: 466-478.
- [15] MOTAGHI H, ARABKHANI P, PARVINIA M, *et al.* Simultaneous adsorption of cobalt ions, azo dye, and imidacloprid pesticide on the magnetic chitosan/activated carbon@UiO-66 bio-nanocomposite: Optimization, mechanisms, regeneration, and application[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 284: 120258.
- [16] HE T Y, LIU Z L, ZHOU W D, *et al.* Constructing the vacancies and defects by hemp stem core alkali extraction residue biochar for highly effective removal of heavy metal ions[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 323: 116256.
- [17] DE TUESTA J L D, SAVIOTTI M C, ROMAN F F, *et al.* Assisted hydrothermal carbonization of agroindustrial byproducts as effective step in the production of activated carbon catalysts for wet peroxide oxidation of micro-pollutants[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(1): 105004.
- [18] SAHOO J K, SOMU P, NARAYANASAMY S, *et al.* Heavy metal ions and dyes removal from aqueous solution using aloevera-based biosorbent: A systematic review[J]. *Environmental Research*, 2022, 216: 114669.
- [19] KATUBI K M, AMARI A, HARHARAH H N, *et al.* Aloe vera as promising material for water treatment: A review[J]. *Processes*, 2021, 9(5): 782.
- [20] LIU Y X, WANG T Y, SONG N N, *et al.* Synergistic reduction of Cr(VI) by graphite N and thiophene S of N, S-co-doped hydrochar derived from waste straw[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 860: 160360.
- [21] ZHU Q, GAO H Q, SUN Y W, *et al.* Highly efficient adsorption of chromium on N, S-co-doped porous carbon materials derived from paper sludge[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 834: 155312.
- [22] LYU D, LIU Y, ZHOU J S, *et al.* Application of EDTA-functionalized bamboo activated carbon (BAC) for Pb(II) and Cu(II) removal from aqueous solutions[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 428: 648-658.
- [23] KASERA N, HALL S, KOLAR P. Effect of surface modification by nitrogen-containing chemicals on morphology and surface characteristics of N-doped pine bark biochars[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(2): 105161.
- [24] GAO S, PAN J, ZHANG Y, *et al.* Mn-NSC co-doped modified biochar/permonosulfate system for degradation of ciprofloxacin in wastewater[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, 680: 132640.
- [25] QUYEN V T, PHAM T H, KIM J, *et al.* Biosorbent derived from coffee husk for efficient removal of toxic heavy metals from wastewater[J]. *Chemosphere*, 2021, 284:131312-131319.
- [26] ULLAH M, NAZIR R, KHAN M, *et al.* The effective removal of heavy metals from water by activated carbon adsorbents of *Albizia lebbeck* and *Melia azedarach* seed shells[J]. *Soil and Water Research*, 2019, 15(1): 30-37.
- [27] BILAL M, ALI J, HUSSAIN N, *et al.* Removal of Pb(II) from wastewater using activated carbon prepared from the seeds of *Reptonia buxifolia*[J]. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2020, 85(2): 265-277.
- [28] KWAK J H, ISLAM M S, WANG S Y, *et al.* Biochar properties and lead(II) adsorption capacity depend on feedstock type, pyrolysis temperature, and steam activation[J]. *Chemosphere*, 2019, 231: 393-404.
- [29] SAAD M J, SAJAB M S, BUSU W N W, *et al.* Comparative adsorption mechanism of rice straw activated carbon activated with NaOH and KOH[J]. *Sains Malaysiana*, 2020, 49(11): 2721-2734.
- [30] LATA S, SINGH P K, SAMADDER S R. Regeneration of adsorbents and recovery of heavy metals: A review[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2014, 12 (4): 1461-1478.
- [31] ZHENG W L, CHEN S, LIU H E, *et al.* Study of the modification mechanism of heavy metal ions adsorbed by biomass-activated carbon doped with a solid nitrogen source[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(64): 37440-37449.
- [32] XIAO F, BEDANE A H, MALLULA S, *et al.* Production of granular activated carbon by thermal air oxidation of biomass charcoal/biochar for water treatment in rural communities: A mechanistic investigation[J]. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2020, 4: 100035.
- [33] YANG F, GAO Y, SUN L L, *et al.* Effective sorption of atrazine by biochar colloids and residues derived from different pyrolysis temperatures[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25: 18528-18539.
- [34] LIU Y Y, WANG L, WANG X Y, *et al.* Oxidative ageing of biochar and hydrochar alleviating competitive sorption of Cd(II) and Cu(II) [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 725: 138419-138428.
- [35] LIU J H, HUANG Z J, CHEN Z Y, *et al.* Resource utilization of swine sludge to prepare modified biochar adsorbent for the efficient removal of Pb(II) from water[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 257: 120322.
- [36] FAZAL T, FAISAL A, MUSHTAQ A, *et al.* Macroalgae and coal-based biochar as a sustainable bioresource reuse for treatment of textile wastewater[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2021, 11: 1491-1506.
- [37] ZENG B Y, XU W B, KHAN S B, *et al.* Preparation of sludge biochar rich in carboxyl/hydroxyl groups by quenching process and its excellent adsorption performance for Cr(VI)[J]. *Chemosphere*, 2021, 285: 131439.
- [38] LI Y (李燕), KANG X P (康新平), QIAO Y H (乔艳辉), *et al.* Preparation of clay biochar from spent bleaching earth and durian shell and its adsorption for Cr(VI)[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(1): 178-186.
- [39] ZHANG A L, LI X, XING J, *et al.* Adsorption of potentially toxic elements in water by modified biochar: A review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(4): 104196.