

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021090901

许珈玮, 尹梦楠, 石林, 等. 膨化活性生物炭高效吸附双酚 A 的机理研究[J]. 环境化学, 2023, 42(1): 253-263.

XU Jiawei, YIN Mengnan, SHI Lin, et al. Study on the efficient adsorption mechanism of bisphenol A by puffed biochar[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (1): 253-263.

膨化活性生物炭高效吸附双酚 A 的机理研究*

许珈玮¹ 尹梦楠¹ 石林¹ 张凰^{2,3 **}

(1. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明, 650500; 2. 昆明理工大学农业与食品学院, 昆明, 650500;
3. 云南省土壤固碳与污染控制重点实验室, 昆明, 650093)

摘要 物理和化学改性方法会引起生物炭理化性质和微观结构的改变, 从而影响其对污染物的吸附. 通过对玉米粒进行微波膨化制备出膨化生物炭, 再用氢氧化钠和磷酸分别对膨化生物炭进行改性制备膨化活性生物炭. 利用 SEM、BET、FT-IR 和 XRD 等手段对生物炭材料进行表征. 通过吸附试验探究了膨化和活化过程对生物炭吸附双酚 A (BPA) 的影响. 结果发现, 膨化后炭材料比表面积增大, 吸附量增加. 膨化结合酸活化的生物炭比表面积最大 ($856.34 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 对双酚 A 的吸附量也最大 ($220.73 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$), 吸附量较未经膨化和活化的生物炭提升了 7 倍. 膨化结合碱活化的生物炭孔结构更加发达, 平均孔径为 6 种材料中最大 (2.25 nm). Langmuir 模型能够较好地拟合 6 种生物炭对 BPA 的吸附等温线, 说明吸附过程以单层吸附为主. 吸附位点能量分析表明, BPA 在低浓度时优先占据碳材料表面的高能位点, 高浓度时转为占据较低能量的位点. 内扩散模型分析说明膨化和活化均能提高扩散过程速率.

关键词 膨化生物炭, 酸活化, 碱活化, 双酚 A, 吸附.

Study on the efficient adsorption mechanism of bisphenol A by puffed biochar

XU Jiawei¹ YIN Mengnan¹ SHI Lin¹ ZHANG Huang^{2,3 **}

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, 650500, China; 2. Faculty of Agriculture and Food, Kunming University of Science and Technology, Kunming, 650500, China;
3. Yunnan Provincial Key Lab of Soil Carbon Sequestration and Pollution Control, Kunming, 650093, China)

Abstract The physicochemical properties and microstructure of biochar could be changed by physical and chemical modification, thus affecting the adsorption of pollutants. Puffed biochar was prepared by microwave puffing of corn kernels. Then the puffed biochar was modified with sodium hydroxide or phosphoric acid to prepare puffed activated biochar. The biochars were characterized by SEM, BET, FT-IR and XRD. The effects of puffing and activation processes on the adsorption of bisphenol A (BPA) by biochar were investigated via adsorption experiments. The results showed that the specific surface area (SSA) and the adsorption capacity of the puffed biochar increased. The SSA of puffed biochar combined with acid activation was the largest, reaching $856.34 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, leading to

2021年9月9日收稿(Received: September 9, 2021).

* 国家自然科学基金(42167030), 云南省中青年学术技术带头人后备人才(2018HB008), 云南省万人计划青年拔尖人才(YNWR-QNBJ-2018-336)和云南省土壤科学和生态安全创新团队项目(2019HC008)资助.

Supported by National Natural Science Foundation of China (42167030), Yunnan Young and Middle Aged Academic and Technical Leaders Reserve Talents (2018HB008), Yunnan Ten Thousand Talents Plan Young and Elite Talents project (YNWR-QNBJ-2018-336), and Yunnan Provincial Scientific Innovation Team of Soil Environment and Ecological Safety (2019HC008).

** 通信联系人 **Corresponding author**, Tel: 15887862593, E-mail: zhanghuang2002113@163.com

the highest adsorption capacity of BPA, up to $220.73 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, which was 7 times higher than that of the biochar derived from raw corn kernels. The pore structure of the puffed biochar combined with alkali activation was more developed and the average pore size is the largest of the six materials (2.25 nm). The adsorption isotherm was fitted better by Langmuir model than Freundlich model, which indicates the adsorption process was mainly monolayer absorption. Based on the site energy distribution analysis, it was found that BPA occupied the high-energy sites at lower concentration, and converted to occupying the low-energy sites at higher concentration. The intra-particle diffusion model shows that the diffusion rate could be increased by both puffing and acid or base modification.

Keywords puffed biochar, acid activation, base activation, bisphenol A, adsorption.

双酚 A (bisphenol A, BPA) 广泛应用于环氧树脂、聚碳酸酯和其他塑料制品生产过程, 是一种典型的环境内分泌干扰物, 具有一定的胚胎毒性和致畸性, 可增加卵巢癌、前列腺癌、哮喘和白血病的风险^[1]. BPA 在污水处理厂中无法有效完全去除, 因此将不可避免地进入到自然环境中, 对人类健康和生态环境造成不利影响^[2]. 目前去除环境中 BPA 的方法有催化降解^[3]、化学氧化^[4]、膜处理^[5]和吸附法^[6]等. 吸附法因为操作简单, 吸附效率高、不易造成二次污染以及在环境中的使用持续稳定等优点而有着广泛的应用^[7]. 生物炭通常有较大的比表面积和丰富的活性位点, 可以通过静电作用^[8]、氢键作用^[9]以及 π - π 相互作用^[10] 吸附污染物, 因此可作为便捷高效的酚类物质吸附剂.

为提高生物炭的吸附性能, 研究人员研究了众多生物炭活化的方法, 主要包括物理改性(蒸汽活化^[11]、紫外辐射^[12]、球磨^[13]等)、化学改性(酸改性^[14]、碱改性^[15]、金属氧化物改性^[16]等)和生物改性^[5]. 膨化作为物理改性的一种方式, 已经广泛用于三维可降解淀粉基材料的制备^[17-18]. 膨化的手段有多种, 如激光、红外、微波、电流等^[19]. 其中微波法具有操作简单、加热速度快、可控性强、改性均匀、安全高效等优点^[20], 具有广阔发展前景. 微波膨化法利用微波透入材料内部与极性分子相互作用, 使材料内部温度迅速升高, 体积增大^[21]; 同时材料内适当的含水量, 在高温下产生高压水汽, 从而在材料中产生孔隙^[22]. 因此膨化后的材料内部具有蓬松的蜂窝状结构, 具有质轻、高比表面积等优点. 酸碱改性属于化学改性法, 酸改性是磷酸或硝酸通过与碳结构相互作用, 去除表面的挥发性物质^[23], 同时酸改性后生物炭表面的含氧官能团增加^[24-25]. 碱改性是使用氢氧化钠或氢氧化钾清除炭材料孔隙中的堵塞物, 进而打开新的孔隙或扩展已有的孔隙来提高活性炭的比表面积或孔隙^[26]. Yu 等采用了对玉米先膨化再碱活化的方法, 制备出的活性炭有超高的比表面积($3291.01 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), 对罗丹明 B 的吸附量可达 $7765 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[27]. 但是缺少与未膨化材料的对比, 且膨化过程在材料制备中所发挥作用也尚不明晰. 而且在以往的研究中, 并没有人探究将膨化和酸活化相结合的吸附效果. 目前来看, 膨化结合酸碱改性提高材料吸附性能的研究还是碎片化的, 无法系统理解膨化结合酸碱改性对材料吸附性能的影响机制.

本研究选用玉米作为原材料, 通过膨化及酸碱活化处理制备六种生物炭材料, 研究其对 BPA 的吸附机制, 重点探讨(1)膨化和酸碱活化处理对生物炭表面性质、元素组成、孔隙结构等特性的影响; (2)膨化和酸碱活化处理对生物炭吸附性能的影响机制.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 实验材料

干玉米粒为膨化专用爆裂玉米, 其颗粒较小、结构紧实, 遇到高温后有较大的膨爆性. 实验所用的 BPA 购于阿拉丁(分析纯), 其基本性质见表 1. 氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl)、磷酸(H_3PO_4)购于天津市大茂化学试剂厂(分析纯). 溶液均采用 Milli-Q 超纯水配制.

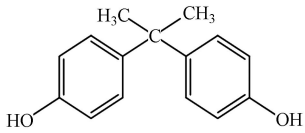
1.2 生物炭材料的制备

将 100 g 干玉米粒在微波炉中高火加热 4 min, 剔除其中未完全爆开的玉米粒, 即得到膨化玉米粒. 将玉米粒和膨化玉米粒在 $210 \text{ }^\circ\text{C}$ 鼓风干燥箱中干燥 12 h, 转入 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 马弗炉中通氮气加热 1 h 进行碳化处理. 取其中一部分碳化后的玉米粒和膨化玉米粒与 42.5% wt H_3PO_4 溶液以 1:2 的质量比混合, 用

玻璃棒搅拌至均匀, 静置 12 h; 另一部分与 NaOH 以 1:4 的质量比混合, 玻璃棒搅拌均匀, 静置 12 h. 将上述酸碱处理后材料分别在 650 °C 马弗炉中通氮气的条件下烧制 2 h^[27]. 未处理、仅膨化、仅酸活化、膨化结合酸活化、仅碱活化和膨化结合碱活化得到的样品分别命名为 C、P、HC、HP、OHC 和 OHP. 所得生物炭降至室温后, 用玛瑙研钵研磨并过 60 目筛, 超纯水多次冲洗至中性, 105 °C 烘干备用.

表 1 BPA 的性质

Table 1 Properties of BPA

名称 Name	分子结构 Molecular structures	相对分子质量 Molecular weight	pK_a ^[28]	$\lg K_{ow}$ ^[28]
BPA		228.29	9.6	3.32

1.3 炭材料的表征

利用元素分析仪 (vario MICRO cube, 德国艾力蒙塔公司) 测定生物炭的元素组成; 通过比表面积分析仪 (Autosorb-IQ2, 美国康塔公司) 测定活性生物炭的表面积和孔径; 通过扫描电子显微镜 (FEI Nova Nano, 美国赛默森公司) 得到材料表面形貌; Zeta 电位分析仪 (Naobrook 90plus-PALS-ZETA, 美国 Bruker 海文仪器有限公司) 获取生物炭的表面带电性质; 通过 X 射线衍射仪 (D8, 德国 Bruker 公司) 和傅里叶变换红外光谱仪 (640-IR, 美国瓦里安公司) 测得生物炭晶体结构和表面官能团.

1.4 批量吸附实验

分别取 5 mg 制备的炭材料和 80 mL 浓度为 20 mg·L⁻¹ 的 BPA 溶液 (pH 值为 7.0 ± 0.5) 加入棕色玻璃瓶中, 于 298 K、150 r min⁻¹ 下恒温震荡, 在 0.16、0.33、0.66、1、1.5、2、3、4 h 时刻点取样, 过 0.45 μm 滤膜, 利用紫外-可见分光光度计 (UV-2600, 日本岛津公司) 在最大吸收波长 276 nm 处测定上清液中 BPA 浓度, 获取吸附动力学曲线.

制备 80 mg·L⁻¹ 的 BPA 储备溶液, 所有实验样品的 pH 均用 HCl 和 NaOH 调至 7.0 ± 0.5. 用储备液配制出 32 mL 浓度为 1、5、10、15、20、25、30、40 mg·L⁻¹ 的目标溶液, 分别与 2 mg 六种炭材料混合, 在 298 K、150 r min⁻¹ 的摇床中恒温震荡 120 h, 过 0.45 μm 滤膜, 利用紫外-可见分光光度计测定上清液中 BPA 浓度, 获取吸附等温线.

1.5 分析方法

通过公式 (1) 计算生物炭对 BPA 的平衡吸附量 Q_e (mg·g⁻¹).

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

式中, C_e 为溶液中 BPA 平衡浓度 (mg·L⁻¹), V 为溶液体积 (L), m 为炭材料的用量 (g).

采用 Freundlich 和 Langmuir 模型对等温线数据进行拟合.

(1) Freundlich 模型:

$$Q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (2)$$

(2) Langmuir 模型:

$$Q_e = \frac{bQ_m C_e}{1 + bC_e} \quad (3)$$

式中, K_F 为 Freundlich 模型吸附系数 (mg¹⁻ⁿ·Lⁿ·g⁻¹); n 为非线性指数; Q_m 为饱和吸附量 (mg·g⁻¹); K_L 为与吸附能有关的 Langmuir 常数 (L·mg⁻¹).

采用拟一级动力学方程、拟二级动力学方程和内扩散模型对 BPA 在 6 种生物炭上的吸附动力学曲线进行拟合, 动力学方程如下:

(1) 拟一阶反应速率方程:

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - k_1 t \quad (4)$$

(2)拟二阶反应速率方程:

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

式中, Q_t 为 t 时刻的瞬时吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), k_1 和 k_2 分别为拟一阶反应模型的反应常数 (min^{-1}) 和拟二阶反应模型 ($\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$) 的反应常数.

(3)内扩散模型:

$$Q_t = k_d \times t^{0.5} + C \quad (6)$$

式中, k_d 为颗粒扩散动力学速率常数 ($\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h}^{0.5})^{-1}$), C ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 表示通过束缚水扩散对吸附动力学的影响^[29].

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 生物炭特性

6种生物炭的理化性质如表2所示. P的碳含量低于C, 而氧含量高于C, 原因可能是膨化过程使膨化玉米产生更多含氧官能团, 在碳化过程中, 这些含氧官能团得以部分保留. 酸碱活化生物炭(HC、HP、OHC、OHP)的氧含量均高于不作任何处理的C, 其中HP的氧含量最高, 可达34.05% wt, 说明膨化结合酸碱活化使生物炭表面引入了更多羟基或酚羟基含氧官能团^[30]. H/C的值在膨化和酸碱活化后都增大, 说明改性后生物炭的芳香性降低^[31]. O/C和(O+N)/C值反映生物炭亲水性和极性^[32]. 由表2可知, P的O/C和(O+N)/C均大于C, 说明膨化后生物炭的亲水性和极性均增强. 酸碱活化后生物炭的亲水性和极性也增强, 而且酸活化生物炭(HC、HP)亲水性和极性均强于碱活化生物炭.

表2 六种炭材料的理化性质

Table 2 The characteristic of six kinds of carbon materials

材料 Materials	C/%wt	H/%wt	O/%wt	N/%wt	H/C	O/C	(O+N)/C	BET/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	平均孔径/nm Average pore size	总孔容/($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) Total pore volume	Zeta电位/mV Zeta potential
C	62.31	2.79	19.45	6.14	0.54	0.23	0.32	409	1.74	0.18	-18.76
P	51.82	2.89	24.65	6.66	0.67	0.36	0.47	475	1.74	0.21	-24.89
HC	57.85	3.43	33.26	7.65	0.71	0.43	0.54	856	1.72	0.37	-41.61
HP	48.63	2.96	34.05	5.52	0.73	0.53	0.62	848	1.65	0.35	-44.40
OHC	44.08	4.72	22.56	2.04	1.28	0.38	0.42	510	1.90	0.24	-31.89
OHP	42.81	6.59	22.47	1.13	1.85	0.39	0.42	623	2.25	0.35	-33.59

BET数据结果显示膨化处理在一定程度上能增大材料的比表面积(C比表面积为 $409 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, P为 $475 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). H_3PO_4 活化可以最有效地增大材料的比表面积, HC和HP比表面积分别增大到 $856 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $848 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. 碱活化增大材料比表面积的效果弱于酸活化, OHC与OHP的比表面积分别为 $510 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $623 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. 膨化结合碱活化增大材料比表面积的作用强于仅通过碱活化, 但仍然小于酸活化. 膨化处理在酸碱活化作用中体现出截然不同的结果, 原因可能是 H_3PO_4 在活化过程中仅起到造孔的作用, 表现为孔径不变而总孔容增大(表2); 无论是否经过膨化处理, H_3PO_4 均可在现有碳骨架上创造更多的孔隙, 因此膨化预处理在酸活化过程中影响不大. NaOH对生物炭具有蚀刻作用, 可将活性炭内部部分孔道打通^[33], 因此OHC和OHP的平均孔径均大于其他四种炭材料(表2). 膨化作用使材料体积膨胀, 孔壁变薄, 有利于后续碱的刻蚀作用, 使得膨化结合碱活化的生物炭表面积及孔容积大于仅通过碱活化的生物炭^[34].

在实验条件下($\text{pH}=7$), 6种炭材料表面均带负电荷(表2), 归因于材料表面羧基和酚羟基的部分解离^[35]. 其中C在6种炭材料中所带的负电荷最少, 说明其含有的羧基、酚羟基等可解离的含氧官能团最少, 这与其最低的氧含量相吻合(表2), 对材料进行膨化或酸碱改性均会使材料表面含氧官能团增加, 使材料表面所带负电荷相应增多. 膨化结合酸活化生物炭(HP)表面含氧官能团最多, 表面所带的

负电最强。

6 种炭材料表面形貌的 SEM 分析见图 1。改性后的炭材料表面形貌发生明显地变化,具体表现为:未经任何处理的 C 材料表面光滑,无明显的孔隙结构。膨化处理的 P 比 C 的结构更加蓬松,表面出现大小不一的孔隙和裂痕。酸活化的 HC、HP 表面有数量众多的微米级大孔,其中少量分布有因造孔作用而产生的碎屑。碱活化的 OHC 和 OHP 表面有更多蚀刻的孔隙结构,孔径分布具有更大的多样性。

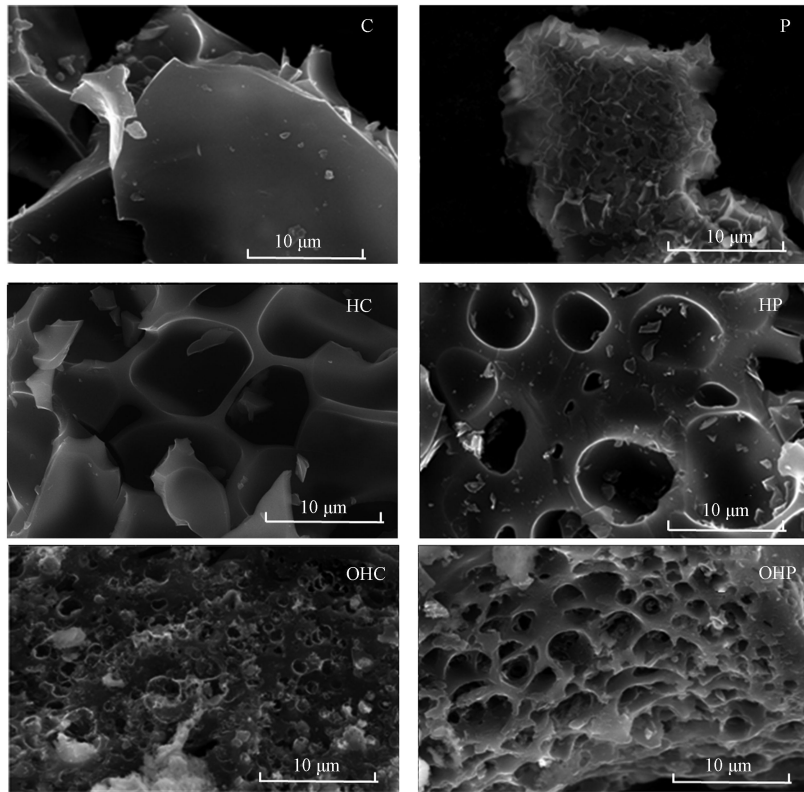


图 1 六种炭材料的 SEM 形貌特征图

Fig.1 SEM images of six kinds of carbon materials

2.2 生物炭 XRD 分析

图 2 是在衍射角为 10° — 90° 的区域内碳材料的 XRD 图。6 种生物炭在 25° 和 43° 处均出现了炭的无定形结构特征衍射峰,分别代表乱层石墨的(002)平面和(100)平面^[36]。较宽的低强度峰是典型的纤维素晶体结构,是由于在热解过程中纤维素没有完全裂解,说明样品的石墨化程度较低^[37]。膨化结合酸碱活化对生物炭晶体结构会产生不同的影响。酸活化的生物炭的光谱在 10° — 90° 的范围内较未活化的 P、C 无显著变化,而碱活化的生物炭较其他 4 种炭的峰型有明显不同,其在 10° — 90° 的光谱范围内有几处尖锐的衍射峰,说明有更多的结晶矿物成分^[38]。

2.3 生物炭表面官能团分析

图 3 是 6 种生物炭的 FTIR 图谱。光谱中 3400 cm^{-1} 附近的宽峰是—OH 的特征峰,由样品基体上—OH 键伸缩振动所引起^[39]。6 种生物炭图谱均在 1640 cm^{-1} 处表现出苯环特征吸收峰^[40],来源于生物质炭化过程中形成的大量芳香族化合物的 C=C 和 C=O 伸缩震动。从图 3 可以看出,酸活化后表面官能团没有明显的变化,而碱活化的 OHC 和 OHP 在 1019 cm^{-1} 处产生 C—O 和 C—O—C 键特征吸收峰,这归因于 NaOH 与生物炭表面发生的活化和氧化作用,引入更多含氧官能团。

2.4 吸附等温线

采用 Freundlich 和 Langmuir 模型分别对六种炭材料吸附 BPA 的数据进行拟合,拟合结果见图 4 和表 3。Langmuir 模型拟合结果的 R^2 高于 Freundlich 模型,且 Langmuir 模型得到的理论最大吸附量 Q_m 与实验实测值更接近,说明 6 种生物炭对 BPA 的吸附均更符合 Langmuir 模型,吸附过程主要为单

层吸附. K_L 为 Langmuir 常数, 可以评价吸附剂的吸附能力, K_L 值越大表示吸附剂与吸附质间的亲和力越强^[41]. 由表 3 可知, 膨化生物炭亲和力强于未膨化生物炭. n 为 Freundlich 模型的经验常数, $1/n$ 可用于评价吸附剂表面的不均匀性, $1/n$ 越接近 0, 吸附剂表面点位越不均匀^[42]. 由表 3 可知, 无论是否活化, 膨化后材料表面的不均匀性均大于未膨化材料. 其中, OHP 的 $1/n$ 值最小, 表面吸附点位最不均匀.

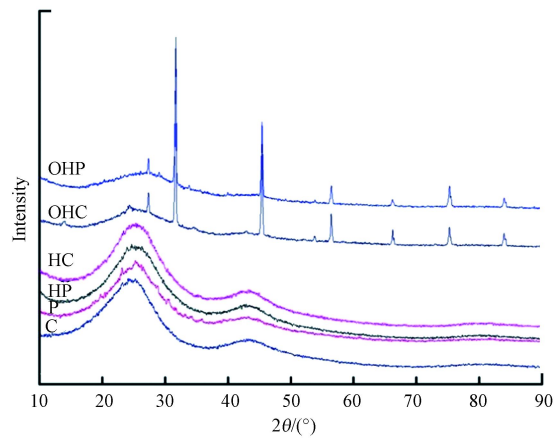


图 2 六种生物炭的 XRD 衍射谱图

Fig.2 XRD patterns of six biochar materials

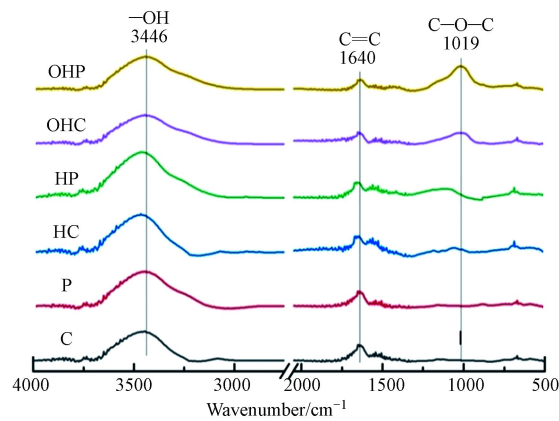


图 3 六种生物炭的 FTIR 谱图

Fig.3 FTIR spectra of six biochar materials

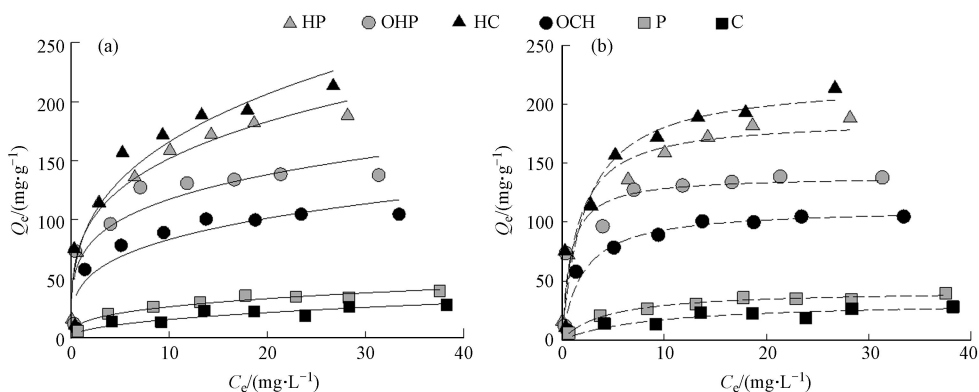


图 4 BPA 吸附等温线 Freundlich 拟合(a)和 Langmuir 拟合(b)

Fig.4 Freundlich fitting (a) and Langmuir fitting (b) of BPA adsorption isotherms

表 3 BPA 吸附等温线 Freundlich 模型和 Langmuir 模型拟合参数

Table 3 Fitting parameters of BPA adsorption isotherm Freundlich model and Langmuir model

材料 Materials	Freundlich模型			Langmuir模型		
	$K_F/(mg^{1-n} \cdot L^n \cdot g^{-1})$	$1/n$	R^2	$Q_m/(mg \cdot g^{-1})$	$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	R^2
C	5.38	0.46	0.83	32.93	0.11	0.87
P	12.20	0.33	0.93	42.09	0.22	0.98
HC	80.61	0.31	0.89	220.74	0.45	0.91
HP	81.64	0.27	0.98	187.44	0.69	0.96
OHC	43.62	0.28	0.84	111.80	0.51	0.95
OHP	68.26	0.24	0.82	138.88	1.24	0.88

由表 3 可知, 膨化后生物炭的吸附量增大(C 的最大吸附量为 $32.93 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; P 为 $42.09 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$). 这是由于膨化过程使生物炭材料比表面积、总孔容和氧元素含量均增加(表 2), 其拥有更多的吸附位点. 且膨化处理后生物炭的羟基含氧官能团增多, $n-\pi$ 作用增强, 因此促进了 BPA 的吸附^[43]. 碱活化后膨化与未膨化生物炭的吸附量均增大, OHP 的最大吸附量 ($138.88 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 高于 OHC ($111.80 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$), 从 BET 数据可知 OHP 的比表面积较 OHC 有很大提高, 且平均孔径增大(OHP 平均孔径为 2.25 nm), 说明膨化结合碱活化生物炭比其他几种处理得到的生物炭有更多介孔. BPA 的分子尺寸为 $0.383 \text{ nm}^3 \times 0.587 \text{ nm}^3 \times 1.068 \text{ nm}^3$, 尺寸稍小于生物炭孔径, 因此除表面吸附外, 孔填充机制在生物炭吸附 BPA 时也在起作用^[44]. 6 种材料中 HC 对 BPA 的吸附量最大, 为 $220.74 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 约为不经任何处理的 C 的吸附量的 8 倍; HP 仅次于, 为 $187.44 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 酸活化可以去除材料表面的灰分, 导致更多的孔结构和原本被屏蔽的疏水吸附区域暴露, 增强疏水有机物的吸附^[45]. 表 2 中酸活化后材料的总孔容增大可以印证该结论. 由表 2 可知 HC 和 HP 的氧元素含量最高, 说明其含氧官能团最多. 生物炭表面含氧官能团(羟基、羧基)的增加可以为污染物提供更多的结合位点, 增加生物炭吸附 BPA 的驱动力, 如电子供受体作用、静电引力、氢键、表面络合和离子交换等^[46]. 酸活化后材料中的羟基增多, 与 BPA 的—OH 基团更多地接触形成氢键, 从而促进吸附过程, 因此表现出酸活化生物炭吸附效果最好的现象, 与 Mpatani 分析的机理相一致^[47]. 但 HP 吸附量小于 HC, 这可能是由于膨化后材料结构变得更松散, 酸活化使部分结构塌陷.

有研究表明疏水性有机污染物在吸附到颗粒物表面后, 会导致其吸附位点能量分布的改变^[48]. 根据 Polanyi 吸附势理论, 吸附能与平衡液相浓度有关:

$$C_e = C_s \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right) \quad (7)$$

对于 Langmuir 等温线, 通过下式计算位点能量分布:

$$F(E^*) = \frac{Q_m K_L C_s}{RT} \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right) \left[1 + K_L C_s \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right)\right]^{-2} \quad (8)$$

式中, C_s 为 BPA 的饱和溶解度 ($120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), R 为理想气体常数 ($8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$), T 为绝对温度 (298 K).

6 种材料的点位能量分布如图 5 所示, BPA 在 6 种炭材料上的吸附位点能量主要分布于 $2-20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的能量范围内. 图 5(a) 为 E^* 作为 Q_e 的函数变化, E^* 随着 Q_e 的增加而减小, 表明 BPA 在浓度低时优先吸附于高能吸附位点, 只有在浓度高时, BPA 才可以与极低能量的吸附位点相互作用^[49]. 整体来看, 能量分布呈现出 $\text{HC} > \text{HP} > \text{OHP} > \text{OHC} > \text{P} > \text{C}$ 的趋势, 这与六种炭材料对 BPA 的吸附能力顺序一致. 图 5(b) 显示了 BPA 在 6 种炭材料上的位能分布, 随着 E^* 的增大, $F(E^*)$ 先增大后减小. $F(E^*)$ 曲线下的面积可以被看做特定能量范围内可利用吸附位点的数量, 也遵循了 $\text{HC} > \text{HP} > \text{OHP} > \text{OHC} > \text{P} > \text{C}$ 的顺序, 与吸附等温线得到的吸附量的顺序相一致, 进一步说明膨化与酸碱活化确实增加了材料的吸附位点.

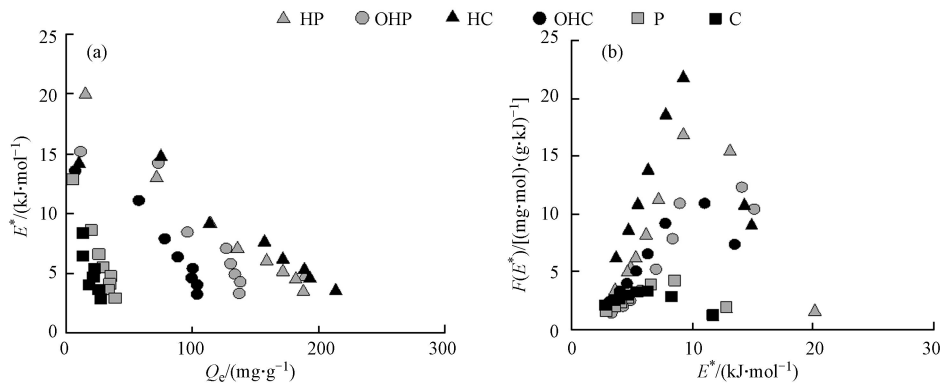


图5 双酚A在六种炭材料上的点位能量分布

Fig.5 Site energy distribution of bisphenol A on six carbon materials

2.5 吸附动力学

六种生物炭的吸附动力学曲线如图6(a). 吸附开始1 h之内吸附量增加较快, 此后趋于平缓, 在4 h时基本达到平衡. 采用拟一级动力学(图6(a))和拟二级动力学模型(图6(b))拟合BPA在六种生物炭上的吸附动力学, 所得参数计算结果如表4所示. 通过比较可决系数 R^2 发现, 拟二级动力学模型拟合效果更好. C和P的 k_2 值明显高于其他四种炭材料(表4), k_2 值越大, 吸附速率越快. 这一方面是由于C、P的比表面积小, 接触位点数量有限, 因此会较快地达到吸附平衡; 另一方面酸碱活化后含氧官能团增多, 材料表面结合水分子增加, BPA到达材料表面要穿透更厚的水膜^[29], 因此酸碱活化的生物炭吸附速率较慢. 仅酸活化的生物炭HC上BPA的吸附位点比HP上更加丰富(图5(b)), 而HC的 k_2 值显著高于HP, 说明上述接触位点有限导致的吸附速度快并非导致吸附动力学差异的主要原因, 水膜的作用极大地影响了吸附速率. 经碱活化后, 膨化处理对BPA的吸附速率无显著影响.

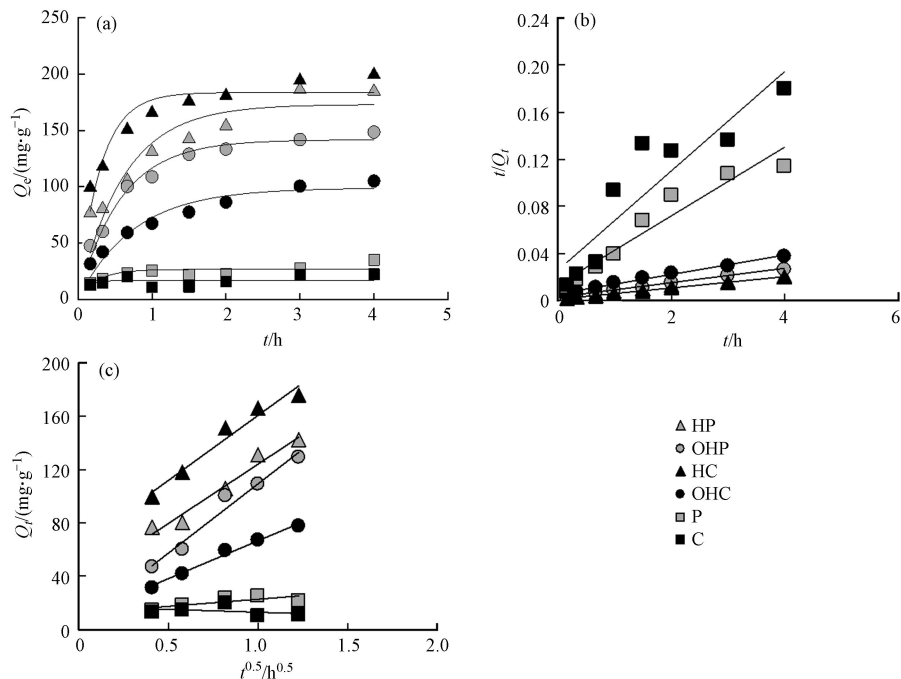


图6 BPA拟一级(a)拟二级(b)及内扩散(c)模型拟合

Fig.6 Fitting of BPA pseudo-first-order (a), pseudo-second-order (b) and internal diffusion models (c)

考虑到扩散过程对整体吸附速率的影响, 利用颗粒内扩散模型^[50](图4(c))对吸附动力学数据进行分析. 在表4中, 膨化后生物炭P吸附BPA的 k_d 值增大, 说明膨化后材料对BPA吸附过程的扩散速率加快. 膨化处理会使材料内部孔结构更加松散, 扩散阻力降低^[51], 扩散速率加快. 酸碱活化后材料吸附BPA的 K_d 值明显增大, 说明酸碱活化能提高扩散速率, 这是由于酸碱活化后材料的孔隙结构更发达,

内扩散过程阻力降低. 而在前面拟二级动力学模型分析中, 酸碱活化后整体吸附速率降低, 这说明内扩散过程在整个吸附过程中对速率的影响较小, 液膜扩散是主要控速步骤. C 值表示拟合线在 y 轴的截距, 若 $C=0$, 说明内扩散过程是控制吸附速率的唯一因素; C 值越大, 说明内扩散之外的过程在吸附动力学中的作用越强^[52]. 由表 4 可知, HC 和 HP 的 C 值明显高于其它 4 种材料, 说明酸活化的生物炭在吸附 BPA 过程中, 除内扩散作用外, 液膜扩散极大地降低了吸附速率, 归因于其较高的氧含量导致较厚的水膜层. 酸活化生物炭的比表面积更大, 表面含氧官能团更多, BPA 更容易与表面官能团接触发生电子供受体作用和氢键作用等^[53], 这些过程在控制吸附速率中发挥了比内扩散更大的作用.

表 4 BPA 拟一级动力学模型、拟二级动力学模型及内扩散模型拟合参数

Table 4 Fitting parameters of BPA pseudo-first-order kinetic model, pseudo-second-order kinetic model and internal diffusion model

炭材料 Materials	拟一级动力学模型 Pseudo-first-order kinetic model			拟二级动力学模型 Pseudo-second-order kinetic model			内扩散模型 Internal diffusion model		
	k_1/h^{-1}	$Q_e/(mg \cdot g^{-1})$	R^2	$k_2/$ ($g \cdot (mg \cdot min)^{-1}$)	$Q_e/$ ($mg \cdot g^{-1}$)	R^2	$k_d/$ ($mg \cdot (g \cdot h^{0.5})^{-1}$)	C	R^2
C	8.14	16.92	0.1006	69.8	23.70	0.8357	3.44	16.75	0.085
P	3.85	26.50	0.5562	62.3	34.37	0.9280	10.62	12.17	0.6498
HC	3.33	183.85	0.8678	18.4	212.77	0.999	97.69	63.25	0.9644
HP	1.62	173.20	0.8252	8.9	208.34	0.9872	88.67	35.84	0.9662
OHC	1.32	98.87	0.9242	12.3	120.49	0.9914	56.94	9.65	0.9882
OHP	1.73	141.83	0.9709	12.4	166.67	0.9982	103.38	5.87	0.9702

3 结论(Conclusion)

通过对比实验验证了膨化过程在材料改性中的作用, 即膨化过程可以通过膨胀的水汽产生更多的孔, 一定程度上增大材料比表面积, 对 BPA 的吸附量有所提高. 虽然酸碱活化均能增大材料比表面积, 但膨化结合酸碱处理, 会有不同的效果. 膨化结合酸活化会使材料表面结构发生坍塌, 比直接酸活化制得的材料比表面积小; 而膨化结合碱活化不会使材料结构发生塌陷, 只是在材料表面产生更多的孔, 因而比直接碱活化的材料比表面积大. BPA 的吸附与材料比表面积体现出直接的相关性, 比表面积越大, 吸附量越高, 最大的吸附量是 $220.73 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 吸附机理为电子供受体作用、氢键作用和孔填充作用. 六种炭材料对 BPA 的吸附均更符合 Langmuir 拟合, 说明其吸附过程主要是单层吸附. 点位能量分布计算结果表明六种炭材料在吸附 BPA 时呈现出低浓度先占据高能位点, 高浓度时先占据低能量位点的规律. 内扩散模型拟合说明材料膨化和酸碱改性后内扩散速率加快, 但该过程并不是主要限速步骤, 液膜扩散可能是限速步骤. 本文通过实验考察了膨化以及酸碱活化对吸附的影响, 为生物炭的改性提供理论基础, 以期在炭材料改性研究上有所助益.

参考文献 (References)

- [1] MPATANI F M, HAN R P, ARYEE A A, et al. Adsorption performance of modified agricultural waste materials for removal of emerging micro-contaminant bisphenol A: A comprehensive review [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 780: 146629.
- [2] HERNÁNDEZ-ABREU A B, ÁLVAREZ-TORRELLAS S, ROCHA R P, et al. Effective adsorption of the endocrine disruptor compound bisphenol a from water on surface-modified carbon materials [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 552: 149513.
- [3] MU C F, ZHANG Y, CUI W Q, et al. Removal of bisphenol A over a separation free 3D Ag_3PO_4 -graphene hydrogel via an adsorption-photocatalysis synergy [J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2017, 212: 41-49.
- [4] 缪倩倩, 孟冠华, 刘宝河, 等. 铜氧化物/D851树脂催化臭氧氧化降解双酚A [J]. *环境工程学报*, 2019, 13(7): 1557-1564.
MIAO Q Q, MENG G H, LIU B H, et al. Degradation of bisphenol A through catalytic ozonation process with copper oxide/D851 resin [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2019, 13(7): 1557-1564(in Chinese).
- [5] 郑华楠, 宋晴, 朱义, 等. 芦苇生物炭复合载体固定化微生物去除水中氨氮 [J]. *环境工程学报*, 2019, 13(2): 310-318.
ZHENG H N, SONG Q, ZHU Y, et al. Removing ammonia nitrogen from wastewater by immobilized microorganism with reed biochar composite carrier [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2019, 13(2): 310-318(in Chinese).
- [6] 程亚, 张永志, 姚莹, 等. 催化氧化除锰活性滤料去除地下水中双酚A性能 [J]. *中国环境科学*, 2021, 41(7): 3247-3254.

- CHENG Y, ZHANG Y Z, YAO X, et al. Study on the removal of bisphenol A from groundwater by active filter material with manganese removal ability by catalytic oxidation [J]. *China Environmental Science*, 2021, 41(7): 3247-3254 (in Chinese).
- [7] 张向阳, 于霄, 韩秀丽. 响应面法优化玉米芯基活性炭对双酚A的吸附性能研究 [J]. *化工新型材料*, 2020, 48(4): 202-207.
- ZHANG X Y, YU X, HAN X L. Response surface methodology for optimization of BPA adsorption using AC prepared from corncob [J]. *New Chemical Materials*, 2020, 48(4): 202-207 (in Chinese).
- [8] 南志江, 蒋煜峰, 毛欢欢, 等. 玉米秸秆生物炭对灰钙土吸附金霉素的影响 [J]. *环境科学*, 2021, 42(6): 5896-5904.
- NAN Z J, JIANG Y F, MAO H H, et al. Effect of corn stalk biochar on adsorption of aureomycin from lime lime soil [J]. *Environmental Science*, 2021, 42(06): 5896-5904 (in Chinese).
- [9] CAO H L, WU X S, SYED-HASSAN S S A, et al. Characteristics and mechanisms of phosphorous adsorption by rape straw-derived biochar functionalized with calcium from eggshell [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 318: 124063.
- [10] SHIN J, KWAK J, LEE Y G, et al. Competitive adsorption of pharmaceuticals in lake water and wastewater effluent by pristine and NaOH-activated biochars from spent coffee wastes: Contribution of hydrophobic and π - π interactions [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 270: 116244.
- [11] RAJAPAKSHA A U, VITHANAGE M, AHMAD M, et al. Enhanced sulfamethazine removal by steam-activated invasive plant-derived biochar [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 290: 43-50.
- [12] PENG Z Y, LIU X M, CHEN H K, et al. Characterization of ultraviolet-modified biochar from different feedstocks for enhanced removal of hexavalent chromium from water [J]. *Water Science and Technology*, 2019, 79(9): 1705-1716.
- [13] LYU H H, GAO B, HE F, et al. Experimental and modeling investigations of ball-milled biochar for the removal of aqueous methylene blue [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 335: 110-119.
- [14] LU Z, ZHANG H, SHAHAB A, et al. Comparative study on characterization and adsorption properties of phosphoric acid activated biochar and nitrogen-containing modified biochar employing *Eucalyptus* as a precursor [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 303: 127046.
- [15] WU Y R, CHENG H, PAN D, et al. Potassium hydroxide-modified algae-based biochar for the removal of sulfamethoxazole: Sorption performance and mechanisms [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 293: 112912.
- [16] FANG L, LI J S, DONATELLO S, et al. Use of Mg/Ca modified biochars to take up phosphorus from acid-extract of incinerated sewage sludge ash (ISSA) for fertilizer application [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 244: 118853.
- [17] WANG W J, ZHAO Y, ZHANG Y G, et al. Nickel embedded porous macrocellular carbon derived from popcorn as sulfur host for high-performance lithium-sulfur batteries [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 74: 69-77.
- [18] XIE X B, ZHANG B, WANG Q, et al. Efficient microwave absorber and supercapacitors derived from puffed-rice-based biomass carbon: Effects of activating temperature [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 594: 290-303.
- [19] 吕超, 王焯军, 吕晓猛. 微波膨化对膨胀石墨性能影响分析 [J]. *科技资讯*, 2013, 11(8): 109-110.
- LV C, WANG X J, LV X M. Microwave puffing of expanded graphite performance impact [J]. *Science & Technology Information*, 2013, 11(8): 109-110 (in Chinese).
- [20] 张东, 田胜力, 肖德炎. 微波法制备纳米多孔石墨 [J]. *非金属矿*, 2004, 27(6): 22-24.
- ZHANG D, TIAN S L, XIAO D Y, et al. Preparation of nano-size porous graphite by microwave method [J]. *Non-Metallic Mines*, 2004, 27(6): 22-24 (in Chinese).
- [21] 赖奇. 微波膨胀对石墨性能的影响 [J]. *非金属矿*, 2009, 32(3): 33-34.
- LAI Q. Effect of expansion by microwave to properties of graphite [J]. *Non-Metallic Mines*, 2009, 32(3): 33-34 (in Chinese).
- [22] 李玉玲, 姜鸿勋. 爆裂玉米的质量标准及膨爆机制 [J]. *作物杂志*, 2000(4): 30-32.
- LI Y L, JIANG H X. Quality standard and explosive mechanism of burst corn [J]. *Crops*, 2000(4): 30-32 (in Chinese).
- [23] CHU G, ZHAO J, HUANG Y, et al. Phosphoric acid pretreatment enhances the specific surface areas of biochars by generation of micropores [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 240: 1-9.
- [24] 李蕊宁, 王兆炜, 郭家磊, 等. 酸碱改性生物炭对水中磺胺噻唑的吸附性能研究 [J]. *环境科学学报*, 2017, 37(11): 4119-4128.
- LI R N, WANG Z W, GUO J L, et al. Adsorption characteristics of sulfathiazole in aqueous solution by acid/alkali modified biochars [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37(11): 4119-4128 (in Chinese).
- [25] PENG H B, GAO P, CHU G, et al. Enhanced adsorption of Cu(II) and Cd(II) by phosphoric acid-modified biochars [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 229: 846-853.
- [26] 孙建财, 周丹丹, 王薇, 等. 生物炭改性及其对污染物吸附与降解行为的研究进展 [J]. *环境化学*, 2021, 40(5): 1503-1513.
- SUN J C, ZHOU D D, WANG W, et al. Research progress on modification of biochar and its adsorption and degradation behavior [J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(5): 1503-1513 (in Chinese).
- [27] YU Y, QIAO N, WANG D J, et al. Fluffy honeycomb-like activated carbon from popcorn with high surface area and well-developed porosity for ultra-high efficiency adsorption of organic dyes [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 285: 121340.
- [28] LI H, WEI C X, ZHANG D, et al. Adsorption of bisphenol A on dispersed carbon nanotubes: Role of different dispersing agents [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 655: 807-813.
- [29] SHI L, ZHANG D, ZHAO J F, et al. New insights into the different adsorption kinetics of Gallic acid and tannic acid on minerals via ¹H NMR relaxation of bound water [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 767: 144447.
- [30] CHEN H Y, LI W Y, WANG J J, et al. Adsorption of cadmium and lead ions by phosphoric acid-modified biochar generated from chicken feather: Selective adsorption and influence of dissolved organic matter [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 292: 121948.
- [31] XIANG W, ZHANG X Y, CHEN K Q, et al. Enhanced adsorption performance and governing mechanisms of ball-milled biochar for the removal of volatile organic compounds (VOCs) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385: 123842.

- [32] TAN X F, ZHU S S, WANG R P, et al. Role of biochar surface characteristics in the adsorption of aromatic compounds: Pore structure and functional groups [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2021
- [33] QU J H, WANG Y X, TIAN X, et al. KOH-activated porous biochar with high specific surface area for adsorptive removal of chromium (VI) and naphthalene from water: Affecting factors, mechanisms and reusability exploration [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 401: 123292.
- [34] 刘寒冰, 杨兵, 薛南冬. 酸碱改性活性炭及其对甲苯吸附的影响 [J]. *环境科学*, 2016, 37(9): 3670-3678.
LIU H B, YANG B, XUE N D. Effects of acidic and basic modification on activated carbon for adsorption of toluene [J]. *Environmental Science*, 2016, 37(9): 3670-3678 (in Chinese).
- [35] LOPEZ-TENLLADO F J, MOTTA I L, HILL J M. Modification of biochar with high-energy ball milling: Development of porosity and surface acid functional groups [J]. *Bioresource Technology Reports*, 2021, 15: 100704.
- [36] 孟繁健, 朱宇恩, 李华, 等. 改性生物炭负载 nZVI 对土壤 Cr(VI) 的修复差异研究 [J]. *环境科学学报*, 2017, 37(12): 4715-4723.
MENG F J, ZHU Y E, LI H, et al. Effects of the remediation of Cr(VI) in soil by nanoscale zero-valent iron (nZVI) with modified biochar [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37(12): 4715-4723 (in Chinese).
- [37] 李博文, 汪若衡, 黎丽, 等. 碱活化多孔碳用于分离甲苯及活化/吸附机理 [J]. *高等学校化学学报*, 2020, 41(2): 284-292.
LI B W, WANG R H, LI L, et al. Adsorption of toluene by alkali activated porous carbons and activation/adsorption mechanism [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2020, 41(2): 284-292 (in Chinese).
- [38] 黄爽, 董彩琴, 黄介生, 等. 温度及过筛方式对猪粪和稻秆炭理化特性和镉吸附的影响 [J]. *农业工程学报*, 2018, 34(8): 235-243.
HUANG S, DONG C Q, HUANG J S, et al. Effects of temperature and sieving treatments on physicochemical characteristics and cadmium adsorption capacity for biochars derived from pig manure and rice straw [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2018, 34(8): 235-243 (in Chinese).
- [39] MUNIANDY L, ADAM F, MOHAMED A R, et al. The synthesis and characterization of high purity mixed microporous/mesoporous activated carbon from rice husk using chemical activation with NaOH and KOH [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, 197: 316-323.
- [40] 许端平, 姜紫薇, 张朕. 磁性生物炭对铅镉离子的吸附动力学 [J]. *应用化工*, 2021, 50(8): 2108-2112, 2119.
XU D P, JIANG Z W, ZHANG Z. Adsorption kinetics of lead and cadmium ions on magnetic biochar [J]. *Applied Chemical Industry*, 2021, 50(8): 2108-2112, 2119 (in Chinese).
- [41] CHOWDHURY A, KUMARI S, KHAN A A, et al. Activated carbon loaded with Ni-Co-S nanoparticle for superior adsorption capacity of antibiotics and dye from wastewater: Kinetics and isotherms [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 611: 125868.
- [42] LIU S J, PAN M D, FENG Z M, et al. Ultra-high adsorption of tetracycline antibiotics on garlic skin-derived porous biomass carbon with high surface area [J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(3): 1097-1106.
- [43] LI J, LIANG N, JIN X Q, et al. The role of ash content on bisphenol A sorption to biochars derived from different agricultural wastes [J]. *Chemosphere*, 2017, 171: 66-73.
- [44] TANG L, YU J F, PANG Y, et al. Sustainable efficient adsorbent: Alkali-acid modified magnetic biochar derived from sewage sludge for aqueous organic contaminant removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 336: 160-169.
- [45] 张萌, 吕耀斌, 朱一滔, 等. 去灰分对生物炭理化性质及芳香族污染物吸附的影响 [J]. *环境化学*, 2020, 39(11): 3161-3170.
ZHANG M, LYU Y B, ZHU Y T, et al. Impact of deashing treatment on biochar physicochemical properties and sorption mechanisms of aromatic pollutants [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(11): 3161-3170 (in Chinese).
- [46] YAASHIKAA P R, SENTHIL KUMAR P, VARJANI S J, et al. Advances in production and application of biochar from lignocellulosic feedstocks for remediation of environmental pollutants [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 292: 122030.
- [47] MPATANI F M, ARYEE A A, KANI A N, et al. Uptake of micropollutant-bisphenol A, methylene blue and neutral red onto a novel bagasse- β -cyclodextrin polymer by adsorption process [J]. *Chemosphere*, 2020, 259: 127439.
- [48] 吴颖虹, 汪磊, 商博东, 等. 吸附态壬基酚对非吸附的影响及位点能量分布分析 [J]. *环境化学*, 2009, 28(3): 334-338.
WU Y H, WANG L, SHANG B D, et al. Site energy distribution analysis for effect of sorbed nonylphenol on sorption of phenanthrene [J]. *Environmental Chemistry*, 2009, 28(3): 334-338 (in Chinese).
- [49] LIU F F, ZHAO J, WANG S G, et al. Adsorption of sulfonamides on reduced graphene oxides as affected by pH and dissolved organic matter [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 210: 85-93.
- [50] MARCO-BROWN J L, GUZ L, OLIVELLI M S, et al. New insights on crystal violet dye adsorption on montmorillonite: Kinetics and surface complexes studies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 333: 495-504.
- [51] SUN Q Y, YANG L Z. The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle [J]. *Water Research*, 2003, 37(7): 1535-1544.
- [52] HAERIFAR M, AZIZIAN S. Mixed surface reaction and diffusion-controlled kinetic model for adsorption at the solid/solution interface [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(16): 8310-8317.
- [53] 叶益辰, 孙雨晴, 萨仁格日乐, 等. 磷酸改性生物炭-LDHs(Mg-Al-NO₃) 复合材料对双酚 A 的吸附 [J]. *环境化学*, 2020, 39(1): 61-70.
YE Y C, SUN Y Q, SA R, et al. Adsorption of bisphenol a by phosphoric acid modified biochar-LDHs(Mg-Al-NO₃) composite [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(1): 61-70 (in Chinese).