

文章编号:1674-9669(2019)04-0113-10 DOI: 10.13264/j.cnki.ysjskx.2019.04.018

引文格式:田长顺,石亮.农业废弃物吸附稀土离子的研究进展[J].有色金属科学与工程,2019,10(4):113-122.

# 农业废弃物吸附稀土离子的研究进展

田长顺, 石亮

(江西理工大学资源与环境工程学院, 江西 赣州 341000)

**摘要:** 稀土元素在工业上大量应用的同时, 给人类身体健康和生态环境带来了危害, 近年来引起了广泛关注. 研究发现吸附法相比其他传统水处理方法具有效果较好、操作简单、成本较低等优点, 它是消除稀土离子危害的最具潜力的方法之一; 而农业废弃物吸附剂因是农业副产物具有廉价的特性, 且部分农业废弃物吸附稀土离子时吸附量大、反应速率快, 可作为主要研究对象. 文中对农业废弃物吸附材料吸附稀土离子的机理、吸附影响因素、吸附应用与吸附模型研究进展进行总结评述, 并对农业废弃物吸附稀土离子的发展方向进行展望.

**关键词:** 稀土离子; 吸附; 生物炭; 农业废弃物

**中图分类号:** X502; TD865 **文献标志码:** A

## Advances in adsorption of rare earth ions by agricultural wastes

TIAN Changshun, SHI Liang

(School of Resources and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

**Abstract:** As rare earth elements (REEs) are widely used in industry, it has brought harm to human health and ecological environment, which has attracted wide attention. Compared with other traditional water treatment methods, the adsorption method has many advantages, such as better effect, simpler operation and lower cost. It is one of the most promising technologies to eliminate the hazard of rare earth ions of wastewater. The adsorbent for agricultural wastes is cheap, for agricultural by-products, and some agricultural wastes have large adsorption capacity and fast reaction rate when adsorbing rare earth ions. Research progress of adsorption mechanisms between agricultural wastes and rare earth ions, the adsorption models and adsorption of rare earth ions are reviewed in this paper. Meanwhile, the development direction of adsorbing rare earth ions by agricultural waste is prospected.

**Keywords:** rare earth ions; adsorption; biochar; agricultural waste

稀土元素由 17 种元素组成, 其中含有 15 种镧系元素和 2 种与镧系元素性质相似的 Sc 和 Y<sup>[1]</sup>, 根据稀土元素化学、物理及地球化学性质, 以钆为分界将稀土元素分为: ①轻稀土元素 La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu 和 Gd; ②重稀土元素 Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 和 Y<sup>[2-3]</sup>.

稀土元素在工业上应用广泛, 特别是在高科技领域<sup>[4]</sup>: 电子设备<sup>[5]</sup>及工程系统、发光器件<sup>[6]</sup>、核磁共振及医学成像<sup>[7]</sup>、催化技术<sup>[8]</sup>、能源开发与利用<sup>[9]</sup>等. 随着稀土工业应用的增加, 伴随着环境方面的问题也日益凸显, 例如: 稀土元素的开发造成矿区附近土壤及地表水污染严重, 而且可能会通过降水、浸取母液渗

收稿日期: 2019-04-22

基金项目: 江西理工大学优秀博士论文培育项目资助(3105500029)

通信作者: 田长顺(1983-), 男, 博士研究生, 讲师, 主要从事离子型稀土矿山环境与生态修复的研究工作, E-mail: tianchangshun@163.com.

漏、河流对地下水的补给等方式,从土壤和河流中下渗至地下水体中,造成地下水污染,进而对人类身体健康和生态环境造成危害<sup>[10]</sup>。对人类身体健康的危害主要体现在长期摄入低剂量稀土元素会导致儿童智商均数和记忆力低下<sup>[11]</sup>,对脑、肝、骨和免疫功能等造成危害<sup>[12]</sup>,严重的导致矿区白血病发病率增高<sup>[13]</sup>。对生态环境的危害主要体现在由于滞留在土壤表层的稀土元素增加,抑制了植物根系伸长率、降低了农作物的发芽率、抑制了细胞内酶活性。富集在浮萍上的低浓度稀土促进了其生长,加快了水体的富营养化,造成了水环境的破坏,富集在藻类上的高浓度稀土元素促进了藻毒素的释放,通过藻类→鱼类→人类食物链进入人体<sup>[14]</sup>,进而从生态环境的危害演变成对人类身体健康的危害<sup>[15]</sup>。

## 1 稀土离子污染治理方法概述

目前研究稀土离子污染的治理方法较少,但是根据文献[16]的阐述,治理稀土污染可参照治理重金属污染。重金属治理方法根据原理可分为7种类型,即:化学沉淀法、铁氧体法、离子交换法、膜分离、浮选法、电化学方法、吸附法。文献[17]综合分析了上述处理方法,总结了各种方法的优缺点。其中,化学沉淀法处理效果虽然较好,但是存在沉淀量大、遇酸重新溶解而造成二次污染、絮凝沉淀剂不能循环使用,成本相对较高的缺点;铁氧体法反应过程需加热,耗能高,污泥量大,而且成分复杂的重金属废水不适用;离子交换法只适用于低浓度废水,存在交换容量有限,抗污染、抗氧化性能较差,洗脱再生工艺繁琐等缺点;膜分离存在高成本、反应过程复杂、膜易污染和渗透通量低等缺点;浮选法具有选择性好、去除率高的优点,但是运营初期投资大,后期维护费、操作费用高是需解决的问题;电化学方法具有反应速率快、可控性好、化学药剂需要量少、产生的污泥量少等优点,但是运营成本及电力消耗限制了其推广;然而,吸附法适用于各种重金属污染治理,特别在低浓度废水和废水深度处理时效果较好,而且该方法操作简单,成本较上述方法相对较低,是最具推广应用价值的重金属废水处理办法。

为了减少稀土元素开采过程中对环境生态及人类身体健康的危害,研究人员在稀土离子吸附方面展开了深入研究<sup>[18-21]</sup>,且大部分集中在吸附材料上。据统计,稀土离子的吸附材料按来源可分为无机吸附材料(包括蛭石、黏土矿物、沸石、高岭土、膨润土、硅藻土等)、有机生物吸附材料(包括稻壳、木屑、果皮、树皮、蔗

渣、壳聚糖、鱼鳞、虾壳、蛋壳、蟹壳、细菌、真菌、酵母、藻类及一些细胞提取物等等)、合成吸附材料(合成碳质吸附材料、合成树脂、合成多孔材料、合成纳米材料等)等几种。上述吸附材料各具优缺点,其中:无机吸附材料和有机生物吸附材料具有来源广泛、价廉、无毒的优点,但是存在由于自身结构的限制,导致一些吸附材料对稀土离子的吸附效率低、吸附容量较小,选择性差的问题,为此,需要进行改性,例如制备改性膨润土<sup>[22]</sup>、生物炭<sup>[23]</sup>等以克服其缺陷;合成吸附材料是根据吸附对象的结构特点和性能设计合成的具有高比表面积、表面能和丰富的表面活性基团的材料,吸附过程可控,吸附效果能够满足预期,但是存在成本较高,某些合成材料规模化制备难度较大,存在环境的安全风险隐患的问题。因此,开发低成本、吸附量大、高效,环保无二次污染的吸附材料是当前研究的热点。

利用有机生物吸附材料吸附的方法作为一种新兴的生物方法<sup>[24]</sup>,由于具有操作简单、稀释的溶液除污效果好,而且可以与许多方法联合使用<sup>[2]</sup>,尤其是在金属去除方面高效的特点,近年来得到广泛研究及应用。其中,生物吸附中采用微生物作为吸附材料的方法相比传统的稀土离子污染治理方法具有经济、高效、环保等优势<sup>[25]</sup>,但是该方法存在温度、pH值严重影响微生物的活性导致沉淀反应与氧化还原过程受到影响的问题,同时存在污水成分复杂、共存离子多、微生物回收利用的困难、选择性差,导致对水质净化过度、难净化的问题<sup>[26]</sup>。动物吸附材料(鱼鳞<sup>[27]</sup>、虾壳<sup>[27]</sup>、蛋壳<sup>[27]</sup>、蟹壳<sup>[27-28]</sup>等)用于去除稀土离子的研究也有少数报道,但吸附效果一般。而农业废弃物吸附材料(果壳<sup>[29]</sup>、木屑<sup>[30-31]</sup>、树叶<sup>[32]</sup>等)相比其他吸附材料具有廉价、可变废为宝、稳定性较高、含营养物质有利于生物繁殖,以及具有保水、持留养分,改善土壤环境质量等优点<sup>[33]</sup>,不仅在重金属吸附方面被研究,而且近年来在吸附稀土离子研究方面也有相应报道。

国内外研究使用的农业废弃物的种类包括粮食加工副产品(小麦麸、麦壳、稻壳、米糠、玉米芯、大豆皮、秸秆等),果汁饮料加工副产物(椰子壳、橘子皮、香蕉皮、柚子皮、废茶叶、甘蔗渣等),果仁加工副产物(花生壳、榛子壳、核桃壳等),木材加工的副产物(树叶、树皮、各种树木的木屑等),等等。农业废弃物在Hg<sup>[34]</sup>、Pb<sup>[35-38]</sup>、Cu<sup>[37,39-41]</sup>、Cr<sup>[31,42-45]</sup>、Ni<sup>[38]</sup>、Cd<sup>[46-51]</sup>、Au<sup>[52]</sup>、As<sup>[53]</sup>等重金属离子吸附机理及影响因素方面研究甚广,但吸附容量控制、多种金属离子竞争吸附、能否再生、去除的重金属回收利用等问题是研究中主要的难点,也是学者暂未解决的问题。带着农业废弃物在重金

属吸附中存在的难点的疑问,文中总结农业废弃物吸附稀土离子的应用,分析吸附机理与影响因素,归纳吸附力学分析模型,探索今后农业废弃物吸附稀土离子的研究方向。

## 2 农业废弃物吸附稀土离子机理与影响因素

### 2.1 吸附机理

生物吸附重金属是一个复杂的过程,受多种因素的影响。生物吸附机理包括化学吸附、络合、表面和孔隙上的吸附络合、离子交换、微沉淀、重金属氢氧化物在生物表面的缩合和吸附等过程<sup>[54-55]</sup>。

农业废弃物吸附稀土离子的机理与吸附重金属相似。农业废弃物通常以木质素和纤维素为主要成分,该成分可从水溶液中去除重金属<sup>[56]</sup>;同时包含一些极性官能团,例如:醇基、醛基、酮基、羟基、羧基、酚类和醚基等,这些官能团在一定程度上可分解出一个电子与溶液中的金属离子形成络合物以结合重金属<sup>[57]</sup>。文献[29, 58-61]通过红外光谱(FTIR)分析农业废弃物吸附稀土离子的峰值,结果表明:作为吸附剂的农业废弃物表面存在大量的羟基(-OH)、羧基(-COOH)和酚类官能团,这些官能团在吸附过程中与稀土离子发生了表面络合,在吸附过程中起着重要作用;同时,木质素的存在,对吸附稀土离子也起到重要作用;此外,在标准条件下研究的稀土元素水溶液中,镧系化合物主要以正三价形式存在,较高的氧化能力导致镧系化合物的性能像硬酸,可以与氧化基团强烈地相互作用;而且,农业废弃物吸附剂细胞壁中的负电荷基团与阳离子金属分子之间的离子交换机制也起着作用。

另外,农业废弃物吸附剂表面结构也与吸附能力相关。文献[59, 61]通过扫描电子显微镜(SEM)分析农业废弃物吸附剂表面的微观结构,分析结果表明,农业废弃物表面结构上存在大量空洞,因此农业废弃物具有良好的稀土离子吸附性能。

### 2.2 吸附影响因素

影响稀土离子生物吸附效果的因素包括:pH值、吸附剂的初始浓度、吸附温度、吸附平衡时间。其中,pH值在生物吸附过程中是影响金属吸附官能团活性的重要参数;吸附剂的初始浓度为克服金属离子在水相与固相之间的传质阻力提供了重要的驱动力,较高的金属离子初始浓度可能会增加吸附容量<sup>[62]</sup>;吸附温度影响吸附剂表面的活性,随着温度的升高吸附能力也相应增加<sup>[63-64]</sup>;吸附平衡时间是反映生物吸附材料

吸附金属离子快慢的重要参数<sup>[65]</sup>。

## 3 农业废弃物吸附稀土离子的应用研究

### 3.1 镧的吸附

生物炭(biochar)是生物质在无氧或限制氧条件下,热解产生的固体残余物<sup>[66-67]</sup>。具有孔隙多、比表面积大以及富含表面官能团等良好的理化特性<sup>[6]</sup>,是最常用的去除水中金属的吸附剂。研究人员利用废弃的稻壳制备的生物炭<sup>[1663]</sup>、竹炭<sup>[68]</sup>、复合生物炭<sup>[58]</sup>等多种生物炭对镧的吸附进行了研究。稻壳作为一种廉价的农业废料制备生物炭去除水溶液中的La(III),文献[63]研究显示,当pH值为3.5时,60 min的条件下,La(III)去除量最佳,为175.4 mg/g。竹炭是一种原生态、低成本和可再生的多孔生物资源,竹炭可有效去除水溶液中的La(III)离子,文献[68]研究表明,当初始pH值为7.20时,在298 K时,改性竹炭对La(III)离子吸收量最高,为120 mg/g,且吸附在480 min时达到平衡。文献[58]研究表明,在溶液初始浓度为0.1 g、pH为4和360 min的条件下,镧系离子去除效果较好。

农业废弃物大部分由水溶性和不溶性组分组成,其中水溶性组分含有葡萄糖、果糖、蔗糖和部分木糖,不溶性组分含有果胶、纤维素、半纤维素和木质素,这些不溶性聚合物富含羧基和羟基官能团,可在水溶液中吸收金属阳离子<sup>[69]</sup>。研究人员利用西柚皮<sup>[29]</sup>、柑桔皮<sup>[59]</sup>、香蕉皮<sup>[70]</sup>、锯末<sup>[30, 71]</sup>、树叶<sup>[32, 72]</sup>、玉米芯<sup>[71]</sup>、菠萝冠<sup>[71]</sup>、桔子皮<sup>[71]</sup>、果胶<sup>[60]</sup>等多种生物基质对镧的吸附进行了研究。根据文献实验结果,对La(III)吸附效果西柚皮>印度锯末>柑桔皮>香蕉皮>榴莲皮>树叶。其中,西柚皮作为果汁加工产业的废弃物,十分容易获得,去除白瓢恒温干燥恒重后的西柚皮<sup>[29]</sup>、柑桔皮<sup>[59]</sup>在最佳pH值为5.0时,接触时间60 min,吸附剂的最佳用量分别为0.25 g/L及2 g/L时,对La(III)的最大吸收量为171.20 mg/g及154.86 mg/g;用蒸馏水二次清洗去除附着污垢,晒干10天小块的香蕉皮<sup>[70]</sup>碾碎后进行酸碱处理,pH为5.20时对La(III)的最大吸收量为47.8 mg/g;除去污垢和杂质干燥后的印度锯末<sup>[30, 71]</sup>在最佳pH值6.0时,两文献研究得出的对La(III)的最大吸收量平均为163.4 mg/g。树叶作为一种简单而廉价的生物吸附剂,由于含有多种成分,如多酚类化合物、农业色素和蛋白质,可为重金属结合提供官能团,因此常用于从溶液中去除重金属<sup>[73]</sup>。用不经过任何处理的干红松树叶<sup>[32]</sup>磨成粉,最佳pH值为5.0时吸附

30 min 后, 对 La(III) 的最大吸收量为 22.94 mg/g; 采用侧柏叶粉<sup>[72]</sup>最佳 pH 值为 4.0 时吸附 60 min 后, La(III) 最大吸收量为 28.65 mg/g. 文献[60]对榴莲皮进行清洗, 将其内皮切成小块, 大小约为 1 cm. 然后, 将切碎的榴莲皮在 60 °C 的烤箱中干燥 24 h, 然后磨成粉末. 再进一步处理, 提取出浅褐色的果胶吸附水溶液中的镧, 实验表明: 最佳吸附参数为 pH 为 4.0, 接触时间为 90 min, 温度为 25 °C, 最大吸附量为 41.2 mg/g.

### 3.2 铈的吸附

据文献结果统计, Ce(III) 吸附效果玉米芯>柑桔皮>西柚皮>树叶. 文献[49]利用柠檬酸铵改性除杂烘干后的红松叶粉, 吸附水溶液中的 Ce(III), 结果表明: 在 pH 值为 6, 温度为 20 °C, 初始 Ce(III) 浓度为 90 mg/L, 接触时间 85 min 的条件下, 对 Ce(III) 的最佳吸收量为 109 mg/g. 利用去离子水除去污垢和杂质的玉米芯<sup>[50]</sup>, 60 °C 烘箱中干燥 24 h 后磨碎的颗粒吸附 Ce(III), 当 pH 值为 6, 温度为 50 °C 时, Ce(III) 的最大吸收量为 180.2 mg/g. 采用侧柏叶粉<sup>[72]</sup>最佳 pH 值为 4.0 时, 90 min 后, Ce(III) 的最大吸收量为 32.05 mg/g. 文献[29]用去除白瓤恒温干燥恒重后的西柚皮吸附水溶液中的 Ce(III), 研究结果表明 Ce(III) 与 La(III) 的吸附最佳 pH 值相同为 5.0 时, 吸附平衡时间相同为 60 min, 吸附剂的最佳用量相同为 0.25 g/L, Ce(III) 的最大吸收量为 159.30 mg/g 比 La(III) 的吸收量稍小. 在去除白瓤恒温干燥恒重后的柑桔皮<sup>[59]</sup>最佳 pH 值为 5.0 时, 接触时间 60 min, 吸附剂的最佳用量分别为 0.252 g/L 时 Ce(III) 离子的最大吸收量为 162.79 mg/g.

### 3.3 其他稀土离子的吸附

文献[51]利用当地一家啤酒厂供应的麦芽废根(MSR), 在 50 °C 的温度下干燥一夜后吸附 Eu(III), 并与活性炭做对比, 在 pH 值为 4.5 时, 麦芽废根(MSR)对 Ce(III) 最大吸收量为 145 mg/g, 高于活性炭 84 mg/g. 将收集到的丁香树皮彻底清洗<sup>[61]</sup>, 然后放入 60 °C 的热风炉中 3 天至 4 天烘干, 烘干后粉碎成细粉, 用于吸收 Pr(III), 结果表明在 pH 值 6.63 时, 480 min 后, Pr(III) 去除率可达 94%. 文献[74]用水去除了土壤和灰尘及根和芽的紫花苜蓿茎, 在 60 °C 烘箱中干燥 1 周后磨成粉, 过 100 目(0.15 mm)筛, 一部分进行羧基、氨基、硫和酯基团上不同的化学官能团进行修饰改性, 去除水溶液中的 Er(III) 和 Ho(III), 实验表明当生物基质被酯化时, 与 Er(III) 和 Ho(III) 的结合急剧减少, 氨基、硫官能团修饰改性的紫花苜蓿茎, Er(III) 和 Ho(III) 结合略有下降, 约为 30%~40%, 说明氨基、硫这些官能团于紫花苜蓿茎吸附 Er(III) 和

Ho(III) 起着一定的作用. pH 为 3~4 时, 紫花苜蓿茎上起作用的官能团是羧基, 说明, 羧基基团在紫花苜蓿生物基上起主要作用. 而紫花苜蓿茎在 pH 值为 5.0 时, 对 Gd(III) 和 Nd(III) 2 种元素的吸附结合最佳<sup>[75]</sup>. 紫花苜蓿茎与 Gd(III) 和 Nd(III) 结合发生在接触后的前 5 min, 吸附完成几乎达到 100%, 并在 60 min 内保持不变. 紫花苜蓿茎吸附 Gd(III), 研究表明紫花苜蓿茎的羧基在金属离子结合中起着最重要的作用. 然而, 对于 Nd(III) 来说, 不仅发现羧基在结合中起着重要的作用, 而且紫花苜蓿茎上的氨基也在 Nd(III) 的结合中起着重要的作用. 文献[76]从干燥的仙人掌叶子中分离出来纤维制备生物炭, 实验结果表明, 该生物炭在 pH 值为 3 的酸性溶液中对 Sm(III) 最大吸附量为 90 mg/g, 在 pH 值为 6.5 近中性溶液中对 Sm(III) 具有非常高的吸附能力, 最大吸附量为 350 mg/g.

综上, 将近年来农业废弃物吸附稀土离子吸附影响因素与应用研究进行归纳, 如表 1 所列, 可以看出其中部分将农业废弃物改性制备的生物炭(稻壳活性炭、仙人掌生物炭)与芸香科柑桔属水果皮(西柚皮、柑橘皮)相对其他农业废弃物吸附剂吸附量较大, 生物炭平衡时间较长, 芸香科柑桔属水果皮吸附平衡时间短. 因此: ①可考虑在稀土矿区及周边农田稀土污染治理中选用反应速率较慢、吸附效果较好的生物炭作为吸附材料, 以求长期、稳定、无二次污染的效果. ②在稀土废水污染处理中稀土离子治理方面可选用吸附量大、反应速率大、操作简便的芸香科柑桔属水果皮作为吸附材料, 以达快速高效的目的. ③可尝试将芸香科柑桔属水果皮改性制备成生物炭, 探求改性后是否能够在保证反应速率快的前提下, 吸附量有所提高.

## 4 农业废弃物吸附稀土离子的吸附模型研究

### 4.1 吸附等温线、动力学及热力学模型

吸附等温线是吸附剂表面上的分子或离子相对位置与相互作用的主要描述, 也是优化吸附剂使用的关键. 在本研究中测试了等温线方程, 即 Langmuir 方程和 Freundlich 方程. 大量学者通过实验研究发现吸附等温线包括线性和非线性 2 种, 文献[19]对吸附等温线做了很好的归纳.

吸附动力学研究是通过研究控制机理, 求吸附过程最佳反应条件的重要工具, 动力学模型清楚的表达了吸附机制和反应速率控制过程, 如弥散机制或化学反应过程. 大量学者主要应用了准一级(pseudo-first-order)、准二级(pseudo-second-order)

表 1 农业废弃物吸附稀土离子的应用与吸附影响因素  
 Table 1 Influencing factors and application of agriculture waste on adsorption rare earth metals

稀土离子	吸附剂	最佳吸附 pH 值	最佳生物吸附剂用量 / $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	最佳吸附温度 /K	吸附平衡时间 /min	最大吸附量 / $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	参考文献
La(III)	西柚皮	5	0.25	/	60	171.2	[29]
La(III)	印度锯末	6	0.2	323	180	160.2	[30]
La(III)	红松叶粉	5	/	/	30	22.94	[32]
La(III)	稻壳活性炭	3.5	/	/	60	175.4	[63]
La(III)	改性竹炭	7.2	/	298	480	120	[68]
La(III)	复合生物炭	4	/	295	360	11.88	[58]
La(III)	柑桔皮	5	2	/	60	154.86	[59]
La(III)	香蕉皮	5.2	/	/	/	47.8	[70]
La(III)	侧柏叶粉	4	/	/	60	28.65	[72]
La(III)	印度锯末	6	0.2	/	180	166.6	[71]
La(III)	玉米芯	6	0.25	/	180	76.9	[71]
La(III)	菠萝冠	6	0.25	/	180	100	[71]
La(III)	橙皮	6	0.25	/	180	125	[71]
La(III)	榴莲皮果胶	4	0.35	/	90	41.2	[60]
Ce(III)	西柚皮	5	0.25	/	60	159.3	[29]
Ce(III)	红松叶粉	5	/	/	15	17.24	[32]
Ce(III)	复合生物炭	4	/	295	360	12.57	[58]
Ce(III)	柑桔皮	5	2	/	60	162.79	[59]
Ce(III)	侧柏叶粉	4	/	/	60	32.05	[72]
Ce(III)	改性红松叶粉	6	/	293	85	109	[49]
Ce(III)	玉米芯	6	/	/	240	180.2	[50]
Pr(III)	丁香树皮	6.63	/	/	480	1.225	[61]
Nd(III)	复合生物炭	4	/	295	360	16.74	[58]
Nd(III)	紫花苜蓿茎	5	/	/	/	/	[75]
Sm(III)	仙人掌生物炭	6.5	/	/	/	350	[76]
Eu(III)	麦芽废根	4.5	/	/	60	145	[51]
Gd(III)	紫花苜蓿茎	5	/	/	/	/	[75]
Gd(III)	香蕉皮	5.2	/	/	/	47.8	[70]
Ho(III)	紫花苜蓿茎	3~4	/	/	/	/	[74]
Er(III)	稻壳活性炭	3.5	/	/	30	250	[67]
Er(III)	紫花苜蓿茎	3~4	/	/	/	/	[74]

“/”表示在文献中未见相应报道.

和颗粒内扩散动力学方程 (intraparticle diffusion model) 和 Elovich 模型来进行动力学描述。

热力学方程是研究自由能( $\Delta G^\circ$ )、焓( $\Delta H^\circ$ )和熵( $\Delta S^\circ$ )等热力学参数的变化的方程,是研究吸附热力学行为是最常用的方程。自由能( $\Delta G^\circ$ )、焓( $\Delta H^\circ$ )和熵( $\Delta S^\circ$ )这些参数提供了与吸附过程相关的固有能量变化的重要信息。

#### 4.2 稀土离子的农业废弃物吸附模型研究现状

文献[29]通过计算比较 Langmuir 和 Freundlich 等温线模型,结果表明 La(III)和 Ce(III)在西柚皮上的吸附特性更符合 Langmuir 等温线模型;采用准一级和准二级模型来表征西柚皮吸附过程的动力学,结果表明,准二级模型最适合描述 2 种金属离子的生物吸附动力学;通过计算热力学参数( $\Delta G^\circ$ 、 $\Delta H^\circ$ 和  $\Delta S^\circ$ )得出在 20~50 °C 时,吸附是可行的、自发的和吸热的。文献 [30] 通过计算等温线常数、相关系数值 ( $R^2$ )和误差值(SSE, SE, RMSE 和 APE%),比较 5 种等温线模型 (Langmuir、Freundlich、D-R isotherm、R-P model、Sips model),结果 Sips isotherm 更符合印度锯末对 La(III)吸附特性的描述;采用准一级和准二级模型来表征印度锯末吸附过程的动力学,结果表明,准一级模型最适合描述 La(III)金属离子的生物吸附动力学;通过热力学计算,印度锯末吸附过程是自发的、吸热的、随机的,且在 50 °C 时表现出最大自发性。而文献[71]与文献[30]给出的结果不同,其认为 Freundlich 等温线模型更符合印度锯末对 La(III)吸附特性的描述。文献[32]通过计算 3 种模型 (Freundlich、Langmuir 和 D-R isotherm)结果表明,红松树叶对 La(III)和 Ce(III)的吸附可以用 Langmuir 等温式来解释;生物吸附本质上是吸热的和自发的。文献[63],计算得到稻壳活性炭吸附 La(III)和 Er(III)可用准二级模型描述,Langmuir 和 Freundlich 等温线均可用来描述 La(III)和 Er(III)在稻壳活性炭上的等温吸附。文献[68]通过计算, Freundlich 较 Langmuir 等温线模型更适合描述竹炭吸附 La(III)过程,准二级模型适合描述此反应吸附动力学。文献[58]采用准一级、准二级、颗粒内扩散动力学方程 (intraparticle diffusion model) 和 Elovich model 4 种模型研究了稀土离子在生物炭复合材料上的吸附动力学,结果表明准二级模型能更好的描述对 La(III)、Ce(III)、Nd(III)的吸附过程。文献[59]采用 Langmuir、Freundlich 和 D-R isotherm 等温线模型研究了镧和铈的吸附行为,结果显示 Langmuir 和 Freundlich 等温线模型与实验数据都吻合较好,采用准一级、准二级对吸附动力学进行了测试,结果表明,符合准二级模型。在四种不同的温度

下,测定了两种吸附过程的自由能( $\Delta G^\circ$ )、焓( $\Delta H^\circ$ )和熵( $\Delta S^\circ$ )热力学参数,结果表明,La(III)和 Ce(III)在橘皮上的吸附是一个自发的吸热过程。文献[70]采用 Langmuir 和 Freundlich 等温线模型进行了实验分析,用相关系数( $R^2$ )对这 2 种模型进行了比较,结果显示 2 种等温线均较好地描述了 Gd(III)的吸附,而 La(III)的吸附仅适用于 Langmuir 等温线的描述。文献[72]用 Langmuir 和 Freundlich 等温线描述吸附过程,结果显示 Langmuir 等温线与实验数据吻合较好;通过热力学参数计算表明,吸附是吸热的、自发的。文献[60]为了了解 La(III)在榴莲果皮胶上的吸附机理,采用 4 种等温线吸附模型 (Langmuir、Freundlich、Temkin isotherm 和 D-R isotherm)分析,结果显示可用 Freundlich 或 Temkin isotherm 等温线吸附模型表示;采用准一级、准二级、颗粒内扩散、Boyd's 模型对吸附动力学进行了研究,结果表明吸附是由准二级动力学控制的。文献[49]通过热力学参数计算结果表明改性红松叶粉对 Ce(III)吸附过程是放热的;用 Freundlich、Langmuir 和 D-R isotherm 等温线研究了等温吸附模型,结果表明,吸附符合 Langmuir 等温吸附模型。文献[50]与文献[60]相同采用 4 种动力学模型分析吸附动力学,表明准一级模型能准确表达吸附动力学,薄膜扩散过程是 Ce(III)在玉米芯上唯一的速率限制吸附过程;采用 3 种等温线吸附模型 (Langmuir、Freundlich 和 D-R isotherm)分析,结果显示 Langmuir 能更好的描述玉米芯吸附 Ce(III)的过程;通过热力学计算,结果显示吸附是吸热和自发的。文献[51]动力学研究过程与文献[58]一样,结果显示准二级模型与 Elovich model 同样可描述麦芽废根吸附 Eu(III)的动力学;与文献[50]一样,采用 3 种等温线吸附模型分析,结果显示 Langmuir 模型更适合。文献[61]与文献[60]相同采用 4 种等温线吸附模型分析,结果显示 Langmuir 模型更适合描述丁香树皮粉吸附 Pr(III)的过程;采用准一级、准二级模型进行了动力学计算,结果表明该吸附过程更符合准二级模型。

综上,将近年来包括木材加工的副产物在内的农业废弃物<sup>[77]</sup>吸附稀土离子的等温线模型与动力学模型研究进行归纳,如表 2 所列,分析得出:①农业废弃物吸附稀土离子的动力学可用准一级模型或准二级模型描述。②Langmuir 与 Freundlich 吸附等温线模型可以较好的描述农业废弃物吸附稀土离子的过程。③在研究新型农业废弃物吸附剂吸附过程时可以着重研究上述 2 种模型。

表 2 农业废弃物吸附稀土离子的等温线模型与动力学模型研究  
**Table 2 Isotherms models and kinetics of adsorption for agriculture waste on  
 adsorption rare earth metals**

吸附剂	稀土离子	等温线模型	动力学模型	参考文献
西柚皮	La(III), Ce(III)	Langmuir	pseudo-second-order	[29]
印度锯末	La(III)	Sips isotherm	pseudo-first-order	[30]
红松叶粉	La(III), Ce(III)	Langmuir	/	[32]
稻壳活性炭 n	La(III), Er(III)	Langmuir, Freundlich	pseudo-second-order	[63]
改性竹炭	La(III)	Freundlich	pseudo-second-order	[68]
复合生物炭	La(III), Ce(III), Nd(III)	/	pseudo-second-order	[58]
柑桔皮	La(III), Ce(III)	Langmuir, Freundlich	pseudo-second-order	[59]
香蕉皮	La(III)	Langmuir	/	[70]
香蕉皮	Gd(III)	Langmuir, Freundlich	/	[70]
侧柏叶粉	La(III), Ce(III)	Langmuir	/	[72]
印度锯末	La(III)	Freundlich	/	[71]
玉米芯	La(III)	/	/	[71]
菠萝冠	La(III)	/	/	[71]
橙皮	La(III)	/	/	[71]
榴莲果胶	La(III)	Freundlich, Temkin	pseudo-second-order	[60]
改性红松叶粉	Ce(III)	Langmuir	/	[49]
玉米芯	Ce(III)	Langmuir	pseudo-first-order	[50]
麦芽废根	Eu(III)	Langmuir	pseudo-first-order, Elovich	[51]
丁香树皮	Pr(III)	Langmuir	pseudo-second-order	[61]
紫花苜蓿茎	Ho(III), Er(III), Nd(III), Gd(III)	/	/	[74-75]
仙人掌生物炭	Sm(III)	/	/	[76]

“/”表示在文献中未见相应报道。

## 5 展 望

前人通过比较重金属离子污染各种治理方法的优缺点, 发现吸附法具有低浓度废水和废水深度处理时效果较好、操作简单、成本相对较低的特点, 值得推广应用。由于稀土离子部分性质与重金属离子性质相似, 因此, 稀土离子污染治理可参照重金属污染治理方法。通过比较各种吸附材料发现, 农业废弃物吸附材料因是农业副产物具有廉价、易得的优势。归纳总结农业废弃物吸附材料吸附稀土离子的研究, 发现部分吸附材料具有吸附量大、反应速率快、操作简单等特点, 值得深入研究。在今后的研究中可以考

虑从以下方面着手:

1) 某些农业废弃物吸附材料吸附量相对较低, 因此可以考虑通过物理、化学等手段对这类吸附材料进行改性。通过改性消除杂质、提高比表面积、增多活性基团、增加化学稳定性和机械强度, 进而达到提高吸附量的目的。

2) 上述文献中集中研究了农业废弃物对单一分析纯的稀土离子(例如 La、Ce 等)吸附性能, 但是稀土金属是伴生的, 多种稀土离子共同存在, 相互竞争吸附的问题文献中未提及, 因此解决多种稀土离子竞争吸附的问题是农业废弃物工业化应用的关键。

3) 根据文献研究统计, 今后研究农业废弃物吸附稀土离子的动力学可集中在准一级模型或准二级模

型研究, 吸附过程可集中在 Langmuir 与 Freundlich 吸附等温线模型研究。

4)单一的吸附材料处理技术因治理效果有限, 已经不能满足当前治理稀土污染的要求, 可以考虑多种农业废弃物吸附剂联合使用, 或与物理、化学或微生物技术综合应用, 并着重研究、解决治理过程中稀土离子的迁移、转化机理。

5)文献中对农业废弃物吸附材料再生利用也未提及, 吸附材料多次解析后吸附性能改变的研究也应该值得深入研究。

6)农业废弃物吸附的稀土离子回收再利用的方法, 提高绿色修复工业产值的问题也是今后值得深入思考解决的问题。

### 参考文献:

- [1] ANASTOPOULOS I, BHATNAGAR A, LIMA E C. Adsorption of rare earth metals: A review of recent literature[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 221: 954-962.
- [2] DAS N, DAS D. Recovery of rare earth metals through biosorption: An overview[J]. *Journal of Rare Earths*, 2013, 31(10): 933-943.
- [3] 池汝安, 王淀佐. 稀土矿物加工[M]. 北京: 科学出版社, 2014: 6-7.
- [4] GWENZI W, MANGORI L, DANHA C, et al. Sources, behaviour, and environmental and human health risks of hightechnology rare earth elements as emerging contaminants[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 636: 299-313.
- [5] HARANATH D, MISHRA S, JOSHI A G, et al. Effective doping of rare-earth ions in silica gel: A novel approach to design active electronic devices[J]. *Nano-Micro Lett*, 2011, 3(3): 141-145.
- [6] MATSUURA D. Red, green, and blue upconversion luminescence of trivalent-rare-earth ion-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 81(24): 4526-4528.
- [7] 贺飞, 盖世丽, 杨飘萍, 等. 稀土上转换荧光材料的发光性质调变及其应用[J]. *发光学报*, 2018, 39(1): 92-105.
- [8] CHENG R H, ZHOU Y J, HOU Q L, et al. ZnO/SiO<sub>2</sub>-modified rare-earth-metal ternary catalyst bearing quaternary ammonium salts for synthesis of high molecular weight poly(propylene carbonate)[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39 (8): 1303-1310.
- [9] POLLNAU M. Rare-earth-doped waveguide amplifiers and lasers[J]. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 2017, 51: 111-168.
- [10] 涂婷, 王月, 安达, 等. 赣南稀土矿区地下水污染现状、危害及处理技术与展望[J]. *环境工程技术学报*, 2017, 7(6): 691-699.
- [11] 朱为方, 徐素琴, 邵萍萍, 等. 赣南稀土区生物效应研究—稀土日允许摄入量[J]. *中国环境科学*, 1997, 17(1): 63-66.
- [12] 陈祖义, 朱旭东. 稀土元素的骨蓄积性、毒性及其对人群健康的潜在危害[J]. *生态与农村环境学报*, 2008, 24(1): 88-91.
- [13] 吴磊, 周跃平, 钟宏京. 赣南稀土矿区白血病病例对照研究[J]. *中华流行病学杂志*, 2003, 24(10): 879-882.
- [14] 吕赞, 王应军, 冷雪, 等. 稀土铈对水华鱼腥藻生理特性及藻毒素释放的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2012, 31(9): 1677-1683.
- [15] 孟晓红, 贾瑛, 付超然. 重金属稀土元素污染在水生物体内的生物富集[J]. *农业环境保护*, 2000, 19(1): 50-52.
- [16] 周丹. 生物炭对离子型稀土矿区污染土壤的修复研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2018.
- [17] 刘立华, 杨正池, 赵露. 重金属吸附材料的研究进展[J]. *中国材料进展*, 2018, 37(2): 100-107.
- [18] 马倩怡, 陈志强, 陈志彪, 等. 南方红壤侵蚀流域水稻田中稀土元素的迁移累积特征[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(3): 1172-1178.
- [19] 张青青, 陈志强, 陈志彪, 等. 模拟降雨下离子型稀土矿区坡面产流产沙与稀土迁移规律[J]. *稀土*, 2018, 39(5): 56-69.
- [20] 肖作义, 马耀祖, 郑春丽, 等. 季节性冻融作用对土壤吸附稀土元素镧的影响[J]. *应用化工*, 2018, 47(9): 1841-1845.
- [21] 郭钟群, 赵奎, 金解放, 等. 不同吸附剂对稀土离子的吸附特性研究进展[J]. *中国稀土学报*, 2018, 36(4): 406-416.
- [22] 施华珍, 刘坤, 汤睿, 等. 有机改性磁性碱性钙基膨润土的制备及对 Cu(II) 和 Mn(II) 的吸附[J]. *化工进展*, 2018, 37(11): 4509-4521.
- [23] KHAN T A, MUKHLIF A A, KHAN A A. Uptake of Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> from simulated wastewater using muskmelon peel biochar: Isotherm and kinetic studies[J]. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, 2017, 4(3): 236-248.
- [24] GUPTA N K, GUPTA A, RAMTEKE P, et al. Biosorption—a green method for the preconcentration of rare earth elements (REEs) from waste solutions: A review[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 274: 148-164.
- [25] 梁长利, 段敏静, 许宝泉, 等. 稀土离子微生物吸附研究进展[J]. *中国稀土学报*, 2017, 35(4): 449-460.
- [26] VIJAYARAGHAVAN K, YUN Y S. Bacterial biosorbents and biosorption[J]. *Biotechnology Advances*, 2008, 26(3): 266-291.
- [27] JAYA S V C, DAS N. Screening of Biowaste Materials for the Sorption of Cerium (III) from Aqueous Environment[J]. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 2014, 5(5): 402-408.
- [28] JAYA S V C, DAS D, DAS N. Optimization of parameters for praseodymium (III) biosorption onto biowaste materials using response surface methodology: Equilibrium, kinetic and regeneration studies[J]. *Ecological Engineering*, 2015, 81: 321-327.
- [29] TORAB-MOSTAEDI M, ASADOLLAHZADEH M, HEMMATI A, et al. Biosorption of lanthanum and cerium from aqueous solutions by grapefruit peel: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2015, 41(2): 559-573.
- [30] DAS D, JAYA S V C, DAS N. Recovery of lanthanum (III) from aqueous solution using biosorbents of plant and animal origin: batch and column studies[J]. *Minerals Engineering*, 2014, 69: 40-56.
- [31] AHSAN M A, KATLA S K, ISLAM M T, et al. Adsorptive removal of methylene blue, tetracycline and Cr (VI) from water using sulfonated tea waste[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2018, 11: 23-40.
- [32] KÜTAHYALI C, SERT S, ÇETINKAYA B, et al. Factors affecting



- lanthanum and cerium biosorption on *Pinus brutia* leaf powder[J]. Separation Science and Technology, 2010, 45: 1456–1462.
- [33] 姜成名, 张萌, 殷旗, 等. 谷壳和柚子皮生物炭的制备及其对红壤重金属的稳定化效应[J]. 环境污染与防治, 2018, 40(7): 760–769.
- [34] GAO S, LUO T T, ZHOU Q, et al. Surface sodium lignosulphonate-immobilized sawdust particle as an efficient adsorbent for capturing  $Hg^{2+}$  from aqueous solution[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 517: 9–17.
- [35] JI Z H, FENG C L, WU X F, et al. Composite of biomass and lead resistant *Aspergillus oryzae* for highly efficient aqueous phase Pb (II) adsorption [J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2017, 36(6): 1658–1666.
- [36] AHMED S B, STOICA-GUZUN A, KAMAR F H, et al. Ultrasound enhanced removal of lead from wastewater by hazelnut shell: an experimental design methodology [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2019, 16(3): 1249–1260.
- [37] VILARDI G, PALMA L D, VERDONE N. Heavy metals adsorption by banana peels micro-powder. Equilibrium modeling by non-linear models [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2018, 26(3): 455–464.
- [38] CORREIA I K S, SANTOS P F, SANTANA C S, et al. Application of coconut shell, banana peel, spent coffee grounds, eucalyptus bark, piassava (*Attalea funifera*) and water hyacinth (*Eichornia crassipes*) in the adsorption of  $Pb^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  ions in water [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6(2): 2319–2334.
- [39] LIU S, XU W H, LIU Y G, et al. Facile synthesis of Cu(II) impregnated biochar with enhanced adsorption activity for the removal of doxycycline hydrochloride from water[J]. Science of the Total Environment, 2017, 592: 546–553.
- [40] IMAMOGLU M, OZTURK A, AYDM S, et al. Adsorption of Cu(II) ions from aqueous solution by hazelnut husk activated carbon prepared with potassium acetate [J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2017, 39(8): 1144–1148.
- [41] 李本盛, 吴彩斌, 倪帅男, 等. 柚皮残渣制备活性炭对  $Cu^{2+}$  吸附性能[J]. 有色金属科学与工程, 2018, 9(6): 38–44.
- [42] AHMAD A, Zahid Ali GHAZI Z A, SAEED M. et al. A comparative study of the removal of Cr (VI) from synthetic solution using natural biosorbents[J]. New Journal of Chemistry, 2017, 41(19): 10799–10807.
- [43] ARIM A L, CECILIO D F M, QUINA M J, et al. Development and characterization of pine bark with enhanced capacity for uptaking Cr (III) from aqueous solutions [J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering 2017, 96(4): 855–864.
- [44] LIN C, LUO W J, LUO T T, et al. A study on adsorption of Cr(VI) by modified rice straw: Characteristics, performances and mechanism [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 196: 626–634.
- [45] ENNIYA I, RGHIOUI L, JOURANI A. Adsorption of hexavalent chromium in aqueous solution on activated carbon prepared from apple peels [J]. Sustainable Chemistry and Pharmacy, 2018, 7: 9–16.
- [46] WANG R Z, HUANG D L, LIU Y G, et al. Investigating the adsorption behavior and the relative distribution of  $Cd^{2+}$  sorption mechanisms on biochars by different feedstock [J]. Bioresource Technology, 2018, 261: 265–271.
- [47] XIANG J X, LIN Q T, CHENG S L, et al. Enhanced adsorption of Cd (II) from aqueous solution by a magnesium oxide-rice husk biochar composite [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(14): 14032–14042.
- [48] CHEN Y N, WANG H, ZHAO W, et al. Four different kinds of peels as adsorbents for the removal of Cd (II) from aqueous solution: Kinetics, isotherm and mechanism [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018, 88: 146–151.
- [49] KÜTAHYALI C, SERT S, ÇETINKAYA B, et al. Biosorption of Ce (III) onto modified *Pinus brutia* leaf powder using central composite design[J]. Wood Science and Technology, 2012, 46(4): 721–736.
- [50] JAYA S V C, DAS D, DAS N. Optimization of parameters for cerium (III) biosorption onto biowaste materials of animal and plant origin using 5-level Box-Behnken design: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and regeneration studies[J]. Journal of Rare Earths, 2014, 32(8): 745–758.
- [51] ANAGNOSTOPOULOS V A, SYMEOPOULOS B D. Sorption of europium by malt spent rootlets, a low cost biosorbent: effect of pH, kinetics and equilibrium studies[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2013, 295(1): 7–13.
- [52] LIN G, WANG S X, ZHANG L B, et al. Synthesis and evaluation of thiosemicarbazide functionalized corn bract for selective and efficient adsorption of Au(III) from aqueous solutions[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 258: 235–243.
- [53] 李锦, 祖艳群, 李刚, 等. 载镧或铈生物炭吸附水体中 As (V) 的作用机制[J]. 环境科学, 2018, 39(5): 2211–2218.
- [54] GARDEA-TORRESDEY J L, ROSA G, PERALTA-VIDEA J R. Use of phytofiltration technologies in the removal of heavy metals: a review[J]. Pure Appl. Chem, 2004, 76(4): 801–813.
- [55] VOLESKY B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century[J]. Hydrometallurgy, 2001, 59 (2/3): 203–216.
- [56] DEMIRBAS A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 157 (2/3): 220–229.
- [57] PAGNANELLI F, MAINELLI S, VEGLIÒ F, et al. Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modelling[J]. Chemical Engineering Science, 2003, 58: 4709–4717.
- [58] K OLODYNSKA D, BAK J, MAJDANSKA, et al. Sorption of lanthanide ions on biochar composites[J]. Journal of Rare Earths, 2018, 36(11): 1212–1220.
- [59] TORAB-MOSTAEDI, MEISAM. Biosorption of lanthanum and cerium from aqueous solutions using tangerine (*Citrus reticulata*) peel: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies[J]. Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly, 2013, 19 (1): 79–88.
- [60] KUSRINI E, WICAKSONO W, GUNAWAN C, et al. Kinetics,

- mechanism, and thermodynamics of lanthanum adsorption on pectin extracted from durian rind[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(5): 6580–6588.
- [61] SWAIN K K, MISHRA P M, DEVI A P. Biosorption of Praseodymium (III) using *Terminalia arjuna* bark powder in batch systems: isotherm and kinetic studies[J]. *Water Science & Technology*, 2018, 77(3): 727–738.
- [62] LALHRUAITLUANGA H, JAYARAM K, PRASAD M N V. Lead (II) adsorption from aqueous solutions by raw and activated charcoals of *Melocanna baccifera* Roxburgh (bamboo)—A comparative study [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 175: 311–318.
- [63] AWWAD N S, GAD H M H, AHMAD M I. Sorption of lanthanum and erbium from aqueous solution by activated carbon prepared from rice husk[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2010, 81: 593–599.
- [64] PANDA G C, DASA S K, CHATTERJEE S, et al. Adsorption of cadmium on husk of *Lathyrus sativus*: Physico chemical study[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2006, 50(1): 49–54.
- [65] ZHANG Z, SHI D, DING H, et al. Biosorption characteristics of 1,8-dihydroxy anthraquinone onto *Aspergillus oryzae* CGM-CC5992 biomass[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2015, 12(10): 3351–3362.
- [66] SHAABAN M, ZWIETEN L V, BASHIR, et al. A concise review of biochar application to agricultural soils to improve soil conditions and fight pollution[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 228: 429–440.
- [67] GONZAGA M I S, MACKOWIAK C L, COMERFORD N B, et al. Pyrolysis methods impact biosolids-derived biochar composition, maize growth and nutrition[J]. *Soil and Tillage Research*, 2017, 165: 59–65.
- [68] CHEN Q. Study on the adsorption of lanthanum (III) from aqueous solution by bamboo charcoal[J]. *Journal of Rare Earths*, 2010, 28: 125–131.
- [69] IFTEKHAR S, RAMASAMY D L, SRIVASTAVA V, et al. Understanding the factors affecting the adsorption of Lanthanum using different adsorbents: A critical review[J]. *Chemosphere*, 2018, 204: 413–430.
- [70] OYSWO O A, ONYANGO M S, WOLKERSDORFER C. Lanthanides removal from mine water using banana peels nanosorbent[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2018, 15(6): 1265–1274.
- [71] JAYA S V C, DAS N. Relevant approach to assess the performance of biowaste materials for the recovery of Lanthanum (III) from aqueous medium [J]. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 2014, 5(6): 88–94.
- [72] SERT S, Ceren KÜTAHYALI C, INAN S, et al. Biosorption of lanthanum and cerium from aqueous solutions by *Platanus orientalis* leaf powder[J]. *Hydrometallurgy*, 2008, 90(1): 13–18.
- [73] AOYAMA M, TSUDA M, CHO N S, et al. Adsorption of trivalent chromium from dilute solution by conifer leaves[J]. *Wood Science and Technology*, 2000, 34(1): 55–63.
- [74] GARDEA-TORRESEDEY J L, TIEMANN K J, PERALTA-VIDEA J R, et al. Binding of erbium(III) and holmium(III) to native and chemically modified alfalfa biomass: a spectroscopic investigation[J]. *Microchemical Journal*, 2004, 76(1/2): 65–76.
- [75] PARSONS J G, PERALTA-VIDEA J R, TIEMANN K J, et al. Use of chemical modification and spectroscopic techniques to determine the binding and coordination of gadolinium (III) and neodymium (III) ions by alfalfa biomass[J]. *Talanta*, 2005, 67(1): 34–45.
- [76] HADJITTOFI L, CHARALAMBOUS S, PASHALIDIS I. Removal of trivalent samarium from aqueous solutions by activated biochar derived from cactus fibres[J]. *Journal of Rare Earths*, 2016, 34(1): 99–104.
- [77] 蔡蕊, 宋黎明, 庞长洸, 等. 利用农业废弃物处理水体重金属污染的研究进展[J]. *中国给水排水*, 2014, 30(24): 61–65.