

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.06.011

## 蚯蚓粪生物炭对废水中 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附效果

刘智峰\*, 汤波, 宋凤敏, 赵佐平, 刘瑾

(陕西理工大学 化学与环境科学学院, 陕南秦巴山区生物资源综合开发协同创新中心, 汉中 723001)

**摘要:** 采用高温热解的方法制备了一种蚯蚓粪生物炭(EB), 并用其吸附废水中的 $\text{Cd}^{2+}$ , 研究了 $\text{Cd}^{2+}$ 初始浓度、pH、EB投加量、反应温度、吸附时间对吸附效果的影响, 分析了等温吸附和吸附动力学特征。结果表明: $\text{Cd}^{2+}$ 的初始浓度为8 mg/L, EB的投加量为2.0 g/L, pH=5.0, 温度为30 °C, 吸附时间为150 min条件下吸附效果最佳, $\text{Cd}^{2+}$ 去除率可达96.79%。蚯蚓粪生物炭对 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附过程更符合Freundlich等温吸附模型和准二级吸附动力学模型, 吸附过程是以多层非均相吸附为主的化学吸附。

**关键词:** 蚯蚓粪; 生物炭;  $\text{Cd}^{2+}$ ; 吸附机理

**中图分类号:** X703.1      **文献标识码:** A

## Adsorption Performance of Earthworm Manure Biochar to $\text{Cd}^{2+}$ in Wastewater

LIU Zhifeng\*, TANG Bo, SONG Fengmin, ZHAO Zuoping, LIU Jin

(School of Chemistry and Environmental Science, Shaanxi University of Technology, Qinba Mountains of Bio-Resource Collaborative Innovation Center of Southern Shaanxi province, Hanzhong 723001, China)

**Abstract:** Earthworm manure biochar (EB) was prepared by high temperature pyrolysis and used to adsorb  $\text{Cd}^{2+}$  in wastewater. The influencing factors, such as initial concentration of  $\text{Cd}^{2+}$ , pH value, dosage of the biochar, temperature and adsorption time, were investigated. The adsorption mechanism was discussed by isothermal adsorption model and adsorption dynamics model. The results showed that the optimum adsorption conditions were as follows: the initial concentration of  $\text{Cd}^{2+}$  was 8 mg/L, the dosage of biochar was 2.0 g/L, pH value was 5.0, the temperature was 30 °C, the adsorption time was 150 min. Under the above circumstance, the removal rate of  $\text{Cd}^{2+}$  reached 96.79%. The adsorption process of  $\text{Cd}^{2+}$  could be well fitted by the Freundlich isothermal adsorption model and the quasi-secondary adsorption kinetics model. The adsorption process was a chemical adsorption which was mainly controlled by multi-layer heterogeneous adsorption.

**Keywords:** earthworm manure; biochar;  $\text{Cd}^{2+}$ ; adsorption mechanism

天然水体中的镉主要来源于采矿、电镀、印染和皮革等行业排放的废水, 并通过食物链的生物浓缩

收稿日期: 2020-03-09

修回日期: 2020-06-10

作者简介: 刘智峰(1979—), 男, 甘肃天水人, 副教授, 主要从事环境污染与修复方面研究。

email: lzhi Feng2005@163.com

基金项目: 陕西理工大学科研项目(SLGRCQD2027, SLGFPZX2001); 陕西省教育厅科技计划项目(20JY008)

和生物放大作用进入人体,造成骨骼、肾脏、肺等部位的损害,甚至诱发致畸、致癌作用,对人体健康具有极大的潜在生态风险,国际癌症研究机构将镉列为第一类致癌物质<sup>[1]</sup>。近年来,含镉废水处理的常用方法主要有沉淀法、吸附法、离子交换法、生物法等<sup>[2]</sup>。其中吸附法是利用多孔材料通过物理、化学作用吸附水体中重金属离子从而达到净化水质的一种方法<sup>[3]</sup>。生物炭作为一种新兴的吸附材料,因其价格低廉、吸附性能优越而广泛应用于生态环保领域,生物炭的制备材料多种多样,不同材料之间的吸附性能相差极大<sup>[4]</sup>,寻找一种吸附效果良好而又易于获得的生物炭材料显得尤为重要。

蚯蚓粪是蚯蚓摄食各种有机废弃物后分解转化的一种含有腐殖酸、粗灰分等物质的化合物团聚体,有机质含量约为19.74%~42.20%,腐殖酸含量约为11.7%~25.8%<sup>[5]</sup>。蚯蚓粪结构疏松,比表面较大,而且腐殖酸中富含羟基、羧基、氨基、羰基等官能团,易于与重金属离子发生络合反应,罗根华等<sup>[6]</sup>、黄月华等<sup>[7]</sup>利用蚯蚓粪吸附水中的 $\text{Cu}^{2+}$ ,去除率可达90%。但由于蚯蚓粪结构松散,且含有一定的致病菌,进入水体后容易分散等原因,其吸附性能受到限制。鉴于此,本研究以蚯蚓粪为原料,通过热解的方法制备蚯蚓粪生物炭(EB),以此来提高蚯蚓粪结构强度,增加蚯蚓粪比表面积,并用来处理含镉废水,探讨不同因素对EB吸附性能的影响,以期对蚯蚓粪的资源化利用和含镉废水的处理提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

主要试剂: $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、NaOH和浓HCl等。主要仪器:pH计(雷磁 PHS-25C)、电导率仪(雷磁 DDS-307A)、元素分析仪(德国元素 Vario EL cube)、原子吸收火焰分光光度计(岛津 AA-6880)、恒温水浴振荡摇床(浙江金坛 SHA-C)、真空泵(长城 SHB-III)、电热鼓风干燥箱(天津泰斯特 WGLL-230BE)、真空管式马弗炉(上海迅博 SX 2-2.5-10)。

### 1.2 EB的制备

蚯蚓粪取自陕西康运生物科技有限公司,蚯蚓品种为赤子爱胜蚓。将新鲜的蚯蚓粪平铺在阴凉处晾干,剔除杂物,碾碎后过80目筛,置于干燥器中备用。取适量经过预处理的蚯蚓粪放入坩埚中,置于真空管式马弗炉内,在600℃下热解2 h,得到的产

物即为蚯蚓粪生物炭<sup>[8]</sup>。

### 1.3 吸附实验

实验中的含镉废水为 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (分析纯)配制而成的模拟废水。取50 mL一定浓度的含 $\text{Cd}^{2+}$ 废水置于具塞塑料试管中,分别加入一定量的EB吸附剂,用缓冲液调节pH,设置温度和转速,置于水浴振荡摇床吸附20 h,静置、离心,取上清液在石墨炉原子吸收分光光度计上测定 $\text{Cd}^{2+}$ 浓度,并根据公式(1)和(2)计算EB对 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附量和去除率。

$$q_t = (C_0 - C_t) \times V / m \quad (1)$$

$$R = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中, $q_t$ 为吸附平衡时 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附量(mg/g); $R$ 为去除率; $C_0$ 为 $\text{Cd}^{2+}$ 的初始浓度(mg/L); $C_t$ 为 $t$ 时刻 $\text{Cd}^{2+}$ 的浓度(mg/L); $V$ 为溶液体积(mL); $m$ 为吸附剂用量(g)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 EB的理化性质

表1中所列为EB的理化性质。由表1可见,EB与原蚯蚓粪相比,H和O元素含量均明显降低,C元素含量增加,H/C和O/C比值明显降低。已有研究表明H/C越低,芳香族有机物含量越高,O/C越低,有机物非极性越强<sup>[9]</sup>。元素分析说明:蚯蚓粪经过600℃热解2 h后,其中的大分子有机物进一步向芳香族化合物转化,非极性增强,稳定性提高<sup>[10]</sup>。另一方面,由于高温热解作用,蚯蚓粪的碳化程度加剧,氧化态的灰分物质增多,pH由8.12提高到10.44。

表1 EB的理化性质

Tab.1 Physicochemical property of EB

指标	蚯蚓粪	蚯蚓粪生物炭
C/(wt.%)	14.68	17.23
H/(wt.%)	5.04	1.86
O/(wt.%)	33.18	10.47
H/C	0.34	0.11
O/C	2.26	0.61
pH	8.12	10.44

### 2.2 不同因素对EB吸附 $\text{Cd}^{2+}$ 的效果影响

#### 2.2.1 初始浓度对吸附性能的影响

分别取浓度为0.5、1、2、4、8、10、12、16、20 mg/L的 $\text{Cd}^{2+}$ 溶液各50 mL,分别加入2.0 g/L的EB,调节pH为5.0,温度30℃,转速130 r·min<sup>-1</sup>,水浴振荡吸附20 h后测定 $\text{Cd}^{2+}$ 溶液浓度,结果如图1所示。 $\text{Cd}^{2+}$

初始浓度由 0.5 mg/L 增大到 8 mg/L 的过程中,吸附量迅速提高到 3.87 mg/g,去除率达到 96.79 %。继续增大初始浓度后,吸附量增幅减小,去除率明显降低。这是因为  $\text{Cd}^{2+}$  浓度增大初期,吸附剂表面活性基团未被金属离子占据,进入吸附位点的  $\text{Cd}^{2+}$  越多,吸附量越大,但当浓度大于 10 mg/L 后,吸附位点逐渐趋于饱和,再增加  $\text{Cd}^{2+}$  数量,被吸附的  $\text{Cd}^{2+}$  数量很少,残留在溶液中的  $\text{Cd}^{2+}$  增多,造成去除率大幅下降<sup>[11]</sup>。因此,实验确定  $\text{Cd}^{2+}$  初始浓度为 8 mg/L。

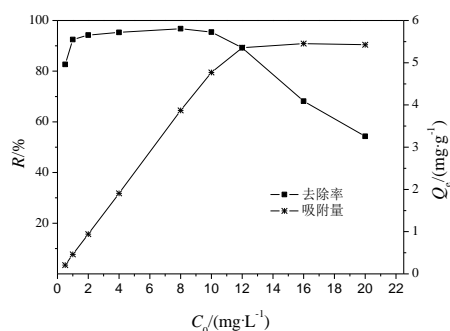


图1 初始浓度对EB吸附 $\text{Cd}^{2+}$ 性能的影响

Fig.1 Effect of initial concentration on adsorption performance of  $\text{Cd}^{2+}$  by EB

### 2.2.2 投加量对吸附性能的影响

取 6 份浓度为 8 mg/L 的  $\text{Cd}^{2+}$  溶液各 50 mL, 分别投加 EB 使其浓度为 0.5、1.0、1.5、2.0、3.0 和 4.0 g/L, 调节 pH 为 5.0, 温度 30 °C, 转速 130 r·min<sup>-1</sup>, 水浴振荡吸附 20 h 后测定  $\text{Cd}^{2+}$  溶液浓度, 结果如图 2 所示。投加量从 0.5 g/L 增大到 2.0 g/L 过程中, 去除率迅速增高, 当投加量大于 2.0 g/L 后, 去除率增幅逐渐变小, 趋于平缓。这是因为随着吸附剂投加量的增加, 所能提供的吸附位点数目不断增多, EB 对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附量不断提高, 当投加量超过 2.0 g/L 后, EB 颗粒之间互相团聚, 阻碍了 EB 与  $\text{Cd}^{2+}$  的接触面几率, 单位质量吸附量开始降低<sup>[12]</sup>。因此本实验确定最佳投加量为 2.0 g/L。

### 2.2.3 pH 对吸附性能的影响

取 7 份浓度为 8 mg/L 的  $\text{Cd}^{2+}$  溶液各 50 mL, 每份投加 EB 2.0 g/L, 调节 pH 分别为 3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、5.5 和 6.0, 保持温度 30 °C, 转速 130 r·min<sup>-1</sup>, 水浴振荡吸附 20 h 后测定  $\text{Cd}^{2+}$  溶液浓度, 结果如图 3 所示。溶液 pH 由 3.0 增大到 5.0, 去除率逐渐增大, pH 超过 5.0 后, 去除率增幅不明显。究其原因, pH 越低,  $\text{H}^+$  浓度越高, 与  $\text{Cd}^{2+}$  竞争吸附位点的干扰越强,

同时  $\text{H}^+$  浓度也会显著影响生物炭表面的电荷分配, 进而影响吸附效果<sup>[13]</sup>。因此本实验确定溶液最佳 pH 为 5.0。

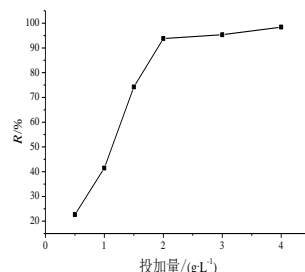


图2 投加量对EB吸附 $\text{Cd}^{2+}$ 性能的影响

Fig.2 Effect of EB amount on adsorption performance of  $\text{Cd}^{2+}$

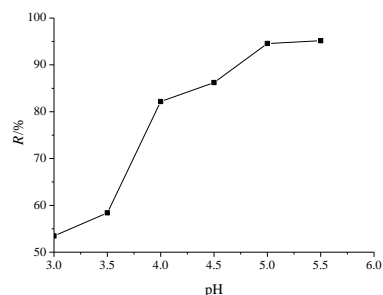


图3 pH对EB吸附 $\text{Cd}^{2+}$ 性能的影响

Fig.3 Effect of pH on adsorption performance of  $\text{Cd}^{2+}$  by EB

### 2.2.4 温度对吸附性能的影响

取 6 份浓度为 8 mg/L 的  $\text{Cd}^{2+}$  溶液各 50 mL, 调节 EB 投加量为 2.0 g/L, pH 为 5.0, 分别在 10、20、30、40、50 和 60 °C 下水浴振荡吸附 20 h 后测定  $\text{Cd}^{2+}$  溶液浓度, 结果如图 4 所示。反应温度由 10 °C 增加至 30 °C 的过程中, 去除率迅速增大, 之后继续升高温度, 去除率增幅不大。说明 EB 对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附是一个吸热主导过程, 温度上升,  $\text{Cd}^{2+}$  热运动加剧, 增加了与 EB 的碰撞几率, 吸附量和去除率增加, 当吸附位点接近饱和时, 温度对吸附效果的影响减弱。因此本实验确定最佳温度为 30 °C。

### 2.2.5 时间对吸附性能的影响

取浓度为 8 mg/L 的  $\text{Cd}^{2+}$  溶液 50 mL, 调节 EB 投加量为 2.0 g/L, pH 为 5.0, 在 30 °C 的条件下分别振荡 5、10、15、30、60、90、150、300、720、1200、1440 min 后取上清液测定  $\text{Cd}^{2+}$  溶液浓度, 结果如图 5 所示。吸附量在 150 min 内增长迅速, 达到 3.89 mg/g, 去除率达到 95 % 以上, 150 min 后基本达到吸附平衡。

这是因为在未达到吸附平衡前,EB表面的吸附位点比较充足,很容易和 $\text{Cd}^{2+}$ 结合,吸附量和去除率快速提高,超过150 min后,EB表面的吸附位点趋于饱和,溶液中的 $\text{Cd}^{2+}$ 竞争有限的空余位点,吸附过程减缓,最后吸附与脱附的 $\text{Cd}^{2+}$ 几乎相等时,吸附过程达到平衡<sup>[14]</sup>。本实验确定最佳吸附时间为150 min。

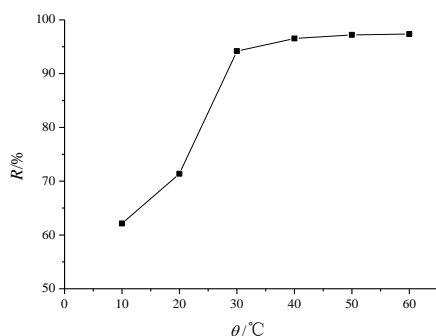


图4 温度对EB吸附 $\text{Cd}^{2+}$ 性能的影响

Fig.4 Effect of temperature on adsorption performance of  $\text{Cd}^{2+}$  by EB

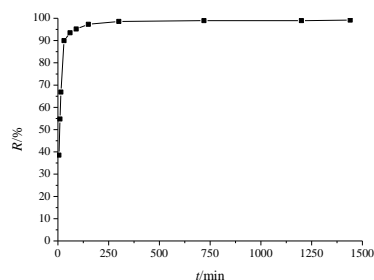


图5 时间对EB吸附 $\text{Cd}^{2+}$ 性能的影响

Fig.5 Effect of time on adsorption performance of  $\text{Cd}^{2+}$  by EB

## 2.3 吸附机理探讨

### (1) 吸附热力学研究

利用等温吸附模型 Langmuir(公式3)和 Freundlich(公式4)对EB吸附 $\text{Cd}^{2+}$ 的过程进行非线性拟合,拟合参数如表2所示。

$$\text{Langmuir模型: } \frac{1}{Q_t} = \left( \frac{1}{K_L Q_m} \right) \left( \frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{Q_m} \quad (3)$$

$$\text{Freundlich模型: } \lg Q_t = \lg K_f + (\lg C_e)/n \quad (4)$$

式中, $Q_t$ 表示平衡吸附量( $\text{mg/g}$ ); $Q_m$ 表示理论最大吸附量( $\text{mg/g}$ ); $C_e$ 表示 $\text{Cd}^{2+}$ 平衡浓度( $\text{mg/L}$ ); $K_L$ 、 $K_f$ 、 $n$ 均为模型常数。

由表2可知,Langmuir和Freundlich模型均能较好地拟合吸附结果,相关系数( $R^2$ )分别为0.988和

0.948。Freundlich模型对吸附的结果拟合略好于Langmuir模型,说明EB对 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附以多层非均相吸附为主<sup>[8]</sup>。Langmuir模型中得到的理论最大吸附量( $Q_m$ )为14.58  $\text{mg/g}$ ,明显高于已有报道未热解处理的蚯蚓粪吸附量(3.42  $\text{mg/g}$ )<sup>[6]</sup>,说明蚯蚓粪经过热解处理后,吸附容量明显提升,吸附潜力较大。 $n$ 表征了吸附剂的吸附性能, $n$ 值越小,吸附能力越强,实验中 $n$ 值为1.300,位于0~10之间,说明EB对 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附能力较强。

### (2) 吸附动力学研究

采用准一级动力学模型(公式5)和准二级动力学模型(公式6)对吸附过程进行拟合,拟合参数如表3所示。

$$\text{准一级动力学模型: } \ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_{e, \text{cal}} - K_1 t \quad (5)$$

$$\text{准二级动力学模型: } \frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_{e, \text{cal}}^2} + \frac{t}{Q_{e, \text{cal}}} \quad (6)$$

式中, $Q_t$ 、 $Q_e$ 表示 $t$ 时间和平衡时间的吸附量( $\text{mg/g}$ ); $Q_{e, \text{cal}}$ 表示模型对平衡吸附量的拟合结果( $\text{mg/g}$ ); $t$ 表示反应时间( $\text{min}$ ); $K_1$ 、 $K_2$ 表示准一、二级动力学吸附速率常数。

表2 EB吸附 $\text{Cd}^{2+}$ 的等温线拟合参数

Tab.2 Fitting parameters of adsorption isotherm of  $\text{Cd}^{2+}$  on EB

等温模型	Langmuir吸附曲线			Freundlich吸附曲线		
	$R^2$	$Q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L$	$R^2$	$n$	$K_f$
参数	0.988	14.58	0.998	0.948	1.300	9.919

表3 EB吸附 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附动力学模型拟合参数

Tab.3 Fitting parameters of adsorption kinetics models for  $\text{Cd}^{2+}$  on EB

项目	$C_0/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
			$Q_{e, \text{cal}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_1/\text{min}$	$R^2$	$Q_{e, \text{cal}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_2/\text{min}$	$R^2$
参数	8.0	3.97	1.07	0.004	0.733	4.13	34.67	0.991

由表3可知,准二级动力学模型的相关系数 $R^2=0.991$ 大于准一级动力学模型的相关系数 $R^2=0.733$ ,同时准二级动力学模型预测的理论最大吸附量 $Q_{e, \text{cal}}=4.13 \text{ mg/g}$ 与实测值 $Q_e=3.97 \text{ mg/g}$ 更接近,说明EB吸附 $\text{Cd}^{2+}$ 的过程更符合准二级动力学模型,吸附速率主要由化学吸附控制。



### 3 结论

(1)EB对含 $\text{Cd}^{2+}$ 废水的最佳吸附条件为:初始浓度8 mg/L,吸附剂投加量2.0 g/L, pH=5.0, 温度30 ℃, 吸附时间150 min, 在此条件下 $\text{Cd}^{2+}$ 的去除率达到96.79 %。

(2)Langmuir型等温模型和Freundlich型等温模型对吸附过程的拟合结果表明,EB对含 $\text{Cd}^{2+}$ 废水的吸附过程更符合Freundlich型,以多层非均相吸附为主。

(3)准一级动力学模型和准二级动力学模型对吸附过程的拟合结果表明,EB对含 $\text{Cd}^{2+}$ 废水的吸附更符合准二级模型,吸附速率主要由化学吸附控制。

### 参考文献

- [1] 刘强,林乃明,沙春鹏,等.钢铁材料电镀镉的研究现状[J].表面技术,2017,46(1):146-157.  
Liu Q, Lin N M, Sha C P, et al. Research status of cadmium electroplating on steel materials[J]. Surface Technology, 2017, 46(1): 146-157 (in Chinese).
- [2] 张长平,张彤,王子月.镉污染水处理技术及展望[J].化工技术与开发,2016,45(11):47-50.  
Zhang C P, Zhang T, Wang Z Y. Prospect of cadmium polluted water treatment technology [J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2016, 45(11): 47-50 (in Chinese).
- [3] Demirel B, Göl N, Onay T. Evaluation of heavy metal content in digestate from batch anaerobic co-digestion of sunflower hulls and poultry manure[J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2013, 15 (2): 242-246.
- [4] 嵇梦圆,胡逸文,梁程,等.农林废弃物基生物炭对重金属铅和镉的吸附特性[J].生态与农村环境学报,2020,36(1):106-114.  
Ji M Y, Hu Y W, Liang C, et al. Adsorption of lead and cadmium on biochars produced from agroforestry wastes [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2020, 36 (1): 106-114 (in Chinese).
- [5] 李扬,乔玉辉,莫晓辉,等.蚯蚓粪作为土壤重金属污染修复剂的潜力分析[J].农业环境科学学报,2010,29(S1):250-255.  
Li Y, Qiao Y H, Mo X H, et al. Analysis for earthworm feces as one of potential repair agents of heavy metal contamination in soil [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2010, 29(S1): 250-255 (in Chinese).
- [6] 罗根华,高东联,罗泽华,等.蚯蚓粪对重金属Cu(II)的吸附性能研究[J].地球与环境,2014,42(6):796-800.  
Luo G H, Gao D L, Luo Z H, et al. Study on the absorption of vermicompost to heavy metal Cu ( II ) [J]. Earth and Environment, 2014, 42(6): 796-800 (in Chinese).
- [7] 黄月华,彭越,杨飞.蚯蚓粪生物炭吸附水中 $\text{Cu}^{2+}$ 的动力学热力学分析[J].华南师范大学学报(自然科学版),2016,48(6):111-117.  
Huang Y H, Peng Y, Yang F, et al. Kinetic and thermodynamic analyses of  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption by vermicompost[J]. Journal of South China Normal University (Natural Science Edition), 2016, 48(6):111-117 (in Chinese).
- [8] 郭海艳,李雪琴,王章鸿,等.蚯蚓粪生物炭对Cu(II)的吸附性能[J].环境工程学报,2016,10(7):3833-3818.  
Guo H Y, Li X Q, Wang Z H, et al. Performances of Cu ( II ) adsorption by biochar derived from earthworm manure[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(7): 3833-3818 (in Chinese).
- [9] Schimmelpfennig S, Glaser B. One step forward toward characterization: Some important material properties to distinguish biochars [J]. Journal of Environmental Quality, 2012,41(4):1001-1013.
- [10] Cimo G, Kucerik J, Bems A E, et al. Effect of healing time and temperature on the chemical characteristics of biochar from poultry manure [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(8): 191-1918.
- [11] 刘智峰,宋凤敏,葛红光,等.改性菌渣对含 $\text{Pb}^{2+}$ 废水吸附性能的影响[J].电镀与精饰,2019,44(5):31-37.  
Liu Z F, Song F M, Ge H G, et al. Effects of the modified shiitake residues on adsorption performance of wastewater containing  $\text{Pb}^{2+}$  [J]. Plating & Finishing, 2019, 44(5): 31-37 (in Chinese).
- [12] Song F M, Ge H G, Shi J, et al. Adsorption kinetics and thermodynamics of Ni (II) by Pisha sandstone [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2020, 22(179): 1-8.
- [13] 王侃,王子芳,高明,等.不同pH条件下生物质灰渣中 $\text{K}^+$ 释放动力学研究[J].中国生态农业学报,2014,22(2):171-176.  
Wang K, Wang Z F, Gao M, et al. Kinetics of  $\text{K}^+$  release from biomass ash under different pH conditions[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2014, 22(2): 171-176 (in Chinese).
- [14] Almasi A, Omidi M, Khddadian M, et al. Lead (II) and cadmium(II) removal from aqueous solution using processed walnut shell: Kinetic and equilibrium study [J]. Toxicological & Environmental Chemistry, 2012, 94(4): 660-671.