

煅烧紫贻贝壳粉对 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 的吸附热力学研究

纪丽丽¹, 宋文东², 王雅颖³, 郭健³, 王亚宁¹, 蔡璐¹

(1. 浙江海洋大学创新应用研究院, 浙江舟山 316022) (2. 浙江海洋大学石化与能源工程学院, 浙江舟山 316022)
(3. 浙江海洋大学食品与医药学院, 浙江舟山 316022)

摘要: 贻贝是我国的重要的海产经济贝类, 但由于养殖规模的增大而随之产生的废弃贻贝壳资源成为了关注的热点。研究发现贻贝壳是一种环境友好型的生物吸附剂, 本文通过高温煅烧处理, 进一步优化了贻贝壳的吸附性能, 采用 SEM、BET、XRD 和 IR 表征手段对贻贝壳的微结构、孔径及组成进行了分析; 同时探讨了贝壳粉吸附剂对 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 的吸附热力学性能。结果发现贻贝壳粉经高温煅烧后, 其主要成分为 CaO, 且比表面积显著增大, 比表面积达 7.8965 m²/g, 形成诸多纳米孔径, 直径在 0.5~1.1 nm, 吸附性能提高。贻贝壳吸附剂用量和溶液 pH 对 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 的吸附量影响较大, 吸附剂对 Cd²⁺ 的吸附量明显高于对 Pb²⁺ 的吸附量, 且吸附剂对 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 的吸附均符合 Freundlich 等温吸附模型。由此可知, 煅烧后的紫贻贝壳是一种优良廉价的生物吸附剂, 可将其开发成一种针对性去除废水中重金属 Cd²⁺ 的新型吸附剂。

关键词: 紫贻贝壳; 高温煅烧; 重金属; 吸附热力学

文章编号: 1673-9078(2017)6-178-183

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.6.026

Thermodynamics of the Adsorption of Cadmium (II) and Lead (II) Ions in Calcined Purple Mussel Shells

Ji Li-li¹, Song Wen-dong², Wang Ya-ying³, Guo Jian³, Wang Ya-ning¹, Cai Lu¹

(1. Innovation Application Institute, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China)

(2. College of Petrochemical and Energy Engineering, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China)

(3. College of Food and Medical, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China)

Abstract: The mussel is an important economic shellfish in China, but massive amounts of discarded shells due to increases in the scale of cultivation have become a focus of public attention. Studies have demonstrated that mussel shell is an environment-friendly bioadsorbent. In this study, the adsorption properties of mussel shell were optimized using the calcination method, and the microstructure, pore size, and composition of mussel shell were analyzed using scanning electron microscopy (SEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET) analysis, X-ray diffraction (XRD), and infrared (IR) spectroscopy. The adsorption thermodynamic properties of the shell powder to cadmium (II) and lead (II) were also explored. The results showed that the main component of mussel shell powders after calcination was calcium oxide. The specific area of mussel shell powders was significantly increased up to 7.8965 m²/g, many nanometer-sized pores were formed with a diameter of 0.5~1.1 nm, and the adsorption capacity of the mussel shell powders was enhanced. The adsorbent dosage and solution pH had a greater influence on the amounts of adsorbed cadmium (II) and lead (II), the amount of adsorbed cadmium (II) was significantly higher than that of adsorbed lead (II), and both adsorptions followed the Freundlich isotherm equation. Therefore, calcined mussel shell is an excellent low-cost biological adsorbent that can be developed into a new adsorbent targeting the heavy metal cadmium (II) in wastewater.

Key words: purple mussel shell; calcination; heavy metal; adsorption thermodynamics

据估算, 全球每年排放到环境中的有毒重金属有数百万吨之多, 其中铅约 34.6 万 t, 镉约 3.9 万 t, 并且排放量还在逐年增加。Cd 和 Pb 是动植物的非必需

收稿日期: 2016-11-01

基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目 (LQ16D060004)

作者简介: 纪丽丽 (1984-), 女, 博士, 助理研究员, 研究方向: 海洋资源高值化利用

通讯作者: 宋文东 (1960-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 海洋应用化学

元素, 它们因能与氨基酸侧链上的 S 原子和 N 原子发生作用, 而具有很高的毒性^[1]。为防止重金属污染, 科研人员研究出了多种去除废水中重金属离子的方法, 包括化学沉淀法、吸附剂法、电化学法和膜法等^[2]。由于高效及操作简单等特点, 活性炭吸附法在工业界得到了广泛的应用^[3]。但是活性炭价格昂贵, 很大程度上限制了其大规模的使用。因此, 研究者一直在致力于寻找高效廉价的吸附剂来代替活性炭。

由于天然生物吸附剂具有量大、成本低和吸附性能优良等特点,近年来,国内外学者开始关注废弃贝壳资源作为生物吸附剂用于去除废水中的重金属。Gao^[4]采用牡蛎壳粉吸附水溶中 Cd^{2+} 和 Co^{2+} , 发现吸附 24 h 即可达到吸附平衡,且对 Cd^{2+} 的吸附效果优于 Co^{2+} ; Tudor 等^[5]对比了三种贝壳类生物吸附剂(包括文蛤壳、牡蛎壳、龙虾壳)对重金属的吸附效果,发现三种吸附剂都表现出了优越的吸附能力。Köhler^[6]发现文石晶型的贝壳对废水中 Cd^{2+} 的去除效率远高于 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 等金属离子; Du 等^[7]发现文石型贻贝壳对 Cd^{2+} 的吸附效果最好,方解石型牡蛎壳对 Pb^{2+} 的吸附效果最好,经 XRD、SEM 和 XPS 表征,发现吸附的重金属参与到了贝壳的结构组成中。研究过程中发现经高温煅烧处理后的贝壳粉具有更优越的吸附性能, Yen 等^[8]发现经 900 °C 高温煅烧后的牡蛎壳粉几乎可以完全除去 Ni^{2+} 。目前,大部分研究报道是基于吸附性能探讨煅烧贝壳吸附重金属过程,尚未见从贝壳煅烧后组成变化角度分析吸附过程。

舟山是全国贻贝的主产区,出口量占全国总量的 60% 以上,其中嵊泗岛贻贝年产量约 10 万 t,产生贝壳约 8 万 t,与此同时产生大量的贝壳废弃物,大部分都被堆放在滩涂或海边,既给海洋环境造成污染,同时又浪费了资源。因此,贻贝壳资源高值化利用成为需要迫切解决的问题。本文以煅烧后的紫贻贝壳粉作为吸附剂,通过 SEM、XRD、IR 表征了煅烧前后贻贝壳粉的组成变化,并探讨了煅烧后的紫贻贝壳粉对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附热力学性能,为废弃紫贻贝壳资源的高值化利用提供了理论基础。

1 材料与方法

1.1 原料

紫贻贝壳,来自于舟山嵊泗县绿贻饲料加工有限公司。

1.2 贝壳粉煅烧处理

贝壳先用蒸馏水洗净,然后置于 0.14 mol/L 盐酸溶液浸泡 30 min,以除去贝壳表面杂质,然后用蒸馏水清洗干净。最后将洗后的贝壳粉碎,100 目过筛。将贝壳粉置于马弗炉中进行煅烧活化,煅烧温度 1000 °C,煅烧时间 60 min。

1.3 贝壳粉结构表征

1.3.1 扫描电镜结构分析

采用 S-4800 场发射扫描电子显微镜(SEM)观察

贝壳粉煅烧前后的表面微结构。

1.3.2 比表面积测定

采用 BK122T-B 型 BET 比表面测定仪,分别测定贝壳粉煅烧前后的比表面积、孔体积和孔径分布。测定条件:称量样品重量在 0.2~0.3 g 之间进行测量,体系温度加热至 200 °C、30 min,冷却 10 min 左右液氮上升测定 Q 值,待 Q 值前后两次测量结果相差小于 0.001 时为止,降液氮,气压充至 80 Pa,吸附质换为高纯氮气,加液氮进行测量。

1.3.3 XRD 表征

采用 DX-2700 型 X-射线高温衍射法分析贝壳粉煅烧前后的相变过程。将试样放入样品池,并用载玻片轻轻压制试样以保证试样表面的平整度,使其高度与样品池上的表面平齐。试样在加热的过程中,样品室应保持小于 1 Pa 的真空状态,加热速率为 0.1 °C/min,待测试温度恒温保温 5 min 后进行 XRD 测定。

仪器的工作条件:陶瓷铜靶 X 射线管,2.2 kW 功率,40 kV 电压,40 mA 电流,1 mm 发散狭缝,8 mm 探测器狭缝,2 θ 为 20°~80°,采用步进扫描方式进行扫描,扫描步长为 0.01°,每步积分时间为 0.1 s。

1.3.4 IR 表征

采用 Nicolet Nexus 6700 FTIR 傅立叶红外光谱仪分析贝壳粉煅烧前后成分的变化。样品的制备采用溴化钾压片法,取少量样品按添加特殊处理过的溴化钾,比例为 1:100(样本:溴化钾),于玛瑙研钵中研磨均匀,然后用手动压片机制成透明薄片进行测试。红外光谱仪条件为:分辨率 4 cm^{-1} ,扫描 16 次,扫描范围 4000~400 cm^{-1} 。

1.4 贝壳粉对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附性能研究

1.4.1 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 标准曲线的建立

准确称取硝酸镉 ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 0.2744 g 放入烧杯中,溶解于少量去离子水中,转移至 100 mL 容量瓶中去离子水定容至刻度,配制成镉标准溶液 (Cd^{2+} 质量浓度为 1 mg/mL)。将镉标准溶液用 0.16 mol/L 硝酸溶液稀释并配成 Cd^{2+} 质量浓度约为 0.002 mg/mL、0.0025 mg/mL、0.005 mg/mL、0.0075 mg/mL 和 0.01 mg/mL 的镉标准溶液系列,入原子吸收分光光度计按仪器工作条件测定吸光度,以 Cd^{2+} 质量浓度 C_{Cd} 对其相应吸光度 A_{Cd} 绘制标准曲线。

准确称取 1.5985 g 硝酸铅 ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) 于烧杯中,溶解于少量的去离子水中,于 1 L 容量瓶中去离子水定容至刻度,配制成铅标准溶液 (Pb^{2+} 质量浓度为 1 g/L)。将铅标准溶液用 0.16 mol/L 硝酸溶液稀释并配成铅标准溶液系列,入原子吸收分光光度计按仪器

工作条件测定吸光度, 以 Pb^{2+} 质量浓度 C_{Pb} 对其相应吸光度 A_{Pb} 绘制标准曲线。

仪器测试条件: SHIMASZU AA-6650 原子吸收分光光度计; 燃气流量为 1500 mL/min, 高度 5.0 mm, 位置-1.5 mm, 工作灯电流 2.0 mA, 预热灯电流 2.0 mA, 光谱带宽 0.4 nm, 负高压 300 V。

Cd^{2+} 标准曲线方程通过测试及拟合得到为: $A_{Cd}=64.939C_{Cd}+0.3057, R^2=0.9992$ 。

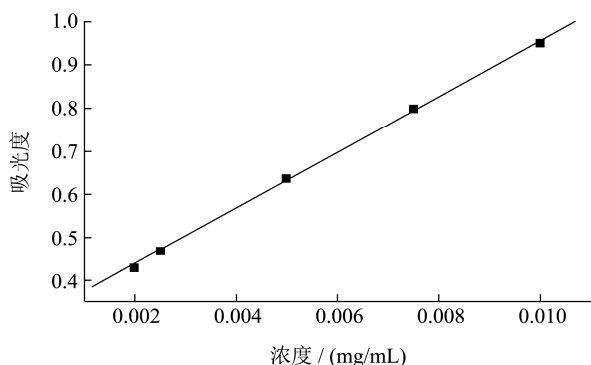


图1 Cd^{2+} 标准曲线

Fig.1 Standard curve of cadmium (II)

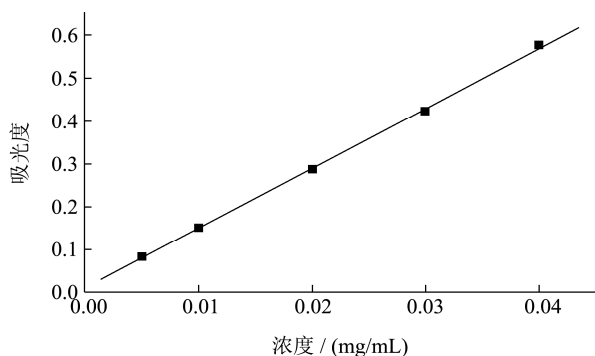


图2 Pb^{2+} 标准曲线

Fig.2 Standard curve of lead (II)

测定结果如图 1, 得知在 Cd^{2+} 质量浓度为 0.002~0.01 mg/mL 范围内, 标准曲线的线性关系良好。

通过测试及拟合, 得到 Pb^{2+} 标准曲线方程为: $A_{Pb}=14.030C_{Pb}+0.0094, R^2=0.9992$, 测定结果如图 2, 得知在 Pb^{2+} 质量浓度为 0.005~0.04 mg/mL 范围内, 标准曲线的线性关系良好。

1.4.2 吸附量的计算

通过原子吸收分光光度法测定不同条件下贝壳粉吸附两种重金属离子后重金属溶液的吸光度值, 计算相应溶液浓度, 以公式 (1) 计算出吸附量。

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \quad (1)$$

公式 (1) 中, q 为贝壳粉对金属离子的吸附量, mg/g; C_0 为吸附实验前各金属离子的初始浓度, mg/mL; C 为吸附后金属离子的浓度, mg/mL; V 为溶液体积, mL; m 为贝壳粉的

干重, g。

1.4.3 吸附剂用量对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附影响

室温条件下, 分别取 0.02 g、0.04 g、0.06 g、0.08 g、0.1 g 和 0.12 g 贝壳粉, 分别加至浓度为 10 mg/L Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 溶液中, 混匀, 定容到 100 mL, 调 pH 至 8.0, 静置 24 h, 8000 r/min 离心 30 min, 取上清液, 测吸光度, 平行测三次, 取平均值, 由公式(1)计算吸附量。

1.4.4 pH 对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附影响

室温条件下, 分别取六份 0.1 g 贝壳粉, 分别加至浓度为 10 mg/L Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 溶液中, 混匀, 定容到 100 mL, 分别调 pH 至 3、4、5、6、7 和 8, 静置 24 h, 8000 r/min 离心 30 min, 取上清液, 测吸光度, 平行测三次, 取平均值, 由公式 (1) 计算吸附量。

1.4.5 吸附等温线

室温条件下, 分别配制浓度为 5、50、100、200、300 和 400 mg/L 的 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 溶液 100 mL, 调节 pH 为 8.0, 加入煅烧贝壳粉吸附剂 0.1 g, 静置 24 h, 8000 r/min 离心 30 min, 取上清液, 测吸光度, 平行测三次, 取平均值, 由公式 (1) 计算平衡吸附量, 同时测定每组溶液的平衡浓度。

1.5 数据处理

采用 Origin 8.0 进行数据处理和吸附模型拟合。

2 结果与讨论

2.1 SEM 表征

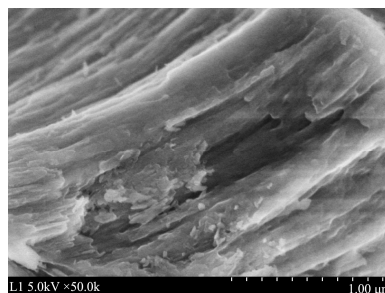


图3 未煅烧的紫贻贝壳粉

Fig.3 Uncalcined purple mussel shell powder

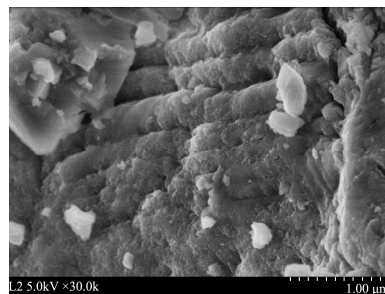


图4 煅烧后紫贻贝壳粉

Fig.4 Calcined purple mussel shell powder

贝壳粉煅烧前后的微结构如图3和图4所示。其中图3可以看出，未煅烧的贝壳粉组织质地紧致，几乎没有孔径存在；而图4中发现，贝壳粉经高温煅烧后，其组织质地较为疏松，比表面积显著增大，仔细观察可见表面出现微纳米级的均匀孔径，且存在大量孔穴，表明经煅烧后的贝壳粉具有优良的吸附能力。

2.2 比表面积及孔径分析

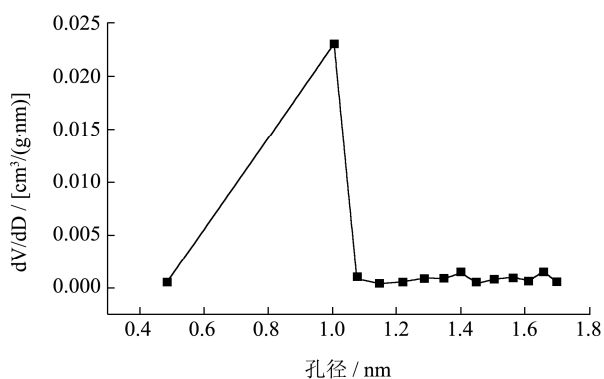


图5 煅烧后紫贻贝壳粉孔径分布

Fig.5 Pore size distribution of calcined purple mussel shell powder

经过煅烧处理后的紫贻贝壳粉，经BET测定，比表面积达7.8965 m²/g。从图5中可以看出，煅烧后的贝壳粉孔径分布比较集中，平均孔径分布在0.5~1.1 nm之间，这种微孔结构不但有利于其对气体及液体中小分子的吸附，且对一些体积不大的微生物等的吸附能力同样较强。

2.3 XRD 和 IR 表征

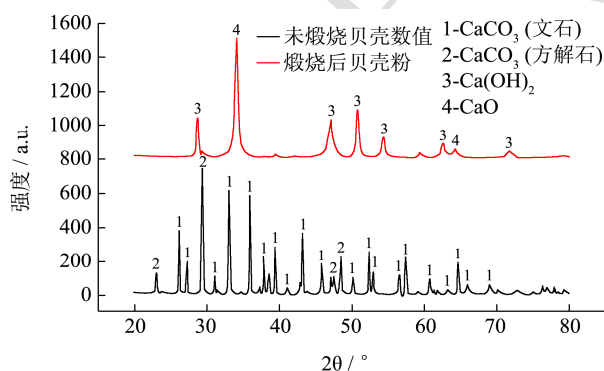


图6 贝壳粉煅烧前后 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of shell powder before and after calcination

贝壳粉在煅烧前后成分变化比较显著（见图6），未煅烧贝壳粉中同时存在两种不同类型的CaCO₃晶型，即文石和方解石晶型，但以文石晶型为主。1000℃煅烧后的贝壳粉中CaCO₃几乎全部变成CaO，由于CaO在空气中与H₂O接触易反应生成Ca(OH)₂，因此在煅烧后贝壳粉的XRD谱图中有Ca(OH)₂特征峰的

存在。

在图7中可以看出未煅烧贝壳粉在1460 cm⁻¹附近有明显的宽吸收峰，为C-O反对称伸缩振动；在874 cm⁻¹附近有尖锐的吸收峰，为CO₃²⁻面外弯曲振动峰；而在3470 cm⁻¹附近有一较弱宽吸收峰，为CO₃²⁻面内弯曲振动峰，

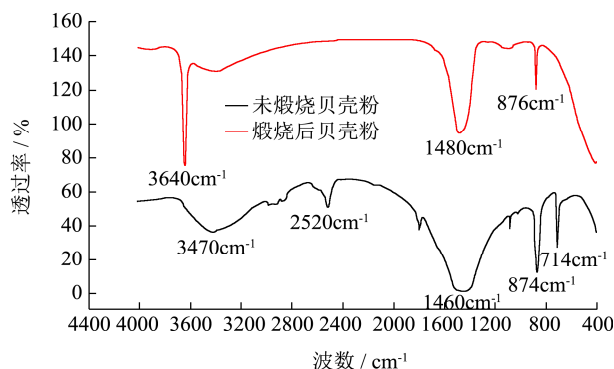


图7 贝壳粉煅烧前后 IR 图谱

Fig.7 IR spectra of shell powder before and after calcination

表明未煅烧贝壳粉的成分主要为碳酸钙。煅烧后的贝壳粉红外光谱在3640 cm⁻¹处的吸收峰变强，为游离OH的伸缩振动峰，而1480 cm⁻¹附近的宽峰和876 cm⁻¹附近的尖锐吸收峰减弱，说明经过高温煅烧后的贝壳粉绝大部分已经分解为CaO，与XRD表征结果基本一致。

2.4 贝壳粉对Cd²⁺和Pb²⁺的吸附性能研究

2.4.1 吸附剂用量对Cd²⁺和Pb²⁺的吸附效果影响

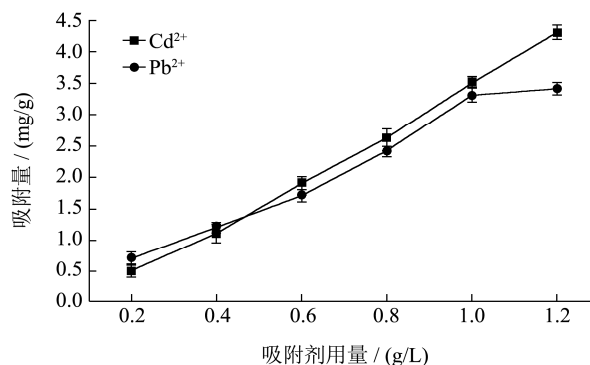


图8 吸附剂用量对Cd²⁺和Pb²⁺吸附量的影响

Fig.8 Influence of adsorbent dosages on the amounts of adsorbed cadmium (II) and lead (II)

由图8可以看出在一定吸附剂用量范围内，吸附剂对Cd²⁺的吸附量随着吸附剂加入量的增大而增大，且Cd²⁺与吸附剂用量成正比例关系；吸附剂对Pb²⁺的吸附量呈现出先增大后逐渐平缓的过程。当吸附剂用量小于0.44 g/L时，吸附剂对Pb²⁺的吸附量较大，大于0.44 g/L时，吸附剂对Cd²⁺的吸附量较大，即吸附

剂较低浓度时,有利于 Pb^{2+} 的吸附,较高浓度时有利于 Cd^{2+} 的吸附。侯晓龙等^[9]研究了人造沸石、炉灰、草木灰、木炭和活性炭五种物理吸附剂对重金属的吸附效果,探讨了不同吸附剂量(0.33、0.67、3.33、6.67和13.33 g/L)对重金属吸附量的影响,发现五种吸附剂对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附效果没有显著差别,最大吸附量均为 2 mg/g。本文制备的贻贝壳粉吸附剂对重金属 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 具有较好的吸附性能,当贝壳粉吸附剂加入量为 1.2 g/L 时,对 Cd^{2+} 的吸附量为 4.3 mg/g,对 Pb^{2+} 的吸附量为 3.4 mg/g,因此,经煅烧的贻贝壳粉的吸附性能优于上述五种物理吸附剂。

2.4.2 pH 对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附效果影响

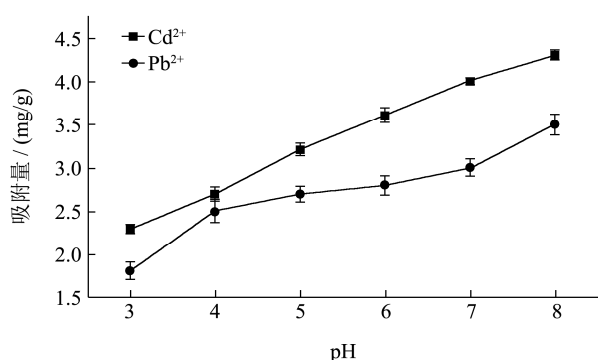


图9 pH 对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附量的影响

Fig.9 Influence of pH on the amounts of adsorbed cadmium (II) and lead (II)

溶液的 pH 值对吸附过程有重要的影响,它可以影响重金属离子和吸附剂表面之间的络合反应,静电作用和表面沉淀等物理化学吸附机制^[10]。随着溶液 pH 的增大,吸附剂对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量随之增大,且对 Cd^{2+} 的吸附量明显高于对 Pb^{2+} 的吸附量。在 pH 较低时,溶液中含有大量的 H^+ 离子,这些 H^+ 离子会与 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 竞争从吸附剂表面释放的 OH^- ,进而阻止 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 在吸附剂表面生成沉淀^[11]。当 pH 增大的时, Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 可以获得更多的 OH^- 用来形成 $Me(OH)_2$ 沉淀。

2.4.3 吸附等温线

Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 在吸附剂上的热力学吸附等温曲线见

表1 煅烧后贝壳粉吸附 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的 Freundlich 模型参数

Table 1 Freundlich model parameters of adsorptions of cadmium (II) and lead (II) by calcined shell powder

	Freundlich 等温吸附方程	R^2	Freundlich 常数/K	浓度指数/n
Cd^{2+}	$y=0.5052+0.8704x$	0.9313	1.66	1.15
Pb^{2+}	$y=0.2176+0.7009x$	0.9787	1.24	1.4

3 结论

本文通过对紫贻贝壳进行高温煅烧处理,制备了一种生物吸附剂,采用 SEM、BET、XRD 和 IR 表征

图 10,从图中可以看出,吸附剂对 Cd^{2+} 的吸附量显著高于对 Pb^{2+} 的吸附量。由于配位数为 6 的 Cd^{2+} 与 Ca^{2+} 半径非常相近($R_{Ca}=0.1\text{ nm}$, $R_{Cd}=0.095\text{ nm}$)^[12-14], Cd^{2+} 可以部分代替 Ca^{2+} 形成 $Cd_xCa_{(1-x)}(OH)_2$ 固溶体,因此吸附剂对 Cd^{2+} 的吸附量明显高于对 Pb^{2+} 的吸附量。

为研究 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 在吸附剂上的热力学机制,试验采用吸附模型对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附数据进行了拟合,结果显示 Freundlich 模型能够更好的拟合 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附数据(如图 11),且对 Pb^{2+} 吸附的拟合效果更佳。Freundlich 模型的拟合参数见表 1,当浓度指数 $1 < n < 10$ 时,表明该吸附为优惠型吸附,从表中可知,吸附剂对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附均为优惠型吸附过程。

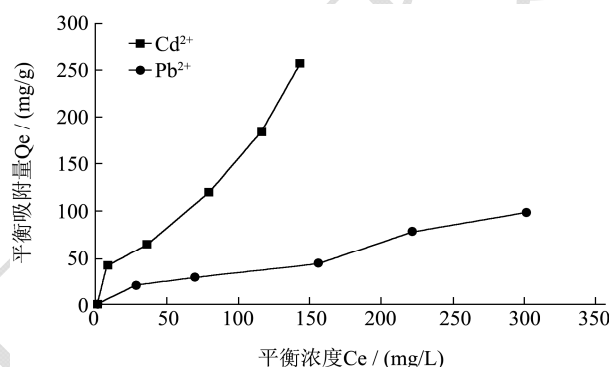


图10 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附等温曲线

Fig.10 Adsorption isotherm curves of cadmium (II) and lead(II)

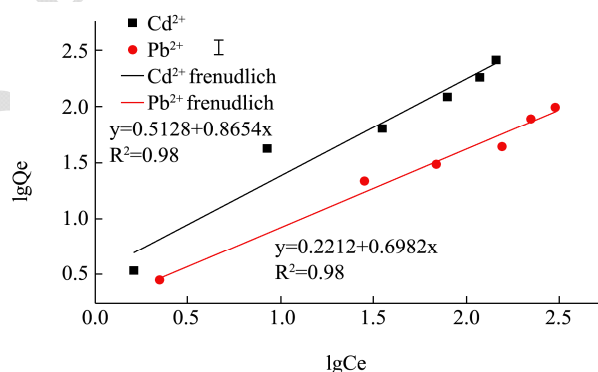


图11 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} Freundlich 等温吸附方程拟合

Fig.11 Fitting of the adsorptions of cadmium (II) and lead (II) to Freundlich isotherm equation

手段对吸附剂的微结构、孔径及组成进行了分析,实验发现贝壳粉经 1000 °C 的高温煅烧后,其主要成分为 CaO ,且比表面积显著增大,形成诸多纳米孔径,吸附性能提高。同时探讨了贝壳粉吸附剂对 Cd^{2+} 和

Pb²⁺的吸附热力学性能,发现吸附剂用量和溶液 pH 对 Cd²⁺和 Pb²⁺的吸附量影响较大,且吸附剂对 Cd²⁺的吸附量明显高于对 Pb²⁺的吸附量;通过对等温曲线进行吸附方程拟合,发现吸附剂对 Cd²⁺和 Pb²⁺的吸附均符合 Freundlich 等温吸附模型。通过本实验,我们总结了煅烧后贝壳粉对重金属 Cd²⁺和 Pb²⁺的吸附过程,贝壳粉首先通过表面的微孔对 Cd²⁺和 Pb²⁺进行物理吸附,然后对其进行化学吸收,但对 Cd²⁺和 Pb²⁺的化学吸收方式却不同,对 Cd²⁺的吸收中生成了 Cd_xCa_(1-x)(OH)₂和 Cd(OH)₂,而对 Pb²⁺的吸收只生成了 Pb(OH)₂。由此可知,煅烧后的紫贻贝壳是一种优良的生物吸附剂,在去除重金属尤其是 Cd²⁺的去除方面将会有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Nordberg G F. Essentiality and toxicity of metals [M]. In: Sarkar B, Ed. Heavy Metals in the Environment. New York, USA: McGraw Hill, 2002
- [2] 张嫦.机械工业废水中重金属离子的处理工艺研究[J].环境污染与防治,2003,25(6):348-350
ZHANG Chang. Research on processing technology of the ion of heavy metal in dustrial wastewater [J]. Environmental Pollution and Control, 2003, 25(6): 348-350
- [3] Kadirvelu K, Thamaraiselvi K, Namasivayam C. Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste [J]. Bioresource Technology, 2001, 76(1): 63-65
- [4] Gao Y J. Cadmium and cobalt removal from heavy metal solution using oyster shells adsorbent [J]. Asian Journal of Chemistry, 2011, 25(15): 1098-1101
- [5] Tudor H E, Gryte C C, Harris C C. Seashells: Detoxifying agents for metalcontaminated waters [J]. Water Air & Soil Pollution, 2006, 173(1-4): 209-242
- [6] Köhler S. Removal of cadmium from wastewaters by aragonite shdls and the influence of other divalent cations [J]. Environmental Science and Teclmology, 2007, 41(1): 112-118
- [7] Du Y, Lian F, Zhu L. Biosorption of divalent Pb, Cd and Zn on aragonite and calcite mollusk shells [J]. Environmental Pollution, 2011, 159(7): 1763-1768
- [8] Yen H Y, Li J Y. Process optimization for Ni (II) removal from wastewater by calcined oyster shell powders using Taguchi method [J]. Journal of Environmental Management, 2015, 161: 344-349
- [9] 侯晓龙,刘爱琴,蔡丽平.五种物理吸附剂对模拟废水中重金属的吸附效果[J].亚热带农业研究,2012,8(2):105-112
HOU Xiao-long, LIU Ai-qin, CAI Li-ping. Heavy metal absorption effect of five physical adsorbents from simulated wastewater [J]. Subtropical Agriculture Research, 2012, 8(2): 105-112
- [10] Abollino O, Aceto M, Malandrino M, et al. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite: Effect of pH and organic substances [J]. Water Research, 2003, 37(7): 1619-1627
- [11] Pokrovsky O S, Schott J. Surface chemistry and dissolution kinetics of divalent metal carbonates [J]. Environmental Science and Technology, 2002, 36(3): 426-432
- [12] Dauphin Y. Comparison of the soluble matrices of the calcitic prismatic layer of *Pinnanobilis*(*Mollusca*, *Bivalvia*, *Pteriomorpha*) [J]. Comparative Biochemistry and Physiology-Part A: Molecular and Integrative Physiology, 2002, 132(3): 577-590
- [13] Prieto M, Cubillas P, Fernández-Gonzalez Ángeles. Uptake of dissolved Cd by biogenic and abiogenic aragonite: a comparison with sorption onto calcite [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003, 67(20): 3859-3869
- [14] Zhang Z. Immobilization of lead and cadmium from aqueous solution and contaminated sediment using nano-hydroxyapatite [J]. Environmental Pollution, 2010, 158(2): 514-519