doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2026.17.033

FeMg－LDO@CSBC 复合材料制备优化与吸附微塑料性能研究

郭　梅[1,2]　段宏伟[1,2]　赵斯杰[1,2]　纪冠亚[3]　张若宇[1,4]　陈学庚[1,4]

（1.石河子大学机械电气工程学院，石河子 832003；2.农业农村部土壤质量石河子野外科学观测研究站，石河子 832003；
3.江苏大学农业工程学院，镇江 212013；4.农业农村部西北农业装备重点实验室，石河子 832003）

摘要：本研究采用“先负载后煅烧”原位合成策略，通过尿素水热法制备 FeMg－LDH@棉秆前驱体，经煅烧获得 FeMg－LDO@棉秆基生物炭（FeMg－LDO@CSBC）复合材料。采用单因素试验设计和响应面法优化水热时间、煅烧温度和尿素/金属比等关键制备参数，建立吸附性能回归模型，结合 SEM－EDS、BET、XRD 及 XPS 等多种表征手段和吸附模型系统探究材料对聚苯乙烯纳米塑料（PSNPs）的吸附机制。结果表明，水热时间与尿素/金属比的交互作用对吸附性能影响显著，FeMg－LDO@CSBC 复合材料最优制备工艺参数为：水热时间 3.85 h、煅烧温度 555℃、尿素/金属比 4.657；通过准二级动力学模型和 Sips 等温模型拟合，最大吸附容量为 17.74 mg/g；吸附性能主要归因于 FeMg－LDO@CSBC 复合材料丰富的孔隙结构和高活性表面位点，吸附机制主要由 π－π EDA 相互作用、氢键、表面络合及 Mg^{2+} 静电屏蔽协同驱动，层板边缘暴露的 Mg^{2+} 作为局部正电荷中心有效克服静电排斥，实现高效稳定吸附，并且复合材料具备良好的磁分离性能和环境适应性。本研究为农业废弃物高值化利用及微塑料污染控制提供了新型吸附材料与技术支撑。

关键词：FeMg－LDO@CSBC；聚苯乙烯纳米塑料；吸附性能；响应面法

中图分类号：S216　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1000-1298(2026)17-0357-11　　**OSID**：

Optimization Preparation of FeMg－LDO@Cotton Straw Biochar Composite and Its Adsorption Performance for Polystyrene Nanoplastics

Guo Mei[1,2]　Duan Hongwei[1,2]　Zhao Sijie[1,2]　Ji Guanya[3]　Zhang Ruoyu[1,4]　Chen Xuegeng[1,4]

(1. *College of Mechanical and Electrical Engineering, Shihezi University, Shihezi* 832003, *China*
2. *Shihezi Field Scientific Observation and Research Station for Soil Quality, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Shihezi* 832003, *China*
3. *College of Agricultural Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang* 212013, *China*
4. *Key Laboratory of Northwest Agricultural Equipment, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Shihezi* 832003, *China*)

Abstract: A “load-first, calcine-later” in-situ synthesis strategy was employed to prepare FeMg－LDH@cotton stalk precursors via the urea hydrothermal method, which were then calcined to obtain FeMg－LDO@cotton stalk-based biochar (FeMg－LDO@CSBC) composites. Single-factor experimental design and response surface methodology were employed to optimize key preparation parameters, including hydrothermal time, calcination temperature, and urea/metal ratio. A regression model for adsorption performance was developed, and the adsorption mechanism for polystyrene nanoplastics (PSNPs) was elucidated by using SEM－EDS, BET, XRD, XPS and adsorption model. The results indicated that the interaction between hydrothermal time and urea/metal ratio significantly affected the adsorption performance. The optimal preparation parameter combination for FeMg－LDO@CSBC composite materials was hydrothermal time of 3.85 h, calcination temperature of 555℃, and urea/metal ratio of 4.657. Through fitting with the pseudo-second-order kinetic model and Sips isotherm model, the

收稿日期：2026－04－03　修回日期：2026－04－14

基金项目：国家重点研发计划项目（2024YFD1701400）、国家自然科学基金项目（62565015）、国家棉花产业技术体系项目（CARS－15－17）、中国博士后科学基金项目（2024MD753958）、新疆维吾尔自治区天池英才项目（CZ002544）和兵团指导性计划项目（2024ZD035）

作者简介：郭梅（1991—），女，博士生，主要从事农田残膜与微塑料污染治理研究，E-mail：guomei_js@163.com

通信作者：陈学庚（1947—），男，研究员，博士生导师，主要从事棉花生产机械化及残膜污染治理研究，E-mail：chenxg130@sina.com

maximum adsorption capacity was determined to be 17.74 mg/g. The adsorption performance was primarily attributed to the abundant pore structure and highly active surface sites of the FeMg - LDO@ CSBC composite, the adsorption mechanism was primarily driven by a synergistic combination of π - π EDA interactions, hydrogen bonding, surface complexation, and Mg^{2+} electrostatic shielding. The Mg^{2+} ions exposed at the edges of the layers acted as local positive charge centers, effectively overcoming electrostatic repulsion to achieve highly efficient and stable adsorption. Furthermore, the composite material exhibited excellent magnetic separation performance and environmental adaptability. The research result can provide novel adsorbent materials and technical support for the high-value utilization of agricultural waste and the control of microplastic pollution.

Key words: FeMg - LDO@ CSBC; polystyrene nanoplastics; adsorption performance; response surface methodology

0 引言

微塑料(Microplastics, MPs)作为一种新型持久性污染物,在土壤与水环境中广泛分布,难以降解并具有潜在生态风险[1],其巨大的比表面积和疏水特性易于吸附重金属、持久性有机污染物等,形成复合污染,并通过食物链传递,对生态系统健康与农产品安全构成威胁[2-3]。

目前,去除微塑料常用方法包括混凝法、膜分离法和吸附法,其中吸附法因操作简便、成本低廉及环境兼容性好等优势而被广泛研究[4]。其技术核心在于高性能吸附材料的开发。以农业废弃物为原料制备的生物炭,来源广泛、成本低廉且具有丰富的孔隙结构,被视为一种极具潜力的吸附基质[5-6]。然而,原始生物炭对微塑料的吸附容量有限,常需通过改性引入高活性组分以提升其性能[7]。

层状双氧化物(Layered double oxides, LDO)是由层状双氢氧化物(Layered double hydroxides, LDH)经煅烧形成的二维纳米材料,继承了 LDH 独特的层状衍生结构特征,并在煅烧过程中组分重构形成了丰富的孔隙结构与高活性表面位点。基于生物质基底的 LDO 复合材料,因其独特的层状结构、高比表面积、丰富的表面活性位点及“记忆效应”,能有效抑制 LDO 的团聚现象,还能借助生物炭的高比表面积进一步提升吸附容量,实现生物质废弃物的高值化利用[8]。然而,传统“先炭化后负载再煅烧”策略[9]存在金属活性组分分布不均、结合力弱且易脱落等缺陷。

针对这一问题,本研究提出“先负载后煅烧”的原位合成策略,通过尿素水热法构建 FeMg - LDH@棉秆前驱体——利用尿素缓慢释放 OH^- 和 CO_3^{2-} 维持体系 pH 值稳定[10-12],促使 LDH 纳米片在棉秆纤维表面均匀致密生长[13]。同时,通过构建 FeMg 双金属协同体系优化材料性能:镁基组分作为 LDO 层状结构骨架,层板边缘暴露的 Mg^{2+} 通过静电屏蔽作用克服静电排斥;铁基组分提供表面络合位点,优化电子结构并赋予材料磁分离特性[14]。经煅烧同步实现生物质炭化与 LDH 向 LDO 的转化,制备 FeMg - LDO@ CSBC复合材料。

基于上述研究背景,本研究以农林废弃物棉秆为载体,采用“先负载后煅烧”原位合成策略制备 FeMg - LDO@ CSBC 复合材料,系统探究其对微塑料的吸附性能及作用机制。通过单因素试验筛选关键制备参数,结合 Box - Behnken 设计(BBD)和响应面法(Response surface methodology, RSM)优化工艺条件[15];采用吸附动力学与等温模型拟合,揭示吸附过程特征;结合 SEM - EDS、BET、XRD、XPS 及 Zeta 电位等表征,解析材料微观结构与吸附机制;考察环境因素对吸附效果的影响,评估实际应用潜力。

1 材料与方法

1.1 样品和试剂

棉花秸秆收集自石河子大学试验场。将采集的棉秆切成 3 ~ 5 cm 短棒状,清洗干净后在 65℃条件下烘干 24 h,粉碎过筛,取粒径为 0.15 ~ 0.25 mm 的秸秆作为生物炭制备原料;聚苯乙烯纳米塑料(50 ~ 100 nm)购自上海麦克林生化科技有限公司;$MgCl_2 \cdot 6H_2O$、$FeCl_3 \cdot 6H_2O$、尿素、HCl 等试剂均为国产分析纯,试验用水为去离子水。

1.2 试验仪器

2000C 型高速粉碎机(东莞市房太电器有限公司);OTF - 1200X - S 型管式炉(合肥科晶材料技术有限公司);SU8010 型场发射扫描电子显微镜(日立公司,日本);Nicolet iN10 MX 型傅里叶变换红外光谱仪(Thermo Fisher Scientific 公司,美国);JL - UPR - Ⅲ - 10T 型超纯水机(四川金澜科技有限公司);Q - 6 型紫外可见分光光度计(上海元析仪器有限公司);K - Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(Thermo Fisher Scientific 公司,美国);8604 型振动样品磁强计(Lake Shore 公司,美国);D8 Advance 型 X 射线衍射仪

(Bruker 公司,德国);BSD－660 型全自动比表面与孔隙度分析仪(贝士德仪器科技有限公司);Zetasizer Nano 型 Zeta 电位仪(马尔文公司,英国)。

1.3　试验方法

1.3.1　FeMg－LDO@ CSBC 复合材料的制备

采用“水热合成＋煅烧”两步法制备 FeMg－LDO@ CSBC 复合材料。

水热合成 FeMg－LDH@ CS 前驱体制备流程为:将定量棉秆粉与 30 mL 超纯水超声分散 30 min,依次加入 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$、$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 和尿素,各搅拌 5 min 至完全溶解(搅拌速率 500 r/min)。将混合液转移至水热反应釜,于 100℃条件下预水解 2 h 后,升温至 160℃晶化一定时间,自然冷却。离心(8 000 r/min, 10 min)收集沉淀,乙醇与超纯水交替洗涤各 3 次,60℃真空干燥 6 h 即得前驱体。然后放入管式炉,在指定温度条件下煅烧,制备得到 FeMg－LDO@ CSBC 复合材料。

1.3.2　FeMg－LDO@ CSBC 优化制备试验设计

单因素试验设计:为了考察复合材料制备过程中主要影响因素对复合材料吸附微塑料性能的影响,考察水热时间、煅烧温度、棉秆添加量、Fe/Mg 摩尔比和尿素/金属比对微塑料吸附性能的影响。在试验过程中,水热时间设置为 1、3、6、12、24 h,煅烧温度分别设定为 350、500、650、800、950℃,棉秆添加量 0.50、0.75、1.00、1.25、1.50 g,Fe/Mg 摩尔比设置为 1、2、3、4、5,尿素/金属比设置为 2、3、4、5、6。根据单因素试验结果,选取影响较显著因素,并确定试验中心点。

响应面优化试验:根据确定的显著因素和中心点,采用 Box－Behnken 设计(BBD)响应面分析试验[16]。对试验结果进行方差分析,并利用模型的响应面探讨显著性因素之间的交互关系,得出最优制备条件,并对最佳工艺参数进行试验优化验证。

1.3.3　FeMg－LDO@ CSBC 对微塑料的吸附试验

以最佳工艺参数制备的 FeMg－LDO@ CSBC 进行吸附试验,主要包括以下试验:

(1)吸附剂用量对吸附效果的影响试验:研究发现,PSNPs 的去除在很大程度上取决于所用吸附剂的用量。按照 5、15、25、35 mg 的梯度准确称取并置于 30 mL 玻璃瓶中,然后分别向瓶中添加 10 mL 20 mg/L PSNPs 溶液(pH 值为 7)。每组设 3 个平行和 1 个空白样。于 25℃、250 r/min 气浴恒温振荡器中振荡 24 h,磁分离后取上清液测定 PSNPs 浓度,计算去除率和吸附容量,确定最佳投加量。

(2)吸附动力学试验:将最优吸附剂用量的吸附剂加入至 10 mL 20 mg/L PSNPs 溶液,在 25℃、250 r/min 条件下振荡,定时取样,测定不同时间点的吸附量。

(3)吸附等温线试验:将吸附剂加入至 10～250 mg/L系列浓度的 PSNPs 溶液中,其余条件同动力学试验,测定平衡吸附量。

(4)pH 值对吸附的影响试验:调节 PSNPs 溶液 pH 值为 3～11,其余条件同动力学试验。

1.4　数据处理

PSNPs 浓度用紫外可见分光光度计测定。配制 2.0、2.5、3.0、4.0、5.0 mg/L 系列标准溶液,测定 201 nm 处吸光度,建立标准曲线[17]。标准曲线方程为 $Y = 0.235\,4x + 0.001\,1$,$R^2 = 0.999\,9$,表明吸光度与 PSNPs 浓度呈良好的线性关系。

PSNPs 的吸附容量和去除率计算式为

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \tag{1}$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \tag{2}$$

式中　q_e——平衡吸附容量,mg/g

C_0——PSNPs 初始质量浓度,mg/L

C_e——PSNPs 平衡质量浓度,mg/L

V——溶液体积,L　　R——去除率,%

m——棉秆生物炭添加量,g

动力学试验数据采用准一级动力学模型、准二级动力学模型和 Elovich 模型进行拟合,其中,准一级动力学模型为

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \tag{3}$$

准二级动力学模型为

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \tag{4}$$

Elovich 模型为

$$q_t = \frac{1}{\beta}\ln(\alpha\beta t + 1) \tag{5}$$

式中　q_t——t 时刻的吸附容量,mg/g

t——接触时间,min

k_1——准一级吸附速率常数,min^{-1}

k_2——准二级吸附速率常数,g/(mg·min)

α——初始吸附速率常数,mg/(g·min)

β——表面覆盖度系数,g/mg

等温吸附试验数据采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型进行拟合,其中,Langmuir 等温线模型为

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{6}$$

Freundlich 等温线模型为

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \tag{7}$$

Sips 模型为

$$q_e = \frac{q_m (k_s C_e)^{n_s}}{1 + (k_s C_e)^{n_s}} \tag{8}$$

式中 K_L——结合常数,L/mg

q_m——最大饱和吸附容量,mg/g

K_F——Freundlich 模型吸附容量常数,mg/g

n——吸附强度常数

k_s——Sips 模型结合常数,L/mg

n_s——异质性指数

1.5 材料表征

利用氮气吸附-脱附法(BET)测定复合材料的比表面积、孔容积和孔径;扫描电子显微镜-能谱仪(SEM-EDS)分析形貌与元素组成;X 射线衍射仪(XRD)分析晶体结构;傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)鉴定表面官能团;X 射线光电子能谱仪(XPS)分析表面化学状态;振动样品磁强计(VSM)测定磁性能;Zeta 电位仪测定表面电荷。

2 结果与分析

2.1 FeMg-LDO@CSBC 优化制备

2.1.1 FeMg-LDO@CSBC 制备条件单因素试验结果

如图 1 所示,水热时间和煅烧温度对吸附性能影响显著。水热时间从 1 h 延长至 3 h,吸附容量显著提升并趋于稳定;煅烧温度从 350℃升至 500℃,吸附容量显著增加后保持稳定。尿素/金属比较低(2、3)时吸附容量较低,达到 4 及以上时显著提升。棉秆添加量和 Fe/Mg 摩尔比对吸附性能影响较小。因此,选取水热时间 3 h、煅烧温度 500℃、尿素/金属比 4 作为中心点进行响应面优化。

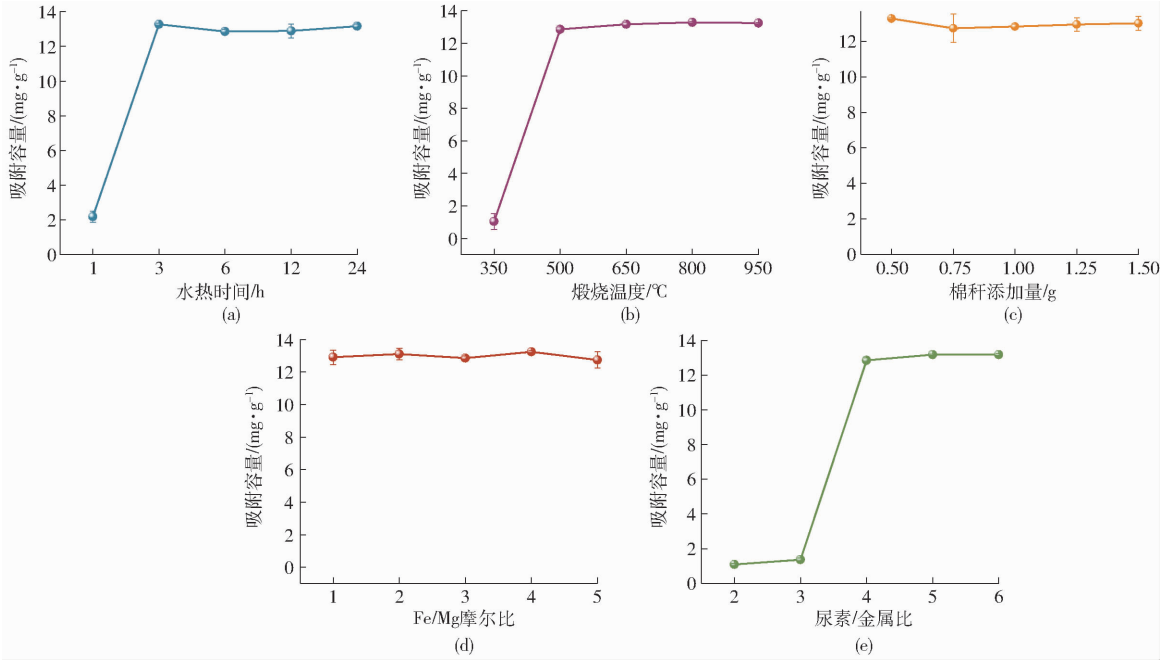

图 1 不同因素对复合材料吸附性能的影响

Fig. 1 Effects of different factors on adsorption performance of composite

2.1.2 响应面法优化结果

选择水热时间、煅烧温度、尿素/金属比 3 个因素,以吸附容量和去除率为响应值进行三因素三水平试验,因素编码见表 1。试验设计及结果见表 2(X_1、X_2、X_3 为因素编码值)。拟合结果表明,由于 Quadratic 模型具有较高的拟合度和显著性,选择其作为响应曲面构建模型。

表 1 制备条件试验因素编码

Tab. 1 Experimental factors coding for preparation conditions

编码	水热时间 x_1/h	煅烧温度 x_2/℃	尿素/金属比 x_3
-1	2	400	3
0	3	500	4
1	4	600	5

根据表 2 数据,运用 Design-Expert 13.0 进行多元回归拟合,得到吸附容量(Y_1)与去除率(Y_2)的二次回归方程

$$Y_1 = 157.950\,25 - 28.111\,75x_1 - 0.335\,8x_2 - 24.425\,25x_3 + 0.015\,5x_1x_2 + 2.922\,5x_1x_3 + 0.023\,65x_2x_3 + 1.901\,75x_1^2 + 0.000\,229x_2^2 + 0.831\,75x_3^2 \tag{9}$$

$$Y_2 = 1\,184.628 - 210.713\,5x_1 - 2.518\,87x_2 - 183.265\,5x_3 + 0.116\,2x_1x_2 + 21.91x_1x_3 + 0.177\,5x_2x_3 + 14.253\,5x_1^2 + 0.001\,721x_2^2 + 6.243\,50x_3^2 \tag{10}$$

表 2　Box－Behnken 试验设计及结果

Tab. 2　Box－Behnken design and experimental results

序号	因素			吸附容量	去除率
	X_1	X_2	X_3	Y_1/(mg·g^{-1})	Y_2/%
1	0	0	0	1.39	10.43
2	－1	0	－1	1.23	9.19
3	－1	－1	0	1.22	9.12
4	0	－1	1	1.73	12.96
5	0	1	－1	2.62	19.64
6	1	－1	0	2.84	21.27
7	－1	1	0	5.28	39.61
8	1	0	－1	1.62	12.17
9	－1	0	1	0.57	4.29
10	1	1	0	13.10	98.24
11	0	0	0	1.51	11.32
12	0	0	0	1.57	11.75
13	0	0	0	1.42	10.68
14	0	1	1	13.19	98.96
15	0	0	0	1.37	10.26
16	0	－1	－1	0.62	4.64
17	1	0	1	12.91	96.82

由表 3 回归方程方差分析可知，吸附容量与去除率的回归模型 P 值均小于 0.01，模型影响极显著，回归模型失拟项 P 值均大于 0.05，失拟项影响不显著，表明回归模型拟合度高。

为探究交互作用对吸附容量和去除率的影响，绘制交互项响应曲面，如图 2 所示。三因素交互作用对吸附容量和去除率的影响规律高度一致。但响应值变化特征不同。随水热时间延长、煅烧温度升高、尿素/金属比增大，吸附容量持续上升，而去除率在煅烧温度 550～600℃、尿素/金属比 4.5～5.0 区间趋近饱和(>93%)。当水热时间 3.5～4.0 h、煅烧温度 550～600℃、尿素/金属比 4.5～5.0 时，两响应值均达到最优水平。方差分析表明，水热时间与尿素/金属比的交互效应最显著($P<0.000\,1$)，煅烧温度与尿素/金属比次之($P<0.000\,1$)，水热时间与煅烧温度交互作用相对较弱($P=0.000\,5$)。

2.1.3　最佳工艺参数优化验证

采用 Design-Expert 13.0 软件对吸附容量与去除率进行多响应综合优化，目标为吸附容量最大化、去除率设定为 100%(约束条件)。选择理论最优条件：水热时间 3.856 h、煅烧温度 556.486℃、尿素/金属比 4.657，预测吸附容量 13.333 mg/g、去除率 100%。兼顾试验可操作性，调整为：水热时间 3.85 h、煅烧温度 555℃、尿素/金属比 4.657，预测吸附容量 13.14 mg/g、去除率 98.58%。按此条件制备材料并进行 3 次平行验证试验。

验证试验平均吸附容量 12.70 mg/g，去除率 97.61%，与预测值吻合良好(相对误差小于 5%)，表明 RSM 模型可靠，最优工艺条件准确可行。

表 3　方差分析

Tab. 3　ANOVA analysis

变异来源	吸附容量					去除率				
	平方和	自由度	均方	F	P	平方和	自由度	均方	F	P
模型	330.53	9	36.73	144.3	<0.000 1	18 600.52	9	2 066.72	143.38	<0.000 1
X_1	60.01	1	60.01	235.77	<0.000 1	3 377.60	1	3 377.60	234.33	<0.000 1
X_2	96.47	1	96.47	379.02	<0.000 1	5 431.95	1	5 431.95	376.85	<0.000 1
X_3	63.68	1	63.68	250.19	<0.000 1	3 582.81	1	3 582.81	248.57	<0.000 1
X_1X_2	9.61	1	9.61	37.76	0.000 5	540.10	1	540.10	37.47	0.000 5
X_1X_3	34.16	1	34.16	134.23	<0.000 1	1 920.19	1	1 920.19	133.22	<0.000 1
X_2X_3	22.37	1	22.37	87.90	<0.000 1	1 260.25	1	1 260.25	87.43	<0.000 1
X_1^2	15.23	1	15.23	59.83	0.000 1	855.42	1	855.42	59.35	<0.000 1
X_2^2	22.16	1	22.16	87.08	<0.000 1	1 246.87	1	1 246.87	86.50	<0.000 1
X_3^2	2.91	1	2.91	11.44	0.012 5	164.13	1	164.13	11.39	0.011 8
残差	1.78	7	0.254 5			100.90	7	14.41		
失拟项	1.32	3	0.439 4	3.79	0.115 3	74.78	3	24.93	3.82	0.114 2
误差	0.463 5	4	0.115 9			26.12	4	6.53		
总和	332.31	16				18 701.42	16			

2.2　表征

2.2.1　复合材料的 SEM 分析

SEM 图像(图 3)显示，FeMg－LDO@ CSBC 保持了棉秆的三维多孔骨架结构，表面均匀分布 FeMg－LDO 纳米片。EDS 元素映射证实 Fe、Mg、C、O 元素均匀分布。吸附 PSNPs 后，材料表面及孔道边缘附着大量球形颗粒，证实对 PSNPs 的良好吸附效果。

2.2.2　复合材料的 BET 分析

氮气吸附-脱附等温线用于表征不同样品的孔隙结构(图 4)。FeMg－LDH@ CS 呈现无明显滞后环的等温线，比表面积仅 4.51 m^2/g，总孔容

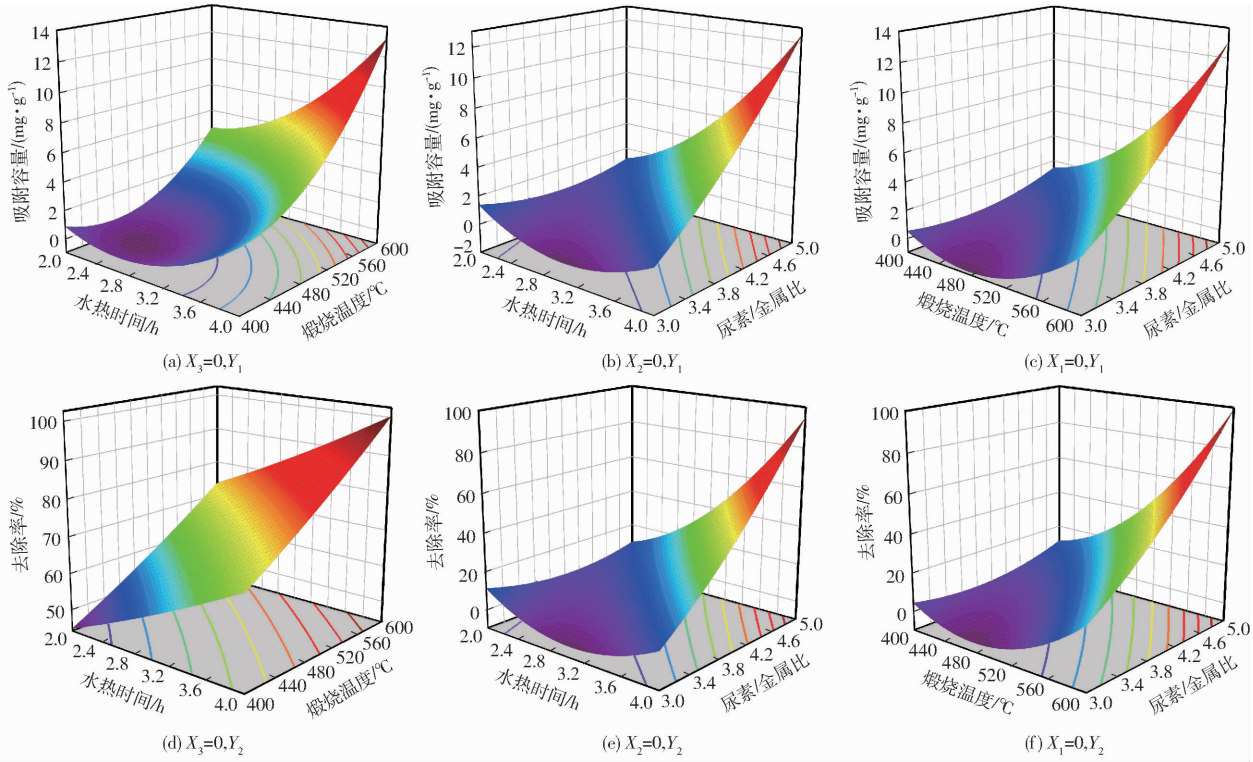

图 2 因素间交互作用对吸附容量和去除率影响的响应曲面

Fig. 2 Response surfaces of interaction between factors on adsorption capacity and removal rate

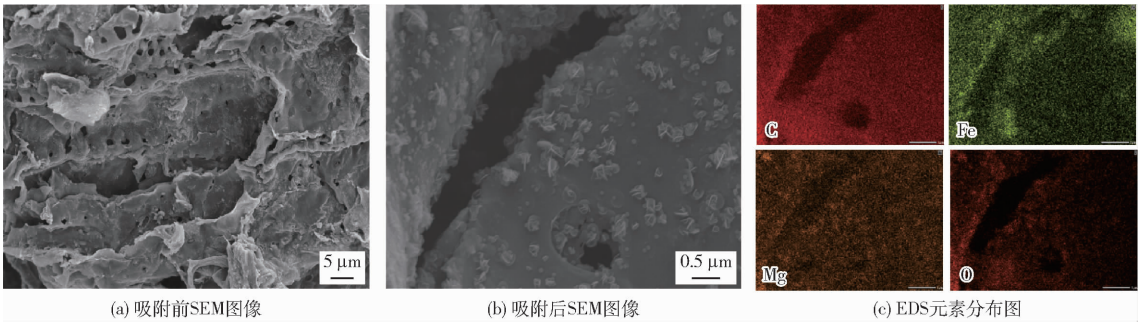

图 3 FeMg－LDO@ CSBC 吸附 PSNPs 前后的 SEM 图像及 EDS 元素分布图

Fig. 3 SEM images and EDS elemental mapping of FeMg－LDO@ CSBC before and after PSNPs adsorption

0.007 0 cm^3/g,表明 LDH 致密层堵塞了棉秆基生物炭孔道。经高温煅烧后,FeMg－LDO@ CSBC 呈现典型的Ⅳ型等温线及 H3 型滞后环,孔径分布集中于 2～20 nm 介孔区间,比表面积显著提升至 292.59 m^2/g,总孔容增至 0.149 1 cm^3/g,平均孔径收窄至 2.04 nm,形成微孔-介孔多级孔结构。吸附 PSNPs 后,FeMg－LDO@ CSBC－PSNPs 比表面积降至 206.82 m^2/g,总孔容降至 0.116 2 cm^3/g,2～5 nm 小介孔体积显著降低,表明 PSNPs 优先吸附于材料表面及孔道入口,堵塞了小介孔的连接通道[18],导致有效孔道数量减少,证实 PSNPs 的成功吸附。

2.2.3 XRD 与 VSM 分析

采用 XRD 研究晶体结构转变(图 5a)。FeMg－LDH@ CS 在 2θ 为 30.1°、35.4°、43.0°、53.4°等处出现多个衍射峰,对应 FeMg－LDH 特征晶面,表明 LDH 在棉秆表面成功生长且结晶度良好。煅烧后,FeMg－LDO@ CSBC 保留 35.4°、43.0°及 62.5°处特征峰,对应 $MgFe_2O_4$ 尖晶石相(311)、(400)、(440)晶面(PDF#97－004－3744),同时出现 Fe_2O_3 特征峰(PDF#97－009－4076),证实 LDH 层状结构高温重组。该转变源于煅烧过程中层间水脱除、层板羟基脱羟基化及阴离子分解的 3 步反应,实现了混合金属氧化物纳米结构的负载[9]。

采用振动样品磁强计(VSM)在－20～20 kOe 范围内对 FeMg－LDO@ CSBC 进行表征(图 5b),所得磁化强度-磁场(M－H)曲线呈典型 S 形窄磁滞回线,饱和磁化强度为 8.65 emu/g。适中的磁响应强度既保证外加磁场下快速聚集分离,又避免磁团聚风险,具备优异磁分离回收性能,可实现微塑料吸附后高效快速回收,有效解决水环境修复中吸附剂难以从水相分离的技术瓶颈,为材料再生与重复利用提供关键保障。

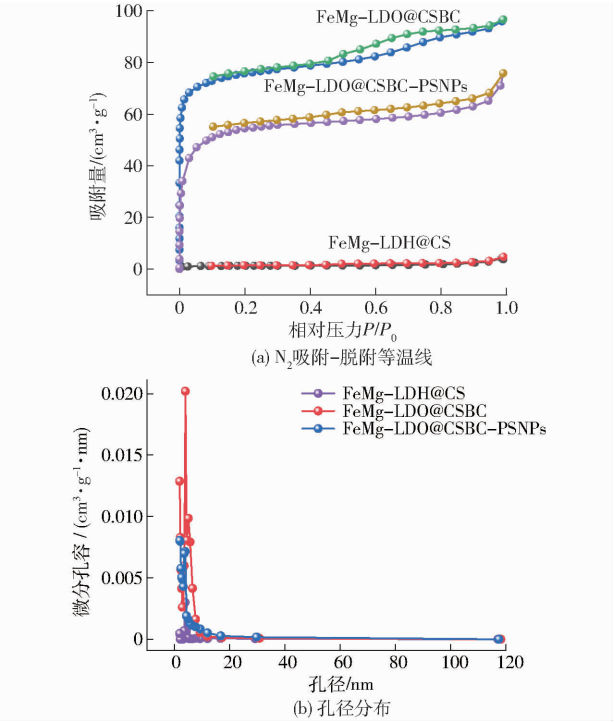

图 4　材料的 N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布

Fig. 4　N_2 adsorption－desorption isotherms and pore size distribution

2.2.4　FTIR 光谱分析

采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)对复合材料从 FeMg－LDH@ CS 到 FeMg－LDO@ CSBC，最终到 FeMg－LDO@ CSBC－PSNPs 的结构演变进行表征(图 5c)。

FeMg－LDH@ CS 在 3 200～3 600 cm^{-1} 处宽峰为 LDH 层间水、层板羟基与棉秆羟基叠加，1 600 cm^{-1} 处为木质素芳香环 C═C 振动峰，1 371 cm^{-1} 处为棉秆—OH 与 LDH 碳酸根叠加峰[19]，611 cm^{-1} 和 568 cm^{-1} 处 M－O 振动证实 LDH 成功负载于棉秆粉表面[20]。煅烧后 FeMg－LDO@ CSBC 在 568、879、1 695 cm^{-1} 处出现新峰，表明金属-氧键重组及棉秆炭化[21]；吸附 PSNPs 后 2 887 cm^{-1} 处出现烷基 C—H 峰，1 045 cm^{-1} 处 C—O 键强度减弱，1 695 cm^{-1} 与 1 560 cm^{-1} 为 PSNPs 苯环与 CSBC 羰基叠加峰，568 cm^{-1} 处金属-氧键稳定，表明 LDO 骨架在吸附后依旧保持稳定，这也证实 PSNPs 成功吸附及氢键作用参与。

2.2.5　XPS 分析

XPS 结果用于揭示 FeMg－LDO@ CSBC 对 PSNPs 的吸附机制。XPS 全谱(图 6a)表明吸附前后材料中均存在 C、O、N、Fe 和 Mg 等元素。吸附后 C 1s 谱中 C═O 特征峰从 288.67 eV 负移至 288.26 eV，π－π* 卫星峰从 290.71 eV 位移至 290.22 eV 且峰面积占比从 2.53% 提升至 3.44%(图 6b)，同时 C—C/C═C 比例从 80.41% 降至 77.64%，表明 π－π 相互作用在吸附过程中起着重要作用[22－24]。吸附后 O 1s 光谱中 O═C/—OH 含量(图 6c)从 46.84% 增加到 51.45%，结合能从 531.49 eV 增加到 531.55 eV；O—C 含量从 26.01% 升至 34.56%，结合能从 532.93 eV 增加到 533.04 eV，表明 PSNPs 与 FeMg－LDO@ CSBC 表面之间形成了氢键[25]。同时，N 1s 光谱中石墨氮含量从 29.51% 降至 14.18%，结合能从 400.98 eV 正移至 401.83 eV，表明电子环境的变化，可能是由于氢键与吸附物的相互作用，导致电子密度发生变化，从而影响石墨氮的结合能。金属络合是一种比氢键更强的相互作用，吸附后 O 1s 光谱中 O－Metal 峰面积百分比从 27.15% 降至 13.98%(图 6c)，表明 FeMg－LDO@ CSBC 和 PSNPs 表面官能团可能形成表面络合，这些结果证实 M－O 在反应过程中与 PSNPs 相互作用，金属元素为吸附剂提供了更多的活性位点，增强了其吸附能力。结合 Mg 1s 峰从 1 303.78 eV 正移至 1 303.90 eV 及 Fe 2p 中 Fe(Ⅱ)强度的降低，可以推断 M－O－PS 对应于 Fe－O－PSNPs。吸附后 Fe^{2+} 峰相对强度降低、结合能正向位移，而 Fe^{3+} 峰强度相对增加，与 O 1s 中 O－Metal 峰占比显著下降一致，表明 Fe^{2+} 优先参与表面络合，部分氧化为 Fe^{3+} 形成 Fe－O－PSNPs 复合物[26－27]。结合 Zeta 电位分析，pH 值 3～10 范围

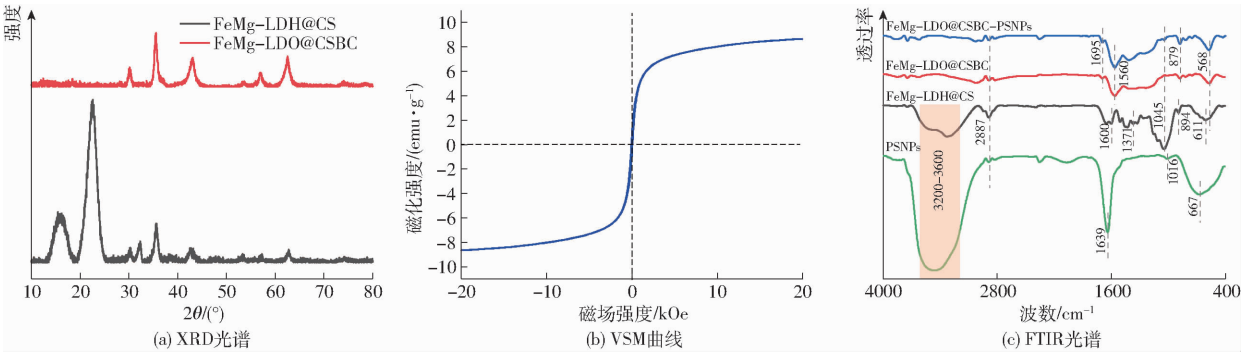

图 5　FeMg－LDO@ CSBC 及其前驱体的晶体结构、磁性能及表面官能团表征

Fig. 5　Characterization of crystal structure, magnetic properties, and surface functional groups of FeMg－LDO@ CSBC and its precursors

内吸附剂与 PSNPs 均带负电而吸附容量稳定,说明 Mg^{2+} 通过静电屏蔽效应有效削弱了静电排斥;pH 值升至 11 时吸附容量骤降,反向验证了静电屏蔽的作用[28]。

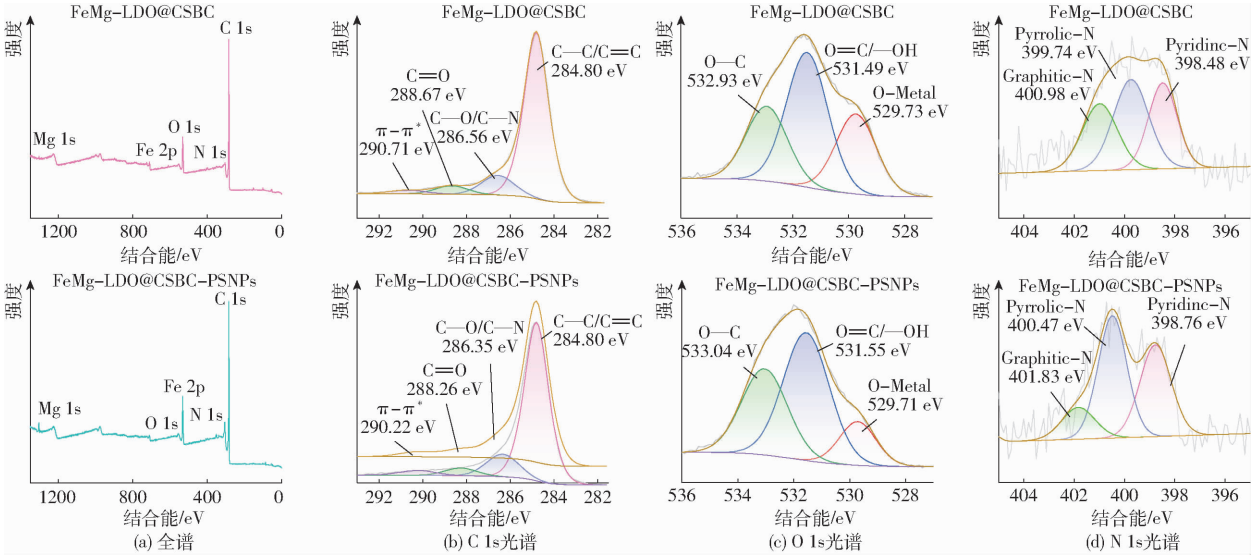

图 6 XPS 光谱

Fig. 6 XPS spectra

2.3 吸附性能研究

通过批量吸附试验,探索最佳工艺参数得到的 FeMg-LDO@CSBC 对微塑料的吸附性能。考察 pH 值、离子强度对微塑料吸附性能的影响,并进行动力学、等温线和热力学分析。通过吸附前后复合材料表征变化,分析水体中微塑料吸附机理。

2.3.1 吸附动力学

吸附动力学曲线(图 7a)显示 FeMg-LDO@CSBC 对 PSNPs 的吸附速率变化规律,吸附容量随时间延长快速上升,20 h 后逐渐趋近平衡,体现“快速吸附-缓慢平衡”的特征。

模型拟合结果(表 4)表明,与准一级动力学模型(R^2 = 0.988 0)相比,准二级动力学模型(R^2 = 0.993 2)和 Elovich 模型(R^2 = 0.995 3)的拟合度更好,表明吸附过程受表面活性位点控制且吸附发生在非均相活性位点上。准二级动力学模型计算的平衡吸附容量(17.52 mg/g)高于 24 h 实测值(13.00 mg/g),源于 20 mg/L 初始浓度未达到完全饱和。

2.3.2 等温吸附模型

吸附等温线(图 7b)显示,随 PSNPs 浓度升高,吸附容量先快速增加后趋于饱和。模型拟合结果(表 5)表明,与 Langmuir(R^2 = 0.981 7)和 Freundlich(R^2 = 0.937 3)模型相比,Sips 模型拟合度最高(R^2 = 0.987 1),其异质性指数 n_s = 1.446 5(>1),表明吸附表面存在显著异质性,以单分子层吸附为主,同时伴随非均相多点位吸附,与材料的多级孔结构(微孔-介孔)和双金属活性位点(Fe、Mg)分布相匹配。

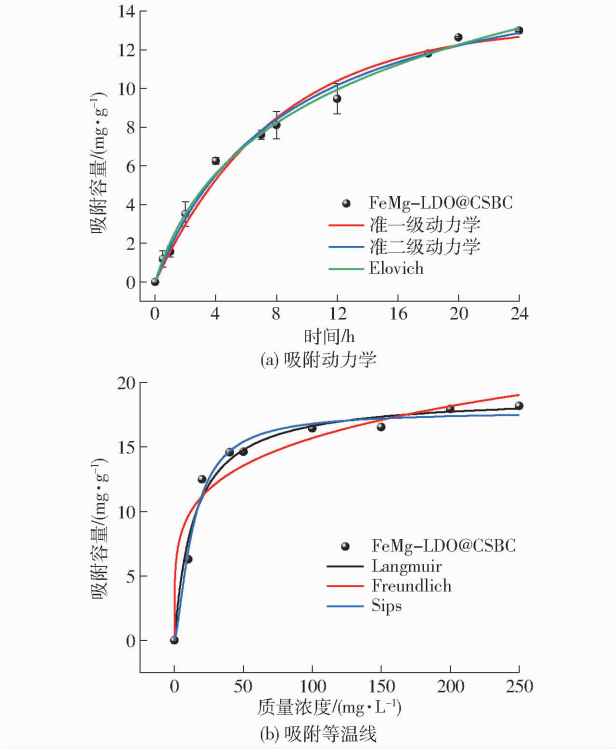

图 7 FeMg-LDO@CSBC 对 PSNPs 的吸附动力学及等温线拟合曲线

Fig. 7 Adsorption kinetics and isotherm fitting curves of FeMg-LDO@CSBC for PSNPs

2.4 环境因素对吸附的影响

2.4.1 吸附剂用量

为探究吸附剂用量对 FeMg-LDO@CSBC 去除 PSNPs 性能的影响,本研究在 PSNPs 初始浓度为 20 mg/L 的条件下,考察了 5、15、25、35 mg 4 种吸附剂用量对去除率和吸附容量的作用规律,结果如图 8a

表 4　FeMg－LDO@CSBC 对 PSNPs 吸附动力学模型拟合参数

Tab. 4　Fitting parameters of adsorption kinetic models for PSNPs adsorption on FeMg－LDO@CSBC

吸附剂	准一级动力学模型			准二级动力学模型			Elovich 模型		
	q_e/(mg·g^{-1})	k_1	R^2	q_e/(mg·g^{-1})	k_2	R^2	α	β	R^2
FeMg－LDO@CSBC	13.30	0.126 7	0.988 0	17.52	0.006 6	0.993 2	2.532 1	0.194 5	0.995 3

表 5　FeMg－LDO@CSBC 对 PSNPs 吸附等温线模型拟合参数

Tab. 5　Fitting parameters of adsorption isotherm models for PSNPs adsorption on FeMg－LDO@CSBC

吸附剂	Langmuir			Freundlich			Sips			
	q_m/(mg·g^{-1})	K_L	R^2	K_F	n	R^2	q_m/(mg·g^{-1})	k_s	n_s	R^2
FeMg－LDO@CSBC	19.01	0.069 8	0.981 7	5.934 8	4.736 2	0.937 3	17.74	0.073 7	1.446 5	0.987 1

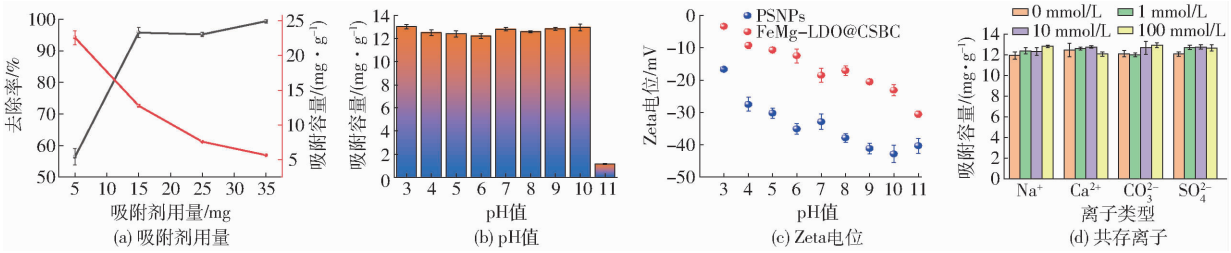

图 8　不同条件对 FeMg－LDO@CSBC 吸附 PSNPs 的影响

Fig. 8　Effects of different conditions on adsorption of PSNPs by FeMg－LDO@CSBC

所示。随着吸附剂用量从 5 mg 增加至 15 mg，PSNPs 的去除率从 56.42% 上升到 95.74%，这可能是因为更多的吸附剂提供了充足的吸附位点，使得纳米塑料被大量捕获；当吸附剂用量进一步增加到 25、35 mg 时，去除率趋于平稳，推测此时溶液中 PSNPs 已近乎被完全吸附。而在吸附容量上，呈现出与去除率相反的变化趋势，随着吸附剂用量的增加，吸附容量逐渐降低，这是因为单位质量吸附剂可结合的 PSNPs 随吸附剂总量的增加而减少。综合去除率和吸附容量的表现，后续试验选择 15 mg 作为 FeMg－LDO@CSBC 的吸附剂用量较为适宜，此用量下既实现了 PSNPs 的高效去除，又能保证吸附剂的利用效率。

2.4.2　溶液 pH 值

研究了不同初始 pH 值(3～11)对 FeMg－LDO@CSBC 吸附 PSNPs 的影响(图 8b)。在 pH 值为 3～10 范围内，吸附容量维持在 12.2～13.0 mg/g，表明该材料在处理多种酸碱度的实际水体时具有显著潜力。Zeta 电位图显示(图 8c)，此区间内吸附剂与 PSNPs 均带负电荷，层板边缘暴露的 Mg^{2+} 通过静电屏蔽效应有效削弱静电排斥，协同 π－π EDA 作用、氢键作用及表面络合作用实现稳定吸附。当 pH 值升至 11 时，吸附容量骤降至 1.1 mg/g，源于表面去质子化加剧，静电斥力超过 Mg^{2+} 位点的屏蔽能力，同时过量 OH^- 竞争占据活性位点，从而抑制了吸附过程[7,29－30]。

2.4.3　共存离子

为考察实际水体中离子浓度波动对吸附性能的干扰，研究了 0～100 mmol/L 浓度范围内 Na^+、Ca^{2+}、CO_3^{2-}、SO_4^{2-} 对 FeMg－LDO@CSBC 吸附性能的影响(图 8d)。不同离子浓度条件下，复合材料对 4 种离子的吸附容量均稳定维持在 12～13 mg/g，各浓度组间吸附容量波动幅度不足 1 mg/g，且误差棒范围较窄，表明该材料对目标离子的吸附能力受溶液离子浓度的干扰极小，展现出优异的抗离子浓度波动稳定性，具备在复杂水环境中保持稳定吸附效果的应用潜力。

2.5　吸附机理分析

基于系统表征与吸附行为研究，FeMg－LDO@CSBC 对 PSNPs 的吸附遵循“物理截留－化学锚定”协同机制(图 9)。

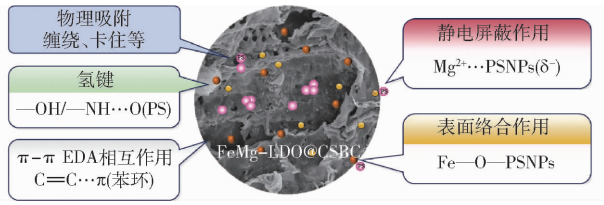

图 9　FeMg－LDO@CSBC 对 PSNPs 的吸附机理示意图

Fig. 9　Schematic illustration of adsorption mechanism of PSNPs on FeMg－LDO@CSBC

(1)物理吸附：多级孔道截留

材料保留棉秆三维多孔骨架，比表面积 292.59 m^2/g，介孔-微孔多级孔道(2～20 nm)发达。大孔(大于 50 nm)作为传输通道，介孔(2～50 nm)通过孔道曲折效应实现物理截留，微孔(小于 2 nm)提供高比表面吸附界面。吸附 PSNPs 后比表面积

降至 206.82 m^2/g,2 ~ 5 nm 介孔体积显著降低,表明 PSNPs 优先占据孔道入口及外表面活性位点。SEM 显示球形颗粒密集附着于表面及孔道边缘,未观察到层间插层。

(2)化学吸附:多机制协同锚定

π - π EDA 作用:XPS C 1s π - π* 卫星峰结合能从 290.71 eV 负移至 290.22 eV,峰面积占比从 2.53% 升至 3.44%,证实 PSNPs 苯环与生物炭芳香骨架间电子供体-受体相互作用。

氢键作用:FTIR 中 1 045 cm^{-1} 处 C—O 键强度减弱,XPS O 1s 中 O ═C/—OH 含量从 46.84% 升至 51.45%,结合能正移,表明材料表面羟基、羰基与 PSNPs 含氧官能团形成氢键。

表面络合:XPS Fe 2p 中 Fe^{2+} 峰强度降低、结合能正移,O - Metal 峰面积占比从 27.15% 降至 13.98%,证实 Fe^{2+} 与 PSNPs 表面—COO^-、—SO_3^- 等官能团配位络合,部分氧化为 Fe^{3+} 稳定结构。

静电屏蔽辅助:XPS Mg 1s 结合能从 1 303.78 eV 正移至 1 303.90 eV。结合 Zeta 电位分析,pH 值 3 ~ 10 范围内吸附剂与 PSNPs 均带负电而吸附容量稳定,Mg^{2+} 静电屏蔽效应有效削弱了静电排斥;当 pH 值升至 11 时,吸附容量骤降至 1.1 mg/g,反向验证了该机制。

3 结论

(1)针对农业废弃物棉秆的高值化利用,采用 Box - Behnken 设计结合响应面法,确定最优工艺参数为:水热时间 3.85 h、煅烧温度 555℃、尿素/金属比 4.657。验证试验表明,PSNPs 去除率达 97.61%,吸附容量 12.70 mg/g,与模型预测值吻合良好(相对误差小于 5%)。

(2)FeMg - LDO@ CSBC 保留棉秆三维多孔骨架,比表面积 292.59 m^2/g,介孔-微孔多级孔道发达;FeMg - LDO 纳米片均匀分布于生物炭表面;饱和磁化强度 8.65 emu/g,赋予材料优异磁分离性能,便于工程应用中的快速回收。

(3)“先负载后煅烧”原位合成实现了 FeMg - LDO 纳米片在棉秆纤维表面的均匀致密生长,避免了金属活性组分分布不均、易脱落等缺陷。层板边缘 Mg^{2+} 通过静电屏蔽效应有效削弱静电排斥,确保 π - π EDA 作用、氢键及表面络合等主导机制在 pH 值 3 ~ 10 范围内稳定发挥,从而解释了“负电-负电”体系仍能高效吸附的试验现象。pH 值为 11 时吸附容量骤降进一步验证了静电屏蔽机制的作用边界,为宽 pH 适应性吸附材料设计提供了参考。

(4)准二级动力学(R^2 = 0.993 2)与 Sips 等温模型(R^2 = 0.987 1,q_m = 17.74 mg/g,n_s = 1.446 5)表明,PSNPs 在 FeMg - LDO@ CSBC 上的吸附以表面化学作用为主导机制,且因多级孔结构及 Fe - Mg 双金属位点的协同作用而呈现显著表面异质性。优化制备的材料在 pH 值 3 ~ 10 及离子共存条件下稳定性良好,具备实际应用潜力。

参 考 文 献

[1] Thompson R C, Olsen Y, Mitchell R P, et al. Lost at sea: where is all the plastic? [J]. Science, 2004, 304(5672): 838.

[2] Brennecke D, Duarte B, Paiva F, et al. Microplastics as vector for heavy metal contamination from the marine environment[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2016, 178: 189 - 195.

[3] Rochman C M, Hoh E, Hentschel B T, et al. Long-term field measurement of sorption of organic contaminants to five types of plastic pellets: implications for plastic marine debris[J]. Environmental Science & Technology, 2013,47(3):1646 - 1654.

[4] Padervand M, Lichtfouse E, Robert D, et al. Removal of microplastics from the environment. A review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2020, 18(3): 807 - 828.

[5] Joseph S. Biochar for environmental management: science, technology and implementation[M]. New York: Routledge, 2015.

[6] 袁巧霞,李恩光,刘宸,等.基于 DFT 计算的氮氧改性生物炭氨氮吸附增强机制[J].农业机械学报, 2025, 56(6): 673 - 683.
Yuan Qiaoxia, LI Enguang, Liu Chen, et al. Enhanced mechanism of ammonia nitrogen adsorption by nitrogen oxygen modified biochar based on DFT calculation[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2025, 56(6): 673 - 683. (in Chinese)

[7] Tan X, Liu Y, Zeng G, et al. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions[J]. Chemosphere, 2015, 125: 71 - 85.

[8] Goh K H, Lim T T, Dong Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review[J]. Water Research, 2008, 42(6 - 7): 1343 - 1368.

[9] Xing Y, Shen X, Niu Q, et al. Thermally and chemically stable Fe/Mg-layered double oxides-biochar for enhanced polystyrene nanoplastic adsorption and sustainable recycling[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 508: 160918.

[10] Li R, Wang J J, Zhou B, et al. Simultaneous capture removal of phosphate, ammonium and organic substances by MgO impregnated biochar and its potential use in swine wastewater treatment[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 147: 96 - 107.

[11] Yu Z, Chen H, Zhang J, et al. Ultra-high selective removal of Congo red and ciprofloxacin using unusual LDO modified

biochar：influence of emerging pollutants and application attempts[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 352：128108.

[12] Di Michele A, Boccalon E, Costantino F, et al. Insight into the synthesis of LDH using the urea method：morphology and intercalated anion control[J]. Dalton Transactions, 2024, 53(30)：12543－12553.

[13] Shao M, Zhang R, Li Z, et al. Layered double hydroxides toward electrochemical energy storage and conversion：design, synthesis and applications[J]. Chemical Communications, 2015, 51(88)：15881－15893.

[14] Cao Y, Sathish C, Guan X, et al. Advances in magnetic materials for microplastic separation and degradation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 461：132537.

[15] Bezerra M A, Santelli R E, Oliveira E P, et al. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry[J]. Talanta, 2008, 76(5)：965－977.

[16] 谢建华,张凤贤,陈学庚,等.弧形齿滚扎式残膜回收机的设计及参数优化[J]. 农业工程学报, 2019, 35(11)：26－37.
Xie Jianhua,Zhang Fengxian, Chen Xuegeng, et al. Design and parameter optimization of arc tooth and rolling bundle type plastic film residue collector[J]. Transactions of the CSAE, 2019, 35(11)：26－37. (in Chinese)

[17] Abdoul Magid A S I, Islam M S, Chen Y, et al. Enhanced adsorption of polystyrene nanoplastics (PSNPs) onto oxidized corncob biochar with high pyrolysis temperature[J]. Science of the Total Environment, 2021, 784：147115.

[18] Wang Z, Sedighi M, Lea-Langton A. Filtration of microplastic spheres by biochar：removal efficiency and immobilisation mechanisms[J]. Water Research, 2020, 184：116165.

[19] Guo X, Qing Y, Wu Y, et al. Molecular association of adsorbed water with lignocellulosic materials examined by micro-FTIR spectroscopy[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 83：117－125.

[20] Periyasamy S, Gopalakannan V, Viswanathan N. Enhanced chromium sorption and quick separation of magnetic hydrotalcite anchored biopolymeric composites using the hydrothermal method[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2018, 63(5)：1286－1299.

[21] Fumoto E, Sato S, Takanohashi T. Determination of carbonyl functional groups in heavy oil using infrared spectroscopy[J]. Energy & Fuels, 2020, 34(5)：5231－5235.

[22] Li L, Liu S, Cheng M, et al. Improving the fenton-like catalytic performance of MnO_x－Fe_3O_4/biochar using reducing agents：a comparative study[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 406：124333.

[23] Al-Hazmi G H, Saad H A, Refat M S, et al. Fe_3O_4-carbon-based composite derived from the charge-transfer reaction using waste tea leaves as the carbon precursor for enhanced removing of azocarmine G2, methyl violet 2B, eosin B, and toluidine blue from aqueous solution[J]. Crystals, 2022, 12(10)：1355.

[24] Ma C, Yi L, Yang J, et al. Nanocellulose-organic montmorillonite nanocomposite adsorbent for diuron removal from aqueous solution：optimization using response surface methodology[J]. RSC Advances, 2020, 10(51)：30734－30745.

[25] Chen L, Liu Z, Hu Z, et al. Multifunctional sites for enhanced adsorption of arsenic using sulfydryl-modified biochar/MgFe-layered double hydroxides[J]. Langmuir, 2025, 41(17)：10768－10781.

[26] Yu Y, Liu W, Zhang Y, et al. Chitosan/magnetic biochar composite with enhanced reusability：synergistic effect of functional groups and multilayer structure[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2024, 17(5)：105746.

[27] Jiao Y, Wang S, Sun B, et al. Adsorption efficiency and in-situ catalytic thermal degradation behaviour of microplastics from water over Fe-modified lignin-based magnetic biochar[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 353：128468.

[28] Feng D, Yi J, Liu Y, et al. Efficiency of adsorption of PSNPs using spontaneous magnetic biochar prepared from pyrolysis of municipal sludge and industrial red mud solid waste[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2025, 100(4)：778－791.

[29] Foo K Y, Hameed B H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 156(1)：2－10.

[30] Kosmulski M. pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 337(2)：439－448.