

刘剑楠, 封吉猛, 李 丹, 等. 牛粪和核桃壳生物炭对水溶液中 Cd<sup>2+</sup>和 Zn<sup>2+</sup>的吸附研究[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(5): 1142–1150.

LIU Jian-nan, FENG Ji-meng, LI Dan, et al. The adsorption of Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> in aqueous solutions by dairy manure and walnut shell biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(5): 1142–1150.

## 牛粪和核桃壳生物炭对水溶液中 Cd<sup>2+</sup>和 Zn<sup>2+</sup>的吸附研究

刘剑楠<sup>1</sup>, 封吉猛<sup>2</sup>, 李 丹<sup>1</sup>, 王欣泽<sup>1</sup>, 单爱党<sup>3\*</sup>

(1. 上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240; 2. 上海交通大学农业与生物学院, 上海 200240; 3. 上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200240)

**摘要:**为有效去除水溶液中 Cd<sup>2+</sup>和 Zn<sup>2+</sup>,以牛粪和核桃壳为原料,在不同热解温度下制取生物炭,采用等温吸附法和动力吸附法研究生物炭对水溶液中 Cd<sup>2+</sup>和 Zn<sup>2+</sup>的吸附效果和动力学特性,通过生物炭吸附前后的 XRD 和 FTIR 表征对比,探究其吸附机理。结果表明:生物质原材料的种类和热裂解温度是影响生物炭吸附效果的两大因素,牛粪生物炭比核桃壳生物炭吸附效果好,700 °C 制备的生物炭比 300 °C 制备的生物炭吸附效果好;生物炭对 Cd<sup>2+</sup>和 Zn<sup>2+</sup>的吸附符合 Langmuir 方程;700 °C 制备的牛粪生物炭(DM700)对 Cd<sup>2+</sup>和 Zn<sup>2+</sup>的吸附性能最佳,饱和吸附量分别为 117.5 mg·g<sup>-1</sup>和 59.4 mg·g<sup>-1</sup>,其吸附过程由快速吸附和慢速吸附两个阶段组成,符合准二级动力学方程;吸附机理主要是生物炭中的羟基和羧基与 Cd<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>间发生离子交换和络合反应,Cd<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>被吸附后进一步生成 CdCO<sub>3</sub>和 Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>沉淀。这说明,DM700 具备作为水溶液中 Cd<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>吸附剂的潜力,本研究为生物炭去除水中重金属和土壤重金属污染的修复提供了理论依据与应用参考。

**关键词:**牛粪生物炭;核桃壳生物炭;Cd<sup>2+</sup>;Zn<sup>2+</sup>;吸附

中图分类号:X71 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2019)05-1142-09 doi:10.11654/jaes.2018-0718

### The adsorption of Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> in aqueous solutions by dairy manure and walnut shell biochar

LIU Jian-nan<sup>1</sup>, FENG Ji-meng<sup>2</sup>, LI Dan<sup>1</sup>, WANG Xin-ze<sup>1</sup>, SHAN Ai-dang<sup>3\*</sup>

(1.School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao tong University, Shanghai 200240, China; 2.School of Agriculture and Biology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 3.School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao tong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract:** In order to remove Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> from aqueous solutions efficiently, using dairy manure and walnut shells as raw materials, biochar was prepared at different pyrolysis temperatures. The adsorption equilibrium method and dynamic adsorption method were used to study the kinetic characteristics of biochar and the adsorption effect of biochar on Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> in aqueous solutions. The adsorption mechanism was investigated by detecting biochar before and after adsorption using X-ray diffraction and Fourier transform infrared spectroscopy. The results showed that biomass materials and pyrolysis temperature were two major factors affecting the adsorption effect of biochar. The adsorption effect of dairy manure biochar was greater than that of walnut shell biochar, and the adsorption effect of biochar prepared at 700 °C was greater than that of biochar prepared at 300 °C. Langmuir isotherms were more suitable for describing the Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> adsorption mechanisms of biochar. Dairy manure biochar prepared at 700 °C (DM 700) was the most effective adsorption material for Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup>, with maximum adsorption capacities of 117.5 mg·g<sup>-1</sup> and 59.4 mg·g<sup>-1</sup>, respectively. The adsorption kinetics of DM700 fit better with pseudo-second order kinetics and included the rapid stage and slow stage. Ion exchange and the complex reaction between hydroxyl and carboxyl groups in biochar with Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> were the main adsorption mechanisms. CdCO<sub>3</sub> and Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> precipitates were formed after Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> were adsorbed. Therefore, DM 700 has great potential as an adsorbent for Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup>. This study provides a theoretical basis and application reference for biochar removal of heavy metals from water and soil.

**Keywords:** dairy manure biochar; walnut shell biochar; Cd<sup>2+</sup>; Zn<sup>2+</sup>; adsorption

收稿日期:2018-05-31 录用日期:2018-11-07

作者简介:刘剑楠(1994—),女,山东聊城人,硕士研究生,主要从事土壤修复材料研究。E-mail:liujiannan111@163.com

\*通信作者:单爱党 E-mail:adshan@sjtu.edu.cn

电镀、冶金等工业活动生产废水的直接排放造成了严重的重金属污染,已威胁到人类健康和生态平衡<sup>[1]</sup>。其中,镉和锌是两种较为常见的重金属污染物。废水中的镉、锌等重金属元素具有毒性阈值低,易生物富集等特点<sup>[2]</sup>,难以被微生物降解。因此,常用的去除方法有沉淀、离子交换、电解、吸附、溶剂萃取和反渗透等<sup>[3]</sup>,其中吸附法具有能耗少、成本低、操作简单等特点而被广泛应用<sup>[4]</sup>。经济环保型大吸附容量材料的开发,例如生物炭的制备,是当前国内外众多学者的研究热点。

生物炭是利用工农业废弃物通过高温缺氧热解炭化方式而产生的高度芳香稳定难溶性固体物质<sup>[5]</sup>,是由纤维素、羰基、酸及酸的衍生物、呋喃、吡喃以及脱水糖、苯酚、烷属烃及烯属烃类的衍生物等成分复杂有机碳构成的混合物<sup>[6]</sup>,在增加土壤碳源、提高土壤肥力、作为生物能源以及对有机污染物和重金属的吸附等方面具有巨大潜力<sup>[1,5,7-8]</sup>,是有效利用农业废弃物的方式之一,同时因其具有高度稳定性和极强吸附性能,是目前研究较多的生物吸附剂。研究表明,不同材料制备的生物炭对重金属均表现出良好的吸附性能,如牛粪生物炭对Cd<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>的最大吸附量分别为51.4、32.8 mg·g<sup>-1</sup><sup>[4]</sup>,玉米秸秆生物炭对Cd<sup>2+</sup>的最大吸附量也有24.43 mg·g<sup>-1</sup><sup>[9]</sup>,碱化处理玉米秸秆生物炭对Zn<sup>2+</sup>的最大吸附量可达到35.4 mg·g<sup>-1</sup><sup>[10]</sup>等。然而,当今制备的生物炭的饱和吸附量仍较小,不同材料、不同热裂解温度制备的生物炭因其理化性质上的差异吸附行为不同,且生物炭对Cd<sup>2+</sup>和Zn<sup>2+</sup>的吸附机理仍需进一步明确。

本研究以发酵改性牛粪和核桃壳为生物质原材料,在不同热解温度下制取生物炭,分析不同生物炭理化性质的变化规律。通过批量吸附实验研究生物质原材料及其制备的生物炭对模拟废水中Cd<sup>2+</sup>和Zn<sup>2+</sup>的吸附规律,将筛选出的最佳生物炭进行吸附前后的表征,分析其吸附机理,为生物炭用于废水中重金属的去除和土壤重金属污染的修复提供理论支持与应用参考。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试验材料

本试验所用牛粪取自云南某肥业公司,按粪烟比4:1加入烟末,混合均匀并经7 d堆肥发酵和14 d风干处理后,研磨过2.36 mm筛,贮于密封袋中;核桃壳取自大理漾濞县,直接将其风干研磨过2.36 mm筛后

贮于密封袋中。生物炭的制备采用慢速限氧裂解法<sup>[11]</sup>,热裂解条件为:将生物质原材料(牛粪、核桃壳)放入管式炉中,以200~300 mL·min<sup>-1</sup>的流量通入氮气,保持1 h,以去除管式炉内的氧气。管式炉以6 °C·min<sup>-1</sup>的速率分别升温至300、700 °C,控制在300、700 °C条件下恒温保持4 h,冷却至室温后取出生物炭。将牛粪及核桃壳在不同热裂解温度条件下制备得到的生物炭分别标记为DMX和WSX(X为热解温度)。

### 1.2 检测项目及方法

生物炭的产率为其制备前后的质量百分比。称取一定质量生物炭用马弗炉在1000 °C条件下灰化2 h,根据灼烧前后质量比计算灰分含量<sup>[7]</sup>。pH值用pH计(PHC101, Hatch)测定,炭水比为1:10(W/V)<sup>[12]</sup>。生物炭中C、H、N元素的含量采用元素分析仪(Vario EL Cube)测定。生物炭的比表面积采用比表面及孔径分析仪(Autosorb-IQ3)测定。生物炭表面形貌特征采用扫描电镜(Vega3 XMU)观察。Cd<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>浓度用ICP-OES(ICAP 7000)测定。

### 1.3 吸附试验

#### 1.3.1 等温吸附试验

配制浓度均为1000 mg·L<sup>-1</sup>的Cd<sup>2+</sup>和Zn<sup>2+</sup>标准储备液,4 °C下储存待用。以浓度为0.01 mol·L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub>溶液为背景电解质,分别将Cd<sup>2+</sup>和Zn<sup>2+</sup>标准储备液稀释成100、200、300、400、500 mg·L<sup>-1</sup>,并用0.01 mol·L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>和0.01 mol·L<sup>-1</sup> NaOH将稀释液的pH值调至6.0±0.2。称取40 mg生物质原材料或生物炭于50 mL离心管中,分别加入20 mL上述不同浓度的Cd<sup>2+</sup>或Zn<sup>2+</sup>稀释液。置于(25±0.5) °C恒温振荡箱中以150 r·min<sup>-1</sup>的速率振荡48 h。经4000 r·min<sup>-1</sup>离心后使用0.22 μm滤膜过滤稀释液,使用ICP-OES测定滤液中Cd<sup>2+</sup>或Zn<sup>2+</sup>的浓度。每组试验重复三次。

吸附剂对溶液中Cd<sup>2+</sup>和Zn<sup>2+</sup>的吸附量用质量平衡方程(公式1)计算:

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

式中: $q_t$ 为 $t$ 时刻金属离子的吸附容量,mg·g<sup>-1</sup>;  $C_0$ 为金属离子的初始浓度,mg·L<sup>-1</sup>;  $C_t$ 为 $t$ 时刻金属离子平衡浓度,mg·L<sup>-1</sup>;  $V$ 为溶液体积,mL;  $m$ 为生物质原材料或生物炭的质量,mg。

采用Langmuir等温吸附模型(公式2)和Freundlich等温吸附模型(公式3)对实验结果进行拟合<sup>[4,9-10,12-15]</sup>,以分析不同等温吸附模型的拟合效果:

$$C_e / q_e = C_e / q_{\max} + 1 / K_L \cdot q_{\max} \quad (2)$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \ln C_e / n \quad (3)$$

式中:  $C_e$  为平衡时溶液中  $\text{Cd}^{2+}$  或  $\text{Zn}^{2+}$  的浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $q_e$  和  $q_{\max}$  分别为吸附达到平衡时的吸附量和最大吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $K_L$  ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 和  $K_F$  [ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-n}$ ] 分别是 Langmuir 和 Freundlich 吸附平衡常数;  $n$  为 Freundlich 常数。

### 1.3.2 $\text{Cd}^{2+}$ 和 $\text{Zn}^{2+}$ 复合吸附试验

以浓度为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaNO}_3$  溶液为背景电解质, 将 1.3.1 中的  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  标准储备液分别稀释成 100、200、300、400、500  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 按 1:1 比例混合, 即得到 100、200、300、400、500  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  混合稀释溶液, 并用  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  和  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaOH}$  将混合稀释液 pH 调至  $6.0 \pm 0.2$ 。称取 40 mg 生物质原材料或生物炭于 50 mL 离心管中, 并重复 1.3.1 中的步骤。

### 1.3.3 最佳材料吸附动力学试验

称取 40 mg 通过等温吸附实验筛选出的最佳样品于 50 mL 离心管中, 分别加入 20 mL  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Cd}^{2+}$  或  $\text{Zn}^{2+}$  溶液, 置于  $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$  恒温振荡箱中以  $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  的速率振荡 0、5、10、15、30、45、60、120、240、480、720、1440 min。经  $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  离心后用  $0.22 \mu\text{m}$  滤膜过滤稀释液, 使用 ICP-OES 测定滤液中  $\text{Cd}^{2+}$  或  $\text{Zn}^{2+}$  的浓度。每组试验重复 3 次。

采用准一级动力学方程(公式 4)和准二级动力学方程(公式 5)拟合实验结果<sup>[18,9,12,14-17]</sup>:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

$$1/(q_e - q_t) = 1/q_e + k_2 t \quad (5)$$

式中:  $q_t$  为  $t$  时刻的吸附容量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $q_e$  为达到平衡时的吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $k_1$  和  $k_2$  分别为准一级动力学吸附速率常数 ( $\text{min}^{-1}$ ) 和准二级动力学吸附速率常数 ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )。

### 1.4 生物炭吸附前后表征

分别将吸附前后的最佳生物炭进行表征。在管压 40 kV、管流 30 mA、扫描速度  $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 、2 $\theta$  扫描范围  $5^\circ \sim 50^\circ$ 、步宽  $0.02^\circ$  的条件下, 采用 XRD (XRD-6100, Shimadzu) 分析生物炭的矿物组分。生物炭样品与光谱纯 KBr 按 1:2000 的比例充分研磨混合并压片后, 于 FTIR (Nicolet 6700) 上进行分析测定, 扫描区域为  $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 生物炭理化性质

图 1 为不同热裂解温度下两种生物炭的表面形

态图, 表 1 为生物质原材料及不同材料和热裂解温度制备生物炭理化性质的比较结果。由图 1 可知, 牛粪生物炭表面粗糙, 富含颗粒, 核桃壳生物炭呈片状。随热裂解温度从  $300^\circ\text{C}$  升高至  $700^\circ\text{C}$ , 生物炭内部孔隙增加, DM700 和 WS700 结构发生破解, 孔隙明显变多, 该现象与表 1 中  $700^\circ\text{C}$  制备的生物炭比表面积明显增加的结果相吻合。由此可知, DM700 和 WS700 炭化受热时, 大量能量从孔道内部瞬间释放出来, 冲开 DM700 和 WS700 的内部孔道, 增大了其表面粗糙程度和比表面积, 有利于其对  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  的吸附<sup>[18]</sup>。

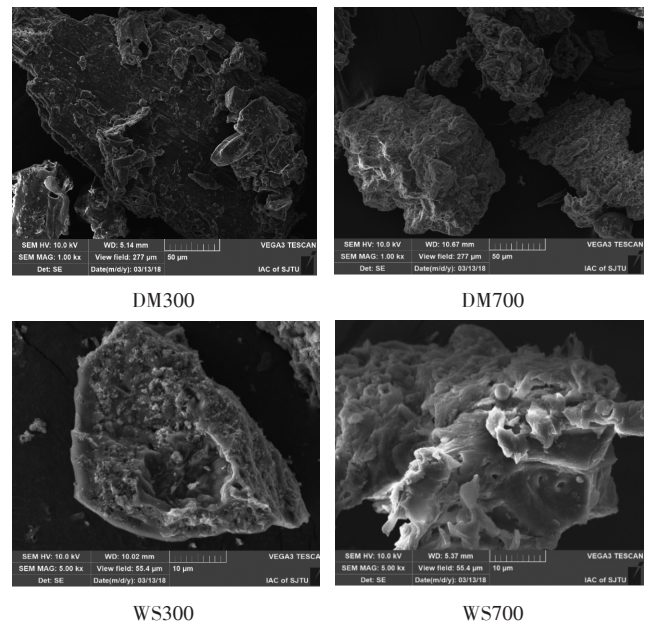


图 1 DM300、DM700、WS300 和 WS700 的表面形态图  
Figure 1 SEM images of DM300, DM700, WS300 and WS700

由表 1 可知, 生物炭的芳香结构可作为  $\pi$  电子供体和  $\pi$  电子受体, 与重金属结合, 促进生物炭对重金属离子的吸附<sup>[7]</sup>。H/C 原子比常用来表征生物炭的芳香性, H/C 原子比越低, 芳香性越高<sup>[11]</sup>。随热裂解温度的升高, DM 生物炭的 H/C 值由 1.89 增至 2.01, 而 WS 生物炭的 H/C 值由 1.02 减至 0.33。WS700 比 WS300 的 H/C 值小是由于高温裂解植物残渣生物炭发生了脱水和解聚反应, 将木质素和纤维素分解成较小分子, 从而使 WS700 的 H/C 值减小, 芳香性增大<sup>[9]</sup>。同等热裂解温度下 DM 生物炭的 H/C 值均高于 WS 生物炭, 这是因为动物粪便生物炭中不存在木质纤维素, 不经过解聚过程, 且其含碳量明显低于植物残渣类生物炭<sup>[7]</sup>, 因此 H/C 值相对较高, 芳香性较低。

生物炭的 pH 值较高, 有利于其吸附带正电荷的离子如重金属离子<sup>[7]</sup>, 同时说明该生物炭有中和土壤

表1 生物炭的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of biochars

样品	产率/%	灰分/%	C/%	H/%	N/%	H/C	pH	BET/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>
DM	—	20.7	47.660	5.82	2.08	1.46	6.04	3.153
DM300	67.7	30.0	36.425	5.74	1.69	1.89	9.42	5.183
DM700	37.9	43.4	33.125	5.55	1.09	2.01	11.06	143.511
WS	—	1.3	47.665	5.97	0.2	1.50	5.70	1.631
WS300	59.8	4.1	67.205	5.71	0.36	1.02	5.32	0.944
WS700	30.5	5.5	85.665	2.33	0.73	0.33	10.31	362.118

酸度的潜力<sup>[17]</sup>。WS300的pH值为5.32,呈弱酸性;其余生物炭的pH值均大于7,且随热裂解温度的升高而升高[DM700(11.06)>DM300(9.42),WS700(10.31)>WS300(5.32)]。WS300呈弱酸性是由于植物残渣富含的纤维素和半纤维素在200~300℃下分解生成的有机酸和酚类物质在水溶条件下呈弱酸性<sup>[20]</sup>。生物炭的碱性随热解温度的升高而变大,这是由于热裂解过程中有机酸不断被炭化分解,无机碱盐不断生成,从而导致生物炭pH值的升高<sup>[21]</sup>。同等热裂解温度下DM生物炭的pH值均高于WS生物炭,这是由于植物残渣主要组成成分为纤维素、半纤维素和木质素,纤维素和半纤维素在热解过程中转化为CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O,木质素转化为炭,而动物粪便中矿质元素和CaCO<sub>3</sub>含量丰富,在热裂解过程中不挥发,产生的碱性灰分丰富<sup>[22]</sup>。

生物炭的比表面积是影响其对重金属吸附能力的重要因素之一<sup>[8]</sup>,比表面积越大,生物炭表面能够提供的吸附位点越多,对重金属的表面吸附力越强。DM生物炭和WS生物炭的比表面积均随着热解温度的升高而增大[DM700(143.511 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)>DM300(5.183 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>),WS700(362.118 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)>WS300(0.944 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)],这是由于热解炭化过程中,生物炭脂肪烷基及酯基被破坏,表面结构逐渐破解,孔隙增大<sup>[23]</sup>,从而比表面积变大。DM生物炭的比表面积总是低于同热裂解温度下的WS生物炭,这是由于动物粪便中碳含量相对较低,且其H/C比例高导致生物炭内部结构出现大量交联<sup>[17]</sup>。

## 2.2 等温吸附

生物质原材料和生物炭对Cd<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>的单一或复合等温吸附曲线如图2所示,随Cd<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>平衡浓度的增加,生物质原材料和生物炭对Cd<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>的吸附量均先迅速增加后趋于平缓。这可解释为当Cd<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>初始浓度较低时,吸附剂能够为其提供充足的吸附位点

和活性基团;随Cd<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>初始浓度的不断增加,吸附剂表面的吸附位点逐渐饱和,活性基团相对减少,吸附逐渐趋于平衡<sup>[24]</sup>。对于同种生物质原材料制备的生物炭,高温裂解生物炭比低温裂解生物炭对Cd<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>的吸附效果好,这与其比表面积大、芳香性强和pH值高等特性有关。对于同一热裂解温度,牛粪生物炭对Cd<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>的吸附效果总是优于核桃壳生物炭,甚至DM对Cd<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>的吸附效果要好于WS700,而牛粪生物炭的比表面积要远小于核桃壳生物炭,这表明生物炭对重金属离子的吸附容量与其比表面积的大小不成正比,夏广洁等<sup>[25]</sup>和杨婷婷等<sup>[26]</sup>的研究中也发现这一现象,并且认为牛粪生物炭对Cd<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>的吸附性能好可能与其化学性能和矿物组成密切相关。两种生物质原材料制备的生物炭对重金属的吸附机理可能不同,Xu等<sup>[27]</sup>认为植物残渣生物炭对重金属的吸附机理主要是表面吸附作用,动物粪便生物炭对重金属的吸附机理包括与含氧官能团的表面络合及与生物炭中的磷酸根和碳酸根形成沉淀等。

由图2c、图2d复合吸附结果看出,Cd<sup>2+</sup>和Zn<sup>2+</sup>间存在竞争吸附现象,即所有生物炭对Cd<sup>2+</sup>或Zn<sup>2+</sup>的最大吸附量比单一离子存在的情况下明显下降,这是因为Cd<sup>2+</sup>和Zn<sup>2+</sup>相互竞争生物炭表面结合点位使得吸附受到彼此的牵制。其中,竞争吸附对Cd<sup>2+</sup>的抑制作用要大于对Zn<sup>2+</sup>的抑制作用,对牛粪生物炭的抑制作用要大于对核桃壳生物炭的抑制作用。

分别采用Langmuir等温吸附模型和Freundlich等温吸附模型对吸附结果进行拟合,结果如表2所示。生物质原材料和制备的生物炭对Cd<sup>2+</sup>和Zn<sup>2+</sup>的拟合均以Langmuir等温吸附模型拟合效果更优,其拟合的相关系数R<sup>2</sup>在0.957 71~0.999 50之间,这意味着吸附过程近似单分子层吸附。根据Langmuir等温吸附模型计算,生物质原材料和制备的生物炭对Cd<sup>2+</sup>和Zn<sup>2+</sup>的吸附能力分别表现为DM700>DM300>DM>

WS700>WS>WS300 和 DM700>DM300>DM>WS700>WS300>WS。DM700对Cd<sup>2+</sup>和Zn<sup>2+</sup>的理论饱和吸附量分别为117.5、59.4 mg·g<sup>-1</sup>,远高于现有大部分文献制

备生物炭对Cd<sup>2+</sup>或Zn<sup>2+</sup>的理论饱和吸附量<sup>[4,8-10,14-17,28-29]</sup>。生物炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附效果总是优于Zn<sup>2+</sup>,这与不同重金属离子的电负性、电荷密度、离子

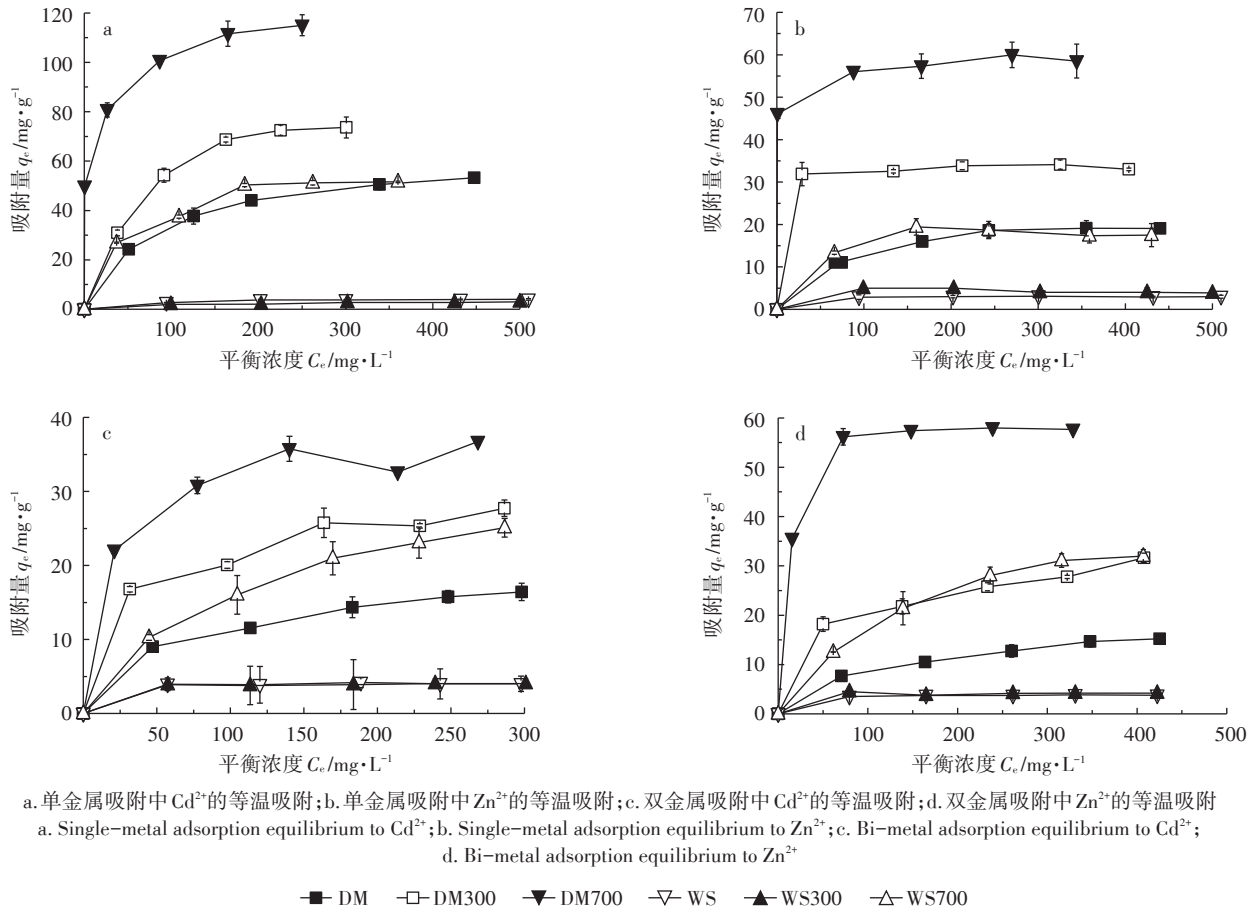


图2 生物炭对Cd<sup>2+</sup>或Zn<sup>2+</sup>的等温吸附曲线

Figure 2 Adsorption equilibria of biochars to Cd<sup>2+</sup> or Zn<sup>2+</sup>

表2 生物炭对Cd<sup>2+</sup>或Zn<sup>2+</sup>的等温吸附拟合参数

Table 2 Parameters of Langmuir and Freundlich models for Cd<sup>2+</sup> or Zn<sup>2+</sup> adsorption of biochars

重金属	种类	Langmuir			Freundlich		
		R <sup>2</sup>	q <sub>max</sub> /mg·g <sup>-1</sup>	b	R <sup>2</sup>	1/n	K <sub>F</sub>
Cd	DM	0.999 50	63.6	1.339 67	0.964 18	0.361 51	1.07
	DM300	0.992 74	93.5	0.736 64	0.916 54	0.434 15	6.91
	DM700	0.996 12	117.5	0.069 93	0.989 39	0.133 49	54.97
	WS	0.994 33	4.5	7.280 30	0.827 65	0.240 13	1.07
	WS300	0.957 71	4.2	17.469 89	0.843 27	0.294 18	0.57
	WS700	0.989 02	59.6	0.805 27	0.992 78	0.044 92	8.95
Zn	DM	0.992 78	22.3	2.868 01	0.888 42	0.311 00	3.09
	DM300	0.998 63	34.5	0.128 95	0.490 90	0.020 85	29.74
	DM700	0.998 96	59.4	0.043 92	0.980 20	0.039 86	46.99
	WS	0.987 27	3.2	3.299 88	0.130 62	0.038 56	2.43
	WS300	0.993 28	3.8	3.087 86	0.346 09	0.127 57	8.35
	WS700	0.986 07	17.9	0.225 47	0.129 69	0.129 69	8.57

势、一级水解常数以及水合离子半径不同有关。金属的离子半径越小,电负性、电荷密度、离子势、水合离子半径越大,生物炭对该金属的吸附能力越强。其中,Cd<sup>2+</sup>的离子半径(0.97 Å)大于Zn<sup>2+</sup>的离子半径(0.74 Å),Cd<sup>2+</sup>的电负性常数(1.7)高于Zn<sup>2+</sup>的电负性(1.6)<sup>[30]</sup>。

相比于核桃壳生物炭,牛粪生物炭对水溶液中Cd<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>及两者竞争吸附的吸附性能表现更为优越,且DM700对Cd<sup>2+</sup>和Zn<sup>2+</sup>的饱和吸附量分别高达117.5、59.4 mg·g<sup>-1</sup>,因此重点对DM700进行了动力学吸附研究和吸附机理研究。

### 2.3 动力学吸附

DM700对Cd<sup>2+</sup>或Zn<sup>2+</sup>的吸附动力学曲线如图3所示。当Cd<sup>2+</sup>或Zn<sup>2+</sup>的初始浓度为200 mg·L<sup>-1</sup>时,DM700对Cd<sup>2+</sup>和Zn<sup>2+</sup>的吸附过程均分为快速吸附和慢速吸附两个阶段。前750 min为快速吸附过程,吸附量达到饱和吸附量的80%以上,随着吸附时间的增加,吸附速率逐渐减慢,于2200 min左右达到吸附平衡。分析认为,由于Cd<sup>2+</sup>和Zn<sup>2+</sup>的初始浓度梯度高导致驱动力的增加以及初始DM700表面的吸附位点充足<sup>[31-32]</sup>,因此DM700对Cd<sup>2+</sup>和Zn<sup>2+</sup>的初始吸附速率快;然后Cd<sup>2+</sup>和Zn<sup>2+</sup>扩散至DM700孔隙,此过程中Cd<sup>2+</sup>和Zn<sup>2+</sup>在生物炭孔隙中的传质速率变缓,且固液界面Cd<sup>2+</sup>和Zn<sup>2+</sup>离子浓度差逐渐降低,导致吸附速率下

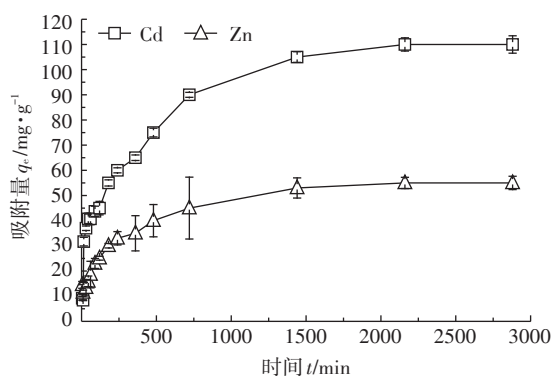


图3 单一吸附中DM700对Cd<sup>2+</sup>或Zn<sup>2+</sup>的吸附动力学

Figure 3 Cd<sup>2+</sup> or Zn<sup>2+</sup> equilibrium kinetics of DM700

降<sup>[31-33]</sup>,因此需较长时间达到吸附平衡<sup>[34-35]</sup>。徐楠楠等<sup>[9]</sup>研究玉米秸秆生物炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附动力学过程以及Chen等<sup>[8]</sup>研究硬木制备的生物炭和玉米秸秆制备的生物炭对Zn<sup>2+</sup>的吸附动力学过程均得到相同结论。

表3为DM700对Cd<sup>2+</sup>或Zn<sup>2+</sup>的吸附动力学模型拟合结果,由于拟二级动力学方程的相关系数R<sup>2</sup>均大于0.99,说明其比拟一级动力学方程更能准确地描述DM700对Cd<sup>2+</sup>或Zn<sup>2+</sup>的吸附过程,能够真实地反映DM700对Cd<sup>2+</sup>或Zn<sup>2+</sup>的吸附行为,也由此推断DM700对Cd<sup>2+</sup>或Zn<sup>2+</sup>的吸附并不是单一吸附过程,而是由多重吸附过程如外部液膜扩散、表面吸附以及颗粒内扩散等组成的<sup>[24,35]</sup>,且化学吸附是吸附过程中的限速步骤之一<sup>[36]</sup>。根据拟二级动力学模型拟合得到的DM700对Cd<sup>2+</sup>和Zn<sup>2+</sup>的理论饱和吸附量q<sub>e,2</sub>值与实际测量饱和吸附量值相当,更进一步证实了使用该模型在描述生物炭对重金属吸附动力学特征上的优越性。Mohan等<sup>[37]</sup>和郭素华等<sup>[38]</sup>研究不同生物炭对Cd<sup>2+</sup>或Zn<sup>2+</sup>的吸附均得到相同结论,即吸附动力学能被拟二级动力学方程很好地描述。而吴成等<sup>[39]</sup>认为其更符合拟一级动力学方程。对于同种吸附物,不同吸附剂遵循不同动力学模型,这可能是由于不同吸附剂结构存在差异,表面活性位点分布不均等原因所致。

### 2.4 生物炭吸附前后的表征

采用XRD对吸附Cd<sup>2+</sup>和Zn<sup>2+</sup>前后的DM700进行表征,结果如图4所示。吸附前2θ=31°处峰为CaCO<sub>3</sub>峰,2θ=32.6°处峰为(Ca, Mg)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>峰,2θ=28.4°、40.6°处峰为KCl峰,2θ=21°、26.7°处峰为石英峰,2θ=29.5°处峰为长石峰<sup>[10]</sup>。DM700吸附Cd<sup>2+</sup>和Zn<sup>2+</sup>后,分别出现了CdCO<sub>3</sub>和Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>新峰,说明Cd<sup>2+</sup>与Zn<sup>2+</sup>分别与生物炭中的CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>及PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>反应产生了碳酸镉和磷酸锌沉淀。因此可知,Cd<sup>2+</sup>和CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的沉淀作用,Zn<sup>2+</sup>和PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>的沉淀作用是DM700去除重金属的重要途径。Xu等<sup>[4]</sup>、夏广洁等<sup>[25]</sup>先后研究了牛粪基生物炭对Cd<sup>2+</sup>或Zn<sup>2+</sup>吸附的可能机理,均认为生物炭与重金属离子中的CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>及PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>的沉淀反应是重要的吸附

表3 DM700对Cd<sup>2+</sup>和Zn<sup>2+</sup>的吸附动力学参数

Table 3 Kinetic parameters for adsorption of Cd and Zn on DM700

重金属	拟一级动力学方程			拟二级动力学方程		
	q <sub>e,1</sub> /mg·g <sup>-1</sup>	k <sub>1</sub> /min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	q <sub>e,2</sub> /mg·g <sup>-1</sup>	k <sub>2</sub> /g·mg <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
Cd	84.2	1.961 80E-3	0.982 53	114.8	8.518 44E-4	0.993 03
Zn	40.8	2.081 80E-3	0.992 53	57.1	1.407 45E-4	0.994 64

机理。DM700对 $\text{Cd}^{2+}$ 和 $\text{Zn}^{2+}$ 的高吸附性能和本研究所使用牛粪可溶性磷和可溶性碳含量高有关<sup>[40-41]</sup>。

FTIR法在判断有机物官能团的存在即物质结构的变化方面具优越性,DM700吸附 $\text{Cd}^{2+}$ 和 $\text{Zn}^{2+}$ 前后的FTIR结果如图5所示,可以看出有多处谱带发生位移,说明多种官能团参与对 $\text{Cd}^{2+}$ 和 $\text{Zn}^{2+}$ 的吸附过程中。831  $\text{cm}^{-1}$ 和1020  $\text{cm}^{-1}$ 处为取代芳环C-H吸收峰,1400  $\text{cm}^{-1}$ 和2920  $\text{cm}^{-1}$ 处为甲基或亚甲基吸收峰,吸附后由1420  $\text{cm}^{-1}$ 移动到1400  $\text{cm}^{-1}$ ,1620  $\text{cm}^{-1}$ 处为羧酸C=O伸缩振动峰,吸附后移动到1650  $\text{cm}^{-1}$ 。3200~3500  $\text{cm}^{-1}$ 宽吸收峰为羟基-OH伸缩振动峰,吸附后由3400  $\text{cm}^{-1}$ 处移动到3430  $\text{cm}^{-1}$ 处。说明DM700分子结构中存在大量的羧基和羟基,羟基和羧基能与 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 发生离子交换反应<sup>[9]</sup>和络合反应<sup>[29]</sup>。羧基和羟基官能团去质子化导致物质表面净负电荷,可吸

引更多 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 到吸附剂表面。徐楠楠等<sup>[9]</sup>、王棋等<sup>[16]</sup>及郭素华等<sup>[38]</sup>在研究生物炭对 $\text{Cd}^{2+}$ 或 $\text{Zn}^{2+}$ 的吸附前后官能团变化时,其结果与本文类似,即 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 的吸附分别与生物炭中的羧基、羰基官能团络合有关。高凯芳等<sup>[42]</sup>认为生物炭的吸附性能主要由其物理性质和化学性质决定,物理性质包括生物炭的比表面积和孔隙结构,化学性质主要为生物炭的表面化学性质,如表面官能团的种类和性质等。李力等<sup>[28]</sup>认为玉米秸秆生物炭对 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附机制为离子交换和阳离子- $\pi$ 作用,牛粪生物炭吸附 $\text{Cd}^{2+}$ 的原因在于形成了 $\text{CdCO}_3$ 和 $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀。

### 3 结论

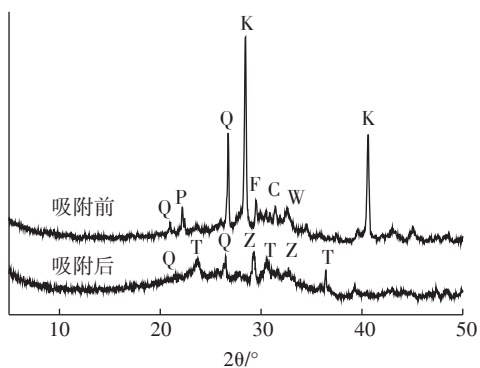
(1)生物质原材料和热裂解温度是影响生物炭理化性质的两个重要因素,可导致生物炭的产率、灰分、H/C原子比、pH值及比表面积等理化性质差异巨大。

(2)牛粪生物炭和核桃壳生物炭对水溶液中 $\text{Cd}^{2+}$ 和 $\text{Zn}^{2+}$ 的吸附符合Langmuir方程, $\text{Cd}^{2+}$ 和 $\text{Zn}^{2+}$ 之间存在竞争吸附效应,且对 $\text{Cd}^{2+}$ 的抑制影响大于对 $\text{Zn}^{2+}$ 的。DM700对 $\text{Cd}^{2+}$ 和 $\text{Zn}^{2+}$ 的吸附性能最佳,其对 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 的理论饱和吸附量分别为117.4、59.4  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。DM700的动力学吸附过程分为快反应和慢反应过程,并符合准二级动力学方程。

(3)DM700吸附 $\text{Cd}^{2+}$ 和 $\text{Zn}^{2+}$ 后生成了 $\text{CdCO}_3$ 和 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀,且DM700中的羟基和羧基与 $\text{Cd}^{2+}$ 和 $\text{Zn}^{2+}$ 间发生了离子交换反应和络合反应。

#### 参考文献:

- [1] Lehman J. A handful of carbon[J]. *Nature*, 2007, 447(10):143-144.
- [2] 王向前, 胡学玉, 陈窈君, 等. 生物炭及改性生物炭对水环境中重金属的吸附固定作用[J]. *环境工程*, 2016, 34(12):32-37.  
WANG Xiang-qian, HU Xue-yu, CHEN Yao-jun, et al. Effect of biochar and modified biochar on the adsorption and immobilization of heavy metals in water environment[J]. *Environmental Engineering*, 2016, 34(12):32-37.
- [3] Demirbas A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 157(2):220-229.
- [4] Xu X, Cao X, Zhao L, et al. Removal of Cu, Zn, and Cd from aqueous solutions by the dairy manure-derived biochar[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(1):358-368.
- [5] Lehmann J, Gaunt J, Rondon M. Biochar sequestration in terrestrial ecosystems: A review[J]. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 2006, 11(2):403-427.
- [6] 张阿凤, 潘根兴, 李恋卿. 生物黑炭及其增汇减排与改良土壤意义[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(12):2459-2463.  
ZHANG A-feng, PAN Gen-xing, LI Lian-qing. Biochar and the effect



Q: 石英 quartz; K: KCl; F: 长石 Feldspar; C:  $\text{CaCO}_3$ ; W:  $(\text{Ca}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2$ ; P:  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ; T:  $\text{CdCO}_3$ ; Z:  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$

图4 DM700吸附 $\text{Cd}^{2+}$ 和 $\text{Zn}^{2+}$ 前后XRD的变化  
Figure 4 XRD images before and after  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  adsorption of DM700

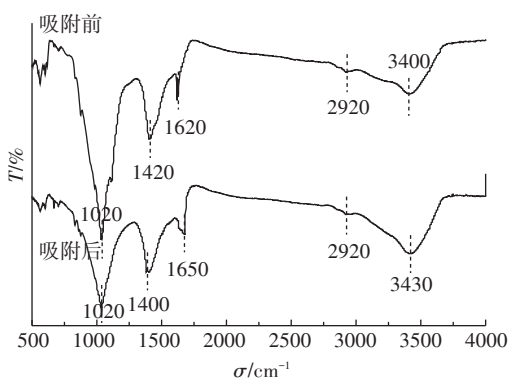


图5 DM700吸附 $\text{Cd}^{2+}$ 和 $\text{Zn}^{2+}$ 前后FTIR的变化  
Figure 5 FTIR images before and after  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  adsorption of DM700

- on C stock enhancement, emission reduction of greenhouse gases and soil reclamation[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(12):2459-2463.
- [7] Cao X, Harris W. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(14):5222-5228.
- [8] Chen X, Chen G, Chen L, et al. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(19):8877-8884.
- [9] 徐楠楠, 林大松, 徐应明, 等. 玉米秸秆生物炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附特性及影响因素[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(5):958-964.  
XU Nan-nan, LIN Da-song, XU Ying-ming, et al. Adsorption of aquatic Cd<sup>2+</sup> by biochar obtained from corn stover[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(5):958-964.
- [10] 朱银涛, 李业东, 王明玉, 等. 玉米秸秆碱化处理制备的生物炭吸附锌的特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(1):179-185.  
ZHU Yin-tao, LI Ye-dong, WANG Ming-yu, et al. Adsorption characteristics of biochar prepared by corn stalk alkalization on zinc[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(1):179-185.
- [11] Chen B, Zhou D, Zhu L. Transitional adsorption and partition of non-polar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(14):5137-5143.
- [12] 张继义, 蒲丽君, 李根. 秸秆生物炭吸附剂的制备及其吸附性能[J]. 农业工程学报, 2011, 27(增刊2):104-109.  
ZHANG Ji-yi, PU Li-jun, LI Gen. Preparation of biochar adsorbent from straw and its adsorption capability[J]. *Transactions of the CSAE*, 2011, 27(Suppl2):104-109.
- [13] 陈再明, 方远, 徐义亮, 等. 水稻秸秆生物炭对重金属Pb<sup>2+</sup>的吸附作用及影响因素[J]. 环境科学学报, 2012, 32(4):769-776.  
CHEN Zai-ming, FANG Yuan, XU Yi-liang, et al. Adsorption of Pb<sup>2+</sup> by rice straw derived-biochar and its influential factors[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(4):769-776.
- [14] 雷娟. 高锰酸钾改性对花生壳吸附Cd<sup>2+</sup>和Pb<sup>2+</sup>的特性和机理的影响[D]. 广州:华南理工大学, 2014.  
LEI Juan. The influence of modification by potassium permanganate on peanut shell's feature and mechanism of adsorbing Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> [D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2014.
- [15] 刘莹莹, 秦海芝, 李恋卿, 等. 不同作物原料热裂解生物质炭对溶液中Cd<sup>2+</sup>和Pb<sup>2+</sup>的吸附特性[J]. 生态环境学报, 2012, 21(1):146-152.  
LIU Ying-ying, QIN Hai-zhi, LI Lian-qing, et al. Adsorption of Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> in aqueous solution by biochars produced from the pyrolysis of different crop feedstock[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 21(1):146-152.
- [16] 王棋, 王斌伟, 谈广才, 等. 生物炭对Cu(II)、Pb(II)、Ni(II)和Cd(II)的单一及竞争吸附研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2017, 53(6):1122-1132.  
WANG Qi, WANG Bin-wei, TAN Guang-cai, et al. Single and competitive adsorption of Cu(II), Pb(II), Ni(II) and Cd(II) onto biochar[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2017, 53(6):1122-1132.
- [17] 续晓云. 生物炭对无机污染物的吸附转化机制研究[D]. 上海:上海交通大学, 2015.  
XU Xiao-yun. The sorption and transformation of inorganic contaminants by biochars and the underlying mechanisms[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2015.
- [18] 王立果, 钟金魁, 赵保卫, 等. 水中镉和砷在核桃壳生物炭上的吸附行为及其交互作用[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(9):1868-1876.  
WANG Li-guo, ZHONG Jin-kui, ZHAO Bao-wei, et al. Adsorption and interaction of Cd(II) and pyrene in water on walnut shell biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(9):1868-1876.
- [19] Keiluweit M, Nico P S, Johnson M G, et al. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon(biochar)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(4):1247-1253.
- [20] Abe I, Iwasaki S, Iwata Y, et al. Relationship between production method and adsorption property of charcoal[J]. *Tanso*, 1998, 185:277-284.
- [21] Yuan J, Xu R, Zhang H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(3):3488-3497.
- [22] Singh B, Singh B P, Cowie A L. Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 2010, 48(7):516-525.
- [23] Chen B, Chen Z. Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures[J]. *Chemosphere*, 2009, 76(1):127-133.
- [24] 王彤彤, 马江波, 曲东, 等. 两种木材生物炭对铜离子的吸附特性及其机制[J]. 环境科学, 2017, 38(5):2161-2171.  
WANG Tong-tong, MA Jiang-bo, QU Dong, et al. Characteristics and mechanism of copper adsorption from aqueous solutions on biochar produced from sawdust and apple branch[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(5):2161-2171.
- [25] 夏广洁, 宋萍, 邱宇平. 牛粪源和木源生物炭对Pb(II)和Cd(II)的吸附机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(3):569-575.  
XIA Guang-jie, SONG Ping, QIU Yu-ping. Sorption of Pb(II) and Cd(II) by manure- and wood-derived biochars[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(3):569-575.
- [26] 杨婷婷, 孟莉蓉, 李晖, 等. 两种生物炭对Pb的吸附特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(8):1627-1633.  
YANG Ting-ting, MENG Li-rong, LI Hui, et al. Adsorption of Pb by biochars derived from two types of biomass[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(8):1627-1633.
- [27] Xu X, Cao X, Zhao L. Comparison of rice husk- and dairy manure-derived biochars for simultaneously removing heavy metals from aqueous solutions: Role of mineral components in biochars[J]. *Chemosphere*, 2013, 92(8):955-961.
- [28] 李力, 陆宇超, 刘娅, 等. 玉米秸秆生物炭对Cd(II)的吸附机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(11):2277-2283.  
LI Li, LU Yu-chao, LIU Ya, et al. Adsorption mechanisms of cadmi-



- um(II) on biochars derived from corn straw[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(11):2277-2283.
- [29] 程启明, 黄青, 刘英杰, 等. 花生壳与花生壳生物炭对镉离子吸附性能研究[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(10):2022-2029.  
CHENG Qi-ming, HUANG Qing, LIU Ying-jie, et al. Adsorption of cadmium(II) on peanut shell and its biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(10):2022-2029.
- [30] 王凯丽, 徐绍辉, 杨永亮, 等. 胶体存在时不同质地土壤对锌镉的吸附试验研究[J]. *土壤*, 2011, 43(2):239-246.  
WANG Kai-li, XU Shao-hui, YANG Yong-liang, et al. Study on Zn and Cd colloid-affected adsorption in three different soils[J]. *Soils*, 2011, 43(2):239-246.
- [31] Liu X, Zhang L. Removal of phosphate anions using the modified chitosan beads: Adsorption kinetic, isotherm and mechanism studies[J]. *Powder Technology*, 2015, 277:112-119.
- [32] 岳林, 邢巧, 吴晓晨, 等. 甘蔗渣基生物炭对溶液中Cd(II)的吸附解吸作用[J]. *江苏农业科学*, 2017, 45(3):216-220.  
YUE Lin, XING Qiao, WU Xiao-chen, et al. Adsorption and desorption of Cd(II) by biochars derived from bagasse[J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2017, 45(3):216-220.
- [33] 赵凌宇, 王延华, 杨浩, 等. 木屑和稻秆基生物炭对汞的吸附特性比较[J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34(3):556-562.  
ZHAO Ling-yu, WANG Yan-hua, YANG Hao, et al. Adsorption of Hg(II) by biochars produced from sawdust and rice straw[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(3):556-562.
- [34] Scheidegger A M, Sparks D L. Kinetics of the formation and the dissolution of nickel surface precipitates on pyrophyllite[J]. *Chemical Geology*, 1996, 132(1):157-164.
- [35] Strawn D G, Scheidegger A M, Sparks D L. Kinetics and mechanisms of Pb(II) sorption and desorption at the aluminum oxide-water interface[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(17):2596-2601.
- [36] Mahmutözacarlı, Ayhanşengil. Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions[J]. *Hazardous Materials*, 2003, 98(1/2/3):211-224.
- [37] Mohan D, Pittman C U, Bricka M, et al. Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 310(1):57-73.
- [38] 郭素华, 许中坚, 李方文, 等. 生物炭对水中Pb(II)和Zn(II)的吸附特征[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(7):3215-3222.  
GUO Su-hua, XU Zhong-jian, LI Fang-wen, et al. Adsorption of Pb(II), Zn(II) from aqueous solution by biochars[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(7):3215-3222.
- [39] 吴成, 张晓丽, 李关宾. 黑碳吸附汞砷铅镉离子的研究[J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26(2):770-774.  
WU Cheng, ZHANG Xiao-li, LI Guan-bin. Sorption of Hg<sup>2+</sup>, As<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> by black carbon[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(2):770-774.
- [40] Cao X, Ma L, Gao B, et al. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(9):3285-3291.
- [41] Lou K, Rajapaksha A U, Ok Y S, et al. Sorption of copper(II) from synthetic oil sands process-affected water (OSPW) by pine sawdust biochars: Effects of pyrolysis temperature and steam activation[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2016, 16(8):2081-2089.
- [42] 高凯芳, 简敏菲, 余厚平, 等. 裂解温度对稻秆与稻壳制备生物炭表面官能团的影响[J]. *环境化学*, 2016, 35(8):1663-1669.  
GAO Kai-fang, JIAN Min-fei, YU Hou-ping, et al. Effects of pyrolysis temperatures on the biochars and its surface functional groups made from rice straw and rice husk[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(8):1663-1669.