

玉米秸秆生物炭对 Cd()的吸附机理研究

李力, 陆宇超, 刘娅, 孙红文*, 梁中耀

(南开大学环境科学与工程学院, 环境污染过程与基准教育部重点实验室, 天津 300071)

摘要:以玉米秸秆为原料,在 350 °C 和 700 °C 热解温度下分别制备了两种生物炭(BC350 和 BC700),并对其理化性质进行了表征。在 700 °C 下制备的生物炭芳构化程度更高,疏水性更强,比表面积更大,孔结构发育更加完全。研究 Cd()在两种生物炭上的吸附发现,Two-site Langmuir 吸附等温模型比 One-site Langmuir 吸附等温模型能更好描述 Cd()在生物炭表面的吸附。BC700 对 Cd()的吸附容量大于 BC350,解吸率远小于 BC350,吸附效果更好,离子交换和阳离子- π 作用两种吸附机理同时存在并共同作用,前者分别占 BC350 和 BC700 总吸附容量的 13.7% 和 1.1%,后者分别占 86.3% 和 98.9%,阳离子- π 作用是最主要的吸附机理。红外光谱 FTIR 分析表明,生物炭表面的含氧官能团和 π 共轭芳香结构分别提供不同机理的吸附位点。由于具有更多的离子交换位点,BC350 对 Cd()吸附受 pH 影响较 BC700 更大。

关键词:生物炭; 镉; 吸附; 离子交换; 阳离子- π 作用

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2012)11-2277-07

Adsorption Mechanisms of Cadmium() on Biochars Derived from Corn Straw

LI Li, LU Yu-chao, LIU Ya, SUN Hong-wen*, LIANG Zhong-yao

(MOE Key Laboratory of Pollution Process and Environmental Criteria, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Biochar is a novel porous carbonous material derived from pyrolysis of biomass in the partial or total absence of oxygen. In the present study, two biochars were generated from corn straw at pyrolysis temperatures of 350 °C and 700 °C (referred as BC350 and BC700), and their structural characteristics were analyzed. The two biochars were investigated for their capacity for Cd() adsorption from aqueous solution. The degree of aromatic structure, hydrophobicity, pore volume, specific surface area, and porosity of biochars were found higher for BC700. The adsorption of Cd() onto biochar surface was better described by Two-site Langmuir than by One-site Langmuir adsorption isotherm, suggesting the involvement of multiple adsorption processes. Both ion exchange adsorption and cation- π interaction were proposed for the adsorption of Cd() on biochar. Ion exchange mechanism accounted for 13.7% for BC350 and 1.1% for BC700 of total adsorption capacity, respectively; while the corresponding proportion of cation- π interaction was 86.3% and 98.9%, indicating the leading role of cation- π interaction in Cd() adsorption. The FTIR spectrograms showed different adsorption sites of aromatic- π structures (for cation- π interaction) and oxygen-containing groups (for ion exchange adsorption) in biochars. The BC700 showed better adsorption performance than BC350 with greater adsorption capacity and lower desorption rate. BC350 was affected by solution pH by a greater extent as compared to BC700, due to the greater proportion of ion exchange adsorption sites.

Keywords: biochar; Cd(); adsorption; ion exchange adsorption; cation- π interaction

收稿日期 2012-04-18

基金项目 国家大学生创新性实验计划(101005534); 中央高校基本科研业务费专项基金; 日本 Asia Pacific Network on Global Change 项目 (RUSD2010-02NMY(C)-Sun)

作者简介 李力(1989—)男,广西桂林人,本科生,主要从事环境污染化学过程研究。E-mail: lili.env@pku.edu.cn

* 通信作者 孙红文 E-mail: sunhongwen@nankai.edu.cn

生物炭是生物质(如植物秸秆和动物粪便等)在完全或部分缺氧情况下经热解产生的高度芳构化的碳质材料^[1-2]。因其富含碳素、孔隙结构发达、比表面积大和离子交换量高等独特的物理化学性质,生物炭在固定大气碳素^[3]、修复受污染土壤^[4]、固持营养元素^[5-6]及提高作物产量^[7-8]等方面的应用日益得到重视,被认为是未来的一种新型的环境和农业功能材料。我国的生物质资源丰富,将作为主要农田生物质废弃物的秸秆转化成生物炭,可以使农田生物质废弃物资源化,为创造良好的生态和经济效益提供广阔思路。近年来,许多学者报道了生物炭对环境重金属行为的影响,其中生物炭对溶液中重金属的吸附去除作用受到很大关注^[9-10],多集中于对溶液中 Pb()^[11-13]、Cu()^[13-15]、Zn()^[15-16]、Hg()^[17]和 Cd()^[16]等的吸附。但是,由于不同生物炭在物理化学性质上的差异而具有不同吸附行为,目前生物炭对重金属吸附的具体机理尚不明确^[12]。

本研究以玉米秸秆为原料,分别在 350 °C 和 700 °C 下制备了生物炭,表征了所制备的生物炭的理化性质,考察了 Cd() 在生物炭表面的吸附过程,通过吸附等温线和解吸曲线的定量分析,吸附前后红外光谱(FIR)的定性分析以及 pH 对吸附的影响等,提出了生物炭吸附重金属可能同时存在离子交换和阳离子- π 作用两种模式。

1 材料和方法

1.1 生物炭的制备

本文所用生物炭原料为玉米(*Zea mays* L.) 秸秆,取自天津市津南区农田。生物炭的制备采用缺氧热解法^[18],将秸秆洗净风干粉碎后填满于密闭坩埚中,放入预热的马弗炉,在 350 °C 和 700 °C 下厌氧加热 2 h,获得不同热解温度下的生物炭样品(分别标记为 BC350 和 BC700)。待样品冷却后置于研钵中研磨均匀,过 100 目筛,储存于干燥器中备用。预实验表明,生物炭本身不含有可溶出 Cd()。

1.2 生物炭的表征

在 750 °C 条件下烧蚀 4 h,测定两种生物炭的灰分含量;采用 varioMICRO 元素分析仪(Elementar, Germany)测定生物炭元素组成(C、H、N 和 S),O 的含量通过各元素及灰分含量进行质量平衡得到。生物炭的比表面积(Specific Surface Area, SSA)和孔分布采用 AutoSorb-1 MP & NOVA 2000 分析仪(Quantachrome, USA)测定并通过液氮(77.40 K) BET 吸附

等温线计算。生物炭的表面酸碱基团含量采用 Boehm 滴定法测定^[19],表面基团分布采用 Perkin 2 Elmer 1725 X 傅里叶变换红外光谱仪测定。生物炭零电点(pH_{PZC})采用文献^[20]报道的方法测定。

1.3 吸附/解吸曲线

吸附等温线采用批量平衡实验测得。称取 0.100 0±0.000 4 g 生物炭,按固液比为 1:100($g \cdot mL^{-1}$)精确加入不同浓度的 Cd(NO₃)₂ 溶液,溶液中还含有 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂(背景溶液),以提供必要的离子强度,溶液的 pH=7。加塞摇匀后于(25±1)°C, 250 r·min⁻¹ 条件下振荡 24 h,吸附动力学预实验表明, Cd() 在生物炭表面的吸附在 5 h 内达到平衡。4200 r·min⁻¹ 离心 30 min 后用 0.22 μm 微孔滤膜过滤,测定上清液 Cd() 浓度($C_{e,1}$)。做不加生物炭的空白实验,此值为各梯度溶液的初始浓度(C_0)。根据 $C_{e,1}$ 和 C_0 计算各体系中溶液平衡时生物炭对 Cd() 的吸附量 $Q_{e,ads}$ 。

解吸曲线通过解吸实验测得。待上述吸附体系得到的吸附了 Cd() 的生物炭自然干燥后,加入背景溶液,加塞摇匀后,于(25±1)°C, 250 r·min⁻¹ 条件下振荡 24 h, 4200 r·min⁻¹ 离心 30 min 后用 0.22 μm 微孔滤膜过滤,测定上清液 Cd() 浓度($C_{e,2}$)。根据 $C_{e,1}$ 和 $C_{e,2}$ 计算各体系中溶液平衡时 Cd() 的解吸量 $Q_{e,des}$ 。

溶液初始 pH 值对 Cd() 吸附影响实验:在(25±1)°C 条件下,采用 HNO₃ 和 NaOH 调节生物炭-背景溶液的 pH 为 2、4、6、8 和 10,加入 Cd() 储备液,使其初始浓度 C_0 为 1.0 mg·L⁻¹,其余步骤同吸附等温线实验。分别测定平衡浓度 C_e 。则生物炭对 Cd() 吸附率可采用下式进行计算:

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\%$$

Cd() 浓度采用原子吸收分光光度计(瑞利 WFX-210, 中国)测定。数据拟合处理采用 Origin 8.5 进行。

2 结果与讨论

2.1 生物炭的性质

不同热解温度下制得的两种生物炭的基本理化性质列于表 1。元素组成分析是判断生物炭结构和性质最简单和最重要的方法之一。从元素分析结果可以看出, BC700 与 BC350 相比, C 含量较高, H 和 O 含量较低, 表征生物炭芳构化程度的 H/C 原子比由 0.059 降低至 0.024, 表征生物炭极性程度的 O/C 原子比由 0.31 降低至 0.19, 说明较高的热解温度能够促

进脂肪烃类向芳香烃类缩聚^[21]。

由于原料玉米秸秆中存在大量的矿质元素,制得的生物炭含有较多灰分,其中 BC700 比 BC350 灰分含量更高,这与 Cao 和 Harris 的报道是一致的^[22]。在孔隙度方面,BC700 与 BC350 相比,SSA 和孔容都增加了约 15 倍,这说明生物炭的微孔结构(直径<2 nm)在更高温度下发育得更完善^[23]。从孔径分布图(图 1)也可以看出,BC700 比 BC350 在微孔上具有更多更集中的孔分布,说明较高热解温度有助于生物炭微孔的开孔作用。

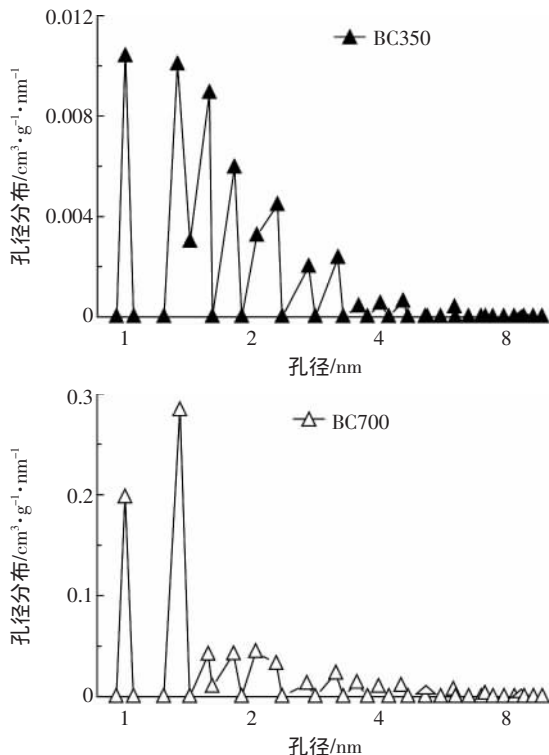
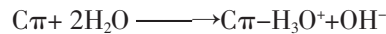


图 1 生物炭 BC350(上)和 BC700(下)的孔径分布
Figure 1 Distributions of Pore Volume of BC350(up) and BC700(down)

生物炭表面富含大量的官能团。一般认为,表面酸性基团主要来自羧基、酚羟基等酸性含氧官能团,它们通过解离质子呈现酸性^[19]。BC350 的表面酸性基团明显多于 BC700(表 1),这与 O/C 原子比的结果是吻合的,说明在低温热解条件下,由于纤维素等前体

材料分解不完全而保留了大量含氧官能团,而高温热解能使大量羧基和酚羟基高度酯化^[24],减少可解离质子的存在。而生物炭表面碱性基团来源比较广泛,多数研究认为,对于 N 含量不高的生物炭(此时-NH₂等含氮碱性官能团的贡献可以忽略),其表面高度共轭的芳香结构是其呈碱性的主要原因^[21-25]。生物炭表面的 γ-吡喃酮等多环或杂环聚集形成连续的石墨结构层,具有电子云高度密集的 π 电子结构,它可以作为 Lewis 碱与水分子形成电子供体-受体(Electron Donor-Acceptor,EDA)作用,从而使生物炭表现呈碱性,该过程的通式可以表示为^[21-25-27]:



BC700 与 BC350 相比,π 共轭芳香结构更加完备,表面碱性基团数量更多。

BC350 具有大量酸性基团,在溶液中易于解离出质子,使得生物炭的零电点 pH_{PZC}<7,而相反地,BC700 则通过不断释放 OH⁻离子,使得生物炭的零电点 pH_{PZC} 达到 10 以上。

2.2 生物炭对 Cd()的吸附及其机理

2.2.1 吸附等温线

图 2 给出了生物炭对溶液中 Cd()的等温吸附情况。采用 Langmuir 吸附等温线进行拟合,Langmuir 吸附等温线形式如下:

$$Q_e = \sum_{i=1}^n \frac{Q_{m_i} K_{L_i} C_e}{1 + K_{L_i} C_e}$$

式中: C_e 为吸附平衡时溶液中 Cd()浓度(mg·L⁻¹); Q_e 为吸附平衡时生物炭单位质量的 Cd()吸附量(mg·g⁻¹); K_L 为与结合能有关的常数(L·mg⁻¹); Q_m 为吸附容量(mg·g⁻¹)。

为了区分生物炭可能不同的吸附机理,上式中项数除取 n=1 (One-site Langmuir 方程)外,还取 n=2 (Two-site Langmuir 方程)进行拟合,表 2 给出了两种拟合结果的对比。

拟合结果表明,在 One-site Langmuir 模型中,BC700 的 Cd()吸附容量(Q_m)大于 BC350,在 Two-site Langmuir 模型中,BC700 的 Q_m 之和大于 BC350,均说明 BC700 具有更多的吸附位点,吸附效果更好。

表 1 BC350 和 BC700 的组成和性质

Table 1 Composition and selected properties of BC350 and BC700

生物炭	元素组成/%					灰分/%	SSA/ m ² ·g ⁻¹	孔容/ cm ³ ·g ⁻¹	表面酸性基团/mmol·g ⁻¹			表面碱性基团/ mmol·g ⁻¹	pH _{PZC}
	C	H	N	S	O				羧基	酚羟基	内酯		
BC350	70.2	4.14	1.46	0.28	21.4	19.3	7.72	0.005 7	0.99	1.00	0.10	1.49	6.75
BC700	78.1	1.87	1.64	0.27	15.2	26.7	120	0.081 3	0.001	0.23	0	1.99	10.3

表 2 Langmuir 吸附等温线拟合参数
Table 2 Fitting parameters for Langmuir adsorption isotherms

	One-site Langmuir			Two-site Langmuir					
	$Q_m/mg \cdot g^{-1}$	$K_L/L \cdot mg^{-1}$	R^2	$Q_{m1}/mg \cdot g^{-1}$	$K_{L1}/L \cdot mg^{-1}$	$Q_{m2}/mg \cdot g^{-1}$	$K_{L2}/L \cdot mg^{-1}$	$Q_{m总}/mg \cdot g^{-1}$	R^2
BC350	33.4	0.045	0.924 2	5.4	0.523 2	33.8	0.019 8	39.2	0.990 1
BC700	52.9	0.160	0.982 5	0.6	0.504 6	52.3	0.159 5	52.9	0.990 5

Two-site Langmuir 方程拟合程度要优于 One-site Langmuir 方程,说明两种不同的吸附机理共同决定了 Cd(II) 的吸附过程。

2.2.2 吸附机理

离子交换和阳离子- π 作用是生物炭对 Cd(II) 吸附的两种最主要的可能机理^[28]。

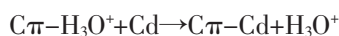
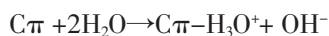
(1) 离子交换。离子交换的反应通式可以表达为:

$2\text{Surf-OH} + \text{Cd}^{2+} \rightarrow (\text{Surf-O})_2\text{Cd} + 2\text{H}^+$ (与表面酸性官能团交换)

$2\text{Surf-ONa} + \text{Cd}^{2+} \rightarrow (\text{Surf-O})_2\text{Cd} + 2\text{Na}^+$ (与表面盐基离子交换,通常是碱金属或碱土金属)

离子交换的本质是生物炭表面带负电荷基团与溶液中正电荷的 Cd(II) 的静电作用,属于非专性吸附,吸附能较低。静电作用的强度取决于表面负电基团产生的可变表面电荷^[29],交换能力受 pH 的影响较为显著,具有明显的可逆性。

(2) 阳离子- π 作用。该作用是近年来受广泛关注的一种新型的吸附模式^[30],通式可以表述为:



或 $C\pi + \text{Cd} \rightarrow C\pi - \text{Cd}$ (π 电子与 Cd(II) 的 d 轨道发生配位作用)

阳离子- π 作用的本质比较复杂,其中有一定静电作用的成分^[30]。阳离子- π 作用取决于生物炭表面的芳香程度, π 共轭芳香结构越多,给电子能力越强,则该种作用越明显。该吸附不受生物炭表面电荷的影响,受 pH 影响较小。

在 Two-site Langmuir 方程中,各分项 K_L 值大小代表了该机理的亲合力, Q_m 的大小代表了该机理的吸附位点的数量。根据之前研究报道,离子交换比阳离子- π 作用具有更强的吸附亲和力^[28],因此表示离子交换的 K_L 值应当大于阳离子- π 作用的 K_L 值。本研究中 K_{L1} 远大于 K_{L2} 的值,可以判定下标为 1 的吸附机理为离子交换,下标为 2 的吸附机理为阳离子- π 作用。通过对比生物炭两种机理吸附容量分别占吸附总容量的比例($Q_{m1}/Q_{m总}$ 和 $Q_{m2}/Q_{m总}$,图 2),发

现 BC350 和 BC700 离子交换机理吸附容量分别占 13.7% 和 1.1%,阳离子- π 作用吸附容量分别占 86.3% 和 98.9%,表明阳离子- π 作用是生物炭对 Cd(II) 最主要的吸附过程。

BC350 与 BC700 相比,离子交换机理的吸附容量 Q_{m1} 之比为 5.37/0.61=8.8,而它们对应的表面酸性基团数目(表 1)之比为 2.0/0.23=8.7,二者很接近,证实了表面酸性基团对离子交换的决定作用;阳离子- π 作用机理的吸附容量 Q_{m2} 之比为 33.82/52.30=0.65,而它们对应的表面碱性基团数目(表 1)之比为 1.49/1.99=0.75,二者比较接近但存在一定差别,表明阳离子- π 作用主要取决于表面碱性基团(主要是 π 共轭芳香结构),但也可能受其他一些因素的影响(例如表面积大小和芳环的共轭程度等)。

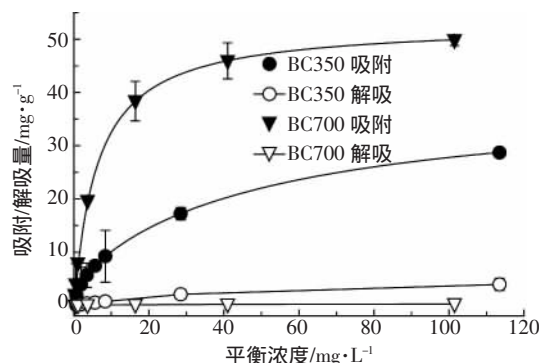


图 2 Cd(II) 在两种生物炭表面的吸附等温线和解吸曲线
Figure 2 Adsorption isotherms and desorption curves of Cd(II) on two biochars

2.2.3 生物炭吸附 Cd(II) 前后的 FTIR 谱图

生物炭吸附 Cd(II) 前后的 FTIR 谱图如图 3。对于 BC350,在 3700~2900 cm^{-1} 范围可见明显宽阔而强烈的吸收峰,归属为自由或缔合-OH 的伸缩振动,表明生物炭具有大量的羧基、羟基和羰基等含氧官能团,这为生物炭表面发生离子交换吸附提供了基础。1700~1600 cm^{-1} 之间羧基、酯基或醛基上 C=O 的伸缩振动和芳环的 C=C 伸缩振动峰、1120 cm^{-1} 左右醚类 C-O 的伸缩振动峰、以及 800~700 cm^{-1} 之间的吡啶、

呋喃等杂环化合物环的振动峰也十分明显,表明生物炭具有高度芳香化和杂环化的结构,为生物炭发生阳离子- π 作用吸附提供了基础。对于 BC700, 3423 cm^{-1} 处-OH 的吸收峰几乎不可见,而 1820 cm^{-1} 左右的酯羰基吸收峰显著加强^[24],这表明大量羟基和羧基的高度内酯化而扭曲,芳香环发育更加完整。

对比同种生物炭吸附前后 FTIR 谱图的变化可以得出:BC350 含氧官能团峰特征发生明显变化,主要是波数有所变大,峰强降低,振幅下降,波峰变宽,其中 3423、2360 cm^{-1} 等吸收峰被明显削弱,迁移至 3641 cm^{-1} 处产生小峰,说明由于吸附后-OH 被 Cd() 占据,分子内-OH 中的氢键作用力减小,可见离子交换模式在 BC350 的 Cd() 吸附中占有重要地位。BC700 的 1300 cm^{-1} 处峰明显迁移至 1396 cm^{-1} ,在 1500~1300 cm^{-1} 区域原来许多小而密集的峰消失,而产生连续而强烈的吸收峰,说明原有的 π 共轭芳香结构与 Cd() 形成能量较小的稳定结构。可以定性判定阳离子- π 作用存在于 BC700 吸附过程中。

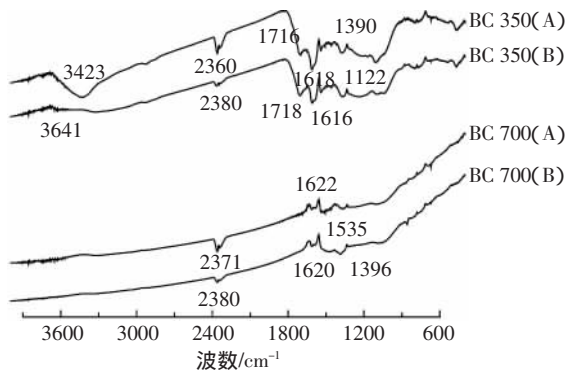


图 3 两种生物炭对 Cd() 吸附前(A)和吸附后(B)红外谱图
Figure 3 FTIR spectrograms of two biochars before(A) and after(B) the absorption of Cd()

2.3 pH 对生物炭吸附 Cd() 的影响

图 4 列出了生物炭在不同初始 pH 条件下的平衡吸附率。考虑到过高 pH 会引起 Cd() 自身沉淀,可能干扰判断生物炭对 Cd() 的实际吸附率,图中给出了 Cd() 沉淀率随 pH 变化的 Cd() 的沉淀曲线。从实验结果可以看出,BC350 和 BC700 对 Cd() 的吸附均不同程度受到溶液 pH 影响,但 BC350 受影响更大。在低 pH 条件下(pH=2) 两种生物炭对 Cd() 的吸附率仅 30%, 在 pH=4 时 BC700 的吸附率达到 90%, 而 BC350 仅 47%。此后,BC350 的吸附率随 pH 增大迅速增加,而 BC700 缓慢上升。

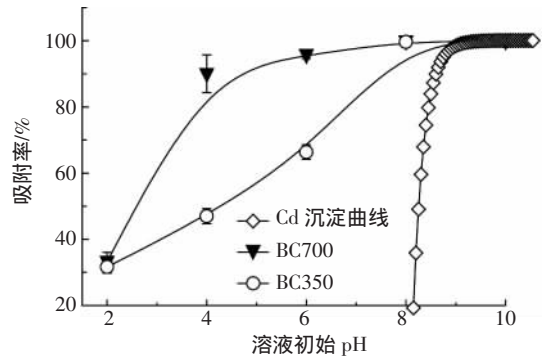


图 4 pH 对两种生物炭 Cd() 吸附量的影响
Figure 4 Effect of pH on Cd() adsorption onto two biochars

在低 pH 条件下,一方面,无论对含氧官能团的点位还是 π 共轭点位,溶液中大量存在的 H^+ 与 Cd() 均有很强的竞争作用;另一方面,由于 $\text{pH}_{\text{溶液}} < \text{pH}_{\text{PZC}}$, 酸性含氧官能团带正电,与 Cd() 有同性电荷的排斥作用^[31]。因此,此时离子交换和阳离子- π 作用均被强烈抑制,生物炭对 Cd() 的吸附率较小。

随着 pH 的升高,溶液中 H^+ 含量逐渐减少, H^+ 的竞争作用逐渐减弱,生物炭对 Cd() 的吸附作用增强,所以 BC350 和 BC700 的吸附率均上升。BC350 与 BC700 相比,具有更大的离子交换位点比例(BC350 的 $Q_{m,i}/Q_{m,\text{总}}$ 为 13.7%, BC700 的 $Q_{m,i}/Q_{m,\text{总}}$ 为 1.1%), 因而受离子交换的影响也较大。由于离子交换作用受 pH 的显著影响,而阳离子- π 作用受 pH 影响较小,BC350 的吸附率随 pH 升高显著变化,而 BC700 的吸附率在达到 90% 后缓慢上升。可见, pH 对阳离子- π 作用的抑制在 pH=4 时已经减弱。

2.4 生物炭上吸附态 Cd() 的解吸

图 2 同时给出了 Cd() 的解吸曲线。BC350 和 BC700 的最大解吸率分别为 14% 和 0.5%, 解吸量均较小,说明生物炭对 Cd() 的吸附能力很强,能够很好地阻止 Cd() 在水环境中的迁移。另外,在 Two-site Langmuir 模型拟合结果中,BC350 和 BC700 的离子交换吸附容量占总吸附容量比($Q_{m,i}/Q_{m,\text{总}}$)分别为 13.7% 和 1.1%, 此数值与上述对应生物炭的解吸率十分接近。这是因为,离子交换机理的本质是静电作用,容易使吸附的重金属完全解吸且解吸速率较快^[32],而通过阳离子- π 作用吸附的重金属则不容易解吸。BC700 的解吸率远小于 BC350,说明较高热解温度下的生物炭具有更深的芳构化程度,阳离子- π 作用所占比重进一步增加,此时生物炭吸附性能更加优良,具有高度不可逆性。

3 结论

(1)热解温度会影响玉米秸秆生物炭的理化性质。热解温度由 350 °C 升至 700 °C 表征生物炭芳香化程度的 H/C 原子比由 0.059 降低至 0.024, 表征生物炭极性程度的 O/C 原子比由 0.31 降低至 0.19, SSA 由 7.72 m²·g⁻¹ 升至 120 m²·g⁻¹, 孔结构发育更加完全, 生物炭表面官能团的羧基和酚羟基高度酯化和扭曲化, 使表面碱性基团数量多于酸性基团。

(2)制备的两种生物炭 BC350 和 BC700 的吸附等温线很好地符合 Langmuir 吸附方程, Two-site Langmuir 方程的拟合程度优于 One-site Langmuir 方程, R² 达到了 0.99 以上。离子交换和阳离子-π 作用两种不同的吸附机理共同决定生物炭对 Cd()的吸附过程, 其中阳离子-π 作用占主要地位, 分别占 BC350 和 BC700 吸附容量的 86.3% 和 98.9%。生物炭表面的含氧官能团和 π 共轭芳香结构分别为不同的吸附机理提供位点。

(3)BC700 对 Cd()的吸附容量 52.9 mg·g⁻¹, 大于 BC350 的 39.2 mg·g⁻¹, 解吸率仅为 0.5%, 远小于 BC350 的 14%, 说明其吸附位点多, 吸附效果更好。随着溶液初始 pH 升高, 生物炭的吸附率均从 30% 左右增大至接近 100%, BC350 具有更大的离子交换位点比例, 因而受 pH 影响比 BC700 更大。

参考文献:

- [1] Emma M. Black is the new green[J]. *Nature*, 2006, 442: 624-626.
- [2] Lehmann J, Gaunt J, Rondon M. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems—A review[J]. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 2006, 11(2): 395-419.
- [3] Laird D A. The charcoal vision: A win-win-win scenario for simultaneously producing bioenergy, permanently sequestering carbon, while improving soil and water quality[J]. *Agronomy Journal*, 2008, 100(1): 178-181.
- [4] Uchimiya M, Lima I M, Klasson K T, et al. Contaminant immobilization and nutrient release by biochar soil amendment: Roles of natural organic matter[J]. *Chemosphere*, 2010, 80(8): 935-940.
- [5] DeLuca T H, MacKenzie M D, Gundale M J. Biochar effects on soil nutrient transformations [M]//Lehmann J, Joseph S. Biochar for environmental management: Science and technology. London: Earthscan, 2009: 251-270.
- [6] Major J, Steiner C, Downie A, et al. Biochar effects on nutrient leaching [M]//Lehmann J, Joseph S. Biochar for environmental management: Science and technology, London: Earthscan, 2009: 271-287.
- [7] Tagoe S O, Horiuchi T, Matsui T. Effects of carbonized and dried chicken manures on the growth, yield, and N content of soybean[J]. *Plant and Soil*, 2008, 306(1): 211-220.
- [8] Van Zwieten L, Kimber S, Morris S, et al. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility [J]. *Plant and Soil*, 2010, 327(1): 235-246.
- [9] Harvey O R, Herbert B E, Rhue R D, et al. Metal interactions at the biochar-water interface: energetics and structure-sorption relationships elucidated by flow adsorption microcalorimetry[J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, 45(13): 5550-5556.
- [10] Beesley L, Moreno-Jimenez E, Gomez-Eyles J L. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(6): 2282-2287.
- [11] Liu Z, Zhang F S. Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1-3): 933-939.
- [12] 安增莉, 侯艳伟, 蔡超, 等. 水稻秸秆生物炭对 Pb()的吸附特性[J]. *环境化学*, 2011, 30(11): 1851-1857.
AN Zeng-li, HOU Yan-wei, CAI Chao, et al. Lead () adsorption characteristics on different biochars derived from rice straw[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(11): 1851-1857.
- [13] Uchimiya M, Lima I M, Thomas Klasson K, et al. Immobilization of heavy metal ions (Cu, Cd, Ni, and Pb) by broiler litter-derived biochars in water and soil [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(9): 5538-5544.
- [14] Uchimiya M, Klasson K T, Wartelle L H, et al. Influence of soil properties on heavy metal sequestration by biochar amendment: I. Copper sorption isotherms and the release of cations[J]. *Chemosphere*, 2010, 82(10): 1431-1437.
- [15] 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.
- [16] Trakal L, Komárek M, Száková J, et al. Biochar application to metal-contaminated soil: Evaluating of Cd, Cu, Pb and Zn sorption behavior using single- and multi-element sorption experiment[J]. *Plant, Soil and Environment*, 2011, 57(8): 372-380.
- [17] Kong H L, He J, Gao Y Z, et al. Cosorption of phenanthrene and mercury () from aqueous solution by soybean stalk-based biochar[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(22): 12116-12123.
- [18] Chun Y, Sheng G, Chiou C T, et al. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(17): 4649-4655.
- [19] Boehm H P, Eley D D. Chemical identification of functional groups[J]. *Advances in Catalysis*, 1966, 16: 179-274.
- [20] Uchimiya M, Wartelle L H, Klasson K T, et al. Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(6): 2501-2510.
- [21] Radovic L R, Moreno-Castilla C, Rivera-Utrilla J. Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions [M]//Radovic L R. Chemistry and physics of carbon, New York: Marcel Dekker, 2001: 227-405.

- [22] 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.
- [23] Downie A, Crosky A, Munroe P. Physical properties of biochar[M]// Lehmann J, Joseph S. *Biochar for environmental management: Science and technology*, London: Earthscan, 2009: 13-32.
- [24] Antal Jr M J, Gronli M. The art, science, and technology of charcoal production[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2003, 42(8): 1619-1640.
- [25] Boehm H. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons[J]. *Carbon*, 1994, 32(5): 759-769.
- [26] Rivera-Utrilla J, Sanchez-Polo M. Adsorption of Cr() on ozonised activated carbon: Importance of C π -cation interactions[J]. *Water Research*, 2003, 37(14): 3335-3340.
- [27] Sanchez-Polo M, Rivera-Utrilla J. Adsorbent-adsorbate interactions in the adsorption of Cd() and Hg() on ozonized activated carbons[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36(17): 3850-3854.
- [28] Cho H H, Wepasnick K, Smith B A, et al. Sorption of aqueous Zn() and Cd() by multiwall carbon nanotubes: The relative roles of oxygen-containing functional groups and graphenic carbon[J]. *Langmuir*, 2009, 26(2): 967-981.
- [29] 杨亚提, 张一平. 恒电荷土壤胶体对 Cu²⁺, Pb²⁺的静电吸附与专性吸附特征[J]. *土壤学报*, 2003, 40(1): 102-109.
YANG Ya-ti, ZHANG Yi-ping. The characteristics of Cu²⁺ and Pb²⁺ electrostatic and specific adsorptions of constant charge soil colloids[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2003, 40(1): 102-109.
- [30] Ma J C, Dougherty D A. The cation- π interaction[J]. *Chemical Reviews*, 1997, 97(5): 1303-1324.
- [31] Kadirvelu K, Kavipriya M, Karthika C, et al. Mercury() adsorption by activated carbon made from sago waste[J]. *Carbon*, 2004, 42(4): 745-752.
- [32] 杨亚提, 张一平. 土壤胶体表面吸附态铜的解吸动力学特征[J]. *土壤与环境*, 2001, 10(3): 181-184.
YANG Ya-ti, ZHANG Yi-ping. Kinetics of copper desorption from constant charge soil colloid[J]. *Soil and Environmental Sciences*, 2001, 10(3): 181-184.

“第五届全国农业环境科学学术研讨会” 征文通知

各有关单位和专家:

第五届全国农业环境科学学术研讨会拟定于2013年4月19—22日在江苏省南京市召开。会议主题为“农业环境与生态安全”。现将会议有关征文事宜通知如下:

一、论文征集范围

1. 污染生态研究 2. 土壤污染与修复研究 3. 农业面源污染与治理研究 4. 农业温室气体减排潜力与技术评估研究 5. 有机污染物环境行为控制研究 6. 农业废弃物处理及资源化利用研究 7. 农业环境质量与农产品安全研究 8. 农业环境风险评价与预警体系研究 9. 生态农业、生物多样性保护及转基因环境安全研究。

二、论文要求

1. 论文应是未公开发表或未在全国性学术会议上交流过的学术论文;
2. 论文请用 Word 格式录入, 并通过 E-mail 信箱投稿, 投稿前须严格审查, 文责自负;
3. 论文格式请按《农业环境科学学报》征稿简则的要求撰写;
4. 截稿日期: 2013年3月10日;
5. 投稿信箱: E-mail: caep@vip.163.com (来稿请务必注明“学术会议论文”)。审阅合格的论文编入《第五届全国农业环境科学学术研讨会论文集》, 入选 CNKI《中国重要会议论文全文数据库》。研讨会上评选的优秀会议论文将集中刊登在《农业环境科学学报》2013年第8期, 并对优秀论文颁发证书及奖金。

三、联系方式

通信地址: 300191 天津市南开区复康路31号《农业环境科学学报》编辑部

联系人: 李无双(13702119778) 潘淑君(13920028209)

电话(传真): 022-23674336

E-mail: caep@vip.163.com <http://www.aes.org.cn>