

高低硅秸秆生物炭的表征及对 Cd^{2+} 的吸附特性与机理

谭丹, 王衡, 梅闯, 郜礼阳, 蔡昆争

引用本文:

谭丹, 王衡, 梅闯, 郜礼阳, 蔡昆争. 高低硅秸秆生物炭的表征及对 Cd^{2+} 的吸附特性与机理[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(2): 339-351.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0703>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高铁酸钾/高锰酸钾改性生物炭对 Cd^{2+} 的吸附研究

蒋子昀, 徐敏, 伍钧

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 876-883 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1123>

不同温度制备香根草生物炭对 Cd^{2+} 的吸附特性与机制

邓金环, 郜礼阳, 周皖婉, 杜伟庭, 蔡昆争, 陈桂葵, 黄飞

农业环境科学学报. 2018, 37(2): 340-349 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1066>

微生物陈化可提升麦秆水热炭对 Cd^{2+} 吸附性能

花昀, 刘杨, 冯彦房, 何华勇, 杨根, 杨林章, 薛利红

农业环境科学学报. 2020, 39(7): 1613-1622 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0008>

生物炭基硫酸盐还原菌(SRB)对 Cr(VI) 的吸附效应及作用机制

朱晓丽, 李雪, 寇志健, 王军强, 尚小清, 陈超

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 866-875 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1156>

氧化老化过程对生物炭吸附镉的影响及机制

何玉垒, 宋宁宁, 林大松, 孙约兵, 王芳丽

农业环境科学学报. 2021, 40(9): 1877-1887 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0310>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

谭丹, 王衡, 梅闯, 等. 高低硅秸秆生物炭的表征及对Cd²⁺的吸附特性与机理[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(2): 339–351.

TAN D, WANG H, MEI C, et al. Characteristics and mechanisms of Cd²⁺ adsorption by high- and low-silicon straw biochar[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2023, 42(2): 339–351.



开放科学 OSID

高低硅秸秆生物炭的表征及对Cd²⁺的吸附特性与机理

谭丹^{1,2,3}, 王衡^{1,2,3}, 梅闯^{1,2,3}, 郜礼阳^{1,2,3}, 蔡昆争^{1,2,3*}

(1. 华南农业大学资源环境学院, 广州 510642; 2. 农业农村部华南热带农业环境重点实验室, 广州 510642; 3. 广东省生态循环农业重点实验室, 广州 510642)

摘要: 采用野生型水稻(WT, 高硅)和硅缺失突变体水稻(*lsi1*, 低硅)秸秆为原材料制备成300、500、700 °C 3种温度生物炭, 探究高低硅秸秆生物炭对Cd²⁺的吸附特性及作用机制。野生型和突变体水稻秸秆原料总硅含量分别为17.88%和7.42%, 制备出的高硅生物炭相对于低硅生物炭具有较高的硅含量、较大的比表面积和孔径。通过元素分析、电镜能谱扫描分析(SEM-EDS)、傅里叶红外光谱分析(FTIR)以及比表面积分析(BET-N₂)等对两种生物炭进行分析, 结果表明随温度上升两类生物炭均表现出产率下降、pH增大、比表面积上升, 高低硅生物炭均能在471、788、1 090 cm⁻¹波峰处观察到Si—O—Si键。吸附实验表明, 高低硅生物炭均在pH为6、固液比为1 g·L⁻¹时对水溶液中Cd²⁺吸附效果最佳。吸附动力学模型结果表明, 高低硅生物炭的吸附动力学过程均符合准二级动力学模型(R²>0.9), 说明该过程以化学吸附为主。通过Langmuir和Freundlich模型进行等温吸附拟合, 均能较好反映出高低硅生物炭的吸附行为与特性。结合高低硅生物炭的基本理化性质、FTIR分析和SEM-EDS观察的结果表明生物炭吸附机制主要为离子交换、沉淀和官能团络合作用。研究表明, 热解温度较高的高硅生物炭吸附效果更好, 这可能与具有较高的硅含量、较大的比表面积与孔体积、较多的阳离子及较为丰富的官能团有关。

关键词: 硅; 秸秆生物炭; Cd²⁺; 吸附特性

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2023)02-0339-13 doi:10.11654/jaes.2022-0703

Characteristics and mechanisms of Cd²⁺ adsorption by high- and low-silicon straw biochar

TAN Dan^{1,2,3}, WANG Heng^{1,2,3}, MEI Chuang^{1,2,3}, GAO Liyang^{1,2,3}, CAI Kunzheng^{1,2,3*}

(1. College of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 2. South China Key Laboratory of Tropical Agricultural Environment, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Guangzhou 510642, China; 3. Guangdong Provincial Key Laboratory of Ecological Circulation Agriculture, Guangzhou 510642, China)

Abstract: Materials from wild type (WT, high-Si) and silicon (Si)-defective mutant material (*lsi1*, low-Si) were pyrolyzed to prepare biochar at 300, 500 °C, and 700 °C. The adsorption characteristics and mechanisms of high- and low-silicon biochar for Cd²⁺ were investigated. The total Si concentration of WT and *lsi1* were 17.88% and 7.42%, respectively; WT biochar showed higher Si concentration and larger specific surface area and porosity compared with *lsi1* biochar. Elemental analysis, electron microscope energy spectrum scanning analysis (SEM-EDS), fourier infrared spectral analysis (FTIR), specific surface area analysis (BET-N₂), and other characterization methods showed that, as pyrolysis temperature increased, the yield of biochar decreased, the pH value and specific surface area increased, and the Si—O—Si bond was observed at the 471, 788 cm⁻¹, and 1 090 cm⁻¹ peaks for both high and low silicon biochar. Adsorption experiments showed that both WT and *lsi1* biochars had the best effect on Cd²⁺ adsorption in an aqueous solution at pH 6 and solid-liquid ratio 1 g·L⁻¹. The adsorption kinetic model demonstrated that the dynamics adsorption process of WT and *lsi1* biochars were more in line

收稿日期: 2022-07-11 录用日期: 2022-09-05

作者简介: 谭丹(1996—), 女, 四川绵阳人, 硕士研究生, 主要研究方向为生物炭修复重金属污染。E-mail: tandan@stu.scau.edu.cn

*通信作者: 蔡昆争 E-mail: kzcai@scau.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(31870420)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(31870420)

with the quasi-secondary kinetic model ($R^2 > 0.9$), chemical adsorption played an important role in the absorption of Cd. Furthermore, the isothermal adsorption fitting by Langmuir and Freundlich models could better reflect the adsorption behavior and characteristics of biochar. Combined with the basic physicochemical properties, FTIR and SEM-EDS analysis showed that the Cd adsorption mechanisms of both types of biochar included ion exchange, precipitation, and functional group networking. High temperature and WT biochar had better effects on Cd²⁺ adsorption, possibly due to their higher Si concentration, large specific surface area and pore volume, higher cation density, and richer functional groups.

Keywords: silicon; straw biochar; Cd²⁺; adsorption property

镉(Cd)作为环境中最常见的一种有毒重金属,具有迁移性高、易积累、影响久等特点,因此被国际癌症研究机构列为I类致癌物^[1-2]。随着工业化和城市化进程的加速,大量重金属污染物被排放到地球的水土介质中,给自然环境带来长期且难以去除的危害,并最终通过食物链富集在生物体内,对动物和人体健康造成严重威胁^[3]。2014年4月17日发布的《全国土壤污染状况调查公报》显示,全国土壤总超标率为16.1%,耕地点位超标率19.4%,其中土壤Cd超标率高达7.0%。Zhang等^[4]的研究表明,在我国农田污染中,Cd污染最为严重,已达到7.75%,为首要污染物。

目前重金属污染治理的方法和技术主要包括电动修复^[5]、离子交换^[6]、沉淀法^[7]等。随着对生物炭性能的深入研究及应用,其被普遍认为是一种更具有发展前途的吸附剂^[8-9]。生物炭是在限氧或缺氧条件下热解农林废弃物得到的富碳固体物质,其原料来源尤其广泛,包括作物秸秆、动物粪便、污泥等^[10-12]。生物炭具有孔隙结构发达、比表面积大等特性^[13-14],且易获得、成本较低、绿色环保^[15]。研究表明,生物炭对Cd²⁺的吸附固定效果主要受原料类型、热解条件等因素的影响^[16]。王震宇等^[17]的研究表明,当Cd²⁺浓度为5~100 mg·L⁻¹时,300℃花生壳生物炭对Cd²⁺的最大吸附量能达到14.93 mg·g⁻¹,而600℃花生壳生物炭的吸附量只能达到9.55 mg·g⁻¹。杜文慧等^[18]发现,350℃蚓粪生物炭对Cd²⁺(浓度为0~200 mg·L⁻¹)的最大吸附量为42.75 mg·g⁻¹;李力等^[19]的研究发现,350℃玉米秸秆生物炭在Cd²⁺浓度达到120 mg·L⁻¹时对Cd²⁺的吸附量为52.90 mg·g⁻¹。随温度增加,花生壳与玉米秸秆这类农业废弃物制备成的生物炭的碳含量可以高达70%左右。一般来说,不同原料制备成生物炭之后,碳元素含量明显增加,氧元素含量显著降低,而氢、氮、硫等元素含量无明显变化,较少有研究关注到硅元素含量的变化。

近年来,国内外已有一些学者开始关注硅、铁等无机元素对生物炭吸附重金属所发挥的作用。研究

表明,农业秸秆生物炭(特别是稻秆)中富含的无机组分硅以及铁改性生物炭负载的更多铁离子,对污染物去除具有不可忽视的影响^[20-24]。另外,值得注意的是,生物炭中存在C—Si—C的特殊层状结构,从低温(<250℃)到中温(250~350℃)再到高温(500~700℃)形成的生物炭,碳形态由脂肪族碳到脂肪族碳和芳香族碳共存再到芳香族碳,硅形态由单硅酸、聚硅酸共存到聚硅酸再到硅晶体矿物^[25],两者形态的转化会影响生物炭中碳、硅元素与外部相的接触,这种相互作用可能会主导生物炭对重金属离子的吸附和解吸等过程。Cai等^[26]发现不同浓度硅酸盐改性的油茶壳生物炭,硅含量与Cd²⁺去除效果呈显著正相关。基于猪粪沼液制备的改性生物炭去除重金属和抗生素的效果更好,可能是其具有更多O—H和Si—O—Si基团,更利于和金属离子等发生化学沉淀吸附^[27]。因此,生物炭结构中无机离子的含量及形态变化,尤其是硅元素,可能会影响生物炭对水体重金属离子的吸附作用。

目前的研究较多关注不同生物质在不同热解温度下制备出的生物炭所具有的吸附特性,而利用同一种生物质材料制备高、低硅生物炭,并研究其对Cd²⁺吸附效果及差异的较少。此外,秸秆类生物炭硅含量较高,如何阐明生物炭中硅的作用值得研究。本文以硅含量存在显著差异的野生型水稻和硅突变体水稻秸秆为原材料,在300、500、700℃3种温度条件下制备生物炭。在进行基础表征后,研究不同温度下高低硅生物炭对水体Cd²⁺污染的吸附特性,并结合材料表征及模型拟合结果,探讨高低硅生物炭对Cd²⁺的吸附机理,为生物炭缓解重金属Cd污染提供理论基础和实践参考依据。

1 材料与方法

1.1 生物炭制备

选取同一日本水稻品种(*Oryza sativa* L.)的野生型(cv.Oochikara,高硅)和敲除硅基因*lsi1*的突变体(低硅)两种原材料,将两者在300、500、700℃3种温

度下制备成生物炭。称取一定量原料于反应壶中并放置进马弗炉,通入充足氮气保证在限氧条件下烧制,以10℃·min⁻¹的升温速率上升到设定温度后保持2h,待烧制完成,降温到30℃左右后从马弗炉中取出。将不同材料与不同温度制备的生物炭分装,标记后干燥保存,不同温度下野生型水稻(WT)制备的生物炭分别标记为WT300、WT500、WT700,突变型水稻(*lsi*)制备的生物炭分别标记为*lsi*1300、*lsi*1500、*lsi*1700,后缀数字代表制备温度。

1.2 生物炭表征

生物炭产率为制备前后的质量比。利用手持式pH计对生物炭pH值进行测定,炭水比为1:20(*m*:*V*)。水稻原材料及生物炭总硅含量采用高温碱溶解法测定,全量钾、钙、钠、镁离子通过火焰原子吸收分光光度计测定,同时对6种生物炭进行分析与观察。元素组成采用元素分析仪测定(Vario EL cube,德国Elementar);比表面积(BET-N₂)采用全自动比表面与孔径分析仪测定(麦克ASAP2460,美国Micromeritics);原材料及生物炭表面形态结构特征采用扫描电镜结合能谱(SEM-EDS)仪进行观察分析(HITACHI UHR FE-SEM SU8220,日本);原材料及生物炭表面官能团变化通过傅里叶红外光谱(FTIR)仪测定并进行定性分析(Vertex 70,德国Bruker),扫描范围为500~4 000 cm⁻¹。

1.3 吸附实验

1.3.1 确定最佳吸附条件

基于实验室已有研究结果,选择pH(3~7)和固液比(1~5 g·L⁻¹)两个对吸附过程产生显著影响的条件,采用单因素法对生物炭进行最佳吸附条件筛选。

分别称取0.02、0.04、0.06、0.08、0.10 g生物炭到50 mL离心管中,每个样品均设置3个重复,依次加入20 mL 10 mg·L⁻¹的Cd²⁺溶液,放入摇床中,在25℃、150 r·min⁻¹的条件下振荡12 h。振荡完成后取出样品,收集滤液上机(原子吸收分光光度计)测定,筛选出最佳吸附固液比。准确称取0.02 g生物炭加入到50 mL离心管中,分别加入提前配制好的不同pH的10 mg·L⁻¹ Cd²⁺溶液各20 mL溶液,重复上述步骤后,确定出最佳吸附pH。

1.3.2 吸附动力学实验

准确称取0.02 g生物炭到20 mL不同浓度(10、50、100 mg·L⁻¹)的Cd²⁺溶液中,在pH 6、转速150 r·min⁻¹下进行振荡吸附实验。于5、10、20、30、45、60、80、100、120、150、180、240、360、540、720 min取样,样

品经0.45 μm滤膜过滤后采用原子吸收光谱法(AAS)测定上清液中的Cd²⁺浓度,然后通过公式计算出生物炭对Cd²⁺的吸附量。

准一级动力学模型^[28]:

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (1)$$

准二级动力学模型^[28]:

$$Q_t = \frac{K_2 Q_e^2 t}{1 + K_2 Q_e t} \quad (2)$$

式中: Q_e 、 Q_t 分别为吸附平衡和吸附时间为 t 时的吸附量,mg·g⁻¹; t 为吸附时间,min; K_1 为准一级吸附速率常数,min⁻¹; K_2 为准二级吸附速率常数,g·mg⁻¹·min⁻¹。

1.3.3 吸附等温线

配制浓度为10、20、30、50、80、100、120、150、180、200、250 mg·L⁻¹的Cd²⁺溶液,称取0.02 g生物炭到50 mL离心管中,分别加入20 mL不同浓度的Cd²⁺溶液。在pH 6、转速150 r·min⁻¹下进行吸附实验,样品经0.45 μm滤膜过滤后,采用AAS测定上清液中Cd²⁺浓度,根据公式计算各生物炭在不同Cd²⁺浓度下的吸附量及去除率。

Langmuir模型^[29]:

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

Freundlich模型^[29]:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

式中: Q_e 和 Q_m 分别为平衡吸附量和最大吸附量,mg·g⁻¹; C_e 为平衡浓度,mg·L⁻¹; K_L 为Langmuir常数,L·g⁻¹,与吸附强度有关; K_F (mg^{1-1/n}·L^{1/n}·g⁻¹)和 n 为Freundlich常数,分别与吸附量和吸附强度有关。

1.4 数据分析

本研究的数据分析工作主要使用Excel 2016以及Origin 2023软件来实现。

2 结果与分析

2.1 生物炭理化特性

不同温度制备的高硅和低硅生物炭的主要理化性质见表1。WT和*lsi*及不同温度条件下制备的生物炭总硅含量存在较大差异,野生型显著大于突变体材料。WT、WT300、WT500、WT700的总硅质量分数分别为17.88%、8.66%、15.94%、15.55%;*lsi*1、*lsi*1300、*lsi*1500、*lsi*1700分别为7.42%、3.78%、5.30%、5.91%。因此将野生型材料制备的生物炭称为高硅生物炭,突变体制备的则称为低硅生物炭。

高、低硅生物炭在产率、pH、元素组成(除硅外)

表1 水稻秸秆原材料及生物炭的理化性质
Table 1 Physical-chemical properties of rice materials and biochars

测试指标 Test indicator	WT	lsi1	WT300	WT500	WT700	lsi1300	lsi1500	lsi1700
产率/%			42.06	30.62	27.66	41.67	30.03	26.54
pH			8.50±0.61	9.40±0.10	9.47±0.06	8.23±0.12	9.30±0.10	9.43±0.12
N/%	1.535	1.609	2.072	2.076	1.430	2.383	2.238	1.550
O/%	44.906	48.123	21.271	11.742	11.429	18.484	13.156	12.984
C/%	39.909	41.616	56.521	65.843	64.690	62.882	66.491	67.331
H/%	5.132	6.059	4.829	3.235	1.972	4.059	3.309	1.901
S/%	0.699	0.420	0.449	0.428	0.403	0.411	0.438	0.441
C/N	26.004	25.864	27.284	31.715	45.247	26.392	29.711	43.435
C/H	7.777	6.868	11.704	20.351	32.800	15.491	20.095	35.414
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	1.34	1.39	1.37	22.81	35.44	2.10	4.03	19.91
孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹)	0.000 15	0.000 23	0.000 35	0.003 90	0.009 30	0.000 04	0.001 40	0.005 00
平均孔径/nm	20.80	15.37	29.98	8.53	15.19	11.01	29.71	11.32
K ⁺ /(mg·g ⁻¹)	8.84±1.18	15.14±1.07	16.40±0.47	28.35±2.27	27.50±2.75	24.21±1.24	29.56±0.70	35.03±3.94
Ca ²⁺ /(mg·g ⁻¹)	4.14±0.53	2.47±0.18	7.45±2.41	6.83±0.31	9.93±0.41	4.94±0.18	7.25±0.14	9.26±0.34
Na ⁺ /(mg·g ⁻¹)	0.21±0.01	0.27±0.02	0.36±0.03	0.62±0.03	0.77±0.02	0.48±0.02	0.74±0.05	0.91±0.01
Mg ²⁺ /(mg·g ⁻¹)	1.93±0.33	1.26±0.10	3.20±0.27	3.70±0.08	4.83±0.31	2.49±0.01	4.13±0.06	4.53±0.19
Si/%	17.88	7.42	8.66	15.94	15.55	3.78	5.30	5.91

等指标上无明显差异,但两种原材料及生物炭的硅含量有显著差异,生物炭的硅含量较原料有所下降,同时,高硅和低硅生物炭的硅含量均随温度上升总体呈增大趋势。两种原料生物炭的产率均随温度上升而显著下降,约从40%下降到25%左右;pH随温度升高增幅明显,同温度下高硅生物炭大于低硅生物炭;从元素分析结果看,氧元素随温度上升所占百分比有较大幅度下降,而碳元素则显著上升,其余元素占比变化较小;全量矿质元素分析结果显示,生物炭中K⁺、Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺含量均不同程度高于原材料,且随温度升高呈递增趋势(表1)。与原材料相比,高、低硅生物炭的比表面积均随温度升高而增大,且高硅生物炭增幅更大。

2.2 pH和固液比对Cd²⁺吸附的影响

高、低硅生物炭对Cd²⁺的吸附量随pH和固液比变化的趋势如图1所示。不同pH(3~7)的Cd²⁺溶液与3种温度的高、低硅生物炭充分接触,其吸附量呈现先增加后趋于稳定的趋势。当pH为6时,除WT700外,其余生物炭均对Cd²⁺的吸附量最大。WT500的最高吸附量稳定在9.00 mg·g⁻¹,lsi1300的吸附量最高只能达到8.79 mg·g⁻¹(图1a和图1b)。当固液比变化时,各生物炭吸附特性均反映出吸附量随固液比增大呈先快后慢的下降趋势,最后吸附量基本稳定在1~2 mg·g⁻¹(图1c和图1d),即固液比为1 g·L⁻¹时,不同温度下两类生物炭对Cd²⁺的吸附量均为最大。因此,pH

为6、固液比为1 g·L⁻¹是生物炭最佳吸附条件。

2.3 吸附动力学实验

高、低硅生物炭在不同时间下对溶液中Cd²⁺的吸附量、趋势变化及模型拟合结果如图2和表2、表3所示。

2.3.1 高硅生物炭对Cd²⁺的吸附效果

从吸附量来看,当Cd²⁺浓度为10 mg·L⁻¹时,WT700最高吸附量可达到9.69 mg·g⁻¹,高硅生物炭在3种温度下对Cd²⁺的吸附量呈现快速增长的趋势(图2a);当Cd²⁺浓度为50 mg·L⁻¹时,WT700的吸附量可达49.39 mg·g⁻¹,且吸附效果稳定,而WT300和WT500的吸附量随时间增加呈波动缓慢上升的趋势,在720 min时,各处理吸附量基本达到动态稳定(图2c);当Cd²⁺浓度为100 mg·L⁻¹时,吸附平衡时间为WT700(180 min) < WT500(360 min) < WT300(540 min),WT700的最高吸附量仅为78.39 mg·g⁻¹,与WT500的吸附量较为接近且稳定,二者显著高于WT300(图2e)。通过准一级和准二级动力学模型分别对3个温度下的吸附量进行拟合,结果表明吸附过程均更符合准二级动力学模型,R²均在0.84以上(表2),表明野生型(高硅)生物炭主要通过化学吸附过程达到降低水溶液中Cd²⁺的目的。

2.3.2 低硅生物炭对Cd²⁺的吸附效果

当Cd²⁺浓度为10 mg·L⁻¹时,吸附量大小顺序为lsi1500>lsi1700>lsi1300,lsi1500最高吸附量为8.38

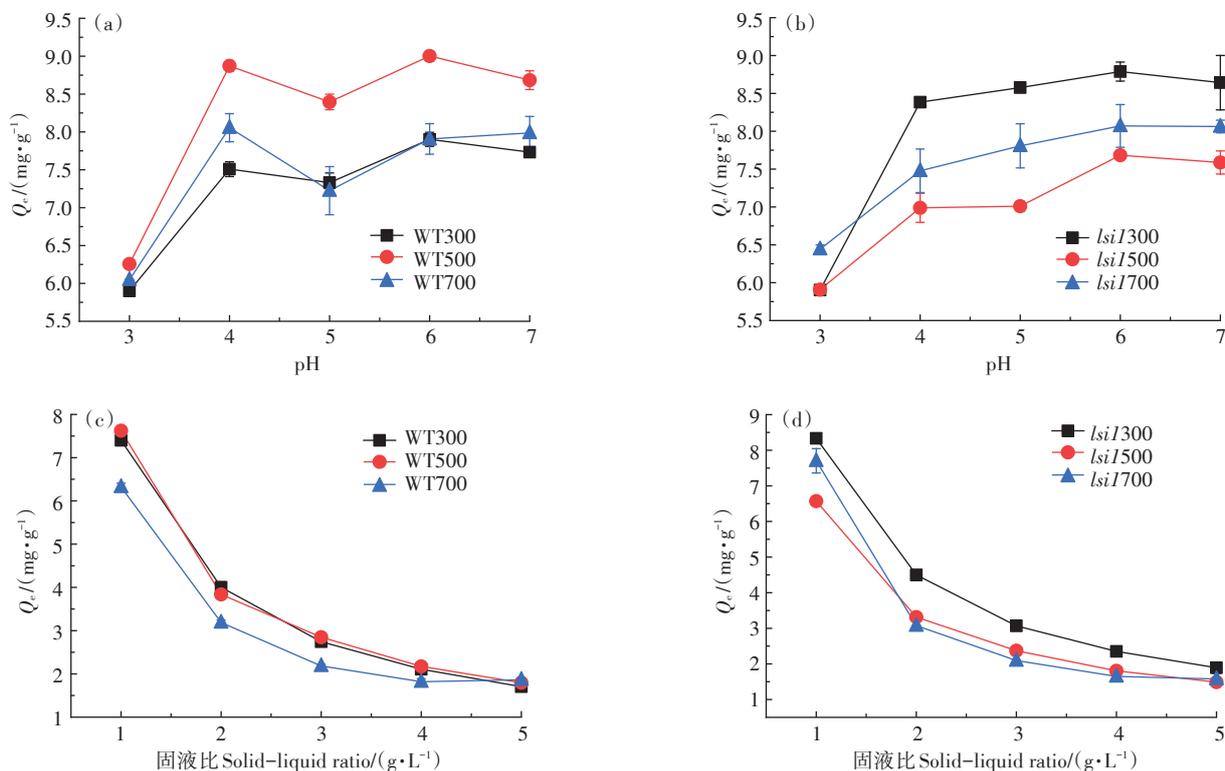
图1 pH和固液比对生物炭吸附Cd²⁺的影响Figure 1 Effects of pH and solid-liquid ratio on adsorption of Cd²⁺ by biochars

表2 高硅生物炭吸附动力学模型拟合参数

Table 2 Constants and correlation coefficients for the kinetic adsorption by high-Si biochars

Cd ²⁺ 浓度 Cd ²⁺ concentration/(mg·L ⁻¹)	生物炭 Biochar	准一级动力学方程 Pseudo-first-order kinetic equation			准二级动力学方程 Pseudo-second-order kinetic equation			最高吸附量 Q _{exp} /(mg·g ⁻¹)
		K ₁ /min ⁻¹	Q _e /(mg·g ⁻¹)	R ²	K ₂ /(g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	Q _e /(mg·g ⁻¹)	R ²	
10	WT300	0.023 9	7.791 8	0.865 2	0.006 2	8.403 1	0.980 9	8.48
	WT500	0.064 5	8.354 1	0.699 8	0.017 5	8.814 2	0.948 4	8.80
	WT700	0.019 5	8.920 3	0.921 0	0.003 0	10.046 7	0.987 1	9.69
50	WT300	0.241 3	30.700 5	0.545 7	0.025 0	31.439 2	0.908 1	35.58
	WT500	0.792 0	45.765 9	0.968 8	0.216 8	45.788 2	0.968 5	46.60
	WT700	0.028 5	49.088 2	0.475 8	0.005 6	49.527 0	0.930 8	49.39
100	WT300	0.030 8	50.437 7	0.691 8	0.001 3	53.590 1	0.901 8	57.70
	WT500	0.802 8	76.609 2	0.850 0	0.138 1	76.653 4	0.840 3	75.56
	WT700	0.300 3	77.033 9	0.475 2	0.019 5	77.734 7	0.898 8	78.39

mg·g⁻¹。从360 min开始, *lsi1500*和*lsi1700*的吸附量开始趋于稳定,仅*lsi1300*仍呈一定幅度的增长趋势(图2b);当Cd²⁺浓度为50 mg·L⁻¹时,*lsi1500*和*lsi1700*的吸附量保持在45~50 mg·g⁻¹区间小幅波动,*lsi1700*的最高吸附量能达到48.99 mg·g⁻¹(图2d);当Cd²⁺浓度达到100 mg·L⁻¹时,低硅生物炭的吸附平衡时间为*lsi1700*(120 min)<*lsi1500*(240 min)<*lsi1300*(540 min)(图2f)。动力学模型拟合结果表明,低硅生物炭更符

合准二级动力学模型(表3)。

2.4 等温吸附实验

高、低硅生物炭对不同浓度溶液中Cd²⁺的去除率及模型拟合结果如图3和表4所示。

当Cd²⁺浓度在30 mg·L⁻¹以内时,WT500和WT700对Cd²⁺的去除率均有较为显著的上升趋势;当Cd²⁺浓度继续上升至250 mg·L⁻¹时,其去除率均出现断崖式下降;而WT300的去除率则呈持续性下降趋

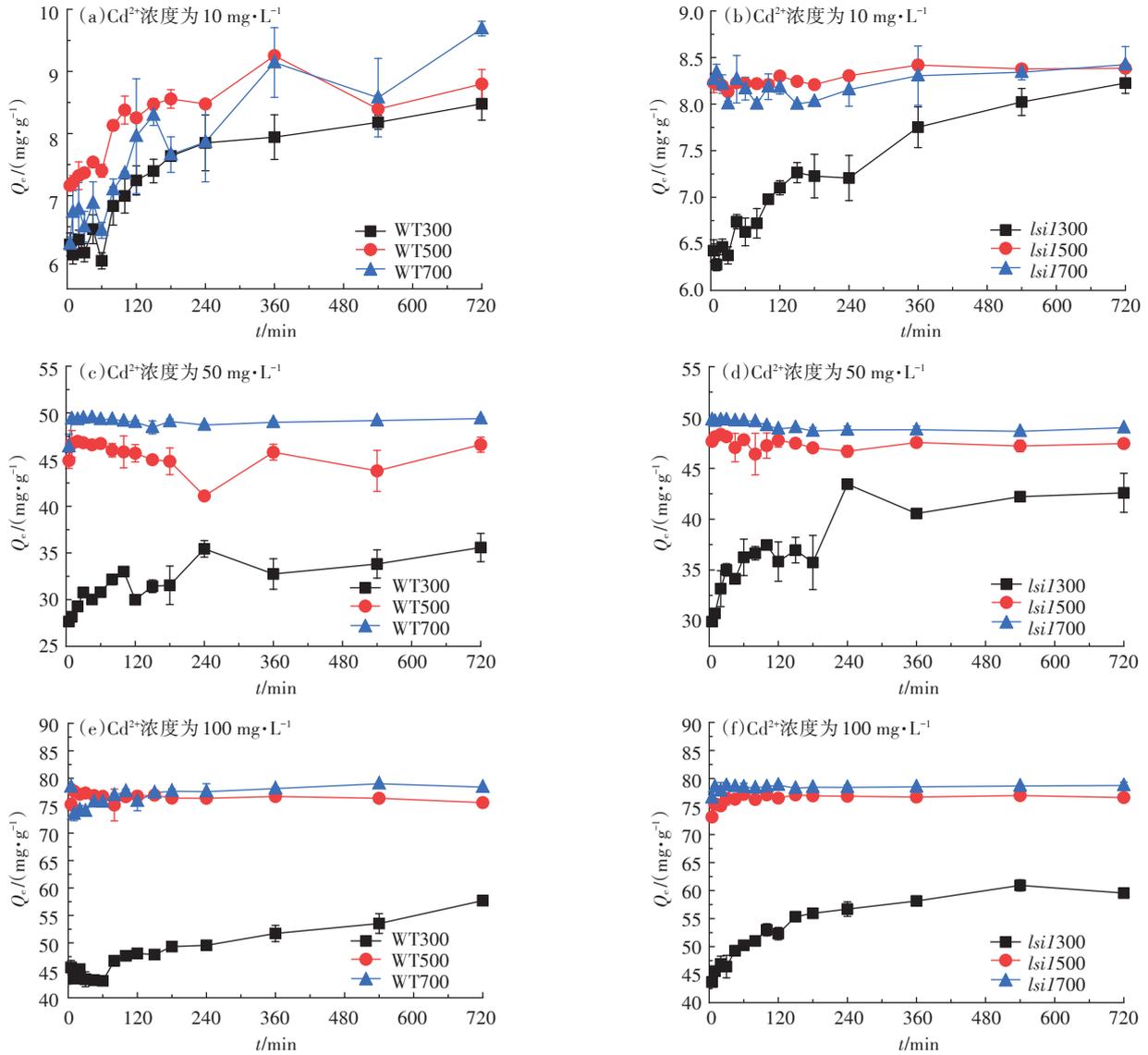


图2 吸附时间对高、低硅生物炭吸附的影响

Figure 2 Effects of adsorption time on the adsorption of high- and low- Si biochars

表3 低硅生物炭吸附动力学模型拟合参数

Table 3 Constants and correlation coefficients for the kinetic adsorption by low-Si biochars

Cd ²⁺ 浓度 Cd ²⁺ concentration/(mg·L ⁻¹)	生物炭 Biochar	准一级动力学方程 Pseudo-first-order kinetic equation			准二级动力学方程 Pseudo-second-order kinetic equation			最高吸附量 Q _{exp} /(mg·g ⁻¹)
		K ₁ /min ⁻¹	Q _e /(mg·g ⁻¹)	R ²	K ₂ /(g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	Q _e /(mg·g ⁻¹)	R ²	
10	lsi1300	0.028 9	7.615 4	0.612 5	0.008 0	8.105 0	0.944 3	8.23
	lsi1500	0.125 5	8.311 0	0.494 9	0.134 3	8.370 4	0.913 7	8.38
	lsi1700	0.118 1	8.238 6	0.554 4	0.097 8	8.318 8	0.892 8	8.42
50	lsi1300	0.035 4	40.926 3	0.704 0	0.002 0	42.640 7	0.954 7	42.59
	lsi1500	0.651 0	47.342 5	0.923 6	0.103 7	47.429 4	0.967 5	47.43
	lsi1700	0.021 0	48.872 8	0.376 3	0.013 7	49.059 2	0.862 4	48.99
100	lsi1300	0.024 3	58.301 3	0.746 8	0.001 0	61.282 1	0.952 4	59.55
	lsi1500	0.621 7	76.554 6	0.751 7	0.049 3	76.833 6	0.908 5	76.19
	lsi1700	0.649 2	78.570 3	0.445 5	0.091 3	78.640 0	0.926 3	78.75

势。WT500和WT700的最高去除率在Cd²⁺浓度为30 mg·L⁻¹时,分别达到87%和93%,WT300的最高去除率则在Cd²⁺浓度为10 mg·L⁻¹时,稳定在75%。在Cd²⁺浓度为250 mg·L⁻¹时,3种温度生物炭的Cd²⁺去除率均较低,基本稳定在50%~60%(图3a)。Cd²⁺浓度在30 mg·L⁻¹以内时,*lsi1500*和*lsi1700*对Cd²⁺的去除率趋势与高硅生物炭相似,具有显著上升趋势,而*lsi1300*的去除率则随Cd²⁺浓度增大持续从83%下降到54%。在30 mg·L⁻¹的Cd²⁺浓度下,吸附Cd²⁺效果最好,*lsi1700*的去除率可达95%。在Cd²⁺浓度为250 mg·L⁻¹时,3种温度生物炭的去除率稳定在55%~65%(图3c)。通过Langmuir和Freundlich模型对吸附量进行拟合发现,两个模型均能较好地描述3种温度高、低硅生物炭的吸附行为(表4)。

从吸附容量来看,Cd²⁺浓度在0~250 mg·L⁻¹时,高、低硅生物炭存在一定差异。300℃高、低硅生物炭吸附容量差异不明显;而在500℃下,高硅生物炭吸附容量(148.77 mg·g⁻¹)显著高于低硅生物炭(143.21 mg·g⁻¹);但随温度升高至700℃时,低硅生物

表4 高、低硅生物炭吸附等温线拟合参数

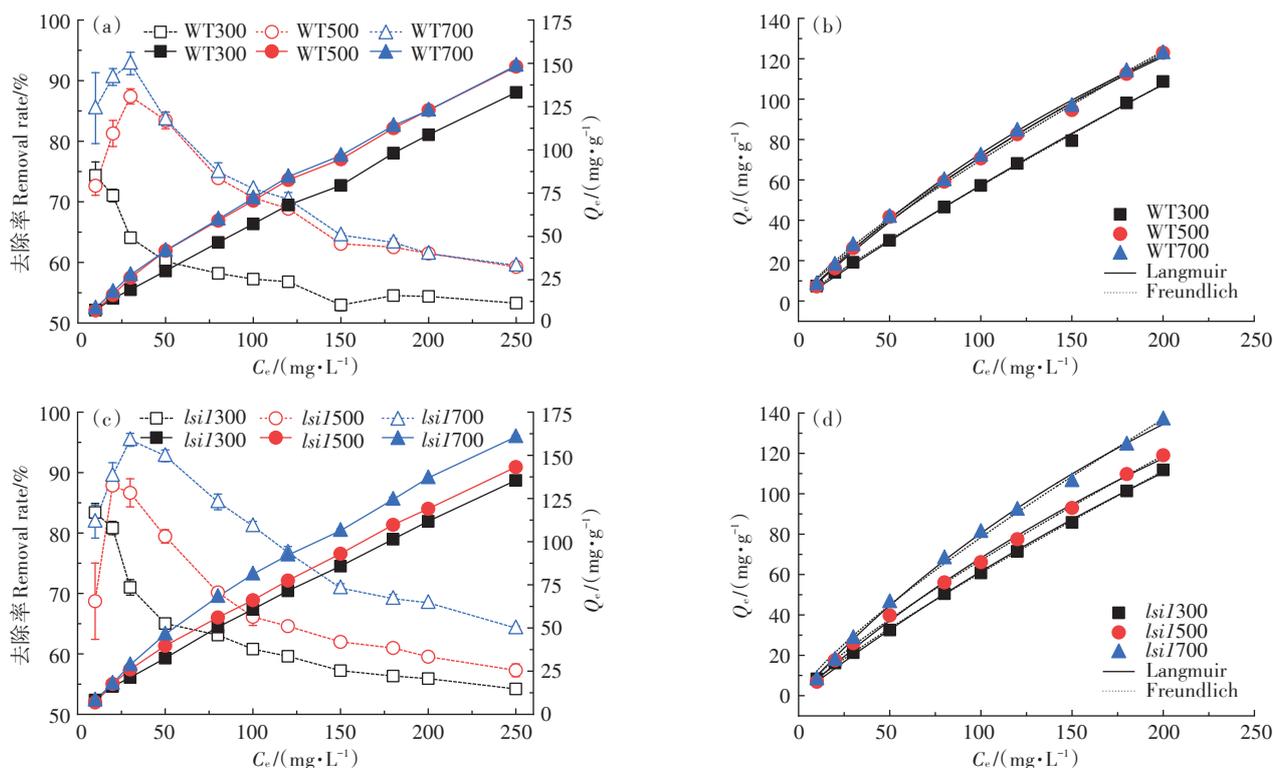
Table 4 Isothermal fitting parameters for high- and low-Si biochars adsorption

生物炭 Biochar	Langmuir			Freundlich		
	$Q_m/(mg \cdot g^{-1})$	$K_L/(L \cdot g^{-1})$	R^2	$K_F/(mg^{1-1/n} \cdot L^{1/n} \cdot g^{-1})$	$1/n$	R^2
WT300	390.57	0.000 7	0.998	1.83	0.80	0.998
WT500	288.85	0.002 2	0.998	1.62	0.82	0.997
WT700	287.96	0.002 5	0.998	0.85	0.91	0.999
<i>lsi1300</i>	377.70	0.001 0	0.999	1.11	0.87	0.100
<i>lsi1500</i>	297.18	0.002 0	0.997	1.49	0.83	0.999
<i>lsi1700</i>	331.68	0.002 0	0.998	1.92	0.81	0.997

炭吸附容量远大于高硅生物炭,分别为160.70 mg·g⁻¹、148.77 mg·g⁻¹(图3a和图3c)。

2.5 FTIR与SEM-EDS分析

FTIR分析显示(图4),不同温度下高、低硅生物炭的官能团差异较小。波长3 400 cm⁻¹左右处的峰主要表示羟基(—OH)振动;1 500~1 600 cm⁻¹范围内主要表示C=C、C=O振动;1 100~1 500 cm⁻¹附近主要表示C—O键特征振动、—CH₂、芳环C等官能团的变

a, c图中实线代表生物炭对Cd²⁺的吸附量,虚线则代表水溶液中Cd²⁺的去除率

The solid lines in graphs a and c represent the adsorption amount of Cd²⁺ by biochar, while the dashed lines represent the removal rate of Cd²⁺ from aqueous solution

图3 高、低硅生物炭对Cd²⁺的等温吸附及模型拟合Figure 3 Cd²⁺ adsorption isotherms and model fitting of high- and low-Si biochars

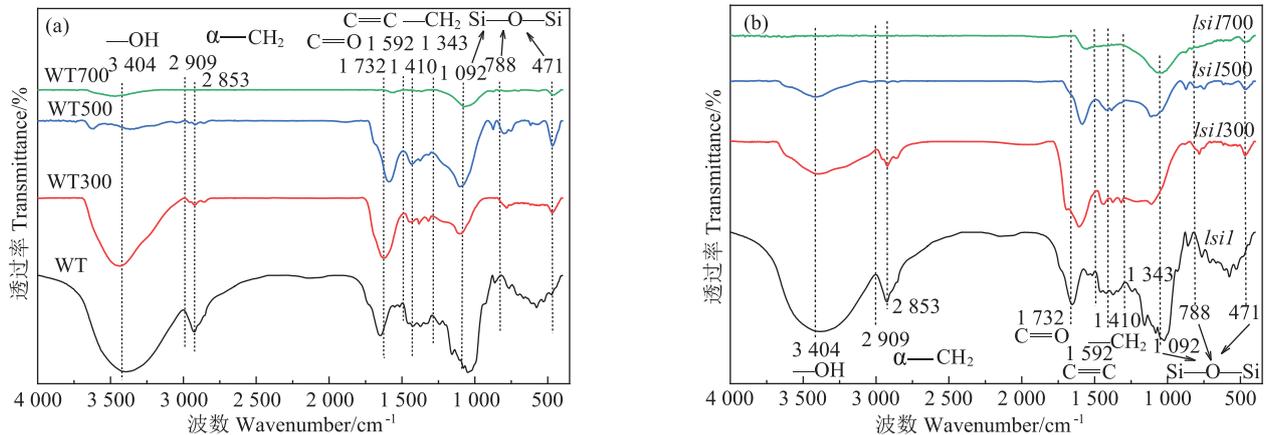


图4 高、低硅生物炭的FTIR图

Figure 4 FTIR spectra of high- and low-Si biochars

形振动; α - CH_2 官能团在 $2\ 853\sim 2\ 909\ \text{cm}^{-1}$ 附近波动; 471 、 788 、 $1\ 092\ \text{cm}^{-1}$ 处峰表示 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键^[30-31]。随着裂解温度升高,烷烃基团缺失,甲基- CH_3 和亚甲基($-\text{CH}_2$)官能团逐渐消失,生物炭芳香性显著增强。其中,高硅生物炭相较低硅生物炭在 471 、 $1\ 092\ \text{cm}^{-1}$ 波谷处更突出,可能是高硅生物炭硅含量较高的缘故。

SEM-EDS观察显示,WT表面有排列整齐且密集的凸起点(图5),证实为硅乳突^[32-33],而*lisl*表面则未能明显观察到该特征(图6)。另外,与原材料相比,生物炭表面具有尤其丰富的孔隙结构,随温度上升孔隙愈加致密且规整。从图可看出,WT及其制备的生物炭具有较高的硅相对含量,与化学分析结果一致(表1)。

3 讨论

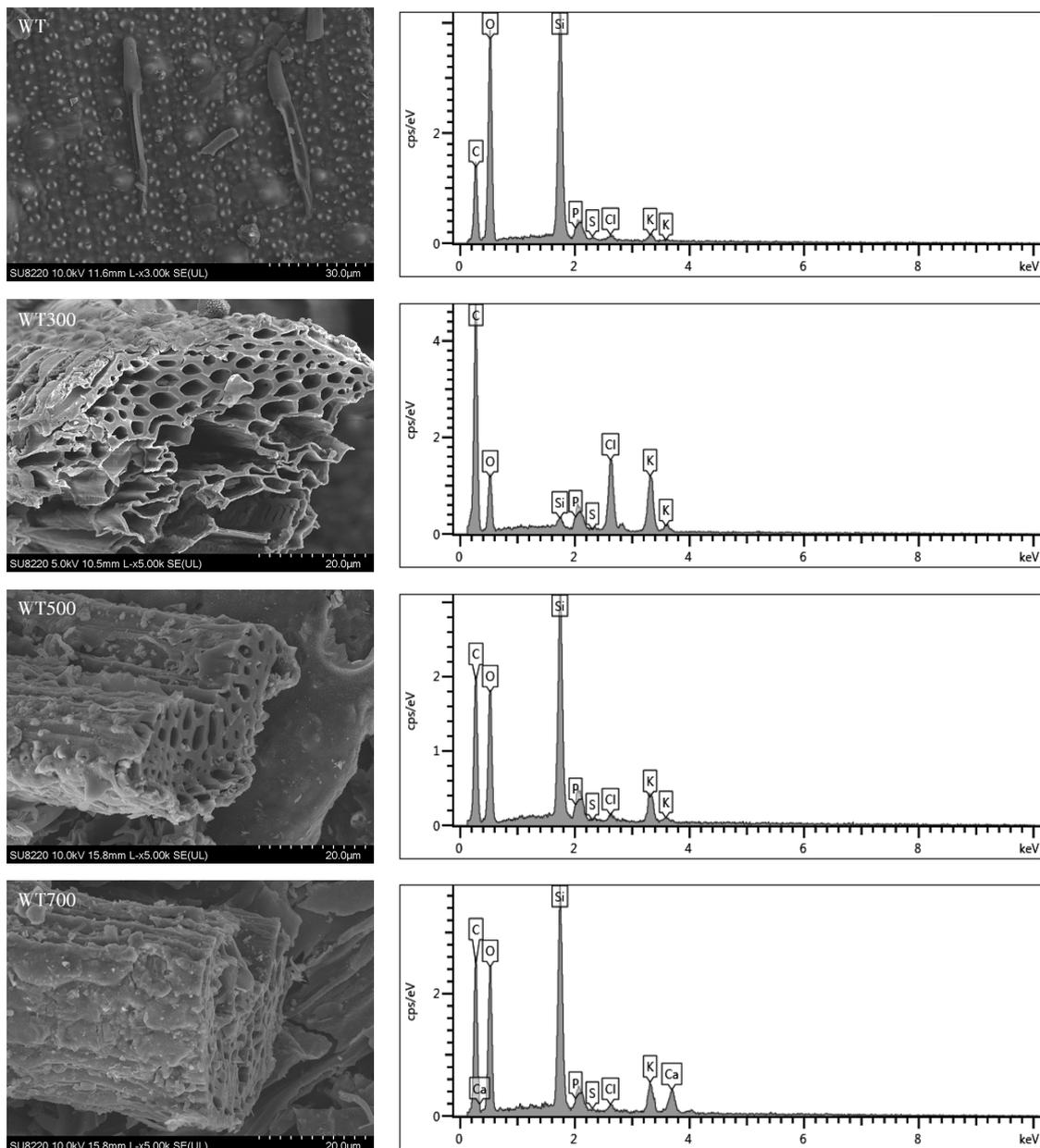
3.1 高、低硅生物炭的特性

水稻是一种硅元素高吸收和高累积的作物,植株硅含量多为 $0.1\%\sim 10.0\%$,制备的秸秆或稻壳生物炭硅含量可高达 34% ^[34-35],是重要的富硅生物炭原料来源之一。硅作为一种潜在的有益元素,其吸附重金属的作用早已受到关注^[36-38]。本研究表明,两种原料生物炭的产率、氧元素占比随温度升高而下降,而pH、C/N、C/H、比表面积、孔体积、硅含量以及 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 含量则随温度升高而上升(表1),说明碳化程度逐步增强,这与邢莉彬等^[39]的研究结果一致。同时,本研究表明,生物炭中硅含量相较于其原材料降低。有研究表明^[35],生物质中的硅主要以植硅体的形式积累,由无定形水合二氧化硅组成,禾本科植物制备成的生物炭,其灰分中含有 $50\%\sim 70\%$ 的二氧化硅。当

制备温度低于 $250\ ^\circ\text{C}$ 时,脱水后生物炭中会形成致密的 $\text{C}-\text{Si}-\text{C}$ 结构,随着热解温度增加至 $350\ ^\circ\text{C}$,外部的碳层开始断裂,进而暴露出结构内部的硅层,从而产生大量溶解硅,当温度升高到 $700\ ^\circ\text{C}$ 时,碳层进一步分裂,这较好揭示出生物炭总硅含量随热解温度上升而增加的现象^[40]。有研究发现^[41-42],生物炭的微孔对生物炭的比表面积贡献较大,而中、大孔发育的作用不明显,因此推测低硅生物炭从 $300\ ^\circ\text{C}$ 变化到 $500\ ^\circ\text{C}$ 时,微孔发育较差,平均孔径较大,呈现比表面积增加不明显的趋势。高硅生物炭相较低硅生物炭,具有更高的硅元素含量、更大的比表面积和孔体积,而在其余理化性质上两者差异较小,这在一定程度上利于高硅生物炭对 Cd^{2+} 的吸附。

3.2 高、低硅生物炭的吸附特征及最优条件

本研究表明,高硅生物炭对于水溶液中 Cd^{2+} 的吸附效果更好,当 Cd^{2+} 浓度为 $10\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,WT700的最高吸附量可达到 $9.69\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (表2),几乎已达到完全吸附。主要原因在于高硅生物炭具有的较大的比表面积和孔体积,为物理吸附提供了良好条件;同时其硅含量较高,有较多可交换的硅酸盐通过沉淀参与吸附过程^[43-44]。研究发现,通过增加蒙脱石(硅酸盐钝化剂)吸附点位可达到对 Cd^{2+} 等重金属离子的良好吸附效果^[45]。本研究表明,当 Cd^{2+} 浓度较低时,高硅生物炭吸附量随时间延长增幅波动较大,而低硅生物炭吸附量则较为稳定(图2),可能与不同温度高、低硅生物炭中有效硅释放量及释放速度存在一定联系^[46-47]。随着 Cd^{2+} 浓度不断升高,高硅生物炭相较低硅生物炭吸附效果并不突出,这可能与高硅生物炭吸附容量变化有关。另外,生物炭的温度也是影响 Cd^{2+} 吸附效果的重要因素之一,无论在较低或较高 Cd^{2+} 溶

图5 野生型材料(高硅)及所制备生物炭的SEM-EDS图($\times 50\ 000$)Figure 5 SEM-EDS images of wild-type material (high-Si) and prepared biochars ($\times 50\ 000$)

液中,通过吸附量及吸附趋势均能看出,高温生物炭吸附效果显著优于低温生物炭(图2),这与已有研究结果一致^[48-49]。动力学模型拟合结果显示,高、低硅生物炭均符合准二级动力学模型,表明化学吸附起主要作用。等温吸附结果表明,高、低硅生物炭的吸附量呈线性增长趋势,且Langmuir和Freundlich模型均能对其进行较好拟合,表明单分子层与多分子层吸附并存。

3.3 高、低硅生物炭对Cd²⁺的吸附机理

目前不同类型生物炭去除Cd²⁺的机制主要包括

离子交换沉淀作用、官能团络合吸附作用、阳离子- π 作用^[50]。本研究发现,不同生物炭中K⁺、Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺含量显著高于原材料,且与温度成正比(表1),同时高硅生物炭K⁺、Ca²⁺等离子含量及pH较低硅生物炭更高,说明高硅生物炭更利于与Cd²⁺进行离子交换沉淀作用,龚沛云等^[51]的研究已证实这一结果。本研究表明,与原料相比,不同生物炭的比表面积显著增大,其中高硅生物炭具有更大的比表面积(1.37~35.44 m²·g⁻¹),最高相当于原材料的26.40倍,而低硅生物炭的比表面积较小(2.10~19.91 m²·g⁻¹),最高仅

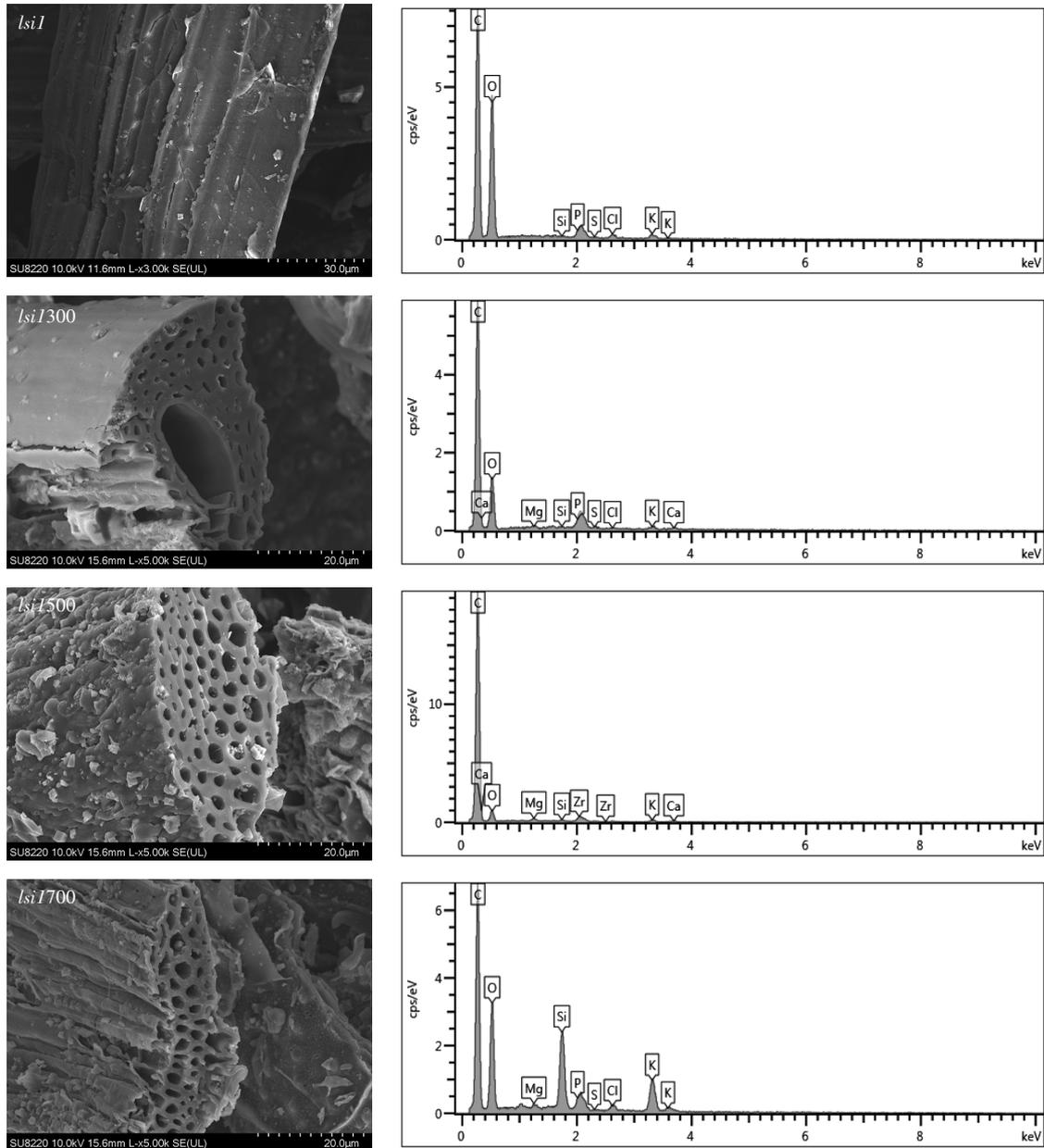


图6 硅突变体材料(低硅)及所制备生物炭的SEM-EDS图($\times 50\ 000$)

Figure 6 SEM-EDS images of silicon mutant material (low-Si) and prepared biochars ($\times 50\ 000$)

相当于其原材料的14.32倍(表1)。高硅生物炭随温度上升孔体积变得更大,孔径变得更小,表明高硅生物炭微孔发育较高。因此,高硅生物炭由于具有较大的孔体积以及比表面积,能为溶液中 Cd^{2+} 的去除提供更多吸附位点^[52]。其次,FTIR分析表明(图5),高、低硅生物炭表面具有的 π 电子($\text{C}=\text{C}$ 等),可以与 Cd^{2+} 进行配键作用以达到固定 Cd^{2+} 的效果^[53],同时生物炭表面丰富的含氧官能团(如 $-\text{OH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 等)也能与重金属离子进行络合作用^[54]。此外,高硅生物炭相较于低硅生物炭在 $1\ 092\ \text{cm}^{-1}$ 波谷处更突出,说明可能

会有更多的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 参与到固定 Cd^{2+} 的过程中。总之,基于高、低硅生物炭原材料均来自同一品种水稻秸秆,且对 Cd^{2+} 吸附机理基本一致,导致生物炭出现吸附差异,或由于不同机制对吸附效果贡献占比不同,值得进一步探究。

4 结论

(1)野生型水稻制备的生物炭(高硅生物炭)相对于硅突变体材料制备的生物炭(低硅生物炭)具有较高的硅含量,较大的比表面积和孔径,更明显的

Si—O—Si键和官能团。

(2)高、低硅生物炭均遵循温度越高,吸附Cd²⁺效果越显著的基本规律,即500℃和700℃制备的生物炭吸附的效果远优于300℃制备的生物炭。

(3)高、低硅生物炭对Cd²⁺的吸附均符合准二级动力学模型,即以化学吸附为主。等温吸附均符合Langmuir和Freundlich模型,表明单分子层与多分子层吸附并存。

(4)高、低硅生物炭性质及吸附特性表明,Cd—Si化学反应形成的表面沉淀,与K⁺、Na⁺等离子发生的离子交换以及羧基与Si—O基团的络合作用是生物炭对溶液中Cd²⁺吸附的主要机制。

参考文献:

- [1] PURKAYASTHA D, MISHRA U, BISWAS S, et al. A comprehensive review on Cd(II) removal from aqueous solution[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2014, 2:105-128.
- [2] LI Z, LIANG Y, HU H, et al. Speciation, transportation, and pathways of cadmium in soil-rice systems: A review on the environmental implications and remediation approaches for food safety[J]. *Environment International*, 2021, 156:106749.
- [3] AKERSTROM M, BARREGARD L, LUNDH T, et al. The relationship between cadmium in kidney and cadmium in urine and blood in an environmentally exposed population[J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2013, 268(3):286-293.
- [4] ZHANG X, ZHONG T, LEI L, et al. Impact of soil heavy metal pollution on food safety in China[J]. *PLoS One*, 2015, 10(8):135-182.
- [5] 周东美, 邓昌芬. 重金属污染土壤的电动修复技术研究进展[J]. *农业环境科学学报*, 2003, 22(4):505-508. ZHOU D M, DENG C F. Review: Electrokinetic remediation of heavy metal contaminated soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2003, 22(4):505-508.
- [6] 张德强, 康海彦, 杨莉丽, 等. 离子交换树脂吸附Cd(II)和Pb(II)的研究[J]. *环境科学与技术*, 2003, 26(增刊):4-5. ZHANG D Q, KANG H Y, YANG L L, et al. The study on adsorption of cadmium and lead by ion exchange resin[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 26(Suppl):4-5.
- [7] 仲艳, 王建燕, 陈静, 等. 制备方法对铁钛复合氧化物磷吸附性能的影响:共沉淀法与机械物理混合法[J]. *环境科学*, 2018, 39(7):3230-3239. ZHONG Y, WANG J Y, CHEN J, et al. Effect of preparation methods on phosphate adsorption by iron-titanium binary oxide: Coprecipitation and physical mixing[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(7):3230-3239.
- [8] 王晓霞, 杨涛, 肖璐睿, 等. 稻草秸秆生物炭对重金属Cd²⁺的吸附性能研究[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(7):2691-2699. WANG X X, YANG T, XIAO L R, et al. Study on the adsorption performance of rice straw biomass charcoal to heavy metal Cd²⁺[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, 41(7):2691-2699.
- [9] 程扬, 沈启斌, 刘子丹, 等. 两种生物炭的制备及其对水溶液中四环素去除的影响因素[J]. *环境科学*, 2019, 40(3):1328-1336. CHENG Y, SHEN Q B, LIU Z D, et al. Preparation of two kinds of biochar and the factors influencing tetracycline removal from aqueous solution[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(3):1328-1336.
- [10] 夏文君, 徐劼, 刘锋, 等. 秸秆生物炭对双氯芬酸钠的吸附性能研究[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(3):1054-1060. XIA W J, XU J, LIU F, et al. Adsorption of diclofenac on straw-biochar[J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(3):1054-1060.
- [11] 张艺腾, 范禹博, 徐笑天, 等. 鸡粪生物炭对土壤铜和锌形态及植物吸收的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(11):2514-2521. ZHANG Y T, FAN Y B, XU X T, et al. Effects of chicken manure-derived biochar on Cu and Zn speciation in soil and uptake by plant[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(11):2514-2521.
- [12] 周佳丽, 林伟雄, 关智杰, 等. 响应曲面法优化KOH改性污泥生物炭的制备及其强化去除Pb(II)的研究[J]. *环境科学学报*, 2022, 42(8):194-207. ZHOU J L, LIN W X, GUAN Z J, et al. Optimization of preparation of KOH-modified sludge biochar by response surface method and its enhanced Pb(II) removal[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2022, 42(8):194-207.
- [13] 骆欣, 刘瑞森, 叶锦莎, 等. 葵花籽壳生物炭对水中Cd²⁺的吸附研究[J]. *化工新型材料*, 2022, 50(3):215-219, 225. LUO X, LIU R S, YE J S, et al. Adsorption of Cd²⁺ from water by biochar derived from sunflower shell[J]. *New Chemical Materials*, 2022, 50(3):215-219, 225.
- [14] 盛紫琼, 左剑恶, 毛伟, 等. 酸/碱改性香蒲生物炭对水中磷的去除及其机制研究[J]. *环境科学学报*, 2022, 42(4):195-203. SHENG Z Q, ZUO J E, MAO W, et al. Performance and mechanisms of phosphate adsorption in aqueous solution by acid/alkali-modified cattail biochar[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2022, 42(4):195-203.
- [15] 王图强, 郑经纬, 郑红光, 等. “土盔甲”生物炭有助于减缓全球气候变暖[J]. *世界环境*, 2022, 40(1):44-46. WANG T Q, ZHENG J W, ZHENG H G, et al. “Earth armor” biochar can facilitate the mitigation of global warming[J]. *World Environment*, 2022, 40(1):44-46.
- [16] 郜礼阳, 邓金环, 唐国强, 等. 不同温度桉树叶生物炭对Cd²⁺的吸附特性及机制[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(3):1001-1009. GAO L Y, DENG J H, TANG G Q, et al. Adsorption characteristics and mechanism of Cd²⁺ on biochar with different pyrolysis temperatures produced from eucalyptus leaves[J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(3):1001-1009.
- [17] 王震宇, 刘国成, XING MONICA, 等. 不同热解温度生物炭对Cd(II)的吸附特性[J]. *环境科学*, 2014, 35(12):4735-4744. WANG Z Y, LIU G C, XING M, et al. Adsorption of Cd(II) varies with biochars derived at different pyrolysis temperatures[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(12):4735-4744.
- [18] 杜文慧, 朱维琴, 潘晓慧, 等. 牛粪源蚓粪及其生物炭对Pb²⁺、Cd²⁺的吸附特性[J]. *环境科学*, 2017, 38(5):2172-2181. DU W H, ZHU W Q, PAN X H, et al. Adsorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution using vermicompost derived from cow manure and its biochar[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(5):2172-2181.
- [19] 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 L, LU Y

- C, LIU Y, et al. Adsorption mechanisms of cadmium (II) on biochars derived from corn straw[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(11):2277-2283.
- [20] 段浩楠, 吕宏虹, 王夫美, 等. 生物炭/铁复合材料的制备及其在环境修复中的应用研究进展[J]. *环境化学*, 2020, 39(3):774-790. DUAN H N, LÜ H H, WANG F M, et al. Preparation of biochar/iron composite and its application in environmental remediation[J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(3):774-790.
- [21] XI J R, ZHANG R, YE L, et al. Multi-step preparation of Fe and Si modified biochar derived from waterworks sludge towards methylene blue adsorption[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 304:114297.
- [22] WAN S L, MA Z Z, XUE Y, et al. Sorption of lead(II), cadmium(II), and copper(II) ions from aqueous solutions using tea waste[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53:3629-3635.
- [23] 曹媛, 李晓东, 彭昌盛, 等. 浸渍热解法制备铁改性生物炭活化过硫酸盐去除2,4-二硝基甲苯[J]. *环境工程*, 2021, 39(11):135-142, 178. CAO Y, LI X D, PENG C S, et al. Removal of 2,4-dinitrotoluene by persulfate activated with iron-modified biochar prepared by dipping-pyrolysis process[J]. *Environmental Engineering*, 2021, 39(11):135-142, 178.
- [24] LIU J, CHENG W Y, YANG X Y, et al. Modification of biochar with silicon by one-step sintering and understanding of adsorption mechanism on copper ions[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 704:135252.
- [25] XIAO X, CHEN B L, ZHU L Z. Transformation, morphology, and dissolution of silicon and carbon in rice straw-derived biochars under different pyrolytic temperatures[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(6):3411-3419.
- [26] CAI T, LIU X, ZHANG J, et al. Silicate-modified oiltea camellia shell-derived biochar: A novel and cost-effective sorbent for cadmium removal[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 281:125390.
- [27] JIANG B, LIN Y, MBOG J C. Biochar derived from swine manure digestate and applied on the removals of heavy metals and antibiotics[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 270:603-611.
- [28] 常春, 王胜利, 郭景阳, 等. 不同热解条件下合成生物炭对铜离子的吸附动力学研究[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(7):2491-2502. CHANG C, WANG S L, GUO J Y, et al. Adsorption kinetics and mechanism of copper ion on biochar with different pyrolysis condition [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(7):2491-2502.
- [29] 王俊超, 郑凯琪, 俞筱妍, 等. 垫料生物炭对Cd²⁺的吸附性能[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(11):6655-6661. WANG J C, ZHENG K Q, YU X Y, et al. Adsorption properties of Cd²⁺ by bedding materials derived - biochar[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(11):6655-6661.
- [30] GUO W, LU S, SHI J, et al. Effect of corn straw biochar application to sediments on the adsorption of 17 α -ethinyl estradiol and perfluorooctane sulfonate at sediment-water interface[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 174:363-369.
- [31] QIAN L, SHANG X, ZHANG B, et al. Enhanced removal of Cr(VI) by silicon rich biochar-supported nanoscale zero-valent iron[J]. *Chemosphere*, 2019, 215:739-745.
- [32] LI Z, DELVAUX B, YANS J, et al. Phytolith-rich biochar increases cotton biomass and silicon-mineral mass in a highly weathered soil [J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2018, 181(4):537-546.
- [33] 杨秉耀, 陈新芳, 刘向东, 等. 水稻不同品种叶表面硅质细胞的扫描电镜观察[J]. *电子显微学报*, 2006, 25(2):146-150. YANG B Y, CHEN X F, LIU X D, et al. Observation of silicon cells on the leave surface in different varieties of rices[J]. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 2006, 25(2):146-150.
- [34] WANG Y F, XIAO X, CHEN B L. Biochar impacts on soil silicon dissolution kinetics and their interaction mechanisms[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1):8040.
- [35] WANG Y F, XIAO X, XU Y, et al. Environmental effects of silicon within biochar (Sichar) and carbon-silicon coupling mechanisms: A critical review[J]. *Environmental Science and Technology*, 2019, 53(23):13570-13582.
- [36] SUN J, LIAN F, LIU Z, et al. Biochars derived from various crop straws: Characterization and Cd(II) removal potential[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, 106:226-231.
- [37] LINAM F, MCCOACH K, LIMMER M A, et al. Contrasting effects of rice husk pyrolysis temperature on silicon dissolution and retention of cadmium (Cd) and dimethylarsinic acid (DMA)[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 765:144428.
- [38] WANG Y, ZHANG K, LU L, et al. Novel insights into effects of silicon-rich biochar (Sichar) amendment on cadmium uptake, translocation and accumulation in rice plants[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 265:114772.
- [39] 邢莉彬, 成洁, 耿增超, 等. 不同原料生物炭的理化特性及其作炭基肥缓释载体的潜力评价[J]. *环境科学*, 2022, 43(5):2770-2778. XIN L B, CHENG J, GENG Z C, et al. Physicochemical properties of biochars prepared from different feedstocks and evaluation its potential as a slow-release carrier for biochar-based fertilizers[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(5):2770-2778.
- [40] WANG M, TAFTI N D, WANG J J, et al. Effect of pyrolysis temperature on Si release of alkali-enhanced Si-rich biochar and plant response[J]. *Biochar*, 2021, 3(4):469-484.
- [41] 叶协锋, 于晓娜, 周涵君, 等. 不同秸秆生物炭的孔隙结构及其差异[J]. *生物质化学工程*, 2019, 53(2):41-46. YE X F, YU X N, ZHOU H J, et al. Pore structure and fractal characteristics of biochars from different straw[J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2019, 53(2):41-46.
- [42] 白马, 柴友正, 陈安伟, 等. 尖晶石型双金属修饰生物炭对水中镉的去除[J]. *农业环境科学学报*, 2022, 41(7):1544-1554. BAI M, CHAI Y Z, CHEN A W, et al. Removing cadmium from water with spinel bimetal modified biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(7):1544-1554.
- [43] FEI Y, ZHANG Z, YE Z, et al. Roles of soluble minerals in Cd sorption onto rice straw biochar[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2022, 113:64-71.
- [44] AHMAD M, RAJAPAKSHA A U, LIM J E, et al. Biochar as a sorbent

- for contaminant management in soil and water: A review[J]. *Chemosphere*, 2014, 99:19–33.
- [45] 武成辉, 李亮, 雷畅, 等. 硅酸盐钝化剂在土壤重金属污染修复中的研究与应用[J]. *土壤*, 2017, 49(3):446–452. WU C H, LI L, LEI C, et al. Research and application of silicate passivation agent in remediation of heavy metal – contaminated soil: A review[J]. *Soils*, 2017, 49(3):446–452.
- [46] HOUBEN D, SONNET P, CORNELIS J T. Biochar from miscanthus: A potential silicon fertilizer[J]. *Plant and Soil*, 2014, 374(1):871–882.
- [47] HOGAN B, MCDERMOTT F, SCHMIDT O. Release of plant-available silicon from various silicon-rich amendments into soil solutions and leachates[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2019, 19(3):1272–1285.
- [48] HUANG F, GAO L Y, WU R R, et al. Qualitative and quantitative characterization of adsorption mechanisms for Cd²⁺ by silicon-rich biochar[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 731:139163.
- [49] YANG Z, LIU X, ZHANG M, et al. Effect of temperature and duration of pyrolysis on spent tea leaves biochar: Physicochemical properties and Cd(II) adsorption capacity[J]. *Water Science and Technology*, 2020, 81(12):2533–2544.
- [50] YANG S, WEN Q, CHEN Z. Effect of KH₂PO₄-modified biochar on immobilization of Cr, Cu, Pb, Zn and as during anaerobic digestion of swine manure[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 339:125570.
- [51] 龚沛云, 孙丽娟, 宋科, 等. 农业废弃物基生物炭对水溶液中镉的吸附效果与机制[J]. *环境科学*, 2022, 43(6):3211–3220. GONG P Y, SUN L J, SONG K, et al. Adsorption capacity and mechanism of biochar derived from typical agricultural wastes for cadmium in aqueous solutions[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(6):3211–3220.
- [52] 邓金环, 郜礼阳, 周皖婉, 等. 不同温度制备香根草生物炭对Cd²⁺的吸附特性与机制[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(2):340–349. DENG J H, GAO L Y, ZHOU W W, et al. Adsorption characteristics and mechanisms of Cd²⁺ in biochar derived from vetiver grass under different pyrolysis temperatures[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(2):340–349.
- [53] CAO X D, MA L, GAO B, et al. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine[J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43:3285–3291.
- [54] 翟付杰, 张超, 宋刚福, 等. 木棉生物炭对水体中Cr(VI)的吸附特性和机制研究[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(5):1891–1900. ZHAI F J, ZHANG C, SONG G F, et al. The adsorption mechanism of kapok biochar on Cr(VI) in aqueous solution[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, 41(5):1891–1900.

(责任编辑:李丹)