

中文核公期刊/CSCD

请通过网上投稿系统投稿 网址:http://www.aes.org.cn

# 氧化老化玉米秸秆生物炭吸附镉机理研究

马凯悦,张浩,宋宁宁,王芳丽,林大松

引用本文:

马凯悦, 张浩, 宋宁宁, 王芳丽, 林大松. 氧化老化玉米秸秆生物炭吸附镉机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(6): 1230-1240.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1282

# 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

# 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

施用玉米秸秆生物炭对镉生物有效性及其胁迫下生菜生长的影响

李明, 王磊, 范婷婷, 石佳奇, 高尚, 季韬, 万金忠, 龙涛, 袁旭音 农业环境科学学报. 2021, 40(6): 1236–1243 https://doi.org/10.11654/jaes.2020–1285

CO2-N2气氛下热解工艺对稻秆生物炭吸附Cd2+的影响

周红卫,陈振焱,胡超,张亚平,顾东清 农业环境科学学报. 2020, 39(7): 1605-1612 https://doi.org/10.11654/jaes.2019-1406

高铁酸钾/高锰酸钾改性生物炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附研究 蒋子旸,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

玉米秸秆生物炭及其老化对石灰性农田土壤氨挥发的影响

王朝旭,陈绍荣,张峰,崔建国 农业环境科学学报.2018,37(10):2350-2358 https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1727



关注微信公众号,获得更多资讯信息

# 农业环境科学学报

马凯悦,张浩,宋宁宁,等.氧化老化玉米秸秆生物炭吸附镉机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(6): 1230-1240. MA K Y, ZHANG H, SONG N N, et al. Mechanism of cadmium adsorption by oxidative aging corn straw biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(6): 1230-1240.



# 氧化老化玉米秸秆生物炭吸附镉机理研究

马凯悦<sup>1,2</sup>,张浩<sup>2</sup>,宋宁宁<sup>3</sup>,王芳丽<sup>3</sup>,林大松<sup>1,2\*</sup>

(1.东北农业大学资源与环境学院,哈尔滨 150030; 2.农业农村部环境保护科研监测所,天津 300191; 3.青岛农业大学资源与环 境学院青岛市农村环境工程研究中心,山东 青岛 266109)



**摘 要:**为研究玉米秸秆生物炭在经过模拟自然界老化后对 Cd<sup>2+</sup>的吸附响应,本文利用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>对玉米秸秆生物炭进行氧化老化 1、 2、3次,利用元素分析仪、扫描电镜、红外光谱及碳谱等分析方法,分析老化前后生物炭对 Cd<sup>2+</sup>的吸附及响应机理。结果表明:玉米 秸秆生物炭氧化老化过程中形成硅酸盐沉淀;经过 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>老化后 H/C、O/C和(O+N)/C的原子比逐渐升高,使得生物炭含氧官能团上 升、芳香性减弱、极性增强;老化 1次(OYM1)、2次(OYM2)、3次(OYM3)后玉米秸秆生物炭碱性元素逐步被释放,碱性元素较未氧 化玉米秸秆生物炭(YM)分别降低了 48.23%、95.04%、95.74%;不同处理生物炭对 Cd<sup>2+</sup>的最大吸附量表现为:YM(12.42 mg·g<sup>-1</sup>)> OYM1(5.98 mg·g<sup>-1</sup>)>OYM3(3.88 mg·g<sup>-1</sup>)>OYM2(3.61 mg·g<sup>-1</sup>),说明老化作用抑制了其对 Cd<sup>2+</sup>的吸附。在玉米秸秆生物炭长期利 用过程中,生物炭的老化促进无机组分发挥作用,吸附性能减弱,在进行土壤及水污染修复时应合理使用。

关键词:生物炭;玉米秸秆;老化;吸附机理;Cd

中图分类号:X71;X505 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2022)06-1230-11 doi:10.11654/jaes.2021-1282

收稿日期:2021-11-06 录用日期:2022-03-09

作者简介:马凯悦(1997—),女,内蒙古通辽人,硕士研究生,从事土壤重金属污染修复研究。E-mail:419097610@qq.com

\*通信作者:林大松 E-mail:lindasong608@126.com

基金项目:国家自然科学基金项目(41877403)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41877403)

#### Mechanism of cadmium adsorption by oxidative aging corn straw biochar

MA Kaiyue<sup>1,2</sup>, ZHANG Hao<sup>2</sup>, SONG Ningning<sup>3</sup>, WANG Fangli<sup>3</sup>, LIN Dasong<sup>1,2\*</sup>

(1. College of Resource and Environment, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China; 2. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China; 3. Qingdao Rural Environmental Engineering Research Center, School of Resources and Environment, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China)

**Abstract**: To study the adsorption response of corn straw biochar to  $Cd^{2+}$  after simulated natural aging, corn straw biochar was oxidized and aged for 1, 2, and 3 times using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The adsorption and response mechanism of  $Cd^{2+}$  by biochar before and after aging were analyzed using elemental analyzer, scanning electron microscope, infrared spectrum, and carbon spectrum. The results showed that silicate precipitation was formed during the oxidative aging of corn straw biochar. After H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aging, the atomic ratios of H/C, O/C, and (O+N)/C gradually increased, resulting in the increase of oxygen-containing functional groups, weakening of aromaticity and enhancement of polarity of biochar. After aging for 1, 2, and 3 times, the alkaline elements of corn straw biochar OYM1, OYM2, and OYM3 were released, and the alkaline elements were reduced by 48.23%, 95.04%, and 95.74%, respectively compared with the unaged corn straw biochar (YM). The maximum adsorption capacity of aged corn straw biochar for Cd<sup>2+</sup> was in the order as follows: YM (12.42 mg·g<sup>-1</sup>)>OYM1(5.98 mg·g<sup>-1</sup>)>OYM2(3.61 mg·g<sup>-1</sup>), indicating that aging inhibits its adsorption of Cd<sup>2+</sup>. Long-term usage of corn straw biochar may probably promote the role of inorganic components and weaken its adsorption performance; therefore, it should be used reasonably in the remediation of soil and water pollution.

Keywords: biochar; corn straw; aging; adsorption mechanism; cadmium

镉(Cd)作为一种在自然界普遍存在的剧毒物质,在1974年就被划定为重点污染物<sup>[1]</sup>,随着二战后全球工业的发展,以Cd为主的各种有毒重金属释放到环境中,对环境造成了广泛的污染<sup>[2]</sup>,过量摄入Cd会对人体肾功能、心肺系统造成损害,引起骨质疏松症等<sup>[3]</sup>。在治理Cd污染的实践中,生物炭的施用最为 广泛,生物炭是通过生物质热解获得的碳基固体,富含的碳、氮、氢、钾、镁等元素,可以为植物生长提供营养物质<sup>[4]</sup>,具有较大比表面积、丰富的官能团及多孔结构,能有效地吸附重金属<sup>[5]</sup>,又具有成本低、环境友好、稳定性强、修复效果明显等优势,从而成为高效吸附重金属的钝化材料。

生物炭虽然具有一定的稳定性,但在长期使用 中自然环境的变化引发的老化作用会改变其理化 性质<sup>[6]</sup>,从而影响其吸附重金属的效果。研究表明 老化作用可能会加强生物炭对重金属的吸附,也有 可能使吸附效果相对减弱<sup>[7]</sup>。自然老化1a的生物 炭离子间相互作用增强的同时,Cd的吸附能力相 应增强<sup>[8]</sup>。长时间投入农业生产的生物炭可被土壤 生化反应释放的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化老化,因此实验室通常使 用H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>模拟长期老化。相同老化条件下,不同生物 炭类型的响应有所不同<sup>[9]</sup>;CHANG等<sup>[7]</sup>研究发现高 温玉米秸秆制得的生物炭经H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>老化后对Cd的吸 附能力减弱;使用不同浓度H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>对生物炭进行老 化,可能会逆转其对阳离子和阴离子的吸附能 力<sup>[10]</sup>。老化次数的不同可以模拟生物炭在自然界 老化程度的不同,本课题组先前对于老化生物炭的 研究中<sup>[11]</sup>,在利用H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>重复对稻壳生物炭老化后, 认为阳离子-π为主要吸附机制,且老化后对Cd<sup>2+</sup>的 吸附能力降低,与简单老化程度相比,老化程度的 加深似乎加大了Cd吸附过程中无机组分的贡献, 研究过程中,使用单一的生物炭材料难以对老化过 程做出进一步推断。玉米秸秆生物炭作为使用广 泛的生物炭之一,其富硅特性会影响氧化老化后生 物炭的吸附能力,总体来看,老化后的生物炭对重 金属的吸附效果因受温度、材料、农艺措施的影响 并不一致,生物炭老化后对重金属吸附效果和机制 存在争议,需要进一步解释。采用化学氧化在实验 室对生物炭进行模拟老化时,使用H2O2作为强氧化 剂,其在酸性或碱性条件下都可以与生物炭发生氧 化反应[12]。目前对于老化后生物炭表面及性能的 改变有较为丰富的研究,但有关广泛使用的富硅玉 米秸秆生物炭在深度氧化老化下,生物炭特别是其 中硅元素是否影响 Cd 的吸附及老化机理还有待 探讨。

本试验利用H2O2对玉米秸秆生物炭进行老化, 通过多次老化(与H2O2反应1、2、3次)模拟生物炭 在自然界中老化程度,探究模拟过程中生物炭对 Cd吸附能力的稳定性,研究不同老化程度生物炭 对Cd的吸附效果、生物炭及老化生物炭表面孔隙、 理化性质的变化及对重金属吸附的影响,为生物炭 吸附重金属的实际应用提供理论依据。

1232

# 1 材料与方法

#### 1.1 生物炭的制备

本研究采用的生物炭购自南京智融联科技有限 公司,原料为玉米秸秆,采用"程序升温控制"技术,即 每分钟升温8.5℃,至最高温度500℃,维持此温度直 至出气口再无气体溢出,关闭加热程序,炭化过程持 续10 h。

老化生物炭的制备:本研究选用H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>对新鲜生物炭进行氧化处理,模拟生物炭在自然条件下的老化过程。具体操作如下:称取一定量玉米秸秆生物炭,加入15%的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液,生物炭和氧化剂的比例为1:10(*m*:*V*),80℃水浴加热6h,氧化后将样品过滤,用超纯水反复清洗2~3次,直至pH值稳定,将老化后生物炭转移至玻璃培养皿中放入烘箱在105℃下烘干,此为1次老化过程,制得生物炭标记为OYM1,重复上述操作制得老化2、3次生物炭,标记为OYM2、OYM3,未氧化玉米秸秆生物炭标记为YM。

#### 1.2 生物炭的表征

元素分析:利用元素分析仪(CHN-O-Papid,Heraeus)测定生物炭及老化生物炭的元素组成(C、H、N、 O)并计算元素比例。

比表面积及孔径:采用比表面积及孔隙测定仪 (ASAP2020,美国)测定生物炭比表面积和孔径。

电镜扫描:将适量生物炭用胶带粘在样品台上, 再对样品进行喷金处理,使用扫描电镜对样品进行分 析,观察样品表面形貌。

傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析:采用傅里叶 红外分析仪进行分析。采用溴化钾(KBr)混合压 片法制片,制得的薄片干燥后在1.0 cm<sup>-1</sup>的分辨率 下,选择4000~400 cm<sup>-1</sup>为扫描范围得到红外光谱分 析图,分析生物炭表面官能团。

碳谱分析:使用固体核磁共振分析仪获得生物炭 样品<sup>13</sup>C NMR 谱图,脉冲序列 cpmas,样品管 3.2 mm, 转速 15 kHz,接触时间 5 ms,弛豫延迟 2 s,累加次数 512 次。

# 1.3 Cd 吸附试验

#### 1.3.1 吸附动力学试验

配制 100 mg·L<sup>-1</sup>的 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>溶液,使用 0.01 mol· L<sup>-1</sup>的 NaNO<sub>3</sub>作为背景电解质溶液,称取 2 g生物炭及 老化生物炭于烧杯中,加入 500 mL 的 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>溶液, 放置在磁力搅拌器上,在室温 25 ℃条件下以 220 r· min<sup>-1</sup>连续搅拌 24 h。分别在搅拌的第1、3、5、10、20、

# 1.3.2 等温吸附试验

配制浓度为 30、60、80、100、120 mg·L<sup>-1</sup>和 150 mg·L<sup>-1</sup>的 Cd溶液,称取 0.08 g生物炭及老化生物炭于 50 mL 离心管中,加入 20 mL上述溶液加盖密封充分 混匀,置于恒温(10、25 ℃和45 ℃)培养振荡箱(220 r·min<sup>-1</sup>)振荡 24 h取出,过 0.45  $\mu$ m 滤膜至聚乙烯离心 管中,加 1% 浓 HNO<sub>3</sub>酸化,用火焰原子吸收光谱仪测 定 Cd<sup>2+</sup>质量浓度。

#### 1.4 数据处理

采用准一级动力学方程(Pseudo-first-order)和 准二级动力学方程(Pseudo-second order)进行非线 性拟合,其公式为:

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

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 a_e t} \tag{2}$$

式中:t为吸附时间,min; $K_1$ 为准一级动力学方程速率 常数,min<sup>-1</sup>; $K_2$ 为准二级动力学方程速率常数,g· mg<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>; $q_i$ 和 $q_e$ 分别为t时刻和吸附平衡时Cd<sup>2+</sup>吸 附量,mg·g<sup>-1</sup>。

Langmuir和Freundlich方程常用来描述重金属 在碳质材料、土壤和无机矿物上的吸附,其具体方程 如下:

Langmuir:
$$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$
 (3)

Freundlich:
$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$
 (4)

式中: $C_e$ 为吸附平衡时溶液中Cd<sup>2+</sup>的浓度,mg·L<sup>-1</sup>; $Q_m$ 为最大吸附量,mg·g<sup>-1</sup>; $K_L$ 是表征吸附剂和吸附质之间亲和力的参数,L·mg<sup>-1</sup>; $K_F$ 为Freundlich吸附容量的参数,(mg·g<sup>-1</sup>)(L·mg<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>;n为方程的指数。

## 2 结果与讨论

#### 2.1 生物炭老化前后的元素组成及含量分析

生物炭和老化生物炭的组成分析见表1。与YM 相比,化学氧化老化1次后,OYM1的C、O和H含量分 别增加了3.18%、37.26%和12.69%,化学氧化老化2、 3次后,OYM2和OYM3的O元素增加的同时C和H含 量分别降低13.76%~37.04%、11.71%~33.04%,C含量 的降低可能是由于1次老化生物炭中存在的可溶性 物质被氧化去除<sup>[13]</sup>,总体来看氧化程度越高,C含量 相对降低越多<sup>[10]</sup>,O元素随老化次数增加而增多,可 能是由于生物炭老化过程中形成了表面含氧官能团。 灰分可能间接受到了C元素产生的影响,OYM1、 OYM2、OYM3灰分含量降低11.94%和增加13.59%~ 60.91%,1次氧化反应使生物炭灰分损失相对较大, 表明此生物炭结构不稳定。继续老化可能会促进无 机组分的氧化产物、无机元素阴离子(CO<sup>2+</sup><sub>2</sub>、SiO<sup>+</sup><sub>3</sub>等) 生成,无机矿物浓缩,较原始生物炭灰分含量上升。

化学氧化老化后,生物炭H/C原子比整体上比 YM高,表现为OYM1>OYM3>OYM2>YM,O/C和(O+ N)/C的原子比逐渐升高,整体表现为OYM3>OYM2> OYM1>YM,表示生物炭在受到H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化后表面芳香 环被破坏,极性增强,含氧官能团被引入<sup>[14]</sup>。极性的增 强导致生物炭亲水能力增强,表面形成水膜,吸附能力 降低,从而对Cd<sup>2+</sup>的吸附能力减弱<sup>[15]</sup>。

#### 2.2 EDS能谱分析

从EDS能谱图(图1)可以看出,玉米秸秆生物炭 表面主要由C、O及无机盐离子Si、Au、Cl、Mg、K组成, 随着老化次数增加,碱性元素(Mg、K)含量下降,其原 子百分比之和整体表现为YM (1.41%) > OYM1 (0.73%)>OYM3(0.07%)>OYM2(0.06%), 牛物炭老 化后碱性元素百分比下降,相关研究结果表明16,生 物炭老化时经常会伴随着碱性元素的释放,导致生物 炭吸附能力减弱。在农业生产中碱性元素对作物的 生长和重金属的固定尤为重要四。生物炭中的阳离 子(Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Au<sup>2+</sup>)可以通过静电引力、沉淀及官能团 络合作用附着在生物炭上,并在Cd溶液中通过生物 炭对 Cd2+的吸附而置换出来[18], XU 等[19]研究发现, 生 物炭表面阳离子可以通过离子交换作用吸附水溶液 中的Cd<sup>2+</sup>,本研究中,随着老化次数的增多,阳离子百 分比降低,生物炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附效果减弱,说明碱性 元素对生物炭吸附有一定的影响。

随着老化次数的增加,老化1、2次后C元素含量降低,Si、O元素含量升高,尤其是OYM2的Si元素由 1.52%激增到14.29%,说明加深老化程度促进了无机 组分的作用,3次老化后C元素含量升高,Si元素降低 至 0.14%,说明氧化老化过程中随着氧化反应的进行,可溶性阴离子 CO<sup>3-</sup>、SiO<sup>3-</sup>与 Cd<sup>2+</sup>形成矿物沉淀,在 先前对于稻壳的深度老化过程中得到相同结论<sup>[11]</sup>,证 实阳离子交换作用是去除 Cd<sup>2+</sup>的主要机制。

# 2.3 孔径分布和 N2吸附-脱附等温线

根据 N<sub>2</sub>吸附法测试材料结构,用 BET 公式获得 材料比表面积(表 2),大小顺序为 OYM2(36.49 m<sup>2</sup>·





			·· _ ···						
		Table	1 Element con	itents of original	and oxidized b	iochar			
生物炭 Biochar		元素组成Eleme	nt composition/%		原子比 Atomic ratio			灰分含量	
	С	Ν	Н	0	H/C	O/C	(O+N)/C	Ash content/%	
YM	49.62	1.54	2.27	12.64	0.55	0.19	0.22	32.738	
OYM1	51.20	1.46	2.60	17.35	0.61	0.25	0.28	28.827	
OYM2	42.79	0.82	2.00	16.35	0.56	0.29	0.30	37.188	
OYM3	31.24	0.55	1.52	13.66	0.58	0.33	0.34	52.679	

#### 表1 生物炭和氧化生物炭组成分析

农业环境科学学报 第41卷第6期

g<sup>-1</sup>)>OYM3(24.08 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)>OYM1(23.73 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)>YM (11.92 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>),总孔体积大小顺序为OYM2(0.054 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>)>OYM3(0.038 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>)>OYM1(0.146 cm<sup>3</sup>· g<sup>-1</sup>)>YM(0.022 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>),根据BJH计算得到平均孔 径,大小顺序为YM(7.52 nm)>OYM3(6.29 nm)>OYM1 (6.14 nm)>OYM2(5.94 nm),与YM相比老化生物炭 OYM3 平均孔径缩小了16.36%,OYM1缩小了 18.35%,OYM2缩小了21.01%,可见生物炭老化后表 面性能比老化前有了很大提升,生物炭平均孔径缩 小,对应微孔体积与比表面积增大,可能是氧化作用 打开了生物炭内部孔道,孔隙结构的增强为重金属提 供了更多的吸附点,从而加强了生物炭对重金属的物 理吸附。

根据 N<sub>2</sub>吸附-脱附曲线,由图 2a 所示,原始生物 炭及老化生物炭曲线测试呈现出曲线属于 IV 型吸附 模型,在后段吸附线与脱附线分离,受毛细管凝聚现 象的影响,出现较明显的 H3 型滞后环<sup>[20]</sup>,H3 滞后环 表示在相对压力接近饱和时未达到平衡状态,表明所 测生物炭由松散片状颗粒形成的孔道结构;图 2b 为 生物炭的孔径分布图,可知生物炭和氧化生物炭的孔 径分布在 2~10 nm 范围内,属于介孔范围内,表明生 物炭属于介孔材料,滞后环在相对压力变化0.6~1.0 区间产生,表示生物炭由介孔结构组成<sup>[21]</sup>。

#### 2.4 生物炭老化前后吸附Cd的超微结构分析

由电镜图(图3)可以看出,原始玉米秸秆生物 炭作为秸秆类生物炭呈管状结构,表面较为光滑,孔 径较大,孔隙分布杂乱无序;随生物炭老化次数的增 加,生物炭表面光滑度上升,表面凹槽更加清晰,管 状结构遭到破坏,孔洞坍塌,创造出很多中孔结构, 比表面积增大的同时,表面出现团聚的固体小颗粒, 可能是硅酸盐沉淀或生物质中灰分聚集现象<sup>[22]</sup>,这 与表1结果中灰分增大相同。生物炭吸附Cd后表面 出现颗粒状结晶,可能是吸附Cd后留下的含Cd矿 物结晶<sup>[23]</sup>。

#### 2.5 生物炭老化前后吸附Cd的碳谱分析

固体<sup>13</sup>C核磁共振谱图结果如图4所示,烷基碳的相对化学位移为0~45×10<sup>-6</sup>,取代脂肪碳(醇、胺、碳水化合物、醚、甲基和乙醛)的相对化学位移为45×10<sup>-6</sup>~93×10<sup>-6</sup>,芳香碳的相对化学位移为93×10<sup>-6</sup>~165×10<sup>-6</sup>,酚碳的相对化学位移为145×10<sup>-6</sup>~163×10<sup>-6</sup>,羧基及羧基碳的相对化学位移为165×10<sup>-6</sup>~220×10<sup>-6</sup>[24-25]。观察图4发现125×10<sup>-6</sup>左右出现明显波峰,

		1 abit 2 1 t	nous structures or	original and oxidiz	icu biocitai		
生物炭 —— Biochar	总孔 Total hole		中孔 M	esopore	微孔M	平均孔径	
	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔体积/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔体积/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔径/ nm	孔体积/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Average apertur mm
YM	11.92	0.022	12.391	0.022	0.548	0.025	7.52
OYM1	23.73	0.036	23.202	0.035	2.657	0.039	6.14
OYM2	36.49	0.054	28.895	0.049	1.207	0.061	5.94
OYM3	24.08	0.038	20.504	0.035	1.475	0.038	6.29

큇	₹2	生物	炭和	氧化	生	物炭的	孔隙	這右构参数	<b></b> 数	
Table 2	Po	orous	struct	ures	of	original	and	oxidized	biocha	ar

















说明生物炭主要由芳香族组成,并随着生物炭老化次数的增加,生物炭吸附Cd<sup>2+</sup>后,吸收峰减弱,生物炭芳香性降低对应H/C原子比增大,WANG等<sup>[26]</sup>也得到相同结论,说明阳离子-π键参与吸附Cd<sup>2+</sup>的机制,OYM2与OYM3在165×10<sup>-6</sup>左右发现明显波峰,可能是在老化过程中出现羧基碳<sup>[27]</sup>。含氧官能团的增加与元素分析结果一致,波峰在吸附Cd<sup>2+</sup>后显著减弱,说明老化后羧基碳含量增加并以偶极-偶极相互作用(如阳离子-π)参与生物炭表面吸附作用<sup>[28]</sup>,或许为主要吸附机理<sup>[11]</sup>,吸附后波峰的减弱证明芳香碳、羧基碳参与Cd<sup>2+</sup>的吸收。相关研究证实<sup>[28]</sup>,生物炭表面芳香族结构能够与π电子结合,与Cd<sup>2+</sup>发生电子供体-受体作用,影响吸附重金属。

#### 2.6 生物炭老化前后吸附Cd的FTIR分析

图5为玉米秸秆生物炭及老化生物炭吸附前后



的 FTIR 图, 生物炭本身表面官能团丰富<sup>[29]</sup>, 图中几 个主要吸收峰分别在3402、2929、1593、1410~ 1 100、1 080、799 cm<sup>-1</sup>和 470 cm<sup>-1</sup>。其中 3 402 cm<sup>-1</sup>是 由水分子中的一OH(羟基)伸缩振动导致的,生物炭 及老化生物炭吸附Cd后,一OH振动峰减弱,其中 OYM3减弱效果明显,表示在吸附Cd的过程中Cd<sup>2+</sup>与 生物炭中的一OH发生络合或离子交换作用<sup>[30]</sup>,1583~ 1 621 cm<sup>-1</sup>处吸收峰是由 C==C和C==O 键伸缩振动形 成的脂肪族或芳香族官能团,随着老化次数的增加, 生物炭发生脱氢脱氧反应,水减少,芳香化结构出现, 吸收峰振幅强烈<sup>[31]</sup>。随着生物炭老化,一OH和C==O 的振动峰要强于新鲜生物炭,生物炭表面官能团含量 也增加<sup>[32]</sup>,这与MARIA等<sup>[33]</sup>的研究结果相似,生物 炭吸附Cd之后,C==C和C==0在1602、1602、1612、 1 621 cm<sup>-1</sup> 处的振动峰转移至1 592、1 583、1 602、 1 592 cm<sup>-1</sup>处,表明老化可能促进了两者的相互转化。

#### 农业环境科学学报 第41卷第6期



Figure 5 FTIR spectras of original and oxidized biochar

CUI 等<sup>[34]</sup>认为振动峰的转移说明生物炭表面含氧官 能团(-OH、C=C、C=O、C-O-C)可以与Cd发生 交互作用吸附Cd<sup>2+</sup>,1326~1592 cm<sup>-1</sup>处伸缩振动,并 在吸附 Cd<sup>2+</sup>后显著减弱,说明发生了 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>沉淀<sup>[35]</sup>, 799 cm<sup>-1</sup> 处 C一H 衍射峰在吸收 Cd<sup>2+</sup>后振动减弱, 2 929 cm<sup>-1</sup>处一CH<sub>2</sub>振动峰也相对减弱,证实芳香结 构参与Cd<sup>2+</sup>的吸收,生物炭Cd<sup>2+</sup>-π作用发生<sup>[36]</sup>,玉 米作为富硅作物,其秸秆在H2O2老化后在470 cm<sup>-1</sup> 处可见Si-O-Si振动峰<sup>[37]</sup>,说明生物炭杂环结构 较强,除含氧官能团外,硅酸盐可能对Cd的吸附有 一定影响,OYM2峰值明显增大,表明老化促进了生 物炭无机组分的作用,这与常瑞海<sup>[38]</sup>利用H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>对玉 米秸秆生物炭进行氧化所得的结果一致,EDS能谱 结果显示,吸收Cd<sup>2+</sup>后吸收峰减弱,说明形成了硅酸 盐沉淀。结果表明本研究制备的生物炭及老化材料 在Cd吸收过程中,阳离子-π作用及无机组分贡献 均起到一定的促进作用。

## 2.7 老化前后生物炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附特性

2.7.1 吸附动力学

如图6所示,生物炭老化前后对Cd2+的吸附类型

基本一致,吸附量随着时间的延长而增加。0~60 min 内,4种生物炭均处于快速吸附阶段,而后吸附减慢 趋于平衡,OYM2和OYM3在20 min后迅速趋于平 衡,YM和OYM1在300 min时趋于平衡,总体吸附量 表现为YM>OYM1>OYM3>OYM2。



由表3可知,YM、OYM1和OYM3的准二级动力 学方程拟合系数 R<sup>2</sup>分别为 0.944、 0.968 和 0.975, 均大 于准一级动力学方程;而OYM2的准一级动力学方程 拟合系数为0.932,大于准二级动力学方程。因此,准 一级动力学方程适合描述OYM2对Cd<sup>2+</sup>的吸附过程, 即物理吸附为主,准二级动力学方程更适合描述 YM、OYM1和OYM3对Cd<sup>2+</sup>的吸附过程,即化学吸附 为主,表面吸附及物理吸附共同作用<sup>[39]</sup>。故YM、 OYM1和OYM3对Cd<sup>2+</sup>的吸附不完全依赖于生物炭的 比表面积大小,而取决于表面的含氧官能团,或在生 物炭吸附过程中发生沉淀、络合、离子交换等多步骤 化学反应,化学老化或许会改变生物炭的吸附机制, 当到达一定氧化老化程度时(OYM2),对Cd<sup>2+</sup>吸附表 现为物理吸附或短暂占据主导地位,与稻壳生物炭相 比,由于材料本身结构的差异,玉米秸秆生物炭在老 化后不完全为化学吸附,生物炭比表面积及孔径的变 化使得生物炭稳定性较稻壳生物炭凹差,吸附过程更

		Table 3 Ki	netic parameters of	f adsorption on $\mathrm{Cd}^{\scriptscriptstyle 2+}$			
生物炭 Biochar	准一级动力学模	型 Pseudo-first-orde	er dynamic model	准二级动力学模型 Pseudo-second-order dynamic model			
	$q_{ m e}/({ m mg} \cdot { m g}^{-1})$	$K_1/\min^{-1}$	$R^2$	$q_e/(\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{-1})$	$K_2/(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	$R^2$	
YM	12.42	0.067 9	0.887 2	12.87	0.008 6	0.943 8	
OYM1	5.98	0.073 5	0.924 9	6.17	0.020 7	0.967 8	
OYM2	3.61	0.049 0	0.931 8	3.87	0.015 6	0.926 6	
OYM3	3.88	0.038 1	0.964 5	4.16	0.011 9	0.975 4	

表3 Cd<sup>2+</sup>吸附动力学相关参数

加多元,但由于老化后进行水洗的作用,根据SEM图 像显示,生物炭表面光滑不易吸附Cd<sup>2+</sup>。 2.7.2 吸附等温线

本研究以吸附平衡浓度 C<sub>e</sub>为横坐标,生物炭吸附 量 q<sub>e</sub>为纵坐标,在283、298、318 K下达到吸附平衡的 数据做等温线拟合图,如图7所示,老化生物炭随 Cd<sup>2+</sup>浓度增加而迅速趋于平缓,即生物炭的吸附位点 逐渐等于或少于溶液中的 Cd<sup>2+</sup>。通过 Langmiur 和 Freundlich 拟合方程计算得出(表4),在283 K和318 K下对 Cd<sup>2+</sup>的最大吸附量(Q<sub>m</sub>)按老化次数增加依次



减小,YM的吸附量最大,OYM3吸附量最小;在298 K 下对 Cd<sup>2+</sup>的最大吸附量(Q<sub>m</sub>)按YM(17.46 mg·g<sup>-1</sup>)> OYM1(7.59 mg·g<sup>-1</sup>)>OYM3(5.27 mg·g<sup>-1</sup>)>OYM2(4.64 mg·g<sup>-1</sup>)依次减小,YM吸附量最大,OYM2吸附量最小。 在同一温度下,老化生物炭吸附量均低于YM,表明老化 后生物炭对Cd的吸收能力减弱,YM和OYM1对Cd的吸 附量在318 K达到最大,OYM2和OYM3在283 K达到最 大,说明老化后生物炭在温度升高后吸附效应减弱。

如图7所示,在3个温度条件下YM的Langmuir 拟合参数均大于Freundlich 拟合参数,表明Langmuir 模型更能够反映YM吸附重金属的形式为单分子层 吸附<sup>[40]</sup>;在3个温度条件下OYM1的Freundlich 拟合参 数均大于Langmuir 拟合参数,OYM2在283K下 Freundlich 拟合参数大于Langmuir 拟合参数,OYM3 在318K下Langmuir 拟合参数大于Freundlich 拟合参数 ,总体上看OYM1、OYM3的Freundlich 拟合参数优 于Langmuir,吸附过程为多分子层吸附,吸附效应受 表面官能团及碱金属元素影响<sup>[41]</sup>,表中所有反应中*n* 均小于1,表示在整个吸附过程属于有效吸附<sup>[42]</sup>。生 物炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附过程是多种混合机制。Langmuir 方程中参数*K*L越大,生物炭对Cd的亲和力越大,可以 看出老化生物炭对Cd<sup>2+</sup>吸附能力减弱。 2.7.3 老化生物炭对Cd的吸附机理

由表3可知,老化生物炭及生物炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附 量表现为YM(12.42 mg·g<sup>-1</sup>)>OYM1(5.98 mg·g<sup>-1</sup>)> OYM3(3.88 mg·g<sup>-1</sup>)>OYM2(3.61 mg·g<sup>-1</sup>),化学氧化 老化抑制了生物炭对Cd的吸附,利用H2O2氧化模拟 的老化生物炭中,黄兆琴等[43]研究得出,在环境变化 下,生物炭表面含氧官能团增多的同时Cd<sup>2+</sup>的吸附量 也增多,这与本文得到的结果相反,在多次深度利用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>对生物炭进行老化的过程中,生物炭极性增大、 芳香性降低,从而降低其表面吸附能力;比表面积及 孔径的增大均能增强其物理吸附效果。上述结果说 明生物炭对于Cd的吸附机制是由多因素决定,含氧 官能团的络合不是玉米秸秆生物炭吸附Cd的主要机 制(图8)。根据图1、图3可知,随着老化次数的增加, 生物炭表面阳离子及碱性元素降低,表面光滑度增 加,YM、OYM1、OYM3对Cd的吸附以化学吸附为主, 老化生物炭中O/C增大,H/C减弱,含氧官能团增大, 芳香性减弱,Cd<sup>2+</sup>-π作用下降;老化后生物炭中盐基 离子(Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>和Mg<sup>2+</sup>等)含量降低,土壤中盐基离 子饱和度降低,抑制了土壤中Cd的离子交换[35],并一 定程度抑制表面官能团的络合作用和阳离子--π键等

生物炭	温度		Langmuir		Freundlich			
Biochar	Temperature/K	$K_{\rm L}/({\rm L}\cdot{\rm mg}^{-1})$	$Q_{\rm m}/({\rm mg} \cdot {\rm g}^{-1})$	$R^2$	$\overline{K_{\mathrm{F}}/[(\mathrm{mg}\boldsymbol{\cdot}\mathrm{g}^{-1})(\mathrm{L}\boldsymbol{\cdot}\mathrm{mg}^{-1})^{1/n}]}$	n	$R^2$	
YM	283	0.280 1	15.46	0.811 9	10.025 7	0.089 9	0.796 6	
	298	0.313 4	17.46	0.860 5	11.202 0	0.094 4	0.764 4	
	318	0.494 9	19.41	0.860 3	13.204 9	0.086 8	0.729 0	
OYM1	283	0.066 2	7.00	0.839 4	1.999 6	0.241 5	0.869 6	
	298	0.135 4	7.59	0.817 4	3.367 3	0.161 3	0.827 3	
	318	0.101 8	8.36	0.842 3	3.023 6	0.202 6	0.862 4	
OYM2	283	0.022 9	7.12	0.819 7	0.743 6	0.408 9	0.839 6	
	298	0.074 4	4.64	0.836 2	1.613 0	0.200 5	0.827 1	
	318	0.080 5	6.33	0.816 0	2.166 6	0.207 2	0.815 4	
OYM3	283	0.028 9	6.55	0.815 5	0.894 1	0.365 3	0.840 8	
	298	0.055 3	5.27	0.828 7	1.397 7	0.250 4	0.854 6	
	318	0.067 0	5.60	0.850 0	1.745 3	0.222 1	0.845 9	

 $1_{0}$  4. Denometries of Langemuin and Frequellich isothermodynamic fitting for  $C d^{2+}$ 

表4 Langmuir和Freundlich吸附等温式相关参数





主要吸附机理。稻壳生物炭经过H2O2老化的研究也 得到相似结论<sup>[11]</sup>,说明多次老化促进无机组分的作 用,稻壳作为微孔材料与玉米秸秆生物炭这种介孔材 料相比更加稳定,在老化过程中并未出现明显Si元素 激增的现象,Si<sup>2+</sup>一部分形成SiO<sup>3+</sup>,与生物炭释放出来 的可溶性阴离子(CO<sup>3+</sup><sub>2</sub>、OH<sup>+</sup>、PO<sup>4+</sup>等)一起与Cd<sup>2+</sup>结合 形成沉淀,一部分Si<sup>2+</sup>氧化初期形成不稳定SiCO<sub>3</sub>沉 淀,一定程度干扰后续Cd<sup>2+</sup>的吸附<sup>[23]</sup>,但总体看来老 化后生物炭吸附能力仍呈下降趋势,说明生物炭的吸 附效果主要受机制影响。

## 3 结论

(1)利用H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>模拟生物炭在自然界的深度老化 过程,会促进无机组分发挥作用,Cd<sup>2+</sup>的吸附能力主 要依靠阳离子-π作用及矿物共沉淀作用。 (2)玉米秸秆生物炭作为介孔富硅类生物炭,结 构不够稳定,氧化老化过程初期易形成碳酸硅沉淀干 扰 Cd<sup>2+</sup>吸附能力,虽然能与 Cd 形成硅酸盐沉淀,但不 作为主要吸附机理。

(3)由吸附动力学及等温吸附试验可知,玉米秸 秆生物炭老化后对 Cd<sup>2+</sup>的吸附能力减弱,吸附机理符 合准二级动力学方程,氧化老化过程通过降低盐基离 子饱和度抑制 Cd 吸附。

#### 参考文献:

- 丁鸿,杨杏芬.环境镉危害早期健康效应风险评估的研究进展[J]. 国外医学(卫生学分册), 2007, 34(5):279-282. DING H, YANG X
   F. Research progress on risk assessment of early health effects of environmental cadmium[J]. *Foreign Medicine* (*Hygiene Volume*), 2007, 34 (5):279-282.
- [2] ARAO T, ISHIKAWA S, MURAKAMI M, et al. Heavy metal contami-

nation of agricultural soil and countermeasures in Japan[J]. Paddy and Water Environment, 2010, 8(3):247-257.

- [3] GUO F Y, DING C F, ZHOU Z G, et al. Assessment of the immobilization effectiveness of several amendments on a cadmium-contaminated soil using *Eisenia fetida*[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 189:109948.
- [4] KAVITHA B, REDDY P V L, KIM B, et al. Benefits and limitations of biochar amendment in agricultural soils: A review[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 227:146-154.
- [5] HE L Z. Remediation of heavy metal contaminated soils by biochar: Mechanisms, potential risks and applications in China[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 252:846–855.
- [6] 林庆毅, 姜存仓, 张梦阳. 生物炭老化后理化性质及微观结构的表征[J]. 环境化学, 2017, 36(10):2107-2114. LIN Q Y, JIANG C C, ZHANG M Y. Characterization of physicochemical properties and microstructure of biochar after aging[J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(10):2107-2114.
- [7] CHANG R H, SOHI S P, JING F Q, et al. A comparative study on biochar properties and Cd adsorption behavior under effects of ageing processes of leaching, acidification and oxidation[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 254;113123.
- [8] NAGODAVITHANE C L, SINGH B, FANG Y Y. Effect of ageing on surface charge characteristics and adsorption behaviour of cadmium and arsenate in two contrasting soils amended with biochar[J]. *Soil Research*, 2014, 52(2):155–163.
- [9] MICHAEL L, DAVID A L, ROBERT L J, et al. Accelerated aging of biochars: Impact on anion exchange capacity[J]. Carbon, 2016, 103: 217-227.
- [10] SHAMIM M, FEIKE A D, BALWANT S. Aging induced changes in biochar's functionality and adsorption behavior for phosphate and ammonium[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51 (15) : 8359-8367.
- [11] 何玉垒, 宋宁宁, 林大松, 等. 氧化老化过程对生物炭吸附镉的影响及机制[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(9):1877-1887. HE Y L, SONG N N, LIN D S, et al. Effect of oxidative aging process on cadmium adsorption by biochar and its mechanism[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2021, 40(9):1877-1887.
- [12] 龚梦莎.H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>老化对生物炭吸附镉、磷酸盐和萘的影响[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2021:18-19. GONG M S. Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aging on adsorption of cadmium, phosphate and naphthalene on biochar[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2021:18-19.
- [13] 闵露娟,柳金明,张鹏,等.不同老化过程对生物炭理化性质及吸附邻苯二甲酸酯的影响[J].农业环境科学学报,2021,40(4):806-814.
  MIN L J, LIU J M, ZHANG P, et al. Effects of different aging processes on physicochemical properties and adsorption of phthalates on biochar[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2021, 40(4): 806-814.
- [14] 陈再明, 陈宝梁, 周丹丹. 水稻秸秆生物碳的结构特征及其对有机 污染物的吸附性能[J]. 环境科学学报, 2013, 33(1):9-19. CHEN Z M, CHEN B L, ZHOU D D. Structural characteristics of rice straw

biochar and its adsorption performance for organic pollutants[J]. *Journal of Environmental Science*, 2013, 33(1):9–19.

- [15] FOLEY N J, THOMAS K M, FORSHAW P L. Kinetics of watervapor adsorption on activated carbon[J]. Langmuir, 1997, 13 (7): 2083– 2089.
- [16] 钱林波. 生物炭对酸性土壤中有害金属植物毒性缓解及阻控机理 [D]. 杭州:浙江大学, 2014:42. QIAN L B. Mitigation and inhibition mechanism of biochar on phytotoxicity of harmful metals in acidic soil[D]. Hangzhou:Zhejiang University, 2014:42.
- [17] AHMAD M, RAJAPAKSHA A U, LIM J E, et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review[J]. *Chemo-sphere*, 2014, 99:19–33.
- [18] BERNARDO M, MENDES S, LAPA N, et al. Removal of lead (Pb<sup>2+</sup>) from aqueous medium by using chars from co-pyrolysis[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 409:158-165.
- [19] XU Z B, XU X Y, TSANG D C W, et al. Contrasting impacts of preand post-application aging of biochar on the immobilization of Cd in contaminated soils[J]. Environmental Pollution, 2018, 42:1362–1370.
- [20] 张昊. 有机硅烷改性介孔二氧化锰制备及吸附除铜机制研究[D]. 石家庄:河北科技大学, 2013:25. ZHANG H. Preparation and adsorption mechanism of organosilane modified mesoporous manganese dioxide[D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2013:25.
- [21] LIN T, GUI D Y, GUANG M Z, et al. Synergistic effect of iron doped ordered mesoporous carbon on adsorption-coupled reduction of hexavalent chromium and the relative mechanism study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 239:114-122.
- [22] SHARMA R K, WOOTEN J B, BALIGA V L, et al. Characterization of chars from pyrolysis of lignin[J]. *Fuel*, 2003, 83(11):1469–1482.
- [23] 王艺皓. 秸秆生物炭及其复配材料对碱性土壤镉的钝化作用及机制[D]. 北京:中国农业科学院, 2021:32. WANG Y H. Passivation effect and mechanism of straw biochar and its compound materials on cadmium in alkaline soil[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2021;32.
- [24] SUN K, GAO B, ZHANG Z Y, et al. Sorption of endocrine disrupting chemicals by condensed organic matter in soils and sediments[J]. *Chemosphere*, 2010, 80(7):709–715.
- [25] ZHANG G X, ZHANG Q, SUN K, et al. Sorption of simazine to corn straw biochars prepared at different pyrolytic temperatures[J]. *Envi*ronmental Pollution, 2011, 159(10):2594–2601.
- [26] WANG X L, ROBERT C, SHU T, et al. Sorption of organic contaminants by biopolymers: Role of polarity, structure and domain spatial arrangement[J]. *Chemosphere*, 2007, 66(8):1476–1484.
- [27] 程海明, 王磊, 王睿, 等. Zeta 电位法测定胶原及其降解物的等电 点[J]. 皮革科学与工程, 2006(6):40-43. CHENG H M, WANG L, WANG R, et al. Determination of isoelectric point of collagen and its degradation products by zeta potential method[J]. *Leather Science and Engineering*, 2006 (6):40-43.
- [28] OMAR R H, BRUCE E H, ROY D R, et al. Metal interactions at the biochar-water interface: Energetics and structure-sorption relationships elucidated by flow adsorption microcalorimetry[J]. Environmen-

# 1240

#### 农业环境科学学报 第41卷第6期

tal Science & Technology, 2011, 45(13):5550-5556.

- [29] WANG X L, SATO T, XING B S. Competitive sorption of pyrene on wood chars[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(10): 3267-3272.
- [30] 杜承臻.玉米秸秆生物炭制备改性及对典型染料废水处理研究 [D]. 兰州:兰州理工大学, 2021:24. DU C Z. Study on preparation and modification of corn straw biochar and treatment of typical dye wastewater[D]. Lanzhou:Lanzhou University of Technology, 2021:24.
- [31] 郑奎, 张士秋, 刘海峰, 等. 不同处理方式对生物炭吸附 Sr(Ⅱ)的 影响机制[J]. 核化学与放射化学, 2019, 41(5):492-502. ZHENG K, ZHANG S Q, LIU H F, et al. Effect mechanism of different treatment methods on adsorption of Sr(Ⅱ) by biochar[J]. Nuclear Chemistry and Radiochemistry, 2019, 41(5):492-502.
- [32] 徐欣.不同老化处理对生物炭吸附 Cd(Ⅱ)的影响及机理研究[D]. 聊城:聊城大学, 2020:17-18. XU X. Effects of different aging treatments on Cd(Ⅱ) adsorption by biochar and its mechanism[D]. Liaocheng:Liaocheng University, 2020:17-18.
- [33] MARIA V R, STEFANIE K, WANG S L, et al. Enhanced Cu and Cd sorption after soil aging of woodchip-derived biochar: What were the driving factors?[J]. *Chemosphere*, 2019, 216:463-471.
- [34] CUI X Q, FANG S Y, YAO Y Q, et al. Potential mechanisms of cadmium removal from aqueous solution by *Canna indica* derived biochar [J]. Science of the Total Environment, 2016, 562:517–525.
- [35] 闫翠侠, 贾宏涛, 孙涛, 等. 鸡粪生物炭表征及其对水和土壤镉铅的修复效果[J]. 农业工程学报, 2019, 35(13):225-233. YAN C X, JIA H T, SUN T, et al. Characterization of chicken manure biochar and its remediation effect on cadmium and lead in water and soil[J]. *Transactions of the CSAE*, 2019, 35 (13):225-233.
- [36] CUI X Q, HAO H L, ZHANG C K, et al. Capacity and mechanisms of ammonium and cadmium sorption on different wetland-plant derived biochars[J]. Science of the Total Environment, 2016, 539:566–575.
- [37] 闫双娇. 制备条件对秸秆生物炭理化性质和稳定性的影响[D]. 沈

阳:沈阳农业大学, 2018:26. YAN S J. Effects of preparation conditions on physicochemical properties and stability of straw biochar [D]. Shenyang:Shenyang Agricultural University, 2018:26.

- [38]常瑞海.淋滤、酸化和氧化老化过程对生物炭性质及吸附 Cd<sup>2+</sup>行为的影响[D].北京:中国地质大学,2019:60-61. CHANG R H. Effects of leaching, acidification and oxidative aging on the properties and Cd<sup>2+</sup> adsorption behavior of biochar[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2019:60-61.
- [39] CHEN X Y, LI H P, LIU W Y, et al. Low-temperature constructing N-doped graphite-like mesoporous structure biochar from furfural residue with urea for removal of chlortetracycline from wastewater and hydrothermal catalytic degradation mechanism[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 600:124873.
- [40] PANG Y, ZENG G M, TANG L, et al. Preparation and application of stability enhanced magnetic nanoparticles for rapid removal of Cr(VI) [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 175:222-227.
- [41] 南志江, 蒋煜峰, 毛欢欢, 等. 玉米秸秆生物炭对灰钙土吸附金霉素的影响[J]. 环境科学, 2021, 42(12):5896-5904. NAN Z J, JI-ANG Y F, MAO H H, et al. Effect of corn straw biochar on adsorption of aureomycin on calcareous soil[J]. *Environmental Science*, 2021, 42 (12):5896-5904.
- [42] TRAN H N, YOU S J, HOSSEINI-BANDEGHARAEI A, et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review[J]. Water Research, 2017, 120: 88-116.
- [43] 黄兆琴, 胡林潮, 程德义, 等. 化学老化后稻壳生物炭理化性质的 改变及微观结构表征[J]. 环境化学, 2019, 38(8):1735-1744. HUANG Z Q, HU L C, CHENG D Y, et al. Changes of physicochemical properties and microstructure characterization of rice husk biochar after chemical aging[J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38 (8): 1735-1744.

(责任编辑:叶飞)