

陆漫漫, 马洁晨, 张学胜, 等. MnO_x负载生物质炭对Cu²⁺、Zn²⁺的吸附机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(10): 2297–2303.

LU Man-man, MA Jie-cheng, ZHANG Xue-sheng, et al. The properties and mechanism of Cu²⁺ and Zn²⁺ sorption by MnO_x-loaded biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(10): 2297–2303.

MnO_x负载生物质炭对Cu²⁺、Zn²⁺的吸附机理研究

陆漫漫, 马洁晨, 张学胜, 李玉成, 王 宁*

(安徽大学资源与环境工程学院环境科学研究所, 合肥 230601)

摘要:为研究MnO_x负载稻秆生物炭对水溶液中Cu²⁺、Zn²⁺的吸附机理,以水稻秸秆为原料制备生物炭(RBC),并用不同浓度KMnO₄溶液改性RBC制备MnO_x负载生物炭(MRBC),在此基础上研究50%MRBC对Cu²⁺、Zn²⁺吸附动力学、等温吸附-解吸、pH和投加量对其吸附的影响,结合扫描电镜、红外光谱表征分析吸附机理。结果表明:改性稻秆生物炭表面负载MnO_x,增大了吸附剂表面吸附位点,随KMnO₄浓度升高能显著提高Cu²⁺、Zn²⁺吸附效果,50%MRBC对其吸附效果最佳;吸附动力学遵循准二级动力学模型,240 min基本达到吸附平衡;吸附等温线符合Langumir模型方程。50%MRBC吸附重金属的机理可能为:含氧官能团与重金属离子络合作用;金属离子与π电子发生阳离子-π作用;无机矿质元素(K、Ca、Mg等)与金属离子交换形成矿物晶体。

关键词:改性生物炭;高锰酸钾;铜;锌;吸附机理

中图分类号:X705 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2018)10-2297-07 doi:10.11654/jaes.2017-1684

The properties and mechanism of Cu²⁺ and Zn²⁺ sorption by MnO_x-loaded biochar

LU Man-man, MA Jie-cheng, ZHANG Xue-sheng, LI Yu-cheng, WANG Ning*

(School of Resources and Environmental Engineering, Anhui University, Heifei 230601, China)

Abstract: Biochar has a large surface and may be used to adsorb heavy metals from aqueous solution. In this study, the properties and mechanism of Cu²⁺ and Zn²⁺ sorption from aqueous solution by MRBC (MnO_x-loaded rice-straw-derived biochar) was investigated. Rice straw was used to produce biochar at a pyrolysis temperature of 600 °C for 3 h. In order to increase the Cu²⁺ and Zn²⁺ sorption capacity of the biochar derived from rice straw, MnO_x-loaded biochar was prepared using raw biochar modified with potassium permanganate (KMnO₄). In this work, the characteristics and mechanism of Cu²⁺ and Zn²⁺ sorption by 50% MRBC was studied. Batch sorption experiments showed that contact time, initial concentrations of Cu²⁺ and Zn²⁺, modified biochar dosage, and initial solution pH affected the removal of the heavy metals. The biochars before and after sorption were characterized using Scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Results suggested that with an increase of KMnO₄ concentrations, the MnO_x-loaded biochar showed a better removal effect of Cu²⁺ and Zn²⁺, which could be attributed to the increase in sorption sites on the surface of the MnO_x-loaded biochar owing to the presence of manganese oxides. The sorption kinetics fit the pseudo-second-order kinetics model, and sorption equilibrium was reached after 240 min. The sorption isotherm conformed to the Langmuir model, and the maximum sorption capacities of copper and zinc were 107.53 and 96.15 mg·g⁻¹, respectively. The sorption mechanism was speculated as follows: (1) surface complexation between oxygen-containing functional groups and heavy metal ions, (2) the cationic-π effect of metal ions and π electrons, and (3) the mineral crystals formed by inorganic mineral elements exchange ions with metal ions in aqueous solutions.

Keywords: modified biochar; potassium permanganate; Cu; Zn; sorption mechanism

收稿日期:2017-12-07 录用日期:2018-03-01

作者简介:陆漫漫(1992—),女,安徽六安人,硕士研究生,从事水污染控制与治理研究。E-mail:18256146272@163.com

*通信作者:王宁 E-mail:ningwang0001@163.com

基金项目:国家自然科学基金项目(21275006)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (21275006)

随着工农业迅速发展,金属冶炼加工、畜禽养殖粪便的堆置及废水的排放,导致重金属进入水体和土壤^[1]。重金属具有难生物降解、易食物链富集等特点,铜、锌是环境中常见的重金属污染元素,一旦进入人体会导致大脑、肌肉不协调等疾病^[2]。

生物炭是由生物质(如农林废弃物、畜禽粪便等)在低氧或缺氧条件下热解炭化产生的高度芳香化固态物质^[3]。纤维素、半纤维素、木质素是农林废弃物中的主要成分,热解产生含氧官能团能与金属离子发生络合、共沉淀等作用去除重金属^[4]。我国是水稻的原产国,种植面积大、范围广,而稻秆是主要的农业残留物,其资源化程度低,秸秆焚烧处理,会导致雾霾等环境问题^[5]。生物炭对重金属具吸附作用,往往吸附能力有限,通常将其改性提高吸附性能^[1,6],如生物质原料浸渍或生物炭改性等方式^[7-9]。其中,生物炭-磁性复合材料、纳米颗粒(如氧化铝、零价离子、MnO_x等)可作为环境重金属污染的有效吸附剂^[6],但纳米颗粒易聚集成块,限制其直接应用。有文献报道^[10-12],高锰酸钾具强氧化性,也是形成MnO_x的前体物,将生物炭表面负载锰氧化物,能明显提高对Cu²⁺吸附能力。文献调研^[13-14]发现,生物炭改性效果差异大,且鲜有对Zn²⁺去除的报道,仍有必要寻求一种高效吸附剂的研制。

本文利用KMnO₄改性制备MnO_x负载稻秆生物炭,通过批量吸附实验、测定元素组成、SEM和FTIR等对改性生物炭吸附理化特征前后表征,研究其吸附特性与机理,为生物炭应用于处理土壤/水体重金属污染问题提供理论支撑。

1 材料与方法

1.1 原料采集与改性生物炭的制备

生物质原料为合肥市庐江县农田水稻秸秆,截段用铝箔纸包覆,置于马弗炉(SX₂箱式马弗炉,上海锦屏)6 °C·min⁻¹升温至600 °C,保温3 h,冷却至室温,研磨,取20~60目之间的稻秆生物炭,记为RBC。

称取约5 g RBC+40 mL KMnO₄溶液,超声2 h,105 °C烘干,再置于600 °C炭化30 min,备用。KMnO₄与RBC的质量比分别为1:40、1:10、1:8、1:2、4:5,记为:2.5% MRBC、10% MRBC、12.5% MRBC、50% MRBC、80% MRBC。

1.2 改性方法的确定

称取25 mL 50 mg·L⁻¹ Cu²⁺或Zn²⁺溶液,0.01 mol·L⁻¹ NaNO₃为背景电解质溶液,以1 g·L⁻¹投加量分别

加入上述制备的改性生物炭和原生物炭,置于(22±1) °C、180 r·min⁻¹振荡24 h,同时做空白和平行,离心,过0.45 μm滤膜,立即用AAS(ContrAA 700,耶拿)测定滤液中Cu²⁺和Zn²⁺浓度。结果表明:0~80% MRBC对Cu²⁺的去除率分别为26.89%、66.72%、80.64%、82.08%、95.70%和92.53%,Zn²⁺的去除率分别为19.30%、36.74%、57.48%、58.93%、72.76%和69.53%,由此可见,50% MRBC对Cu²⁺和Zn²⁺吸附效果最好,因此后续吸附实验均以50% MRBC为研究对象。

1.3 批量吸附实验

1.3.1 吸附动力学实验

称取0.2 g 50% MRBC,加入200 mL Cu²⁺(浓度为50.35 mg·L⁻¹)或Zn²⁺(浓度为53.05 mg·L⁻¹)溶液,其他条件同1.2,分别在0、5、20、30、60、120、240、480 min和1440 min取样,滤液用硝酸调节pH<2.0,AAS测定滤液中Cu²⁺和Zn²⁺浓度。

$$\text{准一级动力学方程: } \log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2.303} \cdot t$$

$$\text{准二级动力学方程: } \frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$$

$$\text{颗粒内扩散模型: } Q_t = k_{ip} \cdot t^{0.5} + c$$

式中:Q_e为平衡吸附量,mg·g⁻¹;Q_t为t时刻生物炭对重金属的吸附量,mg·g⁻¹;k₁为准一级动力学方程的反应速率常数,h⁻¹;k₂为准二级动力学方程的反应速率常数,h⁻¹;c为截距,mg·g⁻¹。

1.3.2 等温吸附-解吸实验

分别配制5~500 mg·L⁻¹ Cu²⁺和Zn²⁺溶液,1 g·L⁻¹投加50% MRBC,其他条件同1.2,测定滤液中Cu²⁺和Zn²⁺浓度。吸附样离心后去除上清液,用超纯水淋洗50%MRBC数次,70 °C烘干,即得吸附实验后回收的50% MRBC;按1 g·L⁻¹投加吸附实验回收的MRBC,加入0.01 mol·L⁻¹ NaNO₃溶液,与上述同样振荡条件下振荡12 h,重复3次,3次的解吸量总和为重金属Cu²⁺、Zn²⁺的解吸量。

$$\text{Langmuir 方程: } Q_e = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$$

式中:C_e为吸附平衡时溶液中重金属的浓度,mg·L⁻¹;Q_e为平衡吸附量,mg·g⁻¹;Q_m为饱和吸附量,mg·g⁻¹;K_L为Langmuir常数,表征吸附材料表面的吸附点位对重金属离子亲和力的大小,L·mg⁻¹。

$$\text{Freundlich 方程: } \log Q_e = \log K_f + \log C_e$$

式中:Q_e为平衡吸附量,mg·g⁻¹;C_e为吸附平衡后重金属离子浓度,mg·L⁻¹;K_f为吸附容量,mg·g⁻¹·L⁻¹;n为Freundlich常数,表示吸附强度。

1.3.3 pH、投加量影响实验

影响因素实验:(1)用HNO₃或NaOH调节溶液pH为2.0~7.0;(2)50% MRBC投加量为0.5~5.0 g·L⁻¹,其余步骤同1.2。

1.4 生物炭样品的性质与表征

元素分析仪(vario ELCube,德国)分析生物炭样品的元素组成;硫酸-草酸混合液溶解测定滤液中Mn含量;样品压片,蒸金,3 kV电压下用冷场发射扫描电子显微镜(S-4800,日立)观察样品表面形貌;KBr压片法通过傅里叶红外光谱仪(Vertex 80-Hyperion 2000,上海)测定样品在4000~400 cm⁻¹,分辨率4 cm⁻¹的FTIR谱。

2 结果与讨论

2.1 吸附动力学实验

图1为吸附动力学拟合曲线图,0~30 min吸附量达到饱和吸附量的90%以上,为快反应过程,此后为慢反应阶段,240 min基本达到吸附平衡,吸附反应速率由颗粒扩散、表面吸附和液膜扩散共同控制。吸附动力学模型拟合参数见表1,准二级动力学模型更好描述Cu²⁺、Zn²⁺的吸附全过程, $R^2>0.99$ 且平衡吸附量的计算值($Q_{e,cal}$)与实验值($Q_{e,exp}$)接近。颗粒内扩散模型拟合数据不经过原点,吸附过程随着时间的推

移,平衡吸附量 Q_e 先呈正增长,后负增长,最终趋于吸附平衡。吸附起始Cu²⁺、Zn²⁺迅速聚集到MnO_x负载生物炭的表面,占据表面离子吸附位点,直至达到饱和,其后灰分中的K、Ca、Mg等矿质元素在溶液中与Cu²⁺、Zn²⁺发生离子交换作用^[15],最后内部扩散达到平衡。

2.2 等温吸附-解吸实验

图2为50% MRBC对Cu²⁺、Zn²⁺的平衡吸附量-初始浓度(Q_e-C_0)关系曲线,溶液初始浓度较低时,生物炭提供足够的吸附位点和活性基团,随着 C_0 增加,吸附位点趋于饱和,活性基团相对减少,吸附剂达到吸

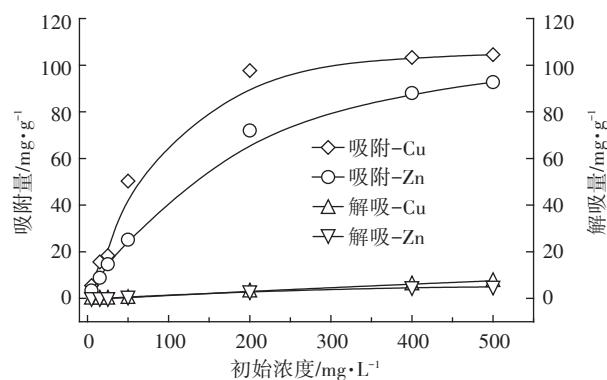


图2 初始浓度对50% MRBC吸附量-解吸量的影响

Figure 2 Effect of initial concentration on 50% MRBC sorption-desorption

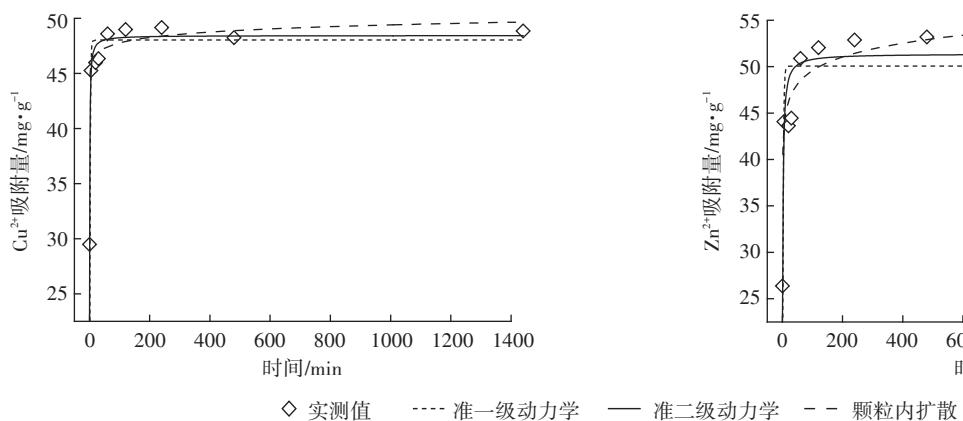


图1 50% MRBC对Cu²⁺、Zn²⁺吸附动力学曲线拟合图

Figure 1 Sorption kinetic curves of Cu²⁺ and Zn²⁺ onto 50% MRBC

表1 吸附动力学拟合参数

Table 1 Fitting parameters of sorption kinetics

吸附剂	金属离子	准一级动力学方程				准二级动力学方程				颗粒内扩散方程		
		$Q_{e,exp}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$Q_{e,cal}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_1	R^2	$Q_{e,cal}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_2	R^2	k_{ip}	c	R^2	
50% MRBC	Cu ²⁺	49.15	6.96	0.038	0.977	49.41	0.017	1.000	0.32	44.90	0.777	
	Zn ²⁺	52.88	12.17	0.023	0.898	53.42	0.005	0.998	1.12	40.13	0.760	

附平衡。Zn²⁺在C>500 mg·L⁻¹时的吸附量变化趋势不能明显看出,是实验的不足。

由图2看出,50% MRBC的解吸率与吸附能力呈反比,Cu²⁺、Zn²⁺解吸率较低。低浓度时,大部分金属离子可能被高能量的吸附位点占据,并以专性吸附为主,解吸剂很难将其解吸下来,Cu²⁺、Zn²⁺溶液浓度增加,专性吸附位点逐渐减少,吸附由专性吸附转为非专性吸附,Cu²⁺、Zn²⁺在生物炭中吸附的稳定性降低,易于被解吸剂解吸出来,解吸量增加。

表2为等温吸附模型拟合参数,Cu²⁺、Zn²⁺的吸附均更适合Langmuir模型,饱和吸附量分别达107.53、96.15 mg·g⁻¹,K_L值Cu²⁺>Zn²⁺,即50% MRBC对Cu²⁺吸附效果较Zn²⁺好。

表2 等温吸附参数

Table 2 Isothermal sorption correlation parameter

金属离子	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	Q _{max} /mg·g ⁻¹	K _L /L·mg ⁻¹	R ²	n	K _f /mg·g ⁻¹ ·L ⁻¹	R ²
Cu ²⁺	107.53	0.09	0.995	3.10	16.86	0.851
Zn ²⁺	96.15	0.04	0.991	2.46	8.92	0.890

2.3 pH对Cu²⁺、Zn²⁺吸附效果的影响

pH对吸附效果影响如图3,pH与吸附量在一定范围内呈正相关,溶液pH值影响金属离子的赋存形态和吸附剂表面带电荷。pH为2.0时,溶液中的H⁺与Cu²⁺、Zn²⁺竞争吸附位点,增加生物炭表面静电斥力,吸附量低;随着pH升高,当溶液pH<pH_{pxc}(2.83)时,生物炭表面带正电,表面的金属离子与溶液中重金属离子的交换作用吸附Cu²⁺、Zn²⁺;溶液pH>pH_{pxc}时,生物炭表面带负电荷,pH 2.0~5.5,溶液中OH⁻含量增加,与改性稻秆炭表面的H⁺结合,增大重金属离子与其结合的机会,通过静电作用吸附Cu²⁺、Zn²⁺,在pH=5.5时Cu²⁺、Zn²⁺达到最大吸附量。沉淀反应亦是吸附性

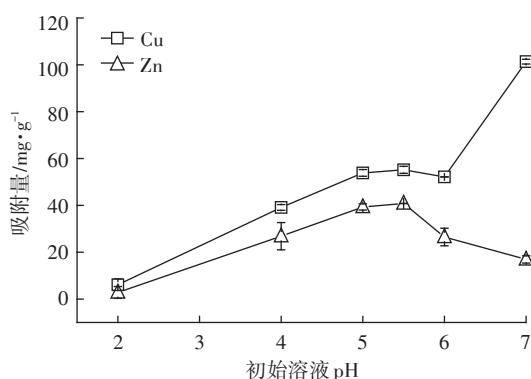


图3 pH对吸附Cu²⁺、Zn²⁺效果的影响

Figure 3 Effect of pH on the sorption of Cu²⁺ and Zn²⁺

能影响的主要因素,pH 6.0~7.0时溶液中OH⁻增多,产生[Zn(OH)₄]²⁻、[Cu(OH)]⁺络合物,甚至有Cu(OH)₂产生^[16],减小金属离子的自由度,降低生物炭对其吸附效果^[17],pH≥7.10时,溶液中Zn²⁺产生沉淀,pH≥5.72时,溶液中Cu²⁺产生沉淀,即络合和沉淀反应共同作用,表观吸附量明显增加。

2.4 MnO_x负载生物炭投加量对Cu²⁺、Zn²⁺吸附效果的影响

50% MRBC与Cu²⁺、Zn²⁺吸附量和去除率的关系如图4,随着改性生物炭投加量的增加,溶液中Cu²⁺和Zn²⁺的去除率增大,说明吸附量随着投加量的增加而增大,但单位吸附剂上的吸附量减少。当投加量达到3 g·L⁻¹时,去除率为90%以上,基本达到吸附平衡,综合考虑单位吸附量、吸附效率,最佳炭投加量为3 g·L⁻¹。

2.5 生物炭样品的性质与表征

生物炭基本性质见表3,水稻秸秆生物炭呈碱性且灰分含量高,灰分中矿质元素(K、Ca、Mg等)以氧化态和碳酸盐结合态存在,溶于水后呈碱性^[18],经改性后灰分、O、Mn含量增加,C、N、H含量均减少,改性后的pH略低于原生物炭。

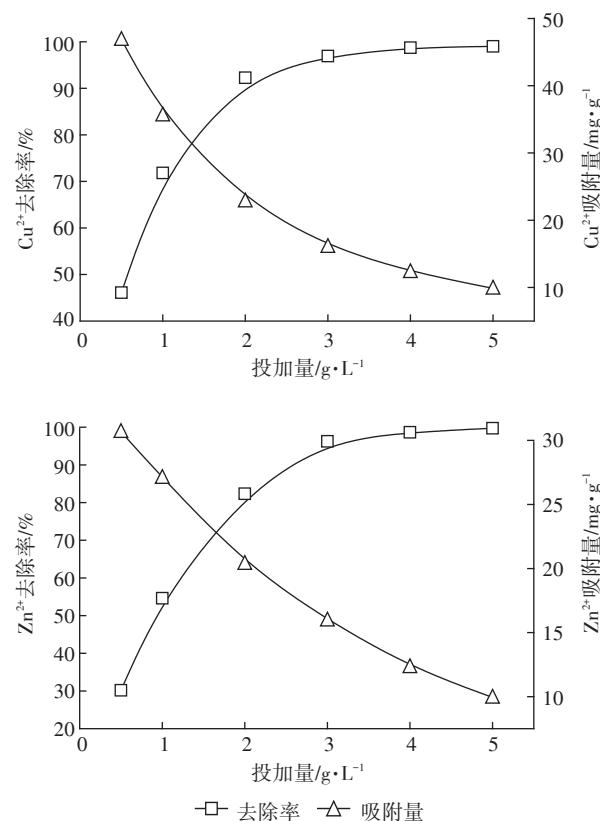


图4 50% MRBC投加量对Cu²⁺、Zn²⁺吸附效果的影响

Figure 4 Effect of 50% MRBC dosage on Cu²⁺ and Zn²⁺ sorption amount and removal rate

表3 RBC和50% MRBC的基本性质

Table 3 Selected physical and chemical properties of blank biochar and 50% MRBC

样品	元素含量/%					产率/%	灰分/%	pH
	C	N	H	O	Mn			
RBC	26.34	0.92	2.11	42.56	未检出	32.10	36.00	10.58
50% MRBC	24.66	0.68	0.85	55.31	6.94	21.80	51.03	10.30

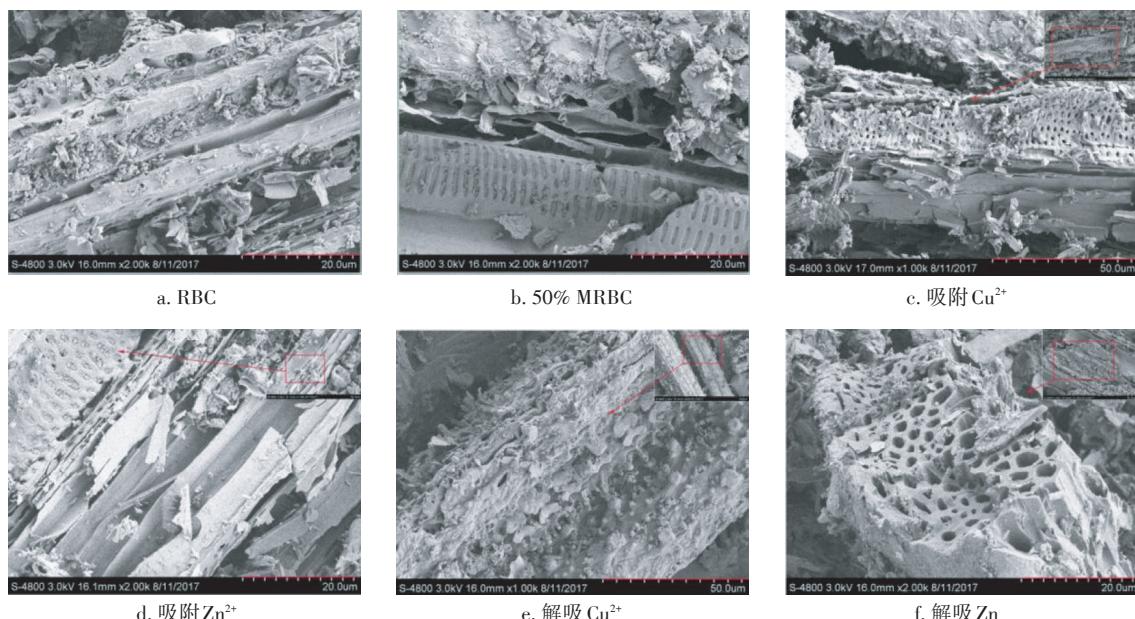
图5为改性前后和吸附-解吸后生物炭样品电镜扫描图,稻秆生物炭呈管束状、大小不一的微孔结构,且孔壁较薄。与常春等^[19]、Xiao等^[20]稻秆生物炭表面形貌表征一致。管束结构有利于Cu²⁺、Zn²⁺从孔道进入吸附剂内层与更多的内层表面吸附位点和活性基团结合,增大生物炭吸附能力。图5a生物炭表面分布着紧密排列的颗粒状物质,系稻秆表面组织及表皮细胞中SiO₂的硅细胞和栓质细胞分解产生,与黄柱坚等^[21]、李瑞月等^[22]的结论一致。图5c、图5d为吸附后的扫描图,与吸附前(图5b)相比,表面附着大量的颗粒,且该颗粒物为负载MnO_x^[10-12]。图5e、图5f为解吸后扫描图,生物炭表面附着的颗粒物变少,且图5f的孔状结构较明显,即部分Cu²⁺、Zn²⁺已被解吸出来。改性生物炭表面负载MnO_x是影响生物炭去

除重金属离子的关键因素,推测高能量区域,吸附重金属离子的位置可能分布在锰氧化物中间层的边缘、凹陷和空位上^[23]。

为了进一步验证吸附机理,测定改性生物炭吸附Cu²⁺、Zn²⁺前后的FTIR谱图并进行了分析(图6),通常3329 cm⁻¹和3300 cm⁻¹为羟基(-OH)伸缩振动峰,3181、2918 cm⁻¹和1385 cm⁻¹为-CH₂-不对称伸缩振动,1566、1423 cm⁻¹为芳香性C=C和C=O特征峰,1065、1018 cm⁻¹为C-O-C伸缩振动,787、462 cm⁻¹处即Si-O-Si振动吸收,482 cm⁻¹为Mn-O吸收峰^[24-27]。生物炭改性后均有芳香基团、脂肪醚类、羧基、羟基等活性基团。

吸附Cu²⁺、Zn²⁺前后50% MRBC官能团种类和变化基本一致,以Cu²⁺分析为例,改性后产生Mn-O(482 cm⁻¹)官能团,SiO₂吸收峰、1423 cm⁻¹木质素中芳香性化合物-COOH和-CHO伸缩振动^[26]吸收峰消失。2918、1423、1065 cm⁻¹发生位移,C=C、C=O伸缩振动吸收峰变强,木质素内芳香环或共轭酮和醌类,形成C-π键^[28]。改性后产生Mn-O结构基团,使该生物炭的吸附性能提高,与Chen等^[29]结论一致。

吸附Cu²⁺、Zn²⁺后,1385 cm⁻¹处-CH₂-吸收峰减弱,生物炭的芳香化程度高,给电子能力增强,且



a~f分别为RBC、50% MRBC、吸附Cu²⁺后50% MRBC、吸附Zn²⁺后50% MRBC、解吸Cu²⁺后50% MRBC、解吸Zn²⁺后50% MRBC的SEM
a~f are SEM image of RBC, 50% MRBC, 50% MRBC after Cu²⁺ sorption, 50% MRBC after Zn²⁺ sorption, 50% MRBC after Cu²⁺ desorption, and 50% MRBC after Zn²⁺ desorption, respectively

图5 生物炭样品的扫描电镜图片(×1000倍和×2000倍)

Figure 5 SEM image of biochar(×1000 and ×2000)

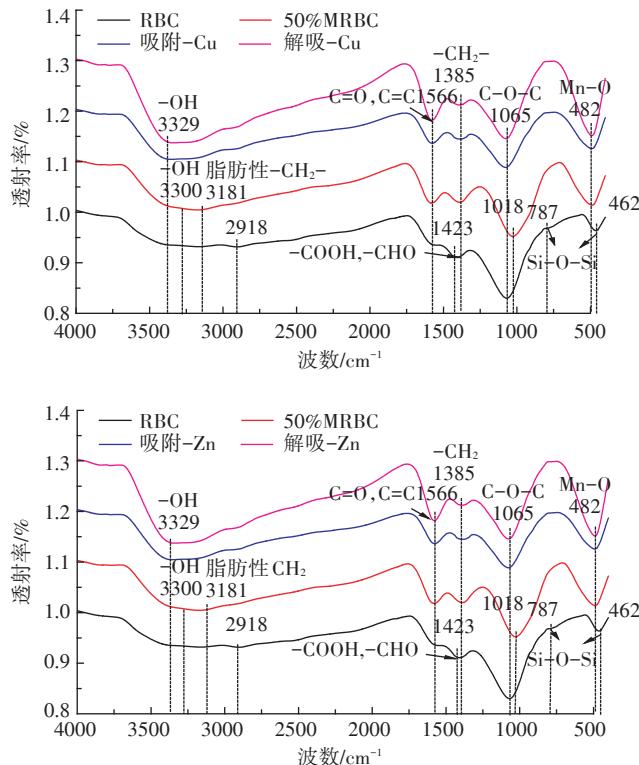


图6 生物炭样品吸附实验前后及解吸后傅里叶红外光谱分析
Figure 6 Analysis of biochar before and after sorption experiments and desorption FTIR

3181 cm^{-1} 处不对称C-H宽峰消失, 3329 cm^{-1} 和 1065 cm^{-1} 处酚羟基或醇羟基伸缩振动、纤维素和半纤维素特征峰C-O-C对称振动波数发生位移,系 Cu^{2+} 与 π 电子发生阳离子- π 作用、与含氧官能团发生络合作用所致,与Lu等^[30]研究一致。吸附与解吸的样品相比,样品官能团没有发生明显的变化,只在 482 cm^{-1} 处Mn-O吸收峰较吸附后的窄而尖,可能是吸附在 MnO_x 负载生物炭表面部分 Cu^{2+} 被解吸所致。

3 结论

(1)改性实验表明,50% MRBC 对溶液中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附效果最佳。

(2)吸附动力学实验和等温吸附-解吸实验表明, MnO_x 负载生物炭遵循准二级动力学模型,240 min达到吸附平衡,吸附数据拟合更适于Langumir方程,解吸率较低,是一种稳定高效的金属吸附剂。

(3)经元素分析、SEM 和 FTIR 表征,50% MRBC 表面负载 MnO_x ,其对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附机理可能为:金属离子与生物炭表面羟基、羧基、M-O基团发生络合作用和阳离子- π 作用,与无机矿质元素发生离子交换作用。

参考文献:

- 王晓佩,薛英文,程晓如,等.生物炭吸附去除重金属研究综述[J].中国农村水利水电,2013(12):51-56.
WANG Xiao-pei, XUE Ying-wen, CHEN Xiao-ru, et al. A review of the study of biochar sorption removal of heavy metals[J]. China Rural Water and Hydropower, 2013(12):51-56.
- Park J H, Wang J J, Kim S H, et al. Recycling of rice straw through pyrolysis and its adsorption behaviors for Cu and Zn ions in aqueous solution[J]. Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects, 2017, 533(20):330-337.
- Shrestha G, Traina S J, Swanston C W. Black carbon's properties and role in the environment: A comprehensive review[J]. Sustainability, 2010, 2(1):294-320.
- 许世鹏.生物炭吸附剂研制及对废水中重金属的吸附特性研究[D].济南:济南大学,2015.
XU Shi-peng. Research on the development of biochar adsorbent and adsorption characteristics of heavy metals in wastewater[D]. Jinan: Jinan University, 2015.
- 梁仲燕,戴本林,郭旭晶,等. H_3PO_4 预处理水稻秸秆厌氧发酵产沼气的试验研究[J].中国沼气,2016, 34(3):31-35.
LIANG Zhong-yan, DAI Ben-lin, GUO Xu-jing, et al. Experimental study on biogas production by anaerobic fermentation of rice straw by H_3PO_4 pretreatment[J]. China Biogas Journal, 2016, 34(3):31-35.
- 吕宏虹,宫艳艳,唐景春,等.生物炭及其复合材料的制备与应用研究进展[J].农业环境科学学报,2015, 34(8):1429-1440.
LÜ Hong-hong, GONG Yan-yan, TANG Jing-chun, et al. Progress in the preparation and application of biological carbon and its composites [J]. Journal of Agro-Environmental Sciences, 2015, 34(8):1429-1440.
- 蒋渊,李坤权,杨美蓉,等.硝酸改性对不同介孔结构生物质炭铅吸附的影响[J].环境工程学报,2016, 10(9):4887-4894.
JIANG Yuan, LI Kun-quan, YANG Mei-rong, et al. Effects of nitric acid modification on the adsorption of biomass carbon in different mesoporous structures[J]. Journal of Environmental Engineering, 2016, 10 (9):4887-4894.
- Ding Z H, Hu X, Wan Y S, et al. Removal of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel from aqueous solutions by alkali-modified biochar: Batch and column tests[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2016, 33:239-245.
- Tan Z Q, Qiu J R, Zeng H C, et al. Removal of elemental mercury by bamboo charcoal impregnated with H_2O_2 [J]. Fuel, 2011, 90(4):1471-1475.
- Faheem, Yu H X, Liu J, et al. Preparation of MnO_x -loaded biochar for Pb^{2+} removal: Adsorption performance and possible mechanism[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 66, 313-320.
- Song Z G, Lian F, Yu Z H, et al. Synthesis and characterization of a novel MnO_x -loaded biochar and its adsorption properties for Cu^{2+} in aqueous solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 242 (15): 36-42.
- Tan G Q, Wu Y, Liu Y, et al. Removal of Pb^{2+} from aqueous solution

- by manganese oxide coated rice straw biochar: A low-cost and highly effective sorbent[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, 84(12):1–8.
- [13] 赵婷婷, 刘杰, 刘茜茜, 等. KMnO₄存在下利用水热法由牛粪制备水热炭及其吸附Pb²⁺性能[J]. 环境化学, 2016, 35(12):2535–2542.
- ZHAO Ting-ting, LIU Jie, LIU Qian-qian, et al. The presence of KMnO₄ is used to prepare hydrothermal carbon and its adsorption Pb²⁺ properties by using hydrothermal process[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(12):2535–2542.
- [14] Wang S S, Gao B, Li Y C, et al. Manganese oxide-modified biochars: Preparation, characterization, and sorption of arsenate and lead[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 181(1):13–17.
- [15] Ding Y, Jing D B, Gong H L, et al. Biosorption of aquatic Cd²⁺ by unmodified rice straw[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 114(1):20–25.
- [16] 贾明云, 王芳, 卞永荣, 等. 稻秆生物质炭吸附溶液中Cu²⁺的影响因素研究[J]. 土壤, 2014, 46(3):489–497.
- JIA Ming-yun, WANG Fang, BIAN Yong-rong, et al. Study on the influence factors of Cu²⁺ in the adsorption solution of straw biochar[J]. *Soil*, 2014, 46(3):489–497.
- [17] 郭素华, 许中坚, 李方文, 等. 生物炭对水中Pb²⁺和Zn²⁺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 characteristics of biochar on Pb²⁺ and Zn²⁺ in aqueous solutions[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(7):3215–3222.
- [18] 谢祖彬, 刘琦, 许燕萍, 等. 生物炭研究进展及其研究方向[J]. 土壤, 2011, 43(6):857–861.
- XIE Zu-bin, LIU Qi, XU Yan-ping, et al. Research progress of biochar and its research direction[J]. *Soil*, 2011, 43(6):857–861.
- [19] 常春, 刘天琪, 廉菲, 等. 不同热解条件下制备的稻秆炭对铜离子的吸附动力学[J]. 环境化学, 2016, 35(5):1042–1049.
- CHANG Chun, LIU Tian-qi, LIAN Fei, et al. The adsorption kinetics of carbon on copper ions prepared under different pyrolysis conditions [J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(5):1042–1049.
- [20] 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.
- [21] 黄柱坚, 朱子骜, 吴学深, 皇竹草生物炭的结构特征及对重金属吸附作用机制[J]. 环境化学, 2016, 35(4):766–772.
- HUANG Zhu-jian, ZHU Zi-wu, WU Xue-shen, et al. Structural characteristics and mechanism of the adsorption of heavy metal on the biochar of Huangzhu grass[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(4):766–772.
- [22] 李瑞月, 陈德, 李恋卿, 等. 不同作物秸秆生物炭对溶液中Pb²⁺、Cd²⁺的吸附[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(5):1001–1008.
- LI Rui-yue, CHEN De, LI Lian-qing, et al. Adsorption of cooper and cadmium by different crop straw biochar in aqueous solution[J]. *Journal of Agro-Environmental Sciences*, 2015, 34(5):1001–1008.
- [23] Zhu M Q, Ginder-Vogel M, Sparks D L. Ni²⁺ sorption on biogenic Mn-oxides with varying Mn octahedral layer structure[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(12):4472–4478.
- [24] 陈再明, 万还, 徐义亮, 等. 水稻秸秆生物炭对重金属Pb²⁺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, WAN Huan, XU Yi-liang, et al. Adsorption of rice straw biochar on Pb²⁺ and its influencing factors[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(4):769–776.
- [25] Yang H, Xu R, Xue X M, et al. Hybrid surfactant-templated mesoporous silica formed in ethanol and its application for heavy metal removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(2):690–698.
- [26] Chen Y, Sheng G Y, Chiou C T, et al. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(17):4649–4655.
- [27] Chen B, Chen Z, Lv S. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(2):716–723.
- [28] Chen X D, Lena Q M, Gao B, et al. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(9):3285–3291.
- [29] Chen X C, Chen G C, Chen L G, 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.
- [30] Lu H L, Zhang W H, Yang Y X, et al. Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge-derived biochar[J]. *Water Research*, 2012, 46(3):854–862.