

聚乙烯亚胺功能化秸秆生物炭对水中 Pb²⁺ 的吸附效果研究

张 颀¹, 李龙威², 李忠和¹, 刘雪霄¹, 高星爱¹, 于 童¹, 崔彦如¹, 王 鑫^{1*}

(1. 吉林省农业科学院, 长春 130033; 2. 长春市净月潭水库管理处, 长春 130117)

摘要:以玉米秸秆和水稻秸秆为原材料在 500 °C 限氧条件下制备生物炭(CS、RS), 使用聚乙烯亚胺对生物炭进行功能化处理得到(PC、PR), 利用场发射扫描电子显微镜、全自动比表面与孔隙度分析仪、傅里叶变换红外光谱仪、X射线粉末衍射仪等对 4 种生物炭的形貌结构和表面特征进行表征。结果表明, 功能化之后的秸秆生物炭表面变得更加光滑, 比表面积明显增加, 含氧官能团吸收峰增强, 出现芳香族结构。吸附试验结果表明, CS、PC、RS、PR 4 种生物炭对 Pb²⁺ 的平衡吸附量分别为 84.6 mg·g⁻¹、93.1 mg·g⁻¹、88.6 mg·g⁻¹ 和 98.2 mg·g⁻¹, PC、PR 对 Pb²⁺ 的吸附量明显高于原始生物炭; Langmuir 模型(R²≥0.963)和 Freundlich 模型(R²≥0.955)的拟合结果均对 Pb²⁺ 的吸附呈现出较好的相关性。

关键词:生物炭; 吸附; Pb²⁺; 玉米秸秆; 水稻秸秆; 聚乙烯亚胺

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 2096-5877(2025)03-0102-11

Study on the Adsorption Effects of Polyethyleneimine Functionalized Straw Biochar on Pb²⁺ in Water

ZHANG Di¹, LI Longwei², LI Zhonghe¹, LIU Xuexiao¹, GAO Xing'ai¹, YU Tong¹, CUI Yanru¹, WANG Xin^{1*}

(1. Jilin Academy of Agricultural Sciences, Changchun 130033; 2. Changchun Jingyuetan Reservoir Management Office, Changchun 130117, China)

Abstract: Corn and rice stalks were used as raw materials to prepare biochar (CS, RS) at 500°C under oxygen-limited conditions. The two biochar types (CS and RS) were functionalized with polyethyleneimine (PEI) to obtain another two straw-based biochars (PC and PR). The morphology, structure and surface characteristics of the four types of biochar were characterized by field emission scanning electron microscope, automatic specific surface and porosity analyzer, Fourier transform infrared spectrometer and X-ray powder diffractometer. The results showed that the surfaces of the straw biochars after functionalization (PC and PR) became smoother and the specific surface area increased significantly, the absorption peaks of oxygen-containing functional groups were enhanced, and an aromatic structure emerged. The adsorption experiments indicated that the equilibrium adsorption capacity of Pb²⁺ by the biochar of CS, PC, RS, and PR were 84.6 mg·g⁻¹, 93.1 mg·g⁻¹, 88.6 mg·g⁻¹ and 98.2 mg·g⁻¹, respectively. Both the Langmuir (R²≥0.963) and Freundlich (R²≥0.955) models showed good correlations to the adsorption of Pb²⁺.

Key words: Biochar; Adsorption; Pb²⁺; Corn straw; Rice straw; Polyethyleneimine

生物炭是由生物质在限氧条件下经过裂解产生的富碳固体^[1], 由于具有较高的稳定性和较强的吸附性, 在改良土壤理化性质、减少温室气体排放以及污水处理等环保领域具有较高的应用价值^[2]。生物炭具有发达的孔隙结构、较大的比表

面积以及丰富的含氧官能团结构, 也可以通过静电引力作用增强对重金属离子的吸附^[3], 使其在重金属离子吸附方面表现出良好的吸附性能^[4]。不同原料制备的生物炭理化性质存在一定的差异^[5], 研究发现, 与其他材料相比, 玉米、水稻、小麦、花生等农作物秸秆制备的生物炭孔隙结构更为发达, 裂解过程中产生的碳酸盐、磷酸盐等矿物组分也更有助于去除水中的重金属离子^[6]。

重金属污染物广泛存在于水体、土壤等生态环境中, 具有隐蔽性、难降解、毒性大、生物富集等特点^[7], 可以通过皮肤接触、食物链传递等途径

收稿日期: 2024-03-20

基金项目: 吉林省农业科技创新工程项目 (KYJF2021ZR114、CXGC2021ZY130)

作者简介: 张 颀 (1994-), 女, 助理研究员, 硕士, 从事农村废弃物处理技术研究。

通信作者: 王 鑫, E-mail: 261584342@qq.com

进入环境中,对人体健康造成一定的威胁^[8]。铅(Pb)无机化合物被国际癌症研究机构(IARC, International Agency for Research on Cancer)列为二类(A)致癌物,增加人类患皮肤癌、肺癌等癌症的风险^[9]。环境中Pb的去除方法主要包括沉淀法、生物修复法、膜分离法、吸附法等,其中吸附法具有原材料来源广泛、成本低廉和操作简便的特点。在吸附过程完成后,吸附剂经解吸可再次利用。

在实际的应用过程中,生物炭的吸附性能容易受到自身条件的限制,不同的原材料和制备条件导致生物炭理化性质也存在一定差异,对生物炭进行改性修饰,可以进一步提高生物炭的吸附效果。聚乙烯胺复合材料吸附重金属的相关研究表明,聚乙烯胺复合材料对重金属离子具有良好的吸附效果,但是聚乙烯胺在溶液中大多以游离态存在,直接作为吸附剂后分离存在一定的困难。为解决这一问题,将其负载在其他基体材料上,吸附过程完成后易于分离,同时也可以提高基体材料的吸附性能。因此,本研究以玉米和水稻秸秆制备的生物炭作为研究对象,使用聚乙烯胺(Polyethyleneimine, PEI)对制备出的生物炭进行功能化处理,进一步提高其对水中Pb²⁺的吸附效果。

1 材料与方 法

1.1 生物炭的制备

玉米秸秆和水稻秸秆取自长春市周边农田,将原材料烘干后粉碎,置于管式电炉中,500 °C限氧炭化5 h,得到原始生物炭,冷却至室温后取出,玉米秸秆生物炭和水稻秸秆生物炭分别标记为CS、RS。使用3 mol·L⁻¹的氢氧化钾对生物炭进行碱改性,改性后用去离子水将生物炭洗至中性,烘干备用。将碱改性后的生物炭置于质量浓度为10%的PEI/甲醇溶液中,恒温振荡30 min后,将生物炭转移至质量浓度为1%的戊二醛溶液中交联,30 °C条件下振荡30 min,洗涤3次,烘干后备用,将经过PEI功能化的玉米秸秆生物炭和水稻秸秆生物炭分别标记为PC、PR。

1.2 生物炭理化性质的测定和表征

利用场发射扫描电子显微镜(SU8010-日本)分析生物炭的形貌特征,利用全自动比表面与孔隙度分析仪(ASAP 2020 MHD88-美国)测定生物炭的比表面积和孔隙分布情况,利用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet-IS10-美国)测定生物炭表面

的含氧官能团,利用X射线粉末衍射仪(Dmax2200PC-日本)对生物炭的物相成分进行测定分析。

1.3 吸附试验

用Pb(NO₃)₂配制浓度为1 000 mg·L⁻¹的Pb²⁺储备液,保存备用。

1.3.1 动力学吸附试验

称取0.05 g生物炭(CS、RS、PC、PR)置于150 mL三角瓶中,加入50 mL初始浓度为100 mg·L⁻¹的Pb²⁺溶液,调整溶液pH值为5.0,在25 °C、150 r/min条件下振荡10、20、40、80、160、320、640 min,离心后取上清液测得溶液中Pb²⁺浓度。

1.3.2 等温吸附试验

称取0.05 g生物炭(CS、RS、PC、PR)置于150 mL三角瓶中,分别加入50 mL初始浓度为50、100、150、200、400、600、800、1 000 mg·L⁻¹的Pb²⁺溶液,调整溶液pH值为5.0,在25 °C、150 r/min条件下振荡320 min,吸附完成后,测定步骤同上。

1.3.3 溶液pH对吸附效果的影响试验

在一系列250 mL锥形瓶中,分别加入初始浓度为100 mg·L⁻¹的重金属离子溶液50 mL,用1 mol·L⁻¹的HNO₃和NaOH调节pH分别为2.0、3.0、5.0、7.0、9.0,然后分别加入0.05 g生物炭置于恒温振荡器中313 K、140 r/min条件下振荡320 min,吸附完成后,测定步骤同上。

1.4 数据处理

Pb²⁺的吸附量计算公式为:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)v}{m}$$

式中, q_t 为 t 时刻Pb²⁺的吸附量(mg·g⁻¹), C_0 为溶液初始浓度(mg·L⁻¹), C_t 为 t 时刻溶液中Pb²⁺的浓度(mg·L⁻¹), v 为溶液体积(mL), m 为生物炭质量(mg)。

动力学吸附理论:

$$\text{一级动力学方程: } dq_t/dt = k_1(q_e - q_t)$$

$$\text{二级动力学方程: } dq_t/dt = k_2(q_e - q_t)^2$$

式中: q_t 为 t 时刻Pb²⁺的吸附量(mg·g⁻¹), q_e 为平衡吸附量(mg·g⁻¹), k_1 为一级动力学常数(min⁻¹), k_2 为二级动力学常数(g·mg⁻¹·min⁻¹), t 为时间(min)。

等温吸附理论:

$$\text{Langmuir 方程: } q_e = \frac{k_L q_m C_e}{1 + k_L C_e}$$

$$\text{Freundlich 方程: } q_e = k_f C_e^{1/n}$$

式中: q_e 为平衡吸附量(mg·g⁻¹), C_e 为平衡浓度(mg·L⁻¹), q_m 为饱和吸附量(mg·g⁻¹), k_L 为Lang-

muir 吸附特征常数 ($L \cdot \text{mg}^{-1}$), k_f 、 n 为 Freundlich 吸附特征常数。

2 结果与分析

2.1 生物炭结构表征

2.1.1 扫描电镜分析

将 CS、RS、PC、PR 4 种生物炭干燥后研磨成

粉末,利用导电胶带将粉末样品固定在专用样品台上,喷金处理后观察形貌,结果如图 1 所示。玉米秸秆制备得到的生物炭(CS、PC)具有明显的管状结构,孔隙结构较为发达,暴露出更多的吸附点位,有利于污染物的附着。水稻秸秆制备得到的生物炭(RS、PR)层次结构更加紧密,孔隙也更加紧密,与 CS、PC 相比,其表面更加粗糙。

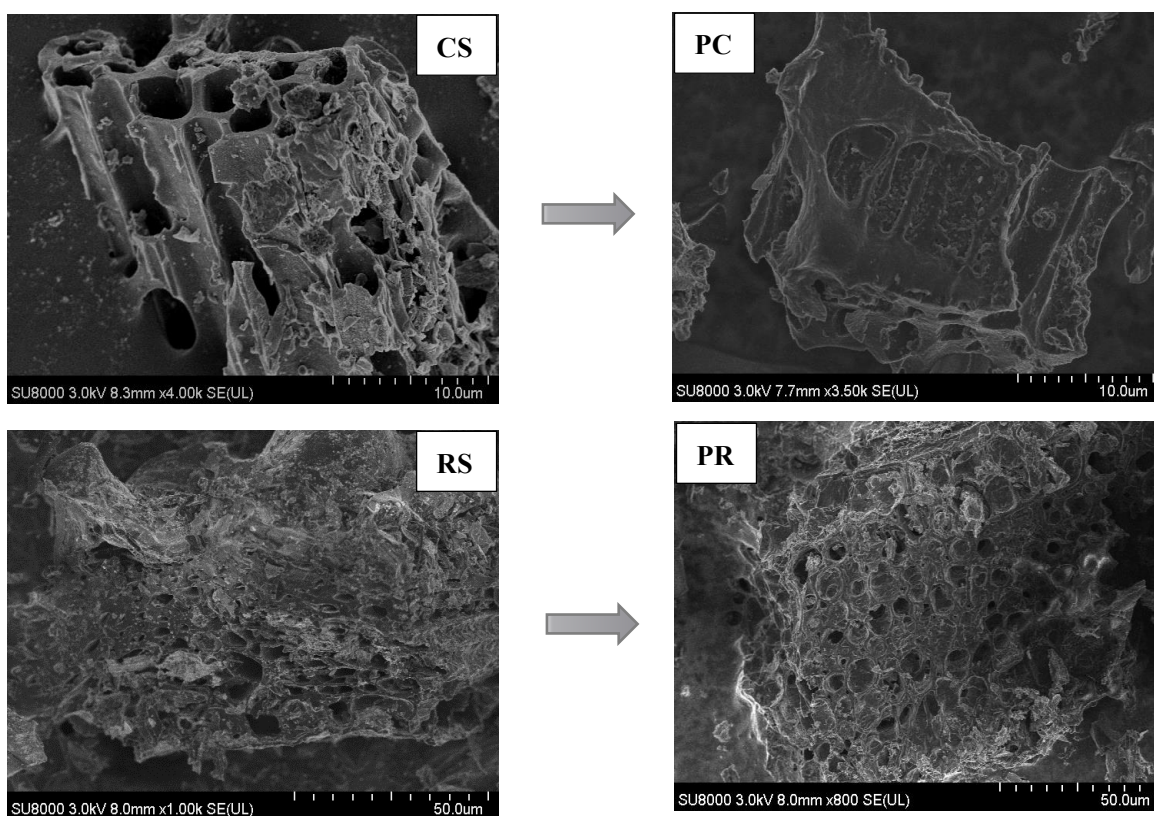


图 1 生物炭功能化前后扫描电镜图

Fig.1 Scanning electron microscopy images of biochar before and after functionalization

经过 PEI 的修饰,PC、PR 的表面变得较为光滑,在功能化的过程中,生物炭经过干燥后炭化可以加速半纤维素的分解过程,也更有利于无机盐类物质的析出。碱处理也会进一步破坏生物炭表面的木质素、纤维素、半纤维素等表皮组织,有利于吸附过程的进行。

2.1.2 比表面积与孔隙度分析

由于水分的流失,生物炭在裂解过程中表面形成大量的微孔、介孔等孔隙结构,这些孔隙在吸附过程中起着至关重要的作用,是影响生物炭吸附效果的重要因素之一。

如表 1 所示,经过 PEI 功能化的生物炭其比表面积与原始生物炭相比明显增加,PC 的总孔容是 CS 的 2.7 倍,PR 的总孔容是 RS 的 2.8 倍,平均孔径也明显增加。在功能化的过程中,生物炭表面的

灰分含量逐渐降低,暴露出更多的吸附点位,同时会使大分子有机物固定在生物炭表面,进一步提高吸附效果。

2.1.3 红外光谱分析

利用傅里叶变换红外光谱分析改性前后生物炭表面官能团结构,结果如图 2 和图 3 所示。 2926 cm^{-1} 、 2846 cm^{-1} 处出现的吸收峰是纤维素成分中 $-\text{CH}_2$ 的非对称和 $-\text{CH}$ 的对称伸缩振动引起的^[10]; 1626 cm^{-1} 处出现的弱峰是 N-H 的弯曲振动引起的(图 2)^[11], 1578 cm^{-1} 处吸收峰是羟基 $-\text{OH}$ 伸缩振动引起的, 1021 cm^{-1} 处的吸收峰变化是由于 C-O 的振动吸收, 857 cm^{-1} 处的弱峰对应的是芳香类物质的振动吸收。 1362 cm^{-1} 处出现 C-N 的伸缩振动新吸收峰(图 2),分析可能是 PEI 分子被成功附着在生物炭表面,在波长 1578 cm^{-1} 处羟

表 1 生物炭比表面积及孔径分布情况
Table 1 Distribution of specific surface area and pore size of biochar

生物炭 Biochar	BET比表面积/ $m^2 \cdot g^{-1}$ Specific surface area	总孔容/ $cm^3 \cdot g^{-1}$ Total pore volume	平均孔径/nm Average pore diameter
CS	60.84	0.06	3.49
PC	153.87	0.16	4.08
RS	25.29	0.05	3.48
PR	115.18	0.14	4.98

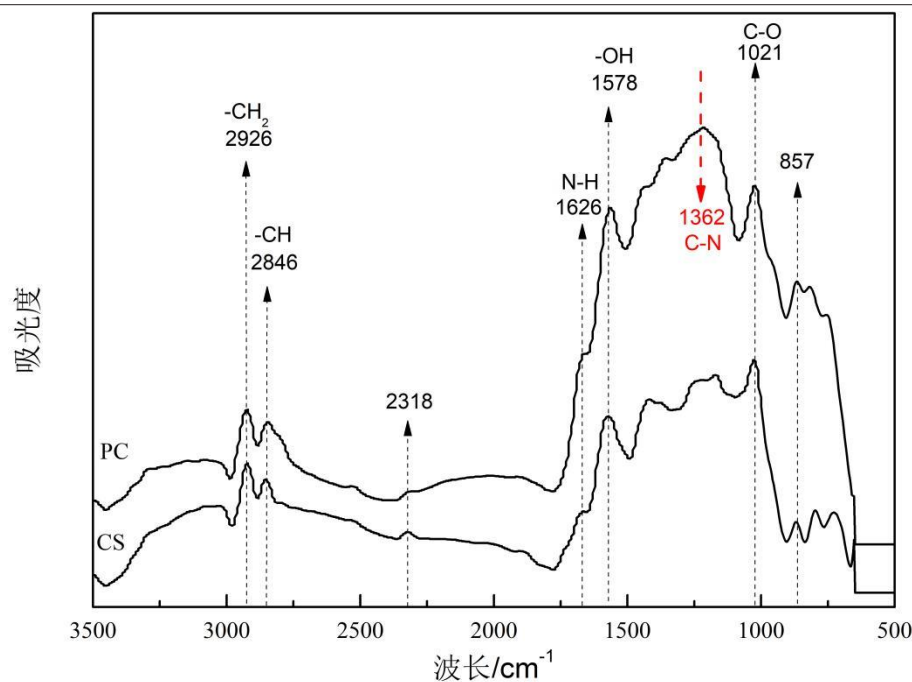


图2 玉米秸秆生物炭改性前后红外光谱图

Fig.2 Infrared spectra of corn stover biochar before and after modification

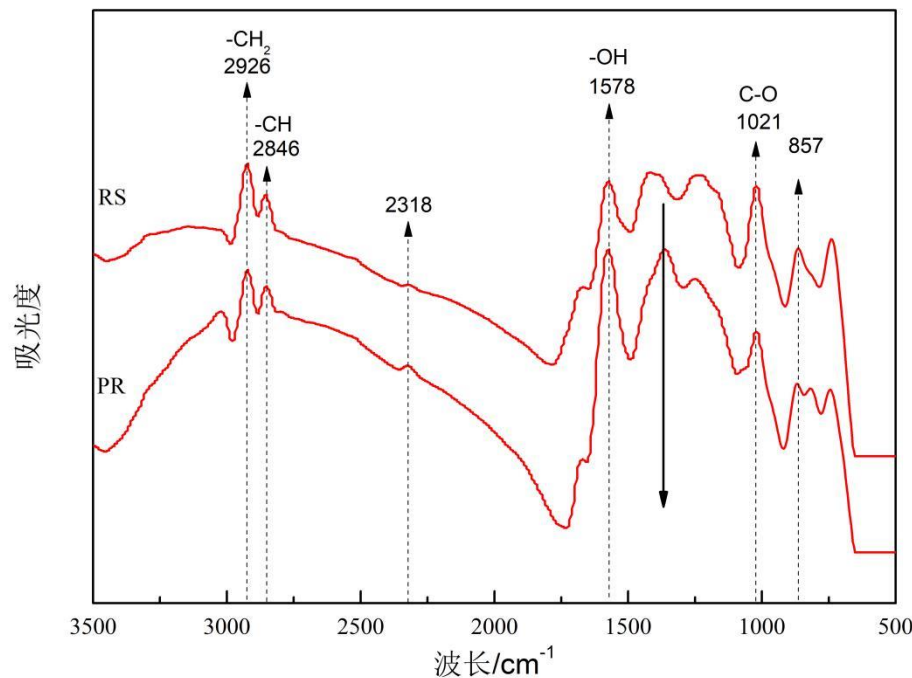


图3 水稻秸秆生物炭改性前后红外光谱图

Fig.3 Infrared spectra of rice straw before and after biochar modification

基-OH的吸收峰值振动加强,说明可能含有其他官能团的贡献。

官能团可以与重金属离子发生络合作用,使重金属离子被进一步去除。通过对比RS、PR生物炭的红外光谱图(图3),羟基吸收峰振动加强,以及新的特征吸收峰的出现,主要是因为PEI的

存在^[5]。

2.1.4 X射线衍射分析

热解温度和停留时间对生物炭的产物分布具有一定的影响,充分热解后生物炭的灰分含量较少,说明炭化程度较高,对功能化前后的生物炭进行物相分析,结果如图4、图5所示。经过PEI

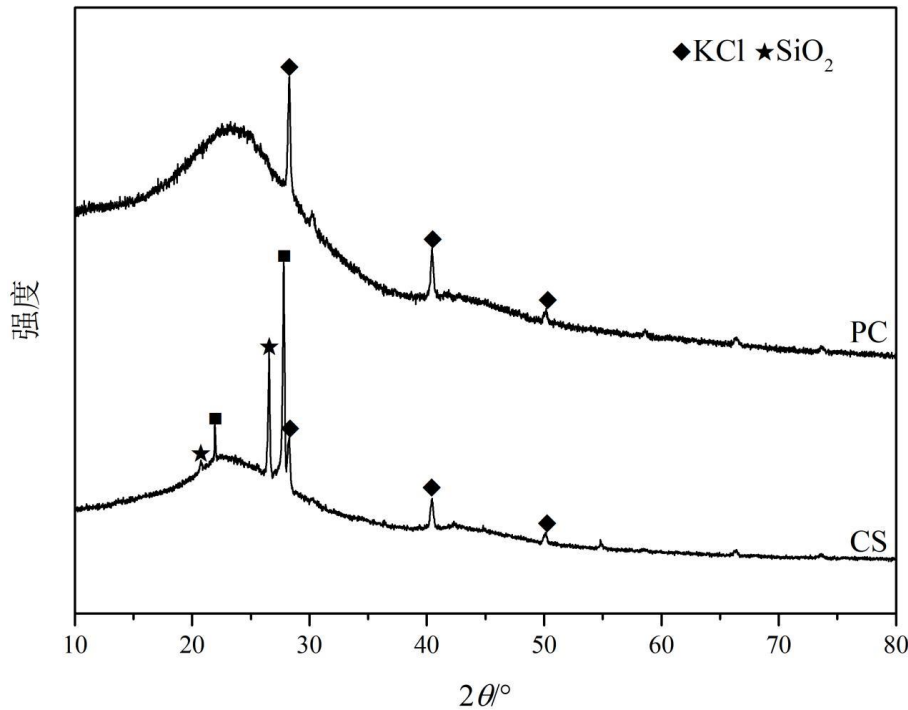


图4 玉米秸秆生物炭改性前后XRD谱图

Fig.4 XRD spectra of corn stover biochar before and after modification

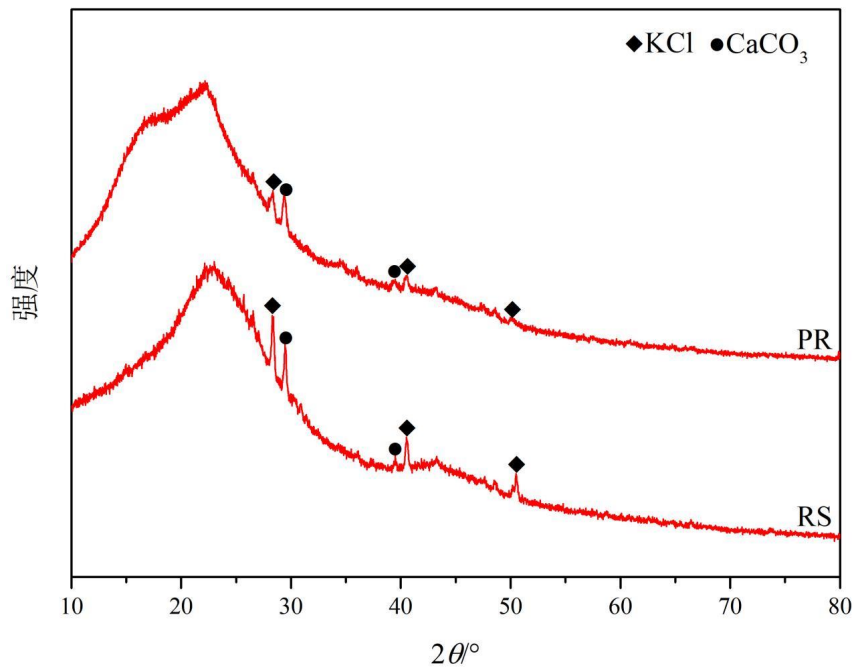


图5 水稻秸秆生物炭改性前后XRD谱图

Fig.5 XRD spectra of rice straw before and after biochar modification

修饰的生物炭物相分布没有明显的改变,主要成分均是SiO₂、KCl、CaCO₃等。在CS和PC谱图中(图4),KCl的峰值增强,说明以玉米秸秆为原材料制备的生物炭KCl含量较高,在RS和PR谱图中(图5)可以看出,存在CaCO₃吸收峰,可能是由于水稻秸秆中碳酸钙等无机组分含量较高^[2],

CaCO₃中的CO₃²⁻与Pb²⁺发生沉淀作用,进一步提高吸附效果。

2.2 吸附动力学

CS、PC、RS、PR对Pb²⁺的平衡吸附量分别为84.6 mg·g⁻¹、93.1 mg·g⁻¹、88.6 mg·g⁻¹和98.2 mg·g⁻¹,结果如图6所示。图7为4种生物炭对Pb²⁺的吸附

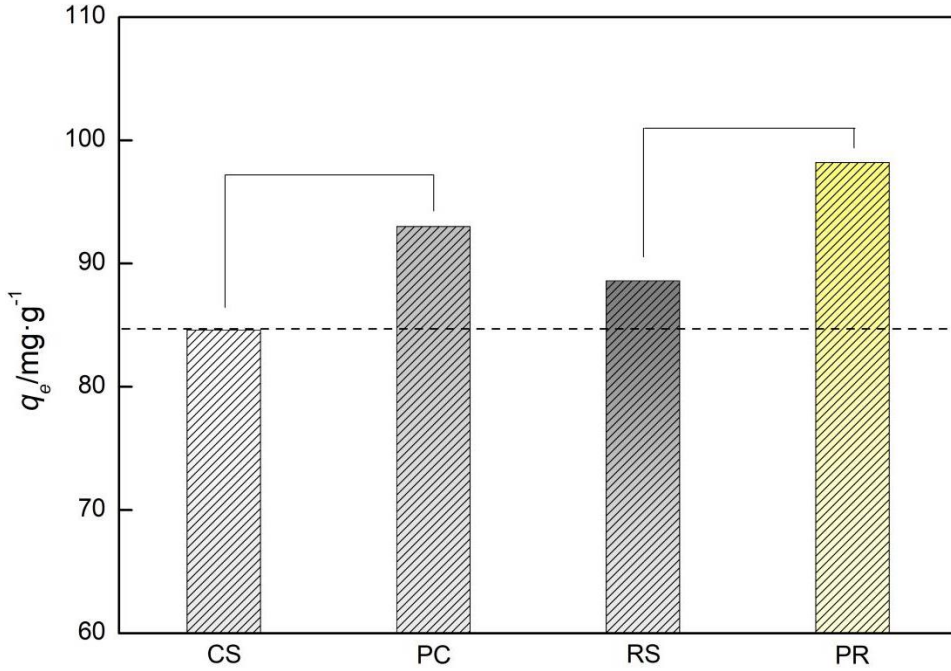


图6 Pb²⁺吸附量对比

Fig.6 Comparison of Pb²⁺ adsorption capacity

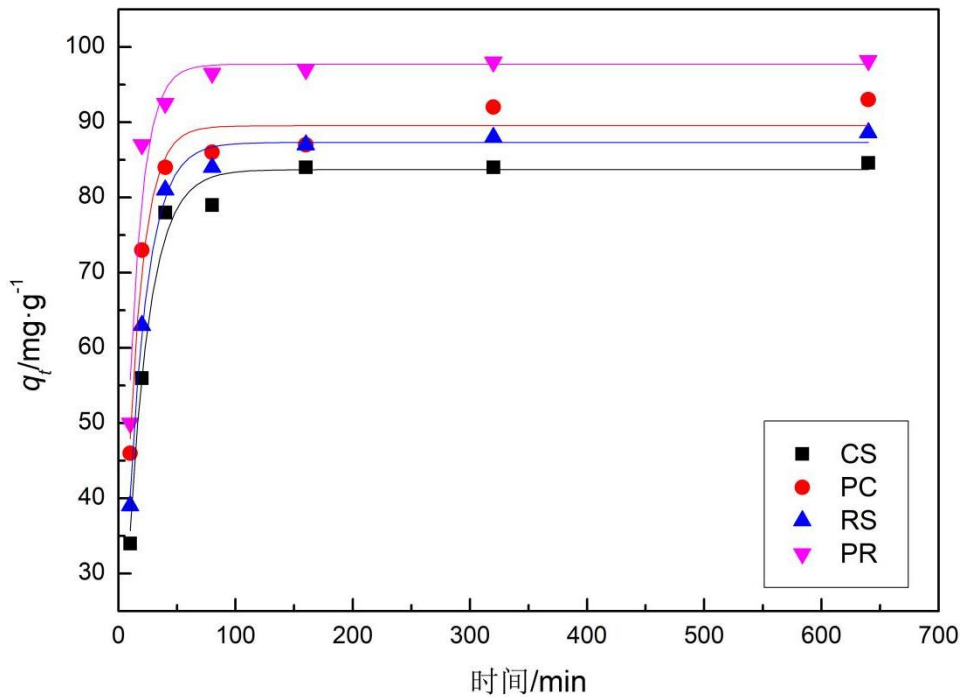


图7 Pb²⁺的吸附动力学曲线

Fig.7 Adsorption kinetics curve of Pb²⁺

量随时间变化曲线。随着反应时间的增加,吸附量也逐渐增加,80 min以前为快速吸附阶段,80 min以后反应趋于平缓。在反应的初始阶段,生物炭的表面存在大量的吸附点位,在80 min内 Pb^{2+} 被快速吸附,随着吸附过程的进行,吸附点位逐渐被占据,溶液中的无机盐离子也达到饱和状态,因此吸附过程趋于平缓。

采用一级动力学方程和二级动力学方程对吸附结果进行拟合,结果如表2所示。CS对 Pb^{2+} 的吸附过程使用一级动力学方程拟合结果更好,拟合系数达到0.984,对于PC来说,二级动力学方程

拟合结果更好,拟合系数达到0.990,表明PC对 Pb^{2+} 的吸附主要以化学吸附为主,生物炭作为吸附剂与 Pb^{2+} 之间发生电子共用或电子转移,使 Pb^{2+} 被吸附^[13]。

RS和PR对 Pb^{2+} 的吸附过程均是二级动力学方程拟合结果更好,拟合系数分别为0.993、0.998,生物炭表面存在羟基、羰基等含氧官能团,通过与 Pb^{2+} 发生络合反应,使 Pb^{2+} 被进一步吸附。 k_2 可以反映出吸附过程达到平衡的快慢程度, k_2 越大,吸附过程达到平衡的时间越短,从表2可以看出,PR对 Pb^{2+} 的吸附达到平衡状态的时间相对较短。

表2 动力学吸附拟合参数
Table 2 Dynamic adsorption fitting parameters

	一级动力学方程 First-order kinetic equation			二级动力学方程 Second-order kinetic equation		
	$q_e/mg \cdot g^{-1}$	k_1/min^{-1}	R^2	$q_e/mg \cdot g^{-1}$	$k_2/g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$	R^2
CS	83.69	0.055 6	0.984	84.27	0.032 4	0.956
PC	89.52	0.076 7	0.963	94.29	0.056 3	0.990
RS	87.30	0.062 0	0.992	88.76	0.023 6	0.993
PR	97.84	0.084 5	0.942	97.82	0.079 2	0.998

2.3 吸附等温线

在25℃条件下,4种生物炭对 Pb^{2+} 的吸附等温线如图8所示。 Pb^{2+} 的吸附量随着溶液平衡浓度

的增加而增加,当平衡浓度较低时,吸附量随着平衡浓度的增加而快速增加,而后增速变慢。相比而言,经过PEI修饰的生物炭(PC、PR)对 Pb^{2+} 的

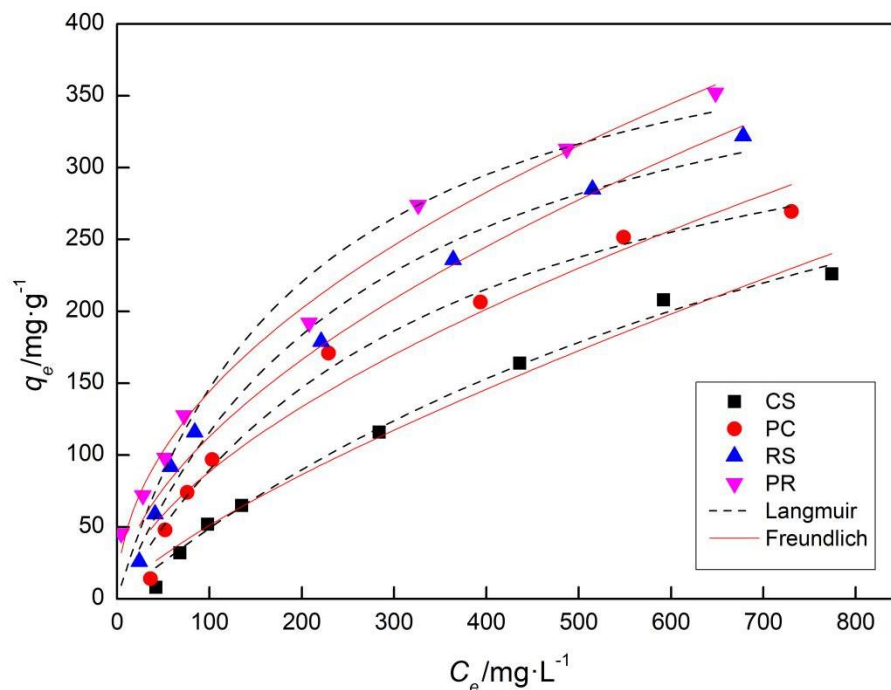


图8 Pb^{2+} 的吸附等温拟合

Fig.8 Adsorption isotherm fitting of Pb^{2+}

吸附量均高于原始生物炭,CS、PC、RS、PR 4种生物炭对Pb²⁺的最大吸附量分别为403.91 mg·g⁻¹、522.31 mg·g⁻¹、437.48 mg·g⁻¹、446.22 mg·g⁻¹。

利用吸附等温模型对结果进行拟合,拟合参数见表3。Langmuir模型($R^2 \geq 0.963$)和Freundlich模型($R^2 \geq 0.955$)的拟合均对Pb²⁺的吸附呈现出较好的相关性。Langmuir模型假定吸附过程以化学吸附为主,且为单分子层的吸附^[14]。Freundlich模型假定吸附过程为多分子层吸附,吸附质与吸附剂之间的相互作用不均匀^[15]。对比Langmuir模型

中饱和吸附量,与原始生物炭相比,经过PEI功能化的生物炭饱和吸附量均有所提高,PC、PR对Pb²⁺的饱和吸附量分别达到522.31、446.22 mg·g⁻¹。Langmuir模型中参数 k_L 值可以体现出Pb²⁺与官能团的亲和力, k_L 值越大,吸附亲和力越强,饱和吸附量越大。Freundlich模型中参数 $1/n$ 值可以体现出吸附剂的吸附性能, $1/n$ 值越小,吸附剂的性能越良好,研究发现,当 $1/n$ 值大于2时,吸附过程很难进行^[16]。

表3 等温吸附拟合参数

Table 3 Isothermal adsorption fitting parameters

		Langmuir模型 Langmuir model			Freundlich模型 Freundlich model		
		$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$k_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	k_F	$1/n$	R^2
Pb ²⁺	CS	403.91	0.001 0	0.991	1.58	0.76	0.980
	PC	522.31	0.002 7	0.985	5.74	0.60	0.955
	RS	437.48	0.003 6	0.985	8.59	0.56	0.985
	PR	446.22	0.004 9	0.963	15.42	0.49	0.990

2.4 溶液pH值对吸附效果的影响

溶液pH通常被认为是影响生物炭表面官能团类型、电荷分布和重金属离子存在形式的重要因素之一。随着pH值的增加,4种生物炭对Pb²⁺的吸附量明显增加。对于CS、PC、RS和PR,在pH

为2时,Pb²⁺的吸附量分别为45.21 mg·g⁻¹、58.5 mg·g⁻¹、49.16 mg·g⁻¹和61.32 mg·g⁻¹(图9、图10),在pH值为5时,相应的吸附量分别增加到63.26 mg·g⁻¹、76.33 mg·g⁻¹、62.62 mg·g⁻¹和79.24 mg·g⁻¹($P < 0.05$)。当pH值为9时,Pb²⁺的吸附量分别为

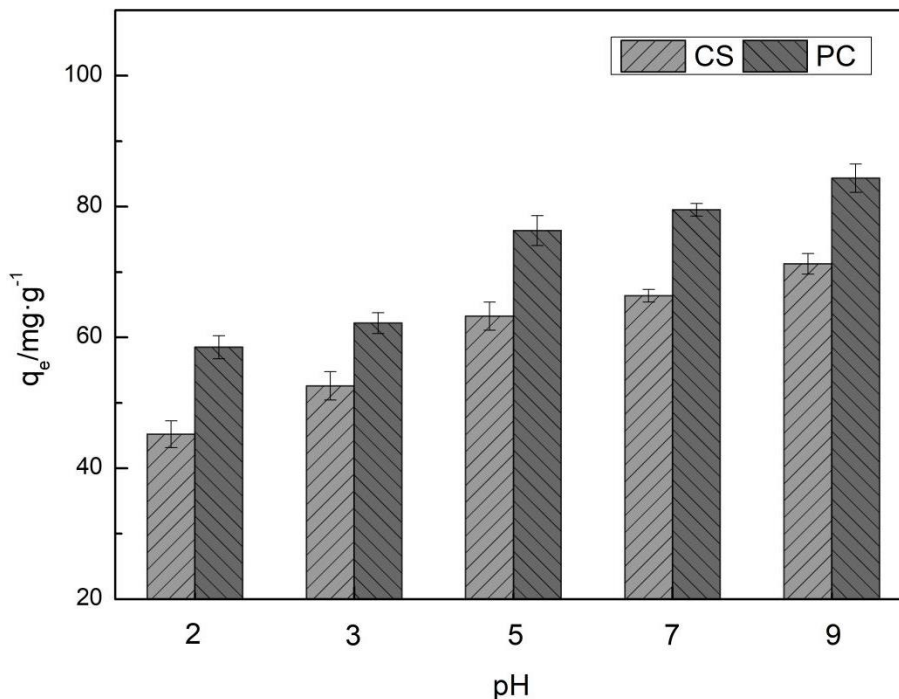


图9 pH值对CS、PC吸附的影响

Fig.9 The effect of pH on the adsorption of CS and PC

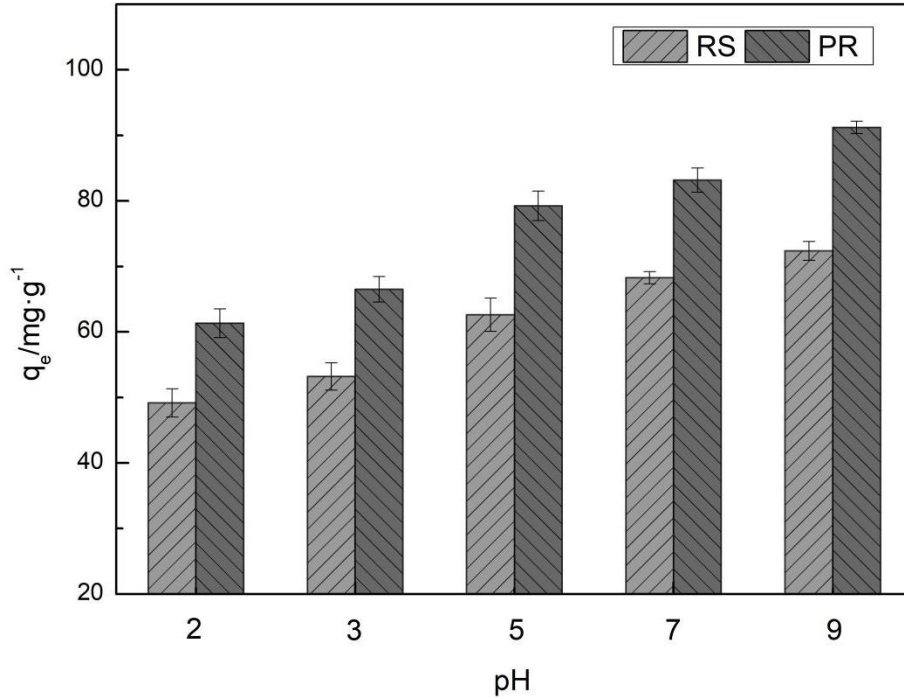


图10 pH值对RS、PR吸附的影响

Fig.10 The effect of pH on RS and PR adsorption

71.24 $mg \cdot g^{-1}$ 、84.34 $mg \cdot g^{-1}$ 、72.36 $mg \cdot g^{-1}$ 和 91.21 $mg \cdot g^{-1}$ ($P < 0.05$)。

2.5 吸附机制研究

生物炭对 Pb^{2+} 的吸附机制如图 11 所示。在天然的水生系统中,当 $pH < 5.5$ 时, Pb 主要以 Pb^{2+} 和 $Pb(OH)^+$ 的形式存在,在 pH 值介于 $5.5 \sim 12.5$ 时, Pb 主要以 $Pb(OH)_2$ 的形式存在,当 $pH > 12.5$ 时,主要以 $Pb(OH)_4^{2-}$ 的形式存在^[17]。当溶液 pH 较低时,生

物炭表面带正电荷会与 Pb^{2+} 产生静电排斥作用,降低吸附的效果。

使用蚯蚓粪为原料制备生物炭吸附水溶液中的 Pb^{2+} ,结果表明生物炭对 Pb^{2+} 的吸附受 pH 影响较大^[18]。离子交换作用是污泥基生物炭对 Pb^{2+} 的主要作用机制之一,当 pH 值介于 $2 \sim 5$ 时, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的离子交换作用对 Pb^{2+} 的吸附占据 $40\% \sim 52\%$, K^+ 和 Na^+ 的离子交换作用对 Pb^{2+} 的吸附仅占

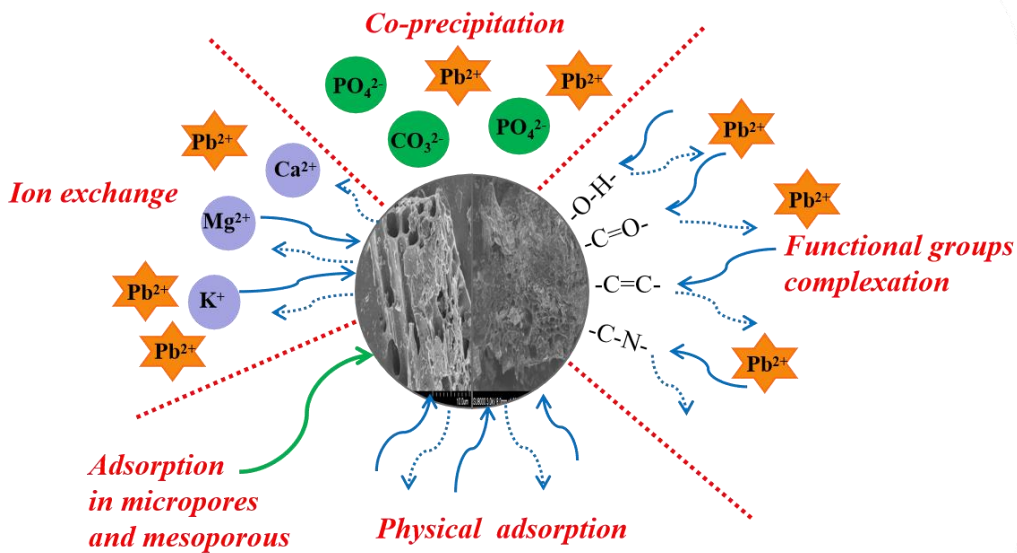


图 11 生物炭对 Pb^{2+} 的吸附机制

Fig.11 Adsorption mechanism of biochar for Pb^{2+}

据4.8%~8.5%,羧基和羟基对Pb²⁺的络合作用占据28%~42%^[19]。DING等^[20]研究发现甘蔗渣生物炭对Pb²⁺的吸附中,阳离子交换作用占据62%。XU等^[21]研究结果也表明,牛粪和水稻秸秆生物炭对Pb²⁺的吸附主要以离子交换和沉淀作用为主。重金属离子与吸附剂的亲和力主要受水合热、水合离子半径、离子半径等参数的影响^[22],与其他重金属离子相比,Pb²⁺的水合热(1 500.6 kJ/mol)较小,容易失水变成裸露状态,从而被吸附。ZHAO等^[23]研究发现,水稻秸秆生物炭对Pb²⁺的吸附机制主要是羧基、羟基等含氧官能团的络合作用。不同材料对Pb²⁺的吸附存在一定的差异,一方面与重金属离子的自身性质有关,另一方面与吸附剂的理化性质也有一定的关系^[5]。

3 结 论

(1)玉米秸秆生物炭(CS、PC)的表面存在明显的管状结构,水稻秸秆生物炭(RS、PR)的层次结构更加紧密;CS的比表面积大于RS,PC的比表面积大于PR;经过PEI功能化之后,生物炭的物相组成没有发生明显的变化。

(2)4种生物炭中,PR对Pb²⁺的吸附效果最佳,平衡吸附量为98.2 mg·g⁻¹,动力学拟合结果表明PR对Pb²⁺的吸附达到平衡状态的时间也相对较短。

(3)Langmuir模型($R^2 \geq 0.963$)和Freundlich模型($R^2 \geq 0.955$)的拟合均对Pb²⁺的吸附呈现出较好的相关性。CS、PC、RS、PR的饱和吸附量分别达到403.91 mg·g⁻¹、522.31 mg·g⁻¹、437.48 mg·g⁻¹和446.22 mg·g⁻¹。

参考文献:

- [1] 李天鹤,张露文,陈姗姗,等.生物炭对马铃薯脱毒苗生长发育的影响[J].东北农业科学,2021,46(5):87-90.
LI T H, ZHANG L W, CHEN S S, et al. Effect of biochar on growth and development of potato virus-free seedlings[J]. Journal of Northeast Agricultural Science, 2021, 46(5): 87-90. (in Chinese)
- [2] 刘佳遥,王占海,魏尊苗,等.不同秸秆生物炭对土壤质量及油莎豆生长的影响[J].东北农业科学,2023,48(2):72-77.
LIU J Y, WANG Z H, WEI Z M, et al. Effects of different straw biochars on the growth and soil quality of cyperus esculentus[J]. Journal of Northeast Agricultural Science, 2023, 48(2): 72-77. (in Chinese)
- [3] XU R K, ZHAO A Z. Effect of biochars on adsorption of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) by three variable charge soils from southern China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, 20(12): 8491-8501.
- [4] 郭素华,许中坚,李方文,等.生物炭对水中Pb(II)和Zn(II)的吸附特征[J].环境工程学报,2015,9(7):3215-3222.
GUO S H, XU Z J, LI F W, et al. Adsorption of Pb(II), Zn(II) from aqueous solution by biochars[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(7): 3215-3222. (in Chinese)
- [5] 张頔.聚乙烯亚胺功能化秸秆生物炭对水中Cu²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺的吸附性能研究[D].长春:东北师范大学,2020.
ZHANG D. Adsorption of Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ in water by polyethyleneimine functionalized straw biochar[D]. Changchun: Northeast Normal University, 2020. (in Chinese)
- [6] WANG H, HUANG F, ZHAO Z L, et al. High-efficiency removal capacities and quantitative adsorption mechanisms of Cd²⁺ by thermally modified biochars derived from different feedstocks[J]. Chemosphere, 2021, 272: 129594.
- [7] CHEN Y N, LI M L, Li Y P, et al. Hydroxyapatite modified sludge-based biochar for the adsorption of Cu²⁺ and Cd²⁺: Adsorption behavior and mechanisms[J]. Bioresource Technology, 2021, 321(8): 124413.
- [8] 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. Characteristics of chicken manure biochars and its effect on Cd and Pb remediation in water and soil[J]. Journal of Agricultural Engineering, 2019, 35(13): 225-233. (in Chinese)
- [9] WHO, IARC. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans[M]. France: IARC: Lyon, 2006: 378.
- [10] 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 R Y, CHEN D, LI L Q, et al. Adsorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ in aqueous solution by biochars derived from different crop residues[J]. Journal of Agro-Environmental Science, 2015, 34(5): 1001-1008. (in Chinese)
- [11] 王志凯,张胜利,陈豪宇,等.磁性PEI功能化秸秆的制备及对Pb(II)的吸附[J].环境科学研究,2017,30(8):1316-1324.
WANG Z K, ZHANG S L, CHEN H Y, et al. Preparation of magnetic polyethyleneimine functionalized rice straw and its adsorption properties for Pb(II) Ions[J]. Research of Environmental Sciences, 2017, 30(8): 1316-1324. (in Chinese)
- [12] XIAO X, CHEN B, ZHU L. 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.
- [13] GUPTA V K, PATHANIA D, SHARMA S, et al. Preparation of bio-based porous carbon by microwave assisted phosphoric acid activation and its use for adsorption of Cr(VI)[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2013, 401(4): 125-132.
- [14] 张政,林匡飞,崔长征,等.肉骨生物炭对重金属Pb²⁺的吸附特性[J].水处理技术,2016(12):50-54.
ZHANG Z, LIN K F, CUI C Z, et al. Pb²⁺ adsorption characteristic of biochar derived from meat and bone Meal[J]. Technology

- of Water treatment, 2016(12): 50–54. (in Chinese)
- [15] 范世锁, 刘文浦, 王锦涛, 等. 茶渣生物炭制备及其对溶液中四环素的去除特性[J]. 环境科学, 2020, 41(3): 1308–1318.
FAN S S, LIU W P, WANG J T, et al. Preparation of tea waste biochar and its application in tetracycline removal from aqueous solution[J]. Environmental Science, 2020, 41(3): 1308–1318. (in Chinese)
- [16] 王棋, 王斌伟, 谈广才, 等. 生物炭对 Cu(II)、Pb(II)、Ni(II) 和 Cd(II) 的单一及竞争吸附研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2017, 53(6): 137–147.
WANG Q, WANG B W, TAN G C, et al. Single and competitive adsorption of Cu(II), Pb(II), Ni(II) and Cd(II) onto biochar[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2017, 53(6): 137–147. (in Chinese)
- [17] LI H, DONG X, DA S E B, et al. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications[J]. Chemosphere, 2017, 178: 466–478.
- [18] WAN D J, WU L R, LIU Y D, et al. Adsorption of low concentration perchlorate from aqueous solution onto modified cow dung biochar: Effective utilization of cow dung, an agricultural waste[J]. Science of the Total Environment, 2018, 636: 1396–1407.
- [19] LU H, ZHANG W, YANG Y, et al. Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge-derived biochar[J]. Water Research, 2012, 46(3): 854–862.
- [20] DING W, DONG X, IME I M, et al. Pyrolytic temperatures impact lead sorption mechanisms by bagasse biochars[J]. Chemosphere, 2014, 105: 68–74.
- [21] XU X, CAO X, ZHAO L, et al. Interaction of organic and inorganic fractions of biochar with Pb(II) ion: further elucidation of mechanisms for Pb(II) removal by biochar[J]. Rsc. Advances, 2014, 4: 4930.
- [22] PAULINO A T, BELFIORE L A, KUBOTA L T, et al. Effect of magnetite on the adsorption behavior of Pb(II), Cd(II), and Cu(II) in chitosan-based hydrogels[J]. Desalination, 2011, 275(1–3): 187–196.
- [23] ZHAO M, DAI Y, ZHANG M, et al. Mechanisms of Pb and/or Zn adsorption by different biochars: Biochar characteristics, stability, and binding energies[J]. Science of the Total Environment, 2020, 717: 13689.

(责任编辑:王 昱)