

磷酸盐改性生物炭对尾矿污染土壤中 铅和锌的固定作用

张泽展, 许中坚*

(湖南科技大学 化学化工学院, 湖南 湘潭 411201;
湖南科技大学 分子构效关系湖南省普通高校重点实验室, 湖南 湘潭 411201)

摘要:为探究磷酸盐改性生物炭对尾矿污染土壤的修复潜能,分别按 KH_2PO_4 与稻壳质量比值为 0, 0.5, 1, 2 对稻壳进行浸渍改性,在 350, 550, 750 °C 下保温 3 h 制备生物炭,通过吸附试验和土壤培养试验,考察了改性生物炭对尾矿污染土壤中 Pb 和 Zn 的固定作用.结果表明: KH_2PO_4 改性生物炭对溶液中 Pb 和 Zn 的吸附量明显增大,制备温度为 550 °C,浸渍改性时 KH_2PO_4 与稻壳质量比值为 1 的改性生物炭对溶液中 Pb 和 Zn 的吸附量最大;尾矿污染土壤添加生物炭后明显降低土壤中 Pb 和 Zn 的有效态,对 Pb 有效态的抑制作用大于对 Zn 有效态的抑制作用,改性生物炭的抑制作用大于未改性生物炭的抑制作用;生物炭明显提高对尾矿酸性废水污染土壤中 Pb 和 Zn 的固定作用,对 Pb 的固定作用大于对 Zn 的固定作用,改性生物炭的固定作用大于未改性生物炭的固定作用.

关键词:磷酸盐;改性生物炭;稻壳;尾矿;污染土壤;铅;锌;固定

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-9102(2021)03-0072-07

Stabilization of Pb and Zn in Tailings Contaminated Soil by Phosphate-Modified Biochar

ZHANG Zezhan, XU Zhongjian

(School of Chemistry and Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China;
Hunan Provincial College Key Laboratory of QSAR/QSPR, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract: To explore the potential of phosphate-modified biochar for remediation of soil contaminated by tailings, rice husk is impregnated with the mass ratio of KH_2PO_4 to rice husk of 0, 0.5, 1, 2, and at 350, 550, 750 °C for 3 h to prepare biochar. The effects of modified biochar on the stabilization of Pb and Zn in tailings contaminated soil are investigated by adsorption test and soil culture test. Results show that the adsorption capacity of Pb and Zn in solution by biochar modified with KH_2PO_4 increase obviously, the modified biochar prepared at 550 °C with modified impregnation ratio of 1 has the largest adsorption capacity for Pb and Zn in solution. Biochar significantly reduces the available states of Pb and Zn in tailing contaminated soil, the inhibition effect on the available state of Pb is greater than that on the available state of Zn, and the inhibition effect of modified biochar is greater than that of unmodified biochar. In AMD (acid mine drainage) contaminated soil, biochar significantly stabilizes Pb and Zn, and the stabilization of Pb is greater than that of Zn, and the stabilization of modified biochar is greater than that of unmodified biochar.

Keywords: phosphate; modified biochar; rice husk; tailings; contaminated soil; lead; zinc; stabilization

矿产资源是现代文明发展的物质基础,人类社会的生产和生活均离不开矿产资源.随着社会的快速发展,大量矿产资源被开发利用,随之而来的矿山尾矿污染问题也日渐严重.一些尾矿尤其是含硫化物尾矿,在自然界中经过氧化反应,会产生酸性矿山废水(acid mine drainage, AMD),其中含有多种重金属离子,具有较强的酸性,对环境造成极其严重的污染^[1-3].

尾矿污染及尾矿导致的酸性废水污染的防治方法有2条:一是预防,从源头减少尾矿和废水的产生,这可以从根本上解决问题,不需要二次处理,但是目前还未找到任何有效可行的方案^[4];二是治理,主要处理其中的酸和重金属离子,这也是目前普遍选择的一种方法.常用方法有物理修复法、生物修复法和化学修复法.物理修复法是用有机肥料、淤泥、砂砾等覆盖在污染土壤上面,阻隔污物的迁移、扩散;生物修复法主要是利用植物对重金属的固定和吸收作用;化学修复法则是通过对污染土壤进行酸中和、杀菌以及钝化处理^[5].

生物炭是农林废弃物在高温限氧条件下制备而成的富炭材料,有丰富的孔隙结构、表面官能团以及巨大的比表面积^[6-7],具有高度的稳定性和较强的吸附作用,可应用在环境治理和农业等方面^[8-9].已有研究表明,生物炭的性能受原材料本身性质和制备条件的影响^[10],可以通过对生物炭进行改性,强化某方面的能力.常用的改性方法有化学法^[11]、物理法^[12]和生物法^[13].本次试验使用化学改性法,改性剂选用磷酸二氢钾(KH_2PO_4).磷酸二氢钾是农业上广泛使用的一种高效复合肥^[14],也是一种土壤改良剂^[15],用其改性生物炭,不会引进新的污染物质.

1 材料和方法

1.1 试验材料

供试土壤取自湖南科技大学附近的红壤,土壤 pH 4.72,有机质 1.26%,土壤阳离子交换量(CEC) 9.56 cmol/kg.试验所用尾矿为铜选尾矿和铅锌尾矿,采自江西银山矿业选矿厂.铜选尾矿 pH 2.77,总铅含量 281.8 mg/kg,总锌含量 208.1 mg/kg;铅锌尾矿 pH 6.51,总铅含量 4 732.1 mg/kg,总锌含量 1 507.5 mg/kg.生物炭原料稻壳取自湘潭九华石码头稻米生产厂.

1.2 生物炭的制备

将稻壳用蒸馏水清洗3遍,置于80℃烘箱中烘干24h,用植物粉碎机粉碎后过0.85mm筛;取4个1000mL的烧杯,分别按 KH_2PO_4 与稻壳的质量比值为0,0.5,1,2在烧杯中加入 KH_2PO_4 和稻壳,再按稻壳质量的4倍加入蒸馏水,50℃水浴加热搅拌24h,对稻壳粉末进行浸渍改性.改性后将烧杯放入80℃烘箱中烘干水分,然后将改性后的稻壳粉末压实装填于200mL瓷坩埚中,盖盖密封.室温下放入马弗炉,分别在350,550,750℃下加热3h,待冷却至室温后取出.为便于描述,对不同条件下制备的生物炭作如表1所示的标记.

表1 生物炭的标记

KH_2PO_4 与稻壳的质量比值	制备温度 350℃	制备温度 550℃	制备温度 750℃
0	C350	C550	C750
0.5	P0.5C350	P0.5C550	P0.5C750
1	P1C350	P1C550	P1C750
2	P2C350	P2C550	P2C750

1.3 生物炭对溶液中Pb和Zn的吸附能力

分别称取10mg生物炭样品于2个100mL离心管中,其中一个离心管加入pH值为5.0,Pb的质量浓度为400mg/L的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,另一离心管加入pH值为5.0,Zn的质量浓度为400mg/L的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,在常温下震荡24h,过滤,收集滤液,用原子吸收分光光度计测滤液中Pb和Zn的质量浓度,差值法计算生物炭对Pb和Zn的吸附量,以吸附量最大的生物炭作为最佳改性生物炭,用于后续研究.

1.4 生物炭对尾矿污染土壤中 Pb 和 Zn 释放的抑制作用

土壤和尾矿按质量比 2 : 1 混合,铜选尾矿标记为 A,铅锌尾矿标记为 B.加入最佳改性生物炭以及同温下制备的未改性生物炭,生物炭添加量设置 3 个水平:1%,3%和 5%,改性生物炭分别标记为 PC1,PC3 和 PC5,未改性生物炭分别标记为 C1,C3 和 C5;另外一组不加任何生物炭的空白对照组,标记为 CK.按田间持水量的 65%加入蒸馏水,在室温下放置 50 d,每天称重补充水分,每组实验重复 3 次.取样测定土壤的 pH,Eh,EC, SO_4^{2-} 及有效态 Zn 和 Pb 的含量.其中,pH 采用电位法^[16]测定, SO_4^{2-} 含量采用铬酸钡分光光度法测定,有效态 Zn 和 Pb 用 DTPA 浸提法^[17]、原子吸收法测定,用有效态重金属含量降低幅度代表元素释放的抑制作用,有效态抑制率按式(1)计算:

$$\text{有效态抑制率} = \left(1 - \frac{\text{添加生物炭土壤中有有效态重金属含量}}{\text{未添加生物炭土壤中有有效态重金属含量}} \right) \times 100\%. \quad (1)$$

1.5 生物炭对酸性矿山废水污染土壤中 Pb 和 Zn 的固定作用

量取 2 份 4 L 0.3%过氧化氢溶液,其中一份加入 40 g 铜选尾矿,另一份加入 40 g 铅锌尾矿,搅匀,静置 5 d,让尾矿充分氧化,获得 2 种模拟酸性矿山废水(AMD).称取 2 份过 0.25 mm 筛的土壤 3 kg,其中一份加入模拟铜选尾矿酸性废水溶液 3 L,另一份加入模拟铅锌尾矿酸性废水溶液 3 L,混合均匀,在室温下老化 10 d,获得 2 种模拟酸性矿山废水污染土壤.2 种污染土壤各称取 7 份,每份 100 g,3 份分别按土壤质量的 1%,3%,5%加入未改性生物炭,3 份分别按土壤质量的 1%,3%,5%加入改性生物炭,1 份不加任何生物炭.铜选尾矿实验组标记为 C1-A,C3-A,C5-A,PC1-A,PC3-A,PC5-A,不加生物炭的空白对照组标记为 CK-A;铅锌尾矿实验组标记为 C1-B,C3-B,C5-B,PC1-B,PC3-B,PC5-B,不加生物炭的空白对照组标记为 CK-B.标记中的 C1,C3,C5,PC1,PC3,PC5 含义同 1.4 节.按田间持水量的 65%加入蒸馏水,在室温下放置 50 d,每天称重补充水分,每组实验重复 3 次.按 BCR 逐级提取法^[18]提取土壤中酸溶态的 Pb 和 Zn,用原子吸收测定浓度,按式(2)计算固定率^[19]:

$$\text{重金属固定率} = \left(1 - \frac{\text{添加生物炭土壤酸溶态重金属含量}}{\text{未添加生物炭土壤酸溶态重金属含量}} \right) \times 100\%. \quad (2)$$

2 结果与分析

2.1 生物炭对溶液中 Pb 和 Zn 的吸附能力

生物炭对溶液中 Pb 的吸附能力如图 1 所示.相同 KH_2PO_4 与稻壳质量比值的改性情况下,350 °C 下制备的生物炭对 Pb 的吸附能力最弱,550 °C 时达到最大,750 °C 次之.使用 KH_2PO_4 改性后的生物炭对 Pb 的吸附能力明显提高.未改性生物炭对 Pb 的吸附量为 39.18~53.35 mg/g; KH_2PO_4 与稻壳质量比值为 0.5 的改性生物炭对 Pb 的吸附量为 49.14~53.35 mg/g,较之同温度下未改性生物炭对 Pb 的吸附量提高了 12.78%~25.42%;质量比值为 1 的改性生物炭对 Pb 的吸附量为 135.60~142.22 mg/g,提高了 166.58%~246.09%;质量比值为 2 的改性生物炭对 Pb 的吸附量为 76.57~87.33 mg/g,提高了 63.69%~95.43%.由此可知相同制备温度下,质量比值为 1 的改性生物炭对溶液中 Pb 的吸附能力最强.

生物炭对溶液中 Zn 的吸附能力如图 2 所示.温度(除未改生物炭外)和改性时 KH_2PO_4 与稻壳的质量比值对生物炭吸附 Zn 的影响规律与对 Pb 的影响规律类似.未改性生物炭在溶液中对 Zn 的吸附量为 18.82~26.00 mg/g;质量比值为 0.5 的改性生物炭对 Zn 的吸附量为 29.98~32.00 mg/g,较之同温度下未改性生物炭对 Zn 的吸附量提高了 23.08%~59.30%;质量比值为 1 的改性生物炭对 Zn 的吸附量为 39.70~46.50 mg/g,提高了 78.85%~110.95%;质量比值为 2 的改性生物炭对 Zn 的吸附量为 33.49~37.46 mg/g,提高了 44.08%~77.95%.

由此获得最佳改性生物炭,即浸渍改性时 KH_2PO_4 与稻壳质量比值为 1、温度为 550 °C 下制备的生物炭.该生物炭对 Pb 的吸附量达 142.22 mg/g,对 Zn 的吸附量达 46.50 mg/g.

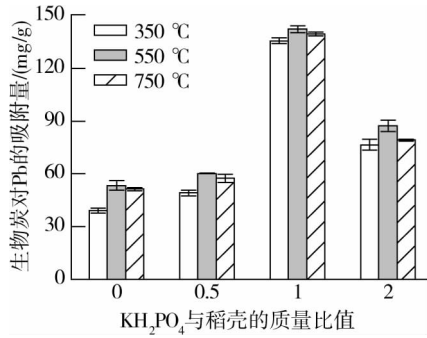


图1 不同生物炭对溶液中 Pb 的吸附量

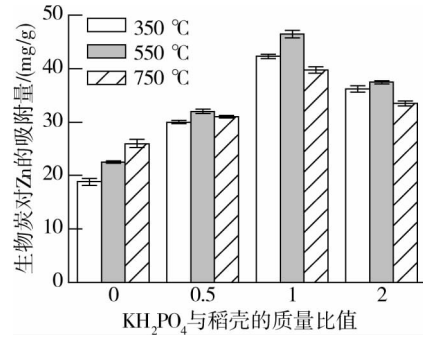


图2 不同生物炭对溶液中 Zn 的吸附量

2.2 生物炭对尾矿污染土壤中 Pb 和 Zn 释放的抑制作用

铜选尾矿污染土壤中添加生物炭后,土壤的 pH, Eh, EC 值及 SO₄²⁻ 含量如表 2 所示.与未添加生物炭的对照相比,添加生物炭明显提高了土壤的 pH 值,且添加改性生物炭的土壤 pH 值增加幅度大于添加未改性生物炭的 pH 值增加幅度.添加未改性生物炭的土壤 pH 值提高了 1.35~2.23 个单位,添加改性生物炭的土壤 pH 值则提高了 1.46~2.67 个单位,且随生物炭添加量的增加而增加.土壤 Eh 值和 SO₄²⁻ 含量均随生物炭添加量的增加而降低,且添加改性生物炭的土壤 Eh 值和 SO₄²⁻ 含量降低幅度明显大于添加未改性生物炭的土壤 Eh 值和 SO₄²⁻ 含量.土壤 EC 值随生物炭添加量的增加而增加,且添加改性生物炭的土壤 EC 值增加幅度大于添加未改性生物炭的土壤 EC 值.

表 2 铜选尾矿污染土壤的 pH, Eh, EC 值及 SO₄²⁻ 含量

处理方式	pH 值	Eh 值/mV	EC 值/(mS/cm)	SO ₄ ²⁻ 含量/(g/kg)
CK-A	4.35	327.45	0.68	1.48
C1-A	5.70	288.44	0.82	1.19
C3-A	6.22	257.84	1.00	0.84
C5-A	6.58	215.85	1.25	0.39
PC1-A	5.81	267.61	0.96	0.71
PC3-A	6.58	241.35	1.09	0.57
PC5-A	7.02	220.74	1.31	0.22

铅锌尾矿污染土壤中添加生物炭后,土壤的 pH, Eh, EC 值及 SO₄²⁻ 含量如表 3 所示,各指标的变化规律与铜选尾矿污染土壤体系的变化一致.

表 3 铅锌尾矿污染土壤的 pH, Eh, EC 值及 SO₄²⁻ 含量

处理方式	pH 值	Eh 值/mV	EC 值/(mS/cm)	SO ₄ ²⁻ 含量/(g/kg)
CK-B	6.48	257.65	0.54	0.71
C1-B	6.83	241.14	0.62	0.60
C3-B	7.57	234.85	0.69	0.45
C5-B	7.83	225.78	0.81	0.29
PC1-B	7.09	233.61	0.71	0.41
PC3-B	7.72	221.54	0.79	0.31
PC5-B	8.18	209.47	0.91	0.24

铜选尾矿污染土壤添加生物炭后, Pb 和 Zn 的有效态抑制率如图 3 所示.添加未改性生物炭的污染土壤, Pb 的有效态抑制率为 30.81%~39.43%, Zn 的有效态抑制率为 17.72%~26.24%;添加改性生物炭的污染土壤, Pb 的有效态抑制率为 75.00%~83.41%, Zn 的有效态抑制率为 51.27%~57.09%.铅锌尾矿污染土壤添加生物炭后, Pb 和 Zn 的有效态抑制率如图 4 所示.添加未改性生物炭的污染土壤, Pb 的有效态抑制率为 35.14%~42.11%, Zn 的有效态抑制率为 19.52%~28.71%;添加改性生物炭的污染土壤, Pb 的有效态抑制率为 81.55%~90.14%, Zn 的有效态抑制率为 54.51%~60.84%.

Pb 和 Zn 的有效态抑制率都随生物炭添加量的增加而增加,改性生物炭对 Pb 和 Zn 的有效态抑制率大于未改性生物炭对 Pb 和 Zn 的有效态抑制率,Pb 的有效态抑制率大于 Zn 的有效态抑制率。

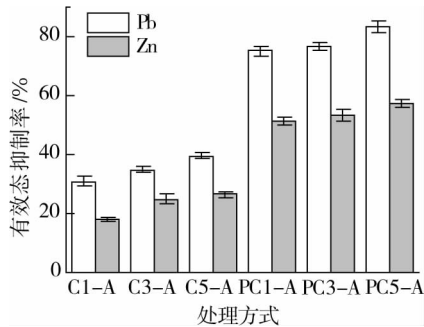


图3 铜选尾矿污染土壤 Pb 和 Zn 的有效态抑制率

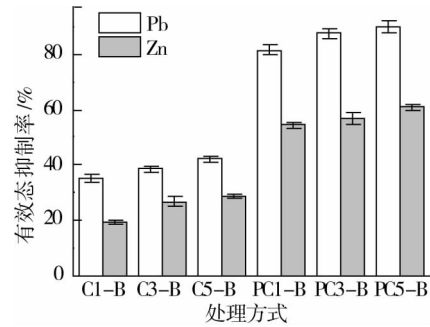


图4 铅锌尾矿污染土壤 Pb 和 Zn 的有效态抑制率

2.3 生物炭对 AMD 污染土壤重金属 Pb 和 Zn 的固定作用

在 BCR 逐级提取法中,重金属离子区分为 4 种不同形态,分别为酸溶态、可还原态、可氧化态以及残渣态,其中酸溶态主要以水溶态、可交换态、碳酸盐结合态存在,在自然界中最容易迁移,植物可直接吸收利用,最容易在生物体内吸收、积累^[19-20]。

铜选尾矿 AMD 污染土壤添加生物炭后,Pb 和 Zn 的固定率如图 5 所示.添加未改性生物炭的污染土壤,Pb 的固定率为 30.25%~42.01%,Zn 的固定率为 20.18%~25.68%;添加改性生物炭的污染土壤,Pb 的固定率为 70.15%~79.48%,Zn 的固定率为 41.05%~52.18%.铅锌尾矿 AMD 污染土壤添加生物炭后,Pb 和 Zn 的固定率如图 6 所示.添加未改性生物炭的污染土壤,Pb 的固定率为 35.12%~44.11%,Zn 的固定率为 23.45%~29.11%;添加改性生物炭的污染土壤,Pb 的固定率为 73.14%~82.16%,Zn 的固定率为 45.65%~57.15%。

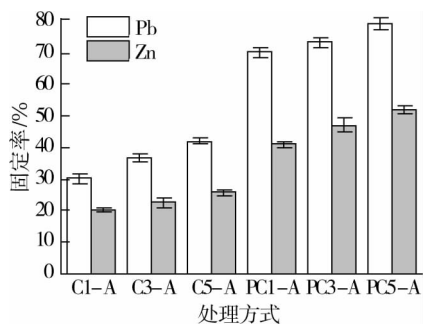


图5 铜选尾矿 AMD 污染土壤 Pb 和 Zn 的固定率

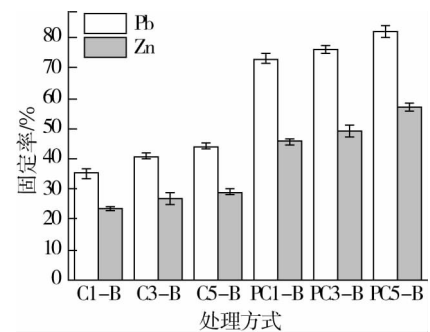


图6 铅锌尾矿 AMD 污染土壤 Pb 和 Zn 的固定率

Pb 和 Zn 的固定率均随生物炭添加量的增加而增加,改性生物炭对 Pb 和 Zn 的固定率大于未改性生物炭对 Pb 和 Zn 的固定率,Pb 的固定率大于 Zn 的固定率。

3 讨论

生物炭有相对较高的比表面积,具有多孔结构,表面含有丰富的官能团,如羧基、酚羟基、羰基等^[6-7]。生物炭的这些性质,使得生物炭可以通过多种方式吸附重金属.但生物炭的表面性质以及吸附能力与生物炭原材料和制备条件(如温度、热解时间等)密切相关^[21-22]。随着热解温度的升高,生物炭的芳香化程度增高,表面酸性官能团数量减少,碱性官能团则增加,同时比表面积增大,微孔结构发育趋于完善^[23]。生物炭对 Pb 等重金属的吸附存在多种机理,主要有物理吸附、离子交换、表面络合(整合)、化学沉淀以及阳离子- π 作用等^[24]。在不同吸附条件下,这些机理可单独作用,也可协同作用.本试验发现,除个别情况外(未改性生物炭对 Zn 的吸附),随着制备温度的升高,生物炭对 Pb 和 Zn 的吸附量呈现出先增大后降低的现象.这与稻壳生物表面官能团类型、数量、比表面及孔隙特征等表面性质密切相关.已有研究表明,无论是

从结构的形成还是官能团类型、数量来看,500℃是稻壳生物炭形成的适宜温度^[25]。较低温度(300℃)下生物炭表面含氧官能团多,吸附以离子交换作用为主,较高温度(700℃)下由于表面具有高度共轭的芳香化结构,吸附以阳离子- π 作用为主,而在中等温度(500℃)下,由于其合适的孔隙结构和相对较多类型的官能团,可以存在多种重要吸附机理的协同作用。

经磷酸盐浸渍改性后生物炭的吸附能力增强,可能是由于:其一,改性增加了生物炭中的钾(K),从而提高了生物炭的阳离子交换量;其二,磷(P)可以进入到生物炭高分子中形成C-O-P等新键^[26],增加了吸附点位;其三,也可能是最主要的原因,采用 KH_2PO_4 浸渍改性后,高温下在生物炭表面会形成偏磷酸钾(KPO_3)和焦磷酸钾($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$)等新的矿物^[27]。偏磷酸盐是由2个或多个磷酸基团通过O-P-O键(直链或环状)形成的(也称为多磷酸盐),它很容易与重金属发生螯合作用。此外,Pb等重金属可通过与焦磷酸盐钾反应而形成极难溶的沉淀,如形成 $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 等。

同温度下,改性后的生物炭吸附能力整体上随改性时 KH_2PO_4 与稻壳质量比值的增大而增大,但质量比值超过1后反而有所降低。这是由于钾盐对生物质热解具有催化作用^[28],加速了稻壳中纤维素和半纤维素的热裂解,有利于多孔碳结构的形成;但当质量比值太高时,则会因其原料中生物质含量低而无机质含量较高,导致生物炭表面官能团类型、数量、比表面积和孔隙结构向不利于吸附的方向变化。

生物炭对重金属具有吸附作用,这是生物炭固定土壤中重金属的主要机制之一。因此,生物炭的添加有利于土壤中重金属的固定;同时,由于改性生物炭较之未改性生物炭对重金属有更强的吸附能力,从而添加改性生物炭使得土壤中重金属的固定效果更好。

生物炭的碱性效应对土壤中重金属的固定亦具有重要作用。从表2和表3可以看出,生物炭呈碱性,加入生物炭会提高土壤pH值,从而提高土壤对重金属的固定率。此外,尾矿中含有黄铁矿和磁黄铁矿等含硫矿物,自然环境中会氧化产酸,S氧化成 SO_4^{2-} ,酸化会导致土壤中重金属的解吸,而生物炭的加入可抑制尾矿中硫化矿物的氧化产酸过程^[2],从而有利于土壤中重金属的固定。

4 结论

1) KH_2PO_4 改性后的稻壳生物炭对溶液中Pb和Zn的吸附能力增强,当 KH_2PO_4 与稻壳质量比值为1,制备温度为550℃时,吸附量最大。

2) 尾矿污染的土壤Eh值和 SO_4^{2-} 含量随生物炭添加量的增加而降低,添加未改性生物炭的土壤Eh值和 SO_4^{2-} 含量降低幅度小于添加改性生物炭的降低幅度;生物炭可抑制尾矿中硫化矿物氧化产酸过程,改性生物炭的抑制作用大于未改性生物炭的抑制作用。

3) 生物炭可明显降低尾矿污染土壤中Pb和Zn的有效态,对Pb有效态的抑制作用大于对Zn有效态的抑制作用,且改性生物炭的抑制作用大于未改性生物炭的抑制作用。

4) 生物炭对AMD污染土壤中Pb和Zn均有明显固定作用,对Pb的固定作用大于对Zn的固定作用,且改性生物炭的固定作用大于未改性生物炭的固定作用。

参考文献:

- [1] 程琳琳,朱申红.国内外尾矿综合利用浅析[J].中国资源综合利用,2005(11):30-32.
- [2] 盘丽珍.大豆秸秆生物炭对金属硫化物尾矿污染土壤的修复作用[D].湘潭:湖南科技大学,2017.
- [3] Mccauley C. Assessment of passive treatment and biogeochemical reactors for ameliorating acid mine drainage at Stockton coal mine[D]. New Zealand:University of Canterbury Civil, 2011.
- [4] Aubertin M, Bussière B, Pabst T, et al. Review of the reclamation techniques for acid-generating mine wastes upon closure of disposal sites[C]//Geo-Chicago 2016, 2016: 343-358.
- [5] Lu H L, Zhang W H, Yang Y X, et al. Relative distribution of Pb^{2+} sorption mechanisms by sludge-derived biochar[J].

- Water Research, 2012, 46(3): 854–862.
- [6] 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.
- [7] 李力, 刘娅, 陆宇超, 等. 生物炭的环境效应及其应用的研究进展[J]. 环境化学, 2011, 30(8): 1411–1421.
- [8] 何选明, 冯东征, 敖福祿, 等. 生物炭的特性及其应用研究进展[J]. 燃料与化工, 2015, 46(4): 1–4.
- [9] 张祥, 王典, 姜存仓, 等. 生物炭及其对酸性土壤改良的研究进展[J]. 湖北农业科学, 2013, 52(5): 997–1000.
- [10] Zhao L, Cao X D, Mašek O, et al. Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 256–257: 1–9.
- [11] 赵志伟, 陈晨, 梁志杰, 等. 锰氧化物改性生物炭对水中四环素的强化吸附[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(1): 194–201.
- [12] Yang T, Lua A C. Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by physical activation [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 267(2): 408–417.
- [13] 张慧. 炭化秸秆对水体中氨氮、磷的去除效果研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2009.
- [14] 郭海燕. 磷酸二氢钾的作用机理及综合施用技术[J]. 现代化农业, 2020, 497(12): 26–27.
- [15] Zhao J T, Giammar D E, Pasteris J D, et al. Formation and aggregation of lead phosphate particles: implications for lead immobilization in water supply systems [J]. Environmental Science and Technology, 2018, 52(21): 12612–12623.
- [16] Masulili A, Utomo W H, Ms S. Rice husk biochar for rice based cropping system in acid soil 1. The characteristics of rice husk biochar and its influence on the properties of acid sulfate soils and rice growth in West Kalimantan, Indonesia [J]. Journal of Agricultural Science, 2010, 2(1): 39–47.
- [17] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
- [18] Ren J, Zhao Z, Ali A, et al. Characterization of phosphorus engineered biochar and its impact on immobilization of Cd and Pb from smelting contaminated soils [J]. Journal of Soils and Sediments, 2019, 20(22): 1–12.
- [19] Zhao L, Cao X D, Zheng W, et al. Coprolysis of biomass with phosphate fertilizers to improve biochar carbon retention, slow nutrient release, and stabilize heavy metals in soil [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(3): 1630–1636.
- [20] Zhao K L, Liu X M, Zhang W W, et al. Spatial dependence and bioavailability of metal fractions in paddy fields on metal concentrations in rice grain at a regional scale [J]. Journal of Soils & Sediments, 2011, 11(7): 1165–1177.
- [21] Oliveira F R, Patel A K, Jaisi D P, et al. Environmental application of biochar: current status and perspectives [J]. Bioresource Technology, 2017, 246: 110–122.
- [22] 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, 2013, 99(3): 19–33.
- [23] 高凯芳, 简敏菲, 余厚平, 等. 裂解温度对稻秆与稻壳制备生物炭表面官能团的影响[J]. 环境化学, 2016, 35(8): 1663–1669.
- [24] 王路星, 周新涛, 罗中秋, 等. 农林废弃物吸附废水中重金属 Pb^{2+} 的性能及机理研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(9): 17115–17123.
- [25] 刘杰, 施胜利, 贾月慧, 等. 不同热解温度生物炭对 $Pb(II)$ 的吸附研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(11): 2586–2593.
- [26] Li Y X, Zhang X, Yang R G, et al. The role of H_3PO_4 in the preparation of activated carbon from NaOH-treated rice husk residue [J]. RSC Advances, 2015, 41(5): 32626–32636.
- [27] 高瑞丽. 磷与氧化改性生物炭对水体和土壤中铅的固定效果及机制[D]. 武汉: 华中农业大学, 2020.
- [28] Jensen A, Dam-Johansen K, Wójtowicz M A, et al. TG-FTIR study of the influence of potassium chloride on wheat straw pyrolysis [J]. Energy & Fuels, 1998, 12: 929–938.