

生物炭对土壤重金属影响研究进展

陶术平^{1,2}, 向速林^{1*}, 桑文静², 沈 峥², 王道京², 袁 吉³

(1. 华东交通大学土木建筑学院, 江西 南昌 330013; 2. 同济大学现代农业科学与工程研究院, 上海 200092; 3. 中建五局工业设备安装有限公司, 湖南 长沙 410004)

摘要: 简要介绍了生物炭的起源与理化性质, 详细阐述了生物炭对土壤重金属的吸附机理、吸附影响因素和运动迁移的影响, 以为生物炭的应用和推广提出相关建议。

关键词: 生物炭; 重金属; 吸附机理; 影响因素; 运动迁移

中图分类号: X53

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)01-0045-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.01.011

Research progress of the effects of biochar on soil heavy metals

TAO Shu-ping^{1,2}, XIANG Su-lin^{1*}, SANG Wen-jing², SHEN Zheng², WANG Dao-jing², YUAN Ji³

(1. School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiao Tong University, Nanchang 330013, China;

2. Institute of Modern Agricultural Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

3. CCFEB Industrial Equipment Installation Co., Ltd., Changsha 41004, China)

Abstract: The source and the physicochemical properties of biochar are briefly introduced. The mechanism and influencing factors of heavy metals adsorbed by biochar are discussed. The effects of biochar on the bioavailability of heavy metals in soil are analyzed. The suggestions about the application and promotion of biochar are given in the end.

Key words: biochar; heavy metals; adsorption mechanism; influencing factor; transport

随着工业化的进程, 土壤中重金属的污染问题越来越严重。重金属污染具有隐蔽性、潜伏性、滞后性、积累性等特点, 特别是一旦污染即不可逆转。因此, 土壤重金属污染已成为一个重要的环境问题, 受到越来越多的关注, 并日益成为环境、土壤科学家们研究的热点。

生物炭(biochar)是在部分和完全缺氧条件下, 将秸秆、木材、畜禽粪便等生物质通过高温裂解(<700℃)产生的^[1], 作为一种吸附剂, 对土壤中的重金属有很高的吸附效率^[2]。生物炭主要由C(50%以上)、H、O等元素组成, 含有少量的灰分, 生物炭呈现碱性, 制备生物炭的裂解温度越高, 碱性越强^[3]。生物炭具有较大的比表面积、较多的官能团、大的孔隙率等特征, 可应用于不同的环境和有不同的环境效应^[2-3]。生物炭也可应用于土壤改良, 如固定土壤中CO₂^[4], 延缓肥料养分的淋失来提高土壤的肥力^[5], 使土壤有害物质降解或失活来增强土壤肥力^[6]。

近年来国内外从以下2个方面来研究生物炭: 一方面是研究常见的几种土壤因素(pH、离子强度、

水相饱和度等)对生物炭在土壤中运动迁移的影响; 另一方面是研究生物炭协同污染物在土壤中迁移。考虑到生物炭制备的原材料和方式不同, 制备的生物炭各个方面(如吸附效果、吸附机理、元素组成等)都存在差异, 因此许多方面还需深入研究。本文中探讨了生物炭对重金属在土壤环境中的吸附机理、吸附影响因素以及迁移, 为生物炭的应用提供相关参考。

1 生物炭与重金属间的相互作用

生物炭对重金属的吸附过程可以描述为重金属在生物炭表面及内部的汇集过程, 其吸附机理主要包括分配作用和表面吸附作用。分配作用主要表现为等温吸附曲线呈线性、弱的溶质吸收和非竞争吸附, 吸附过程与有机质有关, 而与表面积大小无关。表面吸附过程则是利用分子和原子间的作用力吸附的过程, 可分为物理吸附和化学吸附。除了上述2种机制外, 还存在一些微观机制, 如孔隙作用, 生物炭表面丰富的孔隙不仅可以物理诱捕污染物, 还可以进行孔隙吸附。生物炭对重金属的作用机理如

收稿日期: 2016-05-12; 修回日期: 2016-11-05

作者简介: 陶术平(1989-), 男, 硕士生; 向速林(1978-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为污染控制技术, 通讯联系人, 0791-87046081, slx-jiang2001@163.com。

表 1 所示。

表 1 常见生物炭对重金属的吸附作用

污染物	生物炭原料	热解温度/°C	作用机理
Cd ^[7]	玉米秸秆、棉秆、 麦秸、稻草、杨树	600	吸附和表面官能团作用
Pb、As ^[8]	蔗渣	—	提高 pH 和 DOC, 提高移动性
Cd、Pb、Cu、Zn、Ni ^[9]	木材	—	吸附, 含磷有机物络合
Cd、Pb、As、Cu、Zn、 Ni、Cr ^[10]	污水污泥	450	有机质作用

生物炭表面丰富的含氧官能团可与重金属离子产生络合和共沉淀作用, 而生物炭中富含的 Na、K、Mg、Ca 等离子以及生物炭中的碳类物质, 会在水溶液中析出并与重金属离子发生离子交换作用。Uchimiya 等^[11]发现当生物炭与溶液中的重金属离子作用后, 溶液的 pH 降低, 说明重金属离子置换出了生物炭表面酸性官能团中的 H。生物炭的矿质成分中富含 Na、K、Mg、Ca 等阳离子以及 PO_4^{3-} 和 CO_3^{2-} 等无机盐类, 不仅会增加溶液的碱性, 其中的阳离子会析出与重金属离子发生离子交换作用, 无机盐类会与重金属离子形成沉淀, 如 Cao 等^[12]在研究牛粪生物炭吸附 Pb 时, 在 XRD 光谱上发现 Pb 与 PO_4^{3-} 和

CO_3^{2-} 形成了 $\beta\text{-Pb}_9(\text{PO}_4)_6$ 和 $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 沉淀。生物炭在同时与多种重金属离子作用时, 不同作用机制的相对贡献也不同, 如 Xu 等^[13]运用双 Langmuir 模型分析得知生物炭吸附 Pb 时, 13% ~ 16% 为表面吸附作用, 84% ~ 87% 为沉淀作用; 以及采取可视化 MINTEQA2 软件分析知, 在吸附 Cu、Zn、Cd 这 3 种离子时, 75% ~ 80% 为沉淀作用而仅仅 25% 左右为表面络合作用, 且 CO_3^{2-} 的贡献大于 PO_4^{3-} , 表面吸附作用很小。几种作用机制之间也存在相互影响相互制约, 如通过离子交换的重金属固定作用受制于其他控制因素, 如 $\pi-\pi$ 共价键以及 pH 依赖型沉淀作用。

目前生物炭在水环境中与重金属的相互作用机理已有了较为系统的研究, 但生物炭对重金属的吸附现阶段主要还停留在吸附效果和初步的作用机制方面。生物炭作为一种土壤改良剂, 更多是治理土壤系统中的重金属污染物, 除了吸附方面的研究外, 还需要更多在土壤重金属固定方面的研究, 而这方面的研究仍比较匮乏, 有待进一步研究。

2 生物炭吸附重金属的影响因素

2.1 生物炭原材料

废水中重金属的回收以及土壤中重金属的富集与固定已成为重金属治理领域的重要课题。生物炭

modified hierarchical ZSM-5 catalysts in benzene alkylation with methanol[J]. Catal Lett, 2014, 145(2): 715-722.

[24] Hu Hualei, Zhang Qunfeng, Cen Jie, et al. High suppression of the formation of ethylbenzene in benzene alkylation with methanol over ZSM-5 catalyst modified by platinum[J]. Catal Commun, 2014, 57: 129-133.

[25] Hu Hualei, Lyu Jinghui, Rui Jiayao, et al. The effect of Si/Al ratio on the catalytic performance of hierarchical porous ZSM-5 for catalyzing benzene alkylation with methanol[J]. Catal Sci Technol, 2016, 6(8): 2647-2652.

[26] Gao Ke, Li Shuzhen, Wang Lei, et al. Study of the alkylation of benzene with methanol for the selective formation of toluene and xylene over $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-La}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ [J]. RSC Adv, 2015, 5: 45098-45105.

[27] 李婷婷. ZSM-5/11 共晶分子筛与多级孔道 ZSM-5 分子筛的合成及应用[D]. 上海: 华东理工大学, 2014.

[28] 刘全昌. 改性 ZSM-5 和 MCM-49 分子筛上苯与甲醇烷基化研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.

[29] 赵文平. 甲醇在纳米 HZSM-5 和 HMCM-22 沸石上芳构化和烷基化[D]. 大连: 大连理工大学, 2014.

[30] 夏新平, 王瑶, 冯丽梅. 乌石化放大试验苯甲醇烷基化[J]. 石油化工应用, 2014, 33(5): 128-128. ■

(上接第 44 页)

[15] Wen Zhenhao, Xia Tengfei, Liu Minghui, et al. Methane formation mechanism in methanol to hydrocarbon process: A periodic density functional theory study[J]. Catal Commun, 2015, 75: 45-49.

[16] 付朋. 苯与甲醇烷基化制甲苯、二甲苯催化剂的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2010.

[17] 王雨勃, 王月梅, 龚燕芳, 等. HZSM-5 分子筛催化苯和甲醇甲基化反应研究[J]. 石油化工技术与经济, 2014, 30(4): 30-35.

[18] 李燕燕. 苯、甲醇烷基化催化剂的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2011.

[19] 赵博. 改性纳米 HZSM-5 催化剂上苯和甲醇的烷基化[D]. 大连: 大连理工大学, 2013.

[20] Deng Wei, He Xuan, Zhang Chao, et al. Promoting xylene production in benzene methylation using hierarchically porous ZSM-5 derived from a modified dry-gel route[J]. Chin J Chem Eng, 2014, 22(8): 921-929.

[21] 陆璐. ZSM-5 分子筛催化苯、甲醇烷基化反应的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2012.

[22] 陆璐, 张会贞, 朱学栋. 多级孔 ZSM-5 分子筛的合成及催化苯、甲醇烷基化反应的研究[J]. 石油学报: 石油加工, 2012, 28(S1): 111-115.

[23] Hu Hualei, Zhang Qunfeng, Cen Jie, et al. Catalytic activity of Pt

因其巨大的比表面积、发达的孔隙结构和丰富的表面基团而成为极好的吸附剂。生物炭是一种十分复杂的碳类物质,其性质受原料影响非常大,而生物炭的性质不同直接影响其对不同重金属的吸附能力。王群^[14]选取小麦秸秆、玉米秸秆、青草3种植物类原料和猪粪、蛋壳、污泥3种市政垃圾类原料分别制取生物炭,分析产物性质与原材料之间的关系。结果发现,pH和表面电荷性受原料的影响小,而比表面积大小受原料影响较大。Liu等^[15]研究了森木和稻壳为原料制取的2种生物炭对Pb的吸附,结果显示,森木生物炭表现出了更强的吸附性能,其吸附量约为稻壳生物炭的2倍。

2.2 生物炭的热解温度

生物炭制取过程中,为了适应不同的需求,会采用不同的热解温度。而热解温度对生物炭性质产生巨大的影响。王群^[14]研究显示,随着热解温度的升高,生物炭的C含量增加,芳香化程度更大,碱性增强,对土壤改良效果提高;比表面积增大,微孔增加,但物相组成和分子结构改变较小,对土壤中的有机污染物吸附效果更好。Uchimiya等^[16]将棉籽壳在5种不同温度下进行厌氧热解制取生物炭,研究结果表明,不同的热解温度下制取的生物炭对重金属的吸附能力也有很大的差异。

2.3 外部环境

除了生物炭本身性质外,外部环境对生物炭和重金属离子间的相互作用效果也起着举足轻重的作用。如溶液pH,一般情况下,在低pH条件下,生物炭对重金属的吸附效果较差,随着pH的升高,吸附效果逐渐增强。对于一般重金属来说,生物炭的吸附效果是随着pH的增加先增加后减少,因为质子化作用在pH=5时是最弱的,当pH高于5时,质子化作用会出现反复^[17],且在高pH条件下,会产生羟基络合基团,影响重金属的吸附^[18]。除了溶液pH,在实际环境中,重金属离子会和许多其他离子以及有机物共存在同一体系中,这些物质会互相制约或者互相促进,对处理效果产生很大的影响。Kong等^[19]研究了菲的存在对生物炭吸附汞[Hg(II)]能力的影响,研究结果表明,菲和汞的共存会产生相互抑制吸附的效果,当菲浓度较低时,两者对吸附位点的竞争性很强,而当菲浓度较高时,生物炭对菲的吸附主要是通过沉淀作用而不是表面吸附,因此,对汞吸附的抑制作用会减弱。Zou等^[20]的实验也表明中性红与铜[Cu(II)]之间也存在相

互抑制的作用。

重金属在生物炭上的吸附也受溶液温度的影响。系统温度的改变会影响吸附质的传质速率,随着溶液温度的增加,离子传递过程加快,不仅能缩短吸附平衡时间,更能增加吸附量。Liu等^[15]的研究采用森木和秸秆生物炭在3种不同实验温度下对Pb进行吸附,同时计算吸附过程中动力学参数的变化。结果表明,2种生物炭对Pb的吸附是吸热的过程,所以温度的提高有利于Pb的吸附,较高的温度可以为重金属离子提供更多的能量冲破生物炭表面的扩散层进入内部,提高吸附量。但也有研究通过对热力学参数吉布斯自由能(ΔG)的计算发现,生物炭对重金属的吸附并非是完全自发的过程^[21],因此,温度对生物炭吸附能力的影响还有待进一步的研究。

生物炭吸附土壤中的重金属时,影响因素甚多,像生物炭原材料、制备时的热解温度、土壤溶液的pH、离子强度、温度等,对此,现在还没有系统的研究,未来应着重于这方面的研究。

3 生物炭对土壤中重金属迁移行为的影响

生物炭颗粒在土壤中的迁移转化,不仅影响其本身的稳定性,更对吸附在其表面的污染物的运动迁移产生了巨大的影响,还可能会激活已稳定在土壤中的污染物。大量的前期研究已证实,生物炭的施入会显著降低土壤中污染物的移动性以及生物有效性。Hua等^[22]研究分析了生物炭在污泥堆肥过程中对Cu、Zn元素迁移的影响。发现相较于原始材料而言,经生物炭改良的堆肥化污泥其提取态Cu和Zn比例分别下降了44.4%和19.3%。Chen等^[23]也指出在猪粪堆肥过程中Cu和Zn的迁移性随生物炭添加量的增加而下降。除了本身对于污染物强大的吸附能力外,生物炭的添加会导致土壤环境碱性的增加,增强土壤本身对重金属的固定性能,同时,在环境中极为稳定的生物炭也会释放出少量的水溶性有机碳(WSOC),作为一种有机改良剂在土壤重金属的迁移转化过程中发挥着重要的作用。当然,并非对于所有污染物,生物炭都会有效固定。

生物炭颗粒协同污染物在土壤系统中迁移的示意图见图1。生物炭携带污染物在土壤中的迁移也受到诸多因素的影响,主要有土壤因素和生物炭性质以及人为因素。

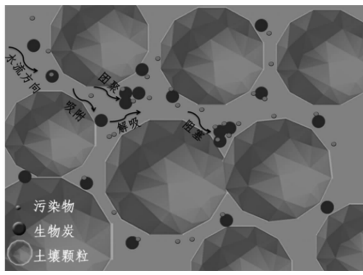


图 1 生物炭协同污染物在土壤中的迁移机理

3.1 土壤环境

生物炭在土壤中的运动迁移很大程度上受到土壤水环境的影响,如土壤水溶液的 pH、离子强度以及水相饱和度等,影响因素众多,目前国内外在这方面已有初步的研究。土壤性质的变化不仅影响生物炭本身的迁移能力,对吸附在生物炭表面重金属的迁移也有较大影响。Uchimiya 等^[24]研究发现,相较于碱性土壤,生活垃圾制备的生物炭在酸性土壤中对 Cu 吸附更好,即生物炭携带 Cu 在碱性土壤中运动性更强。Uchimiya 等^[24]也发现,生物炭在黏土中对 Cu 吸附性好。Zhang 等^[25]用石英砂模拟土壤进行土柱穿透实验,发现 pH、离子强度以及水相饱和度对生物炭在土柱中迁移影响很大,随着 pH 和水相饱和度的增大,生物炭迁移更快,对吸附在生物炭表面重金属的迁移也更快;离子强度正好相反,其越大,生物炭会更多滞留在土柱中。

3.2 生物炭特性

生物炭的性质与其原料、制备方法、热解温度等因素有关,其性质的改变不仅影响生物炭的迁移性能,也会影响生物炭在运动过程中对污染物的吸附。Wang 等^[26]研究发现,对于生物炭颗粒粒径的变化,Zeta 电位测试结果表明,纳米级生物炭颗粒(NP)的 Zeta 电位比微米级生物炭颗粒(MP)的更低,原因是 MP-MP 和 MP-石英砂之间的排斥势阱要比 NP-NP 和 NP-石英砂大 1~2 倍。因此纳米级的生物炭与重金属离子之间具有更强的静电吸引力,但对于纳米级生物炭,多孔介质的诱捕作用很弱,因此移动性更强,容易携带吸附的污染物进入深层土壤。Uchimiya 等^[27]在已知羧基含量的 NOM 存在和不存在条件下研究了蒸汽法制备生物炭的影响。为了模拟氧化作用对炭老化的影响实验,他们用磷酸对生物炭进行不同时间的处理。实验结果表明,生物炭的有机成分和具有高羧基含量的 NOM 可使得被碱性土壤固定滞留的 Cu(II)发生迁移。

3.3 化学改性

现今,仅依靠单纯的生物炭来提高土壤中污染

物的稳定性已不能满足人们的需要,通过对生物炭的改性来提高其对土壤中污染物的固持作用是研究的热点之一。Xue 等^[28]采用过氧化氢改性生物炭,土柱实验结果表明,改性后的生物炭对土壤中重金属的吸附能力和固定能力可以提高近 20 倍,且生物炭本身在土壤中更加稳定,迁移能力减弱。Inyang 等^[29]也进行了类似的研究,他们利用生物炭来吸附和滞留土壤中的工程纳米颗粒(ENPs)如银纳米颗粒、碳纳米管、二氧化钛等,这些物质对土壤水溶液中的重金属离子有很好的吸附作用^[30]。因此,生物炭对这些物质运动迁移过程产生的影响间接影响了它们表面所吸附污染物的运动迁移。

结合世界上许多对生物炭固定土壤中污染物的研究成果可以发现,生物炭对于土壤中污染物的治理效果非常显著,但是因为不同的生物炭性质不同,对土壤中不同污染物的影响效果也不同。因此在应用时,需要根据土壤的状况以及要处理污染物的性质选择最为合适的生物炭。另外,寻找一个好的方法对生物炭进行改性,可以很大程度上提高对污染物的处理能力和在土壤中的稳定性;另一方面,关于生物炭对污染物迁移行为的影响,还有许多因素需要考虑。

4 展望

通过生物炭对重金属在土壤环境中的吸附机理、吸附影响因素以及迁移的研究结果表明,生物炭可能未必对所有的土壤污染都是万能药,但综合来看,生物炭对于降低土壤中重金属的生物有效性以及增加这些重金属的稳定性有着显著的影响。然而,仍需更多的研究工作来确定生物炭对土壤重金属的影响,从而能引导人们更好地利用生物炭治理土壤污染并将风险最小化。可以从以下几个方面来探讨:一是由于生物炭的原材料和制备方式不同,制备的生物炭存在差异,研究结果很难统一,需要统一生物炭的制备和使用规范;二是目前生物炭对土壤中重金属等有机物吸附大多集中在实验室的短期实验,缺乏长期的田间试验;三是生物炭对土壤中重金属等有机物吸附机制也有差异,未来应集中在机理的研究和利用模型解释不同种生物炭对重金属的吸附;四是找到一个好的方法对生物炭进行改性,提高对重金属等污染物的处理。

参考文献

[1] Roberts K G, Gloy B A, Joseph S, et al. Life cycle assessment of

- biochar systems; Estimating the energetic, economic, and climate change potential[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(2):827-833.
- [2] 陈晓博. 生物炭环境效应和在农业面源污染防治中的作用[J]. *北方环境*, 2013, (6):66-68.
- [3] 何绪生, 耿增超, 余雕, 等. 生物炭生产与农用的意义及国内外动态[J]. *农业工程学报*, 2011, 27, (2):1-7.
- [4] Bourne D, Fatima T, van Meurs P, *et al.* Is adding charcoal to soil a good method for CO₂ sequestration-modeling a spatially homogeneous soil[J]. *Applied Mathematical Modelling*, 2014, 38, (9/10):2463-2475.
- [5] 何绪生, 张树清, 余雕, 等. 生物炭对土壤肥料的作用及未来研究[J]. *中国农学通报*, 2011, 27(15):16-25.
- [6] Grossman J M, O'Neill B E, Tsai S M, *et al.* Amazonian anthrosols support similar microbial communities that differ distinctly from those extant in adjacent, Unmodified soils of the same mineralogy[J]. *Microbial Ecology*, 2010, 60(1):192-205.
- [7] Sun J, Lian F, Liu Z, *et al.* Biochars derived from various crop straws: Characterization and Cd(ii) removal potential[J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2014, 106:226-231.
- [8] Abdelhafez A A, Li J, Abbas M H. Feasibility of biochar manufactured from organic wastes on the stabilization of heavy metals in a metal smelter contaminated soil[J]. *Chemosphere*, 2014, 117C:66-71.
- [9] Rees F, Simonnot M O, Morel J L. Short-term effects of biochar on soil heavy metal mobility are controlled by intra-particle diffusion and soil pH increase[J]. *European Journal of Soil Science*, 2014, 65(1):149-161.
- [10] Song X D, Xue X Y, Chen D Z, *et al.* Application of biochar from sewage sludge to plant cultivation: Influence of pyrolysis temperature and biochar-to-soil ratio on yield and heavy metal accumulation[J]. *Chemosphere*, 2014, 109:213-220.
- [11] Uchimiya M, Lima I M, Thomas Klasson K, *et al.* Immobilization of heavy metal ions(Cu II, Cd II, Ni II, and Pb II) by broiler litter-derived biochars in water and soil[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(9):5538-44.
- [12] Cao X, Harris W. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(14):5222-5228.
- [13] Xu X, Cao X, Zhao L, *et al.* Removal of Cu, Zn, and Cd from aqueous solutions by the dairy manure-derived biochar[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(1):358-368.
- [14] 王群. 生物质源和制备温度对生物炭构效的影响[D]. 上海: 上海交通大学, 2013.
- [15] Liu Z, Zhang F S. Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1):933-939.
- [16] Uchimiya M, Klasson K T, Wartelle L H, *et al.* Influence of soil properties on heavy metal sequestration by biochar amendment: 1. Copper sorption isotherms and the release of cations[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(10):1431-1437.
- [17] Mohan D, Kumar H, Sarswat A, *et al.* Cadmium and lead remediation using magnetic oak wood and oak bark fast pyrolysis bio-chars[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 236:513-528.
- [18] Kula I, Uğurlu M, Karaoğlu H, *et al.* Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(3):492-501.
- [19] Kong H, He J, Gao Y, *et al.* Cosorption of phenanthrene and mercury(II) from aqueous solution by soybean stalk-based biochar[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(22):12116-12123.
- [20] Zou W, Bai H, Gao S. Competitive adsorption of neutral red and Cu²⁺ onto pyrolytic char: Isotherm and kinetic study[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2012, 57(10):2792-2801.
- [21] Chen X, Chen G, Chen L, *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.
- [22] Hua L, Wu W, Liu Y, *et al.* Reduction of nitrogen loss and Cu and Zn mobility during sludge composting with bamboo charcoal amendment[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2009, 16(1):1-9.
- [23] Chen Y X, Huang X D, Han Z Y, *et al.* Effects of bamboo charcoal and bamboo vinegar on nitrogen conservation and heavy metals immobility during pig manure composting[J]. *Chemosphere*, 2010, 78(9):1177-1181.
- [24] Uchimiya M, Klasson K T, Wartelle L H, *et al.* Influence of soil properties on heavy metal sequestration by biochar amendment: 1. Copper sorption isotherms and the release of cations[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(10):1431-1437.
- [25] Zhang W, Niu J Z, Morales V L, *et al.* Transport and retention of biochar particles in porous media: Effect of pH, ionic strength, and particle size[J]. *Ecohydrology*, 2010, 3(4):497-508.
- [26] Wang D J, Zhang W, Hao X Z, *et al.* Transport of biochar particles in saturated granular media: Effects of pyrolysis temperature and particle size[J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47(2):821-828.
- [27] Uchimiya M, Lima I M, Klasson K T, *et al.* Contaminant immobilization and nutrient release by biochar soil amendment: Roles of natural organic matter[J]. *Chemosphere*, 2010, 80(8):935-940.
- [28] Xue Y, Gao B, Yao Y, *et al.* Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar(hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: Batch and column tests[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 200/201/202:673-680.
- [29] Inyang M, Gao B, Wu L, *et al.* Filtration of engineered nanoparticles in carbon-based fixed bed columns[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 220:221-227.
- [30] Tian Y, Gao B, Morales V L, *et al.* Methods of using carbon nanotubes as filter media to remove aqueous heavy metals[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 210:557-563. ■