

生物质炭对土壤吸附 Zn^{2+} -DEP 复合污染溶液中 Zn^{2+} 的影响

钱 钱¹, 杨 兴^{2,3}, 郭 明⁴, 秦 鹏¹, 徐 颂³, 王海龙^{2,3}

(1. 浙江农林大学 环境与资源学院, 浙江 杭州 311300; 2. 浙江农林大学 浙江省土壤污染生物修复重点实验室, 浙江 杭州 311300; 3. 广东省生物炭工程技术研究中心, 广东 佛山 528000; 4. 浙江农林大学 理学院, 浙江 杭州 311300)

摘要: 为研究施用生物质炭后土壤对重金属-邻苯二甲酸酯(PAEs)复合污染物的吸附效果, 选取猪炭和法国梧桐 *Platanus orientalis* 炭, 采用批量吸附试验, 并初步探究其动力学和热力学吸附机理。结果表明: 猪炭(PB)和法国梧桐炭(POB)均可促进土壤对重金属-PAEs 复合污染溶液中锌离子(Zn^{2+})的吸附, 且随生物质炭施加量的增加更加明显, 其中相较不加生物质炭的处理, 施加质量分数为 2%PB 可使饱和吸附量提高 31.61%, 是施加质量分数为 2% POB 的 5.90 倍。动力学吸附行为可采用准二级动力模型较好描述, 主要吸附过程包括液膜扩散和颗粒内扩散。热力学吸附过程为自发的吸热反应, 并以氢键作用力为主。此外, DEP 为典型的 PAEs, 其添加可促进土壤对溶液中 Zn^{2+} 的吸附。图 5 表 3 参 39

关键词: 土壤学; 生物质炭; 吸附机理; 重金属-PAEs; 动力学; 热力学

中图分类号: S714 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-0756(2019)06-1051-11

Adsorption of Zn^{2+} from a Zn^{2+} -DEP (diethyl phthalate) composite solution using biochars in soil

QIAN Qian¹, YANG Xing^{2,3}, GUO Ming⁴, QIN Peng¹, XU Song³, WANG Hailong^{2,3}

(1. College of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, Zhejiang, China; 2. Key Laboratory of Soil Contamination Bioremediation of Zhejiang Province, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, Zhejiang, China; 3. Biochar Engineering Technology Research Center of Guangdong Province, Foshan 528000, Guangdong, China; 4. School of Science, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, Zhejiang, China)

Abstract: To determine the effect of biochar application on adsorption capacity of contaminants from soils, biochars derived from dead pigs (PB) and *Platanus orientalis* branches (POB) were selected. A batch equilibration method was used to explore the underlying mechanisms of kinetic and thermodynamic adsorption. Treatments included an untreated control, 2% PB-treated soil, and 2% POB-treated soil, and were replicated three times. Results indicated that both PB and POB enhanced adsorption capacity of Zn^{2+} from a Zn^{2+} -DEP (diethyl phthalate) composite solution ($P < 0.05$), and the capacity increased with an increase of biochar application rates ($P < 0.05$). Compared with the untreated control, saturated adsorption increased 31.61% in the 2% PB-treated soil, which was 5.90 times that of the 2% POB-treated soil. Additionally, adsorption kinetics could be well described by a pseudo-second order kinetics model with adsorption processes mainly including liquid film and intraparticle diffusion. The thermodynamic adsorption process was a spontaneous endothermic reaction primarily controlled by a hydrogen bonding force. In addition, the application of DEP obviously promoted the adsorption of Zn^{2+} onto the soils ($P < 0.05$). This study could provide a scientific reference for the application of

收稿日期: 2018-12-24; 修回日期: 2019-04-03

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(21577131, 21876027); 广东省自然科学基金重点项目(2017A030311019); 浙江省自然科学基金重点项目(LZ15D010001)

作者简介: 钱钱, 从事土壤资源与生态环境研究。E-mail: 1015373782@qq.com。通信作者: 王海龙, 教授, 博士, 博士生导师, 从事生物质炭的环境功能和土壤修复研究。E-mail: hailongwang@fosu.edu.cn

biochars in the remediation of soils contaminated with both heavy metals and phthalate esters (PAEs). [Ch, 5 fig. 3 tab. 39 ref.]

Key words: soil science; biochars; adsorption mechanisms; heavy metals-PAEs; kinetics; thermodynamics

目前, 土壤污染问题日益突出, 且污染逐渐趋于多元化和复杂化^[1], 其中重金属和有机污染比较常见。在土壤重金属污染中, 锌属于微量元素, 但锌矿的采选活动, 冶炼废气的沉降和废水的排放以及道路交通活动, 均易造成土壤中锌含量的超标。过量锌会降低酶活性甚至使酶失活, 易毒害作物甚至直接致死^[2-4], 且易通过食物链, 危及人类健康。此外, 农药与化肥的滥用, 以及塑料薄膜与橡胶的广泛使用, 土壤有机物污染问题也日趋严峻, 其中邻苯二甲酸酯(PAEs)的污染问题尤为突出^[5]。PAEs 为常用的塑化剂, 具生殖毒性与致癌性。邻苯二甲酸二乙酯(DEP)为典型的 PAEs, 可严重影响人体内分泌, 具亲脂性和易富集的特点, 易与土壤环境中的重金属形成重金属-PAEs 复合污染, 目前已被检测出普遍存在于土壤、水、大气等环境介质中^[6-8]。近年来, 生物质炭作为新型土壤污染修复材料受到广泛关注^[9-11], 对土壤中重金属和有机物污染具有较好的吸附效果^[12], 在土壤污染修复中具有较好的应用前景和推广价值。然而, 目前有关生物质炭修复土壤污染的研究大多集中于单一类型的污染物污染土壤修复的研究上^[13-14], 关于重金属-有机污染物复合污染土壤, 尤其是重金属-PAEs 复合污染土壤修复的研究仍鲜见报道。基于此, 本研究选取动物源的猪炭和植物源的法国梧桐 *Platanus orientalis* 炭为研究材料, 以 DEP 为代表性 PAEs, 以锌为代表性重金属, 采用批量吸附试验, 研究其吸附动力学和吸附热力学行为, 探究不同因子对施炭土壤吸附重金属-PAEs 复合污染溶液中重金属的影响, 以期揭示其吸附机理和污染物之间的交互作用, 为生物质炭修复土壤重金属和有机物复合污染提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

以采自浙江省杭州市临安区竹林村的农业种植土壤作为供试土壤, 按照《土壤农业化学分析方法》测定土壤的基本理化性质。土壤 pH 值为 4.89, 有机质为 $7.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 土壤砂粒、粉粒和黏粒质量分数占比分别为 55.00%, 26.10%和 18.90%。土壤锌全量为 $48.21 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 远低于国家污染标准, 因此, 土壤本身所含重金属对试验的影响可忽略。

采用在 $650 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 缺氧条件下热解 2 h 所得的猪炭与法国梧桐炭作为供试生物质炭, 利用元素分析仪 (Flash EA1112, Thermo Finnigan, 意大利)测定生物质炭的碳、氢、氮元素质量分数, 运用差减法得到氧元素质量分数, 利用比表面仪 (Tristar II 3020, Micromeritics Instrument Corporation, 美国), 采用 BET 法测定生物质炭的比表面积, 用干烧法测定灰分。猪炭和法国梧桐炭的基本理化性质如表 1 所示。猪炭相较法国梧桐炭具有较高的灰分含量和比表面积, 而法国梧桐炭的碳质量分数远高于猪炭, 这些性质差异可能影响其对重金属离子的吸附能力^[15]。

表 1 供试生物质炭的基本理化性质

Table 1 Physicochemical properties of biochars used in the experiment

生物质炭	pH	电导率/ ($\text{dS} \cdot \text{m}^{-1}$)	碳/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	氢/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	氧/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	氮/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	磷/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	灰分/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
猪炭(PB)	10.04	2.17	37.52	1.74	55.89	4.74	7.85	600	23.10
法国梧桐炭(POB)	9.47	0.22	81.32	2.24	15.74	0.45	0.05	66	2.80

此外, 利用发射扫描电镜(SU-8010, 日立公司, 日本)观察猪炭和法国梧桐炭的孔隙结构和表面形貌特征; 利用能谱仪(Aztec X-MaxN, 牛津仪器公司, 美国)测定表面某点位的元素组成; 利用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)(NICOLET iS10, Thermo Fisher Scientific 公司, 美国)测定猪炭与法国梧桐炭的表面官能团结构特征^[16]。

1.2 试验方法

采用批处理振荡平衡法, 将猪炭(PB)与土壤按质量分数 1%(PB₁)、2%(PB₂)混合; 法国梧桐炭

(POB)与土壤按质量分数 1%(POB₁)、2%(POB₂)混合, 分别制成含炭量不同的土壤样品, 以不施炭处理为对照(ck)。配制 0.01 mol·L⁻¹ 硝酸钠溶液作为背景溶液, 添加 250 mg·L⁻¹ 的叠氮化钠作为微生物抑制剂。设置锌离子(Zn^{2+})溶液初始质量浓度为 100 mg·L⁻¹, DEP 初始质量浓度分别为 0 和 25 mg·L⁻¹。称取 1.00 g 土壤样品置于聚四氟乙烯离心管中, 加入 20 mL 含有不同初始质量浓度污染物的溶液, 以 180 r·min⁻¹ 的转速在 25 ℃条件下振荡 24 h, 之后采用 3 500 r·min⁻¹ 的转速离心 10 min, 上清液过滤后用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)(Leman Prodigy 7, PE 公司, 美国)测定溶液中剩余 Zn^{2+} 质量浓度, 计算吸附量。

1.3 吸附动力学

设置吸附试验时间分别为 1, 2, 4, 8, 16 和 24 h, 获得不同吸附时间的吸附量曲线, 利用 4 种动力学方程进行公式解析, 获得吸附动力学曲线和各模型动力学参数。

吸附动力学可描述吸附剂吸附溶质速率的动态变化^[17], 可推断其吸附机理。本研究采用的吸附动力学方程有准一级线性方程、准二级线性方程、Elovich 线性方程、颗粒内扩散线性方程:

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{K_1}{Q_e} + \frac{1}{Q_e}; \quad (1)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_t}; \quad (2)$$

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t); \quad (3)$$

$$Q_t = K_i t^{0.5} + C; \quad (4)$$

其中:

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}; \quad (5)$$

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}. \quad (6)$$

式(1)~(6)中: Q_t 为 t 时刻土壤对溶液中重金属的吸附量(mg·g⁻¹); Q_e 为平衡时土壤对溶液中重金属的吸附量(mg·g⁻¹); t 为吸附时间(h); C_t 为 t 时刻溶液中重金属的质量浓度(mg·L⁻¹); C_0 为溶液中重金属的初始质量浓度(mg·L⁻¹); C_e 为溶液中重金属的平衡质量浓度(mg·L⁻¹); V 为添加溶液的体积(L); m 为加入土壤的质量(g); K_1 为准一级反应速率常数(h⁻¹); K_2 为准二级反应速率常数(mg·g⁻¹·h⁻¹); K_i 为颗粒内扩散速率常数(mg·g⁻¹·h^{-0.5}); α 为初始吸附速率(g·mg·h⁻¹); β 是与表面覆盖度和活化能有关的常数(g·mg⁻¹); C 为常数。

1.4 吸附热力学

设置吸附实验温度分别为 15, 25, 35, 45 和 55 ℃, 恒温振荡 24 h, 进行吸附热力学实验。利用 Gibbs 方程获得各吸附热力学参数: 平衡吸附系数 K , 吉布斯自由能变 ΔG (kJ·mol⁻¹), 焓变 ΔH (kJ·mol⁻¹) 和熵变 ΔS (kJ·mol⁻¹·K⁻¹)。运用 Gibbs 方程计算热力学参数, 研究不同温度对各处理土壤吸附溶液中重金属行为的影响。

$$K = \frac{Q_e}{C_e}; \quad (7)$$

$$\Delta G = -RT \ln K; \quad (8)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S. \quad (9)$$

由式(8)和式(9)可推导得:

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}. \quad (10)$$

式(7)~(10)中: K 为吸附平衡常数; T 为绝对温度(K); R 为气体常数, $R=8.314 \times 10^{-3}$ (kJ·mol⁻¹·K⁻¹)。

1.5 数据分析

数据采用 Excel 2013 和 SPSS 19.0 统计处理, 不同处理之间差异分析采用单因素方差分析(one-way ANOVA, 最小显著差法 LSD), 利用 Origin 8.5 作图。

2 结果与讨论

2.1 生物质炭的结构表征

2.1.1 生物质炭的扫描电镜和 X 射线能量图谱分析 由图 1A 和图 1B 可知:猪炭表面孔隙致密,而法国梧桐炭表面孔隙较为稀疏,猪炭相较法国梧桐炭具有更加致密的孔隙结构和更大的比表面积(表 1)。由图 1C 和图 1D 可知:法国梧桐炭的元素组成种类较少,碳元素是构成物质的最主要元素,猪炭表面的矿质元素组成较法国梧桐炭更为复杂,其氧、磷、钾、钙远高于法国梧桐炭。同时,与法国梧桐炭相比,猪炭还有钠、硅、氯等元素检出。此外,猪炭比法国梧桐炭具有较高的矿质元素,这也是造成其较高灰分的原因(表 1)。这些灰分溶于水可使溶液 pH 值上升,也是猪炭 pH 值高于法国梧桐炭的主要原因^[16]。

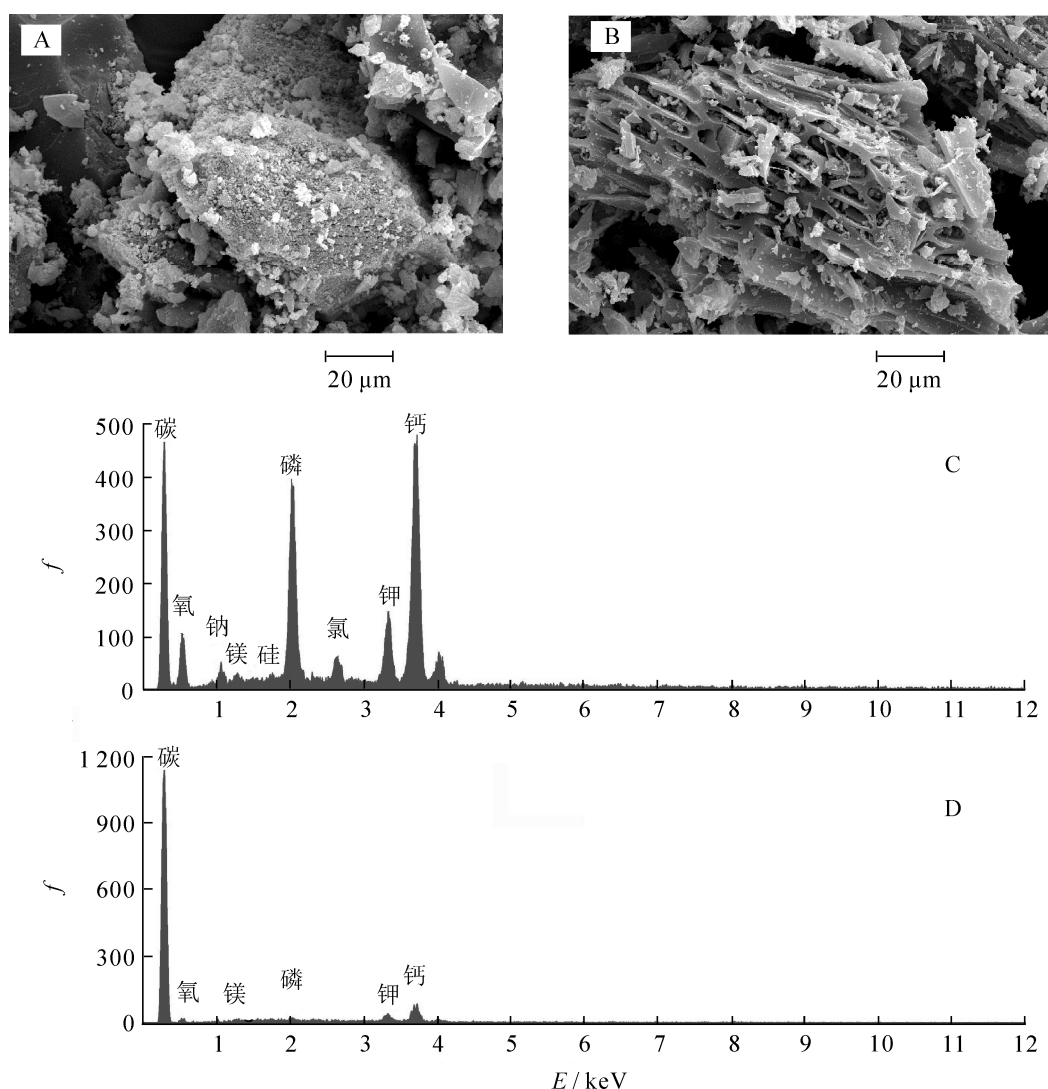


图 1 猪炭(A, C)和法国梧桐炭(B, D)的扫描电镜(SEM)和 X 射线能谱(EDS)图

Figure 1 Scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive X-ray spectrometry(EDS) results of biochars derived from dead pigs (A, C) and *Platanus orientalis* branches (B, D)

2.1.2 生物质炭的红外光谱分析 从图 2 可见:法国梧桐炭有 3 个较明显的峰, $1\,576\sim1\,448\text{ cm}^{-1}$ 的峰可能为芳香性中的 $\text{C}=\text{C}$ 振动峰^[18], $650\sim1\,000\text{ cm}^{-1}$ 的峰为不饱和烃中 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动峰^[19], $1\,300\text{ cm}^{-1}$ 的峰可能为 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰,说明法国梧桐炭表面具有以上 3 种官能团,而猪炭相较法国梧桐炭吸收峰数量更多,且特征峰振动强度明显大于法国梧桐炭,说明猪炭表面具有更加丰富的官能团。猪炭在 $3\,056\sim2\,924\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰表示饱和 $\text{C}-\text{H}$ 振动峰, $2\,850\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰为 $\text{C}-\text{H}_2$ ^[20], 在 $3\,447\sim$

$3\,400\text{ cm}^{-1}$ 为 —OH 基伸缩区, $1\,271\sim 1\,098\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰表示 C—O—C 的伸缩振动^[21]。与法国梧桐炭相比, 猪炭不仅含有更为丰富的官能团类型, 还含有带负电荷的官能团(如羟基和亚甲基等), 理论上更有利于吸附重金属。

2.2 不同处理土壤对 Zn^{2+} -DEP 复合污染溶液中 Zn^{2+} 的吸附动力学研究

2.2.1 生物质炭以及 DEP 对土壤吸附 Zn^{2+} -DEP 复合污染溶液中 Zn^{2+} 的影响 由图 3 可知: 在 DEP 添加量为 0 或 $25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 施加猪炭和法国梧桐炭的土壤对 Zn^{2+} 的饱和吸附量均显著($P<0.05$)高于对照, 且随施用量的增加效果更明显, 说明生物质炭的施加可促进土壤对 Zn^{2+} 的吸附。这可能是由于 2 种生物质炭均含有丰富的孔隙结构, 其比表面积较大, 可为 Zn^{2+} 提供较多的吸附位点。2 种生物质炭 pH 值均呈碱性(表 1), 施用生物质炭可使溶液中氢离子(H^+)减少, 降低其与 Zn^{2+} 之间的竞争吸附, 且其较高的阳离子交换量, 可增加土壤对 Zn^{2+} 的交换作用, 从而达到较好的表面吸附作用^[22]。此外, 根据 2 种炭的红外光谱分析(图 2), 两者表面均有较丰富的含氧官能团, 这些官能团可与重金属离子形成特定的金属配合物^[23]。施加生物质炭后土壤对 Zn^{2+} 较好的吸附作用也可能是炭表面的官能团与 Zn^{2+} 形成络合物, 发生专性吸附。徐楠楠等^[24]在其秸秆生物质炭对镉离子(Cd^{2+})的吸附研究中发现: 秸秆炭对 Cd^{2+} 的吸附其化学机制主要为生物质炭表面羟基和羰基与 Cd^{2+} 发生络合作用。

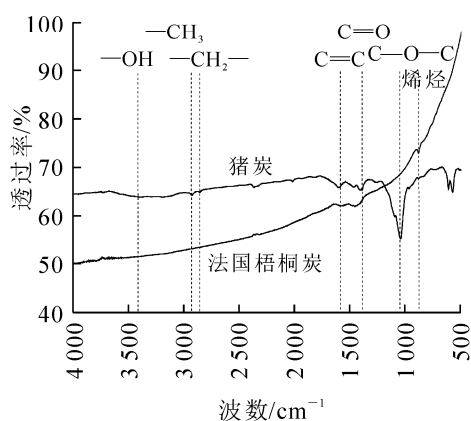


图 2 猪炭和法国梧桐炭傅里叶变换红外光谱图

Figure 2 Fourier transform infrared spectra of biochars derived from dead pigs and *Platanus orientalis* branches

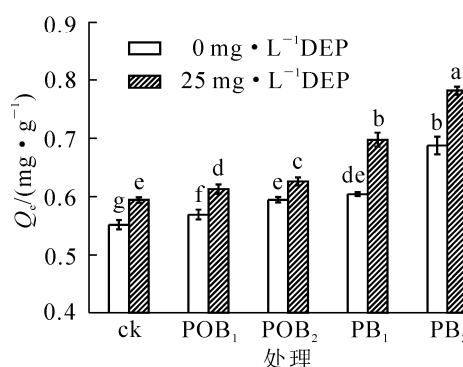


图 3 不同处理土壤对 Zn^{2+} 的饱和吸附量

Figure 3 Saturated adsorption quantity of Zn^{2+} in different treated soils

本研究发现: 施加猪炭的土壤对溶液中 Zn^{2+} 的吸附能力显著($P<0.05$)高于施加等量法国梧桐炭的土壤。相较于不加炭的土壤, 施加 PB_1 和 PB_2 的土壤对 DEP 添加量为 $25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的复合污染溶液中 Zn^{2+} 的吸附量分别提高了 17.43% 和 31.61%, 是施加等量 POB 的 5.51 倍和 5.90 倍。生物质炭对土壤中重金属的作用主要包括以静电吸附为主的物理作用和以离子交换与官能团络合反应为主的分配作用^[25-26], 而生物质炭理化性质的差异可直接影响其吸附效果^[27]。猪炭和法国梧桐炭对土壤吸附溶液中的 Zn^{2+} 能力存在显著差异, 其主要原因可能是猪炭的比表面积远高于法国梧桐炭, 可提供更多的吸附点位, 且其电导率、阳离子交换量(CEC)以及其钙、镁、钾等矿质元素含量均高于法国梧桐炭, 导致其静电吸附和阳离子交换能力均高于法国梧桐炭处理的土壤。此外, 猪炭表面含有更丰富的官能团, 如法国梧桐炭不具有的 —OH , $\text{—CH}_2\text{—}$, 可与 Zn^{2+} 发生络合作用, 且官能团表面带有负电荷, 可增加土壤对 Zn^{2+} 的静电吸附能力。

此外, DEP 的添加可显著($P<0.05$)提高各处理土壤对溶液中 Zn^{2+} 的饱和吸附量, 与不加 DEP 对照相比, 添加 $25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ DEP 分别使 ck, POB_1 , POB_2 , PB_1 , PB_2 的土壤对溶液中 Zn^{2+} 的饱和吸附量提高了 7.75%, 7.73%, 5.32%, 15.18%, 13.71%, 且猪炭处理下 DEP 对土壤吸附溶液中 Zn^{2+} 的影响更明显, 施加 PB_1 和 PB_2 处理的土壤添加 $25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ DEP 时吸附量分别提高了 26.53% 和 40.52%。结果表明: DEP 可促进不同处理土壤对溶液中 Zn^{2+} 的吸附, 其原因可能为 DEP 与 Zn^{2+} 发生络合作用, 形成带正电荷的金属配合物后, 通过离子交换而被吸附, 也可能是由于 DEP 在土壤表面被吸附后, DEP 所带的官能团与 Zn^{2+} 发生络合作用, 改变了 Zn^{2+} 存在形态。周东美等^[28]在对土壤中有有机污染物-重金属复合污染交互作用的研究中发现: 汞、铜、镍和镉等具有比较强的络合能力, 其络合点位主要为羧基、羟基以及胺基等。

2.2.2 吸附时间对土壤吸附 Zn^{2+} -DEP 复合污染溶液中 Zn^{2+} 的影响 由图 4 可知：在吸附反应时间相同时，施加生物质炭均可增加土壤对溶液中 Zn^{2+} 的吸附量，且施加猪炭比施加等量法国梧桐炭效果更显著，但施法国梧桐炭处理的土壤达到饱和吸附量的时间更短。DEP 为 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的各处理相较未添加 DEP 的处理在各吸附时间对 Zn^{2+} 的吸附量均有增加。表明 DEP 的添加可促进不同吸附反应时间时各处理对 Zn^{2+} 的吸附。此外，不同处理土壤对溶液中 Zn^{2+} 的吸附量均随着吸附时间的增加而增加，且主要可分为 2 个阶段：1~8 h 为快速吸附阶段，施炭土壤对溶液中的 Zn^{2+} 表现出较强的吸附能力，这是因为在吸附初始阶段，不同处理土壤表面均具较多可被利用的吸附位点， Zn^{2+} 通过氢键作用被快速吸附到吸附点位上，此过程以物理吸附为主。吸附时间为 8 h 时，各处理的吸附量均已达到其饱和吸附量的 80.00% 以上。8~24 h 为慢速吸附阶段，吸附速率减慢，逐渐趋于平衡，该过程主要因吸附位点被 Zn^{2+} 大量占据，剩余可被利用的吸附位点逐渐减少，吸附速率减慢，直至吸附位点均被占据，吸附达到平衡，吸附量不再增加。王璐^[29]研究发现：决定吸附速率的主要因素为剩余吸附位点数量。

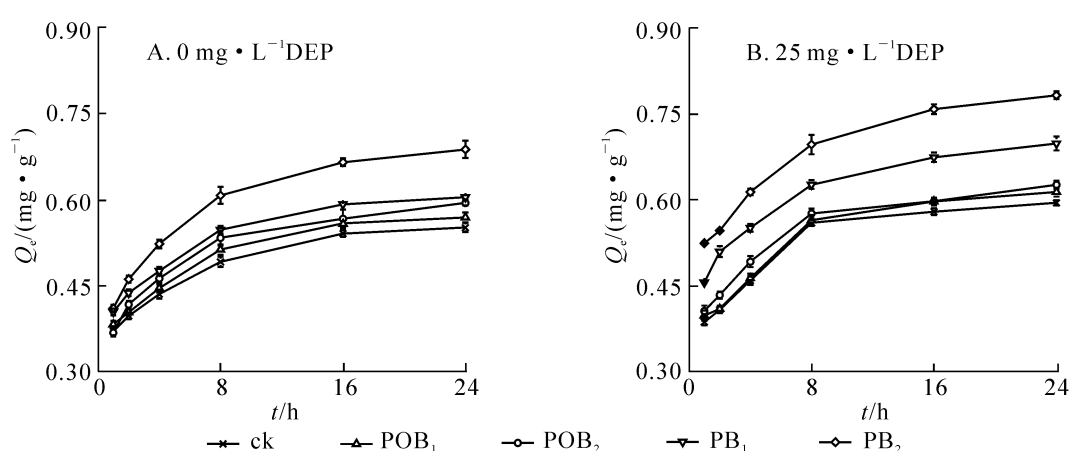


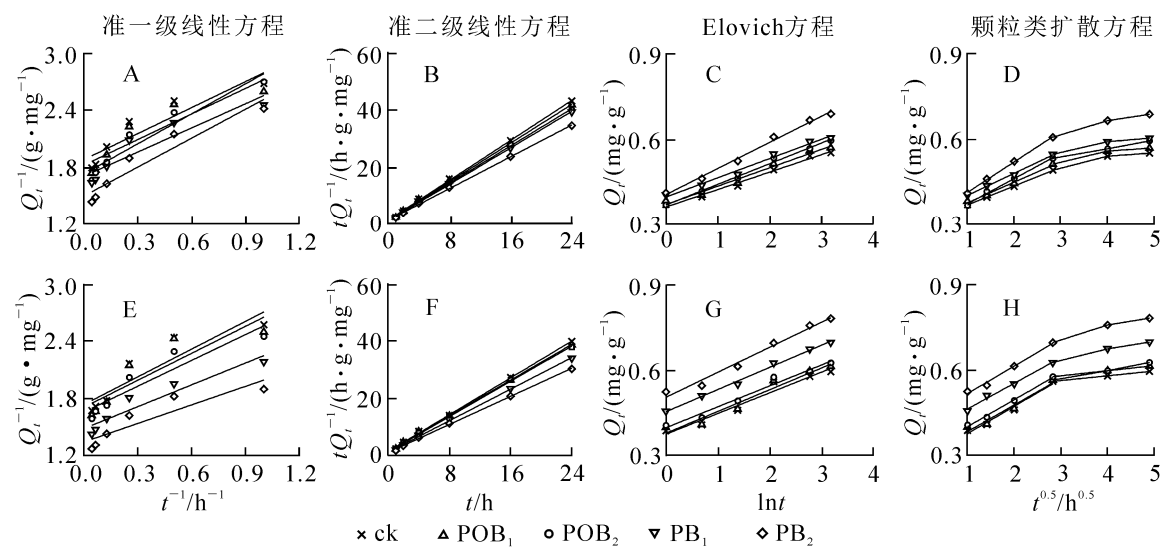
图 4 不同时间各处理土壤对 Zn^{2+} 的吸附量

Figure 4 Adsorption quantity of Zn^{2+} in soil at different time

2.2.3 土壤对 Zn^{2+} -DEP 复合污染溶液中 Zn^{2+} 的吸附动力学行为研究 准一级吸附动力学模型多用于描述单一物理吸附影响下的吸附过程，准二级吸附动力学模型则可描述多种吸附作用叠加的吸附过程^[30]，Elovich 方程适合于非均相的扩散过程^[31]。本研究用以上 3 种模型初步探究不同处理土壤对溶液中 Zn^{2+} 的吸附过程，用颗粒内扩散模型进一步探讨其吸附机理。由图 5 和表 2 可知：不同处理土壤对溶液中 Zn^{2+} 的吸附动力学行为可与准二级线性方程较好拟合，其准二级线性方程相关系数 R^2 均达 0.99 以上，拟合度较高，且远大于其准一级线性方程和 Elovich 线性方程的相关系数。准二级线性方程拟合所得的饱和吸附量与实际吸附量较接近，且添加 DEP 的处理均大于不加 DEP 的处理，进一步验证添加 DEP 可以提高土壤对溶液中 Zn^{2+} 的吸附能力。此外，施炭处理的土壤其准二级反应速率常数 K_2 均小于对照，且施加猪炭处理的 K_2 小于施加等量法国梧桐炭的处理，准二级线性方程能较好反映各处理土壤对溶液中 Zn^{2+} 的吸附过程。为进一步探究具体吸附过程，采用颗粒内扩散模型对数据进行拟合，吸附曲线均为不过原点的直线，说明该吸附过程并非单一颗粒内扩散过程，而是由液膜扩散和颗粒内扩散联合控制^[32]。其吸附过程分为 3 个阶段：1~8 h 为快速吸附过程，为表面扩散， Zn^{2+} 较快扩散到土壤黏粒矿物及生物质炭表面；8~16 h 为慢速吸附过程，为颗粒内扩散的过程， Zn^{2+} 逐渐由外部向内部层间扩散，扩散阻力增大，扩散速度减慢；16~24 h 为平衡吸附过程，随着吸附位点被逐渐占据，吸附逐渐达到平衡。3 个过程中吸附速率常数 $K_{d1} > K_{d2} > K_{d3}$ 。汲广云^[33]在巯基硅烷改性多壁碳纳米管对 Cd^{2+} 吸附性能的研究，以及王彤彤等^[34]关于 2 种木材生物质炭对铜离子 (Cu^{2+}) 吸附行为的研究均得到类似结果。

2.3 土壤吸附 Zn^{2+} -DEP 复合污染溶液中 Zn^{2+} 的热力学行为

通过吸附热力学试验，根据吉布斯方程计算所得各热力学参数如表 3 所示。自由能变 ΔG 可衡量各处理土壤对溶液中 Zn^{2+} 的吸附量。从表 3 可见： ΔG 均为负值，说明吸附过程为自发过程，随温度的升高， ΔG 负值的绝对值增大，说明升温有利于吸附的进行^[35]。平衡吸附系数 K 均随温度的上升而增大，



A, B, C, D表示DEP质量浓度为 $0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; E, F, G, H表示DEP质量浓度为 $25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

图 5 不同处理土壤吸附 Zn^{2+} 的动力学曲线

Figure 5 Kinetics plots for the adsorption of Zn^{2+} on different treated soils

表 2 不同处理土壤吸附 Zn^{2+} 的 4 种动力学模型参数

Table 2 Parameters of four kinetic models for the adsorption of Zn ²⁺ on different treated soils												
处理	DEP/ (mg·L ⁻¹)	准一级线性方程		准二级线性方程			Elovich 方程		颗粒内扩散方程			
		K ₁ /h ⁻¹	R ²	Q ₁ /(mg·g ⁻¹)	K ₂ /(mg·g ⁻¹ ·h ⁻¹)	R ²	β	R ²	颗粒内扩散速率常数/(mg·g ⁻¹ ·h ^{-0.5})			
									K _{i1}	K _{i2}	K _{i3}	
ck	0	0.479 1	0.819 6	0.570 8	1.846 7	0.998 8	16.345 2	0.983 4	0.066 2	0.042 2	0.011 6	
POB ₁	0	0.486 1	0.791 4	0.589 7	1.774 8	0.998 9	15.515 9	0.972 7	0.072 3	0.039 2	0.011 2	
POB ₂	0	0.599 1	0.909 2	0.613 2	1.583 1	0.998 8	13.798 8	0.991 4	0.088 4	0.028 3	0.010 8	
PB ₁	0	0.489 8	0.833 2	0.624 9	1.738 3	0.999 1	14.819 2	0.980 8	0.077 5	0.037 7	0.013 9	
PB ₂	0	0.667 2	0.890 4	0.716 4	1.193 9	0.998 8	10.924 2	0.991 6	0.106 8	0.049 5	0.024 8	
ck	25	0.558 8	0.797 7	0.616 1	1.700 3	0.999 0	13.715 5	0.940 6	0.096 2	0.016 6	0.017 1	
POB ₁	25	0.552 1	0.743 4	0.637 7	1.479 2	0.998 7	13.066 8	0.941 9	0.093 7	0.028 1	0.018 1	
POB ₂	25	0.544 3	0.842 2	0.644 5	1.617 3	0.998 9	13.575 9	0.969 0	0.094 6	0.018 1	0.032 4	
PB ₁	25	0.514 2	0.885 1	0.719 1	1.479 1	0.999 0	12.794 3	0.982 9	0.090 3	0.040 7	0.026 7	
PB ₂	25	0.482 7	0.780 0	0.808 4	1.244 3	0.999 8	11.350 7	0.976 4	0.097 2	0.052 7	0.026 9	

根据热力学原理，说明此过程为吸热反应，且温度升高利于吸附过程的自发进行^[36]。此外，DEP 初始质量浓度为 0 和 $25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，施炭土壤均比对照 ΔG 绝对值大，且随着施加量的增加， ΔG 绝对值增大，而 DEP 初始质量浓度为 $25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，各处理 ΔG 绝对值均大于不加 DEP 的处理，其中猪炭处理下的土壤 ΔG 相较法国梧桐炭绝对值更大，此结果与上述动力学研究结论一致。

焓变 ΔH 值可揭示不同处理土壤对溶液中锌吸附的机理类型。结果中，各处理 ΔH 为 $8\sim 40\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， ΔH 的大小可用于描述土壤对重金属离子吸附固定的机理^[37]，说明该吸附过程以氢键作用力为主^[38]， $\Delta H<40\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，属物理吸附^[39]。熵变 ΔS 均为正值，说明吸附过程离子混乱度增加，其原因为 Zn^{2+} 与活性位点结合的过程中，可能存在其他种类的离子释放到液相中，从而导致熵增。

3 结论

施加猪炭和法国梧桐炭均可提高土壤对溶液中重金属的吸附效果，且随生物质炭施加量的增加吸附效果增强。DEP 存在条件下，猪炭和法国梧桐炭对溶液中的重金属的吸附效果增强，且猪炭处理相较法国梧桐炭处理效果更显著。准二级动力模型可较好地描述不同处理土壤对重金属的吸附过程，添加 DEP 可提高各吸附时间土壤对重金属的吸附量，其吸附机制为液膜扩散和颗粒内扩散的共同作用。不同处理

表3 各处理土壤吸附 Zn^{2+} 的热力学参数Table 3 Thermodynamic parameters for the adsorption of Zn^{2+} on different treated soils

DEP	处理	T	K	ΔG	ΔH	ΔS	DEP	处理	T	K	ΔG	ΔH	ΔS
0	ck	15	5.809 6	-4.213 0	14.506 4	0.065 3	ck	15	6.415 4	-4.450 5	12.729 7	0.059 8	
		25	7.608 9	-5.027 8	14.506 4	0.065 3		25	7.937 2	-5.132 4	12.729 7	0.059 8	
		35	9.311 7	-5.713 6	14.506 4	0.065 3		35	9.570 0	-5.783 7	12.729 7	0.059 8	
		45	10.278 7	-6.160 4	14.506 4	0.065 3		45	10.602 2	-6.242 3	12.729 7	0.059 8	
		55	12.545 8	-6.897 6	14.506 4	0.065 3		55	12.452 8	-6.877 3	12.729 7	0.059 8	
	POB ₁	15	6.606 2	-4.520 7	13.267 8	0.062 2	POB ₁	15	6.865 5	-4.612 9	12.566 5	0.060 1	
		25	8.669 7	-5.351 1	13.267 8	0.062 2		25	8.981 1	-5.438 6	12.566 5	0.060 1	
		35	10.324 2	-5.977 9	13.267 8	0.062 2		35	10.934 0	-6.124 9	12.566 5	0.060 1	
		45	11.7930	-6.523 7	13.267 8	0.062 2		45	12.031 2	-6.576 6	12.566 5	0.060 1	
		55	13.1110	-7.017 8	13.267 8	0.062 2		55	13.110 5	-7.017 7	12.566 5	0.060 1	
	POB ₂	15	7.0794	-4.686 4	14.326 2	0.066 4	POB ₂	15	8.031 3	-4.988 4	11.491 3	0.057 6	
		25	9.333 6	-5.534 0	14.326 2	0.066 4		25	10.159 9	-5.744 1	11.491 3	0.057 6	
		35	11.138 2	-6.172 3	14.326 2	0.066 4		35	11.667 8	-6.291 2	11.491 3	0.057 6	
		45	13.243 3	-6.830 4	14.326 2	0.066 4		45	13.631 4	-6.906 7	11.491 3	0.057 6	
		55	14.724 0	-7.334 2	14.326 2	0.066 4		55	14.337 3	-7.261 6	11.491 3	0.057 6	
	PB ₁	15	7.955 1	-4.965 6	13.868 0	0.065 7	PB ₁	15	8.676 4	-5.173 4	11.521 1	0.058 4	
		25	10.387 2	-5.798 9	13.868 0	0.065 7		25	11.261 7	-5.999 2	11.521 1	0.058 4	
		35	12.335 3	-6.433 7	13.868 0	0.065 7		35	12.808 6	-6.530 1	11.521 1	0.058 4	
		45	14.512 3	-7.072 3	13.868 0	0.065 7		45	14.851 5	-7.133 4	11.521 1	0.058 4	
		55	16.199 1	-7.594 6	13.868 0	0.065 7		55	15.640 3	-7.498 8	11.521 1	0.058 4	
	PB ₂	15	9.398 1	-5.364 7	12.453 2	0.062 1	PB ₂	15	9.587 1	-5.412 4	12.588 7	0.062 9	
		25	11.885 7	-6.132 8	12.453 2	0.062 1		25	12.632 2	-6.283 7	12.588 7	0.062 9	
		35	13.774 1	-6.716 2	12.453 2	0.062 1		35	14.602 3	-6.865 7	12.588 7	0.062 9	
		45	16.046 5	-7.338 0	12.453 2	0.062 1		45	16.832 9	-7.464 5	12.588 7	0.062 9	
		55	17.809 7	-7.853 0	12.453 2	0.062 1		55	18.409 1	-7.943 3	12.588 7	0.062 9	

说明: 单位 DEP 为 $mg \cdot L^{-1}$; T 为 $^{\circ}C$; ΔG 为 $kJ \cdot mol^{-1}$; ΔH 为 $kJ \cdot mol^{-1}$; ΔS 为 $kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

土壤对溶液中 Zn^{2+} 的吸附为物理吸附, 其相互作用力以氢键作用力为主, 该吸附过程是自发的吸热反应, 且高温条件更利于吸附反应的自发进行。

4 参考文献

- [1] 汲广云, 郭明, 杨兴, 等. 巯基硅烷改性多壁碳纳米管的合成及其对 Cd^{2+} 的吸附性能研究[J]. 环境科学学报, 2017, **37**(6): 2171 – 2180.
JI Guangyun, GUO Ming, YANG Xing, *et al.* Synthesis of mercaptosilane-modified multi-walled carbon nanotubes and their adsorption properties for Cd^{2+} [J]. *Chin J Environ Sci*, 2017, **37**(6): 2171 – 2180.
- [2] 殷小林, 孙志忠, 袁定阳, 等. 水稻体内镉离子代谢机制研究进展[J]. 分子植物育种, 2018, **16**(3): 972 – 978.
YIN Xiaolin, SUN Zhizhong, YUAN Dingyang, *et al.* Research progress on the mechanism of cadmium ion metabolism in rice [J]. *Mol Plant Breed*, 2018, **16**(3): 972 – 978.
- [3] 孙涛, 陆扣萍, 王海龙. 不同淋洗剂和淋洗条件下重金属污染土壤淋洗修复研究进展[J]. 浙江农林大学学报, 2015, **32**(1): 140 – 149.
SUN Tao, LU Kouping, WANG Hailong. Research progress on leaching and repair of heavy metal contaminated soil under different eluents and leaching conditions [J]. *J Zhejiang A&F Univ*, 2015, **32**(1): 140 – 149.
- [4] 张云霞, 宋波, 杨子杰, 等. 广西某铅锌矿影响区农田土壤重金属污染特征及修复策略[J]. 农业环境科学学报, 2018, **37**(2): 239 – 249.

- ZHANG Yunxia, SONG Bo, YANG Zijie, *et al.* Characteristics of heavy metal pollution and remediation strategies in farmland soil of a lead-zinc mine-affected area in Guangxi [J]. *J Agric Environ Sci*, 2018, **37**(2): 239 – 249.
- [5] 张小凯. 生物质炭对土壤中邻苯二甲酸酯(PAEs)吸附解吸附行为的影响[D]. 杭州: 浙江农林大学, 2014.
ZHANG Xiaokai. *Effects of Biochar on the Adsorption and Desorption Behavior of Phthalates (PAEs) in Soil* [D]. Hangzhou: Zhejiang A&F University, 2014.
- [6] 吴琼, 张晓峰, 任伟, 等. 邻苯二甲酸酯的污染现状及微生物降解研究进展[J]. 微生物学杂志, 2018, **38**(2): 122 – 128.
WU Qiong, ZHANG Xiaofeng, REN Wei, *et al.* Research progress on pollution status and microbial degradation of phthalates [J]. *J Microbiol*, 2018, **38**(2): 122 – 128.
- [7] 朱光耀, 何丽芝, 秦鹏, 等. 施用猪炭对土壤吸附 Pb^{2+} 的影响[J]. 浙江农林大学学报, 2019, **36**(3): 573 – 580.
ZHU Guangyao, HE Lizhi, QIN Peng, *et al.* Dead pig-derived biochar treatments and soil adsorption of Pb^{2+} [J]. *J Zhejiang A&F Univ*, 2019, **36**(3): 573 – 580.
- [8] 郭明, 谭贤, 孙立苹, 等. 邻苯二甲酸酯核-壳结构型分子印迹微球的制备及分子识别性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, **32**(10): 41 – 48.
GUO Ming, TAN Xian, SUN Liping, *et al.* Preparation and molecular recognition properties of phthalate core-shell structure molecularly imprinted microspheres [J]. *Polym Sci Eng*, 2016, **32**(10): 41 – 48.
- [9] 陆扣萍, 郭茜, 胡国涛, 等. 猪炭和竹炭的理化特性差异及其对菜地土壤氨挥发的影响[J]. 浙江农林大学学报, 2017, **34**(4): 647 – 655.
LU Kouping, GUO Xi, HU Guotao, *et al.* Differences in physical and chemical properties of pig charcoal and bamboo charcoal and their effects on ammonia volatilization in vegetable soils [J]. *J Zhejiang A&F Univ*, 2017, **34**(4): 647 – 655.
- [10] ZHANG Xiaokai, WANG Hailong, HE Lizhi, *et al.* Using biochar for remediation of soils contaminated with heavy metals and organic pollutants [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2013, **20**(12): 8472 – 8483.
- [11] 郭茜, 陆扣萍, 胡国涛, 等. 死猪炭和竹炭对菜地土壤理化性质和蔬菜产量的影响[J]. 浙江农林大学学报, 2017, **34**(2): 244 – 252.
GUO Xi, LU Kouping, HU Guotao, *et al.* Effects of dead pig charcoal and bamboo charcoal on soil physical and chemical properties and vegetable yield in vegetable fields [J]. *J Zhejiang A&F Univ*, 2017, **34**(2): 244 – 252.
- [12] 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**(3): 19 – 33.
- [13] 张小凯, 何丽芝, 陆扣萍, 等. 生物质炭修复重金属及有机物污染土壤的研究进展[J]. 土壤, 2013, **45**(6): 970 – 977.
ZHANG Xiaokai, HE Lizhi, LU Kouping, *et al.* Research progress in biomass carbon for remediation of heavy metals and organic pollutants: a review [J]. *Soils*, 2013, **45**(6): 970 – 977.
- [14] 王棋, 王斌伟, 谈广才, 等. 生物炭对 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 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): 1122 – 1132.
WANG Qi, WANG Binwei, TAN Guangcai, *et al.* Single and competitive adsorption of $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ and $\text{Cd}(\text{II})$ by biochar [J]. *J Peking Univ Nat Sci Ed*, 2017, **53**(6): 1122 – 1132.
- [15] 王秋月, 杨兴, 何丽芝, 等. 酸化猪炭对土壤中不同形态磷质量分数及相互转化的影响[J]. 浙江农林大学学报, 2018, **35**(3): 387 – 397.
WANG Qiuyue, YANG Xing, HE Lizhi, *et al.* Effects of acidified pig charcoal on the mass fraction and mutual transformation of different forms of phosphorus in soil [J]. *J Zhejiang A&F Univ*, 2018, **35**(3): 387 – 397.
- [16] 杨兴, 黄化刚, 王玲, 等. 烟秆生物质炭热解温度优化及理化性质分析[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2016, **42**(2): 245 – 255.
YANG Xing, HUANG Huagang, WANG Ling, *et al.* Optimization of pyrolysis temperature and physical and chemical properties of tobacco stalk biomass [J]. *J Zhejiang Univ Agric Life Sci*, 2016, **42**(2): 245 – 255.
- [17] 张朴, 李仁英, 吴洪生, 等. 水稻秸秆生物质炭对土壤磷吸附影响的研究[J]. 土壤, 2018, **50**(2): 264 – 269.

- ZHANG Pu, LI Renying, WU Hongsheng, *et al.* Effect of rice straw biomass carbon on soil phosphorus adsorption [J]. *Soil*, 2018, **50**(2): 264 – 269.
- [18] KONG Jiaojiao, YUE Qinyan, SUN Shenglei, *et al.* Adsorption of Pb(Ⅱ) from aqueous solution using keratin waste-hide waste: equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies [J]. *Chem Eng J*, 2014, **241**(4): 393 – 400.
- [19] 冯杰, 李文英, 谢克昌. 傅立叶红外光谱法对煤结构的研究[J]. 中国矿业大学学报, 2002, **31**(5): 362 – 366.
- FENG Jie, LI Wenying, XIE Kechang. Study on coal structure by Fourier transform infrared spectroscopy [J]. *J China Univ Min Technol*, 2002, **31**(5): 362 – 366.
- [20] HOSSAIN M K, STREZOV V, CHAN K Y, *et al.* Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar [J]. *J Environ Manage*, 2011, **92**(1): 223 – 228.
- [21] 王月瑛, 吕贻忠. 酸洗处理对生物质炭表面吸附特性及光谱特性的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, **36**(10): 3292 – 3296.
- WANG Yuexi, LÜ Yizhong. Effects of pickling on adsorption and spectral properties of biomass carbon surface [J]. *Spectrosc Spectral Anal*, 2016, **36**(10): 3292 – 3296.
- [22] 赵青青, 王海波, 史静. 生物质炭对 Cd 污染土壤根际微团聚体 Cd 形态转化的影响[J]. 环境科学研究, 2018, **31**(3): 255 – 261.
- ZHAO Qingqing, WANG Haibo, SHI Jing. Effects of biochar on the transformation of Cd forms in rhizosphere microaggregates of Cd contaminated soil [J]. *Environ Sci Res*, 2018, **31**(3): 255 – 261.
- [23] 孙康, 缪存标, 何跃. 生物质炭在重金属污染土壤修复中的应用研究现状[J]. 生物质化学工程, 2017, **51**(4): 66 – 74.
- SUN Kang, MIAO Cunbiao, HE Yue. Current status of application of biomass carbon in heavy metal contaminated soil remediation [J]. *Biomass Chem Eng*, 2017, **51**(4): 66 – 74.
- [24] 徐楠楠, 林大松, 徐应明, 等. 玉米秸秆生物炭对 Cd²⁺的吸附特性及影响因素[J]. 农业环境科学学报, 2014, **33**(5): 958 – 964.
- XU Nannan, LIN Dasong, XU Yingming, *et al.* Adsorption characteristics and influencing factors of corn straw biochar on Cd²⁺ [J]. *J Agro-Environ Sci*, 2014, **33**(5): 958 – 964.
- [25] 刘晶晶, 杨兴, 陆扣萍, 等. 生物质炭对土壤重金属形态转化及其有效性的影响[J]. 环境科学学报, 2015, **35**(11): 3679 – 3687.
- LIU Jingjing, YANG Xing, LU Kouping, *et al.* Effects of biochar on the transformation and availability of heavy metals in soil [J]. *Chin J Environ Sci*, 2015, **35**(11): 3679 – 3687.
- [26] 刘静. 水溶性有机物(DOM)对土壤中 Cd、Zn 吸附的影响[D]. 武汉: 华中农业大学, 2006.
- LIU Jing. *Effect of Water-Soluble Organic Matter (DOM) on the Adsorption of Cd and Zn in Soil* [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2006.
- [27] 邹献中, 徐建民, 赵安珍, 等. 可变电荷土壤中铜离子的解吸[J]. 土壤学报, 2004, **41**(1): 68 – 73.
- ZOU Xianzhong, XU Jianmin, ZHAO Anzhen, *et al.* Desorption of copper ions in variable charge soils [J]. *J Soil Sci*, 2004, **41**(1): 68 – 73.
- [28] 周东美, 王慎强, 陈怀满. 土壤中有有机污染物-重金属复合污染的交互作用[J]. 生态环境学报, 2000, **9**(2): 143 – 145.
- ZHOU Dongmei, WANG Shenqiang, CHEN Huaiman. Interaction of organic pollutants-heavy metal complex pollution in soil [J]. *J Eco-Environ*, 2000, **9**(2): 143 – 145.
- [29] 王璐. 生物炭的制备、表征及其对黄土吸附 Cd(Ⅱ)/Zn(Ⅱ)的影响及机制[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2016.
- WANG Lu. *Preparation and Characterization of Biochar and Its Effect on Adsorption of Cd(Ⅱ)/Zn(Ⅱ) on Loess and Its Mechanism* [D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2016.
- [30] 李坤权, 郑正, 蒋剑春, 等. 铅在棉秆基活性炭上的吸附动力学与热力学[J]. 环境科学, 2010, **31**(5): 1402 – 1408.
- LI Kunquan, ZHENG Zheng, JIANG Jianchun, *et al.* Adsorption kinetics and thermodynamics of lead on cotton stalk-based activated carbon [J]. *Environ Sci*, 2010, **31**(5): 1402 – 1408.
- [31] 李银, 刘瑜, 李昌乐. 含水层介质对 Cr(VI)的吸附特征[J]. 环境工程学报, 2016, **10**(4): 2071 – 2076.

- LI Yin, LIU Yu, LI Changle. Adsorption characteristics of Cr(VI) in aquifer medium [J]. *J Environ Eng*, 2016, **10** (4): 2071 – 2076.
- [32] VIMONSES V, LEI S, JIN B, *et al.* Adsorption of congo red by three Australian kaolins [J]. *Appl Clay Sci*, 2009, **43** (3/4): 465 – 472.
- [33] 汲广云. 巯基硅烷改性多壁碳纳米管的合成及其对镉和铅的吸附性能研究[D]. 杭州: 浙江农林大学, 2017.
JI Guangyun. *Synthesis of Mercaptosilane-modified Multi-walled Carbon Nanotubes and Their Adsorption Properties for Cadmium and Lead* [D]. Hangzhou: Zhejiang A&F University, 2017.
- [34] 王彤彤, 马江波, 曲东, 等. 两种木材生物炭对铜离子的吸附特性及其机制[J]. 环境科学, 2017, **38**(5): 2161 – 2171.
WANG Tongtong, MA Jiangbo, QU Dong, *et al.* Adsorption characteristics and mechanism of copper bio-charcoal on copper ions [J]. *Environ Sci*, 2017, **38**(5): 2161 – 2171.
- [35] 郭文娟, 梁学峰, 林大松, 等. 土壤重金属钝化修复剂生物炭对镉的吸附特性研究[J]. 环境科学, 2013, **34** (9): 3716 – 3721.
GUO Wenjuan, LIANG Xuefeng, LIN Dasong, *et al.* Adsorption characteristics of cadmium by biochar with heavy metal passivation and repair agent [J]. *Environ Sci*, 2013, **34**(9): 3716 – 3721.
- [36] 柏静儒, 王擎, 秦宏, 等. 油页岩飞灰对重金属离子的吸附动力学及热力学[J]. 燃料化学学报, 2011, **39** (5): 378 – 384.
BAI Jingru, WANG Qing, QIN Hong, *et al.* Adsorption kinetics and thermodynamics of heavy shale fly ash on heavy metal ions [J]. *J Fuel Chem Technol*, 2011, **39**(5): 378 – 384.
- [37] 王金贵, 吕家珑, 曹莹菲. 镉和铅在 2 种典型土壤中的吸附及其与温度的关系[J]. 水土保持学报, 2011, **25** (6): 254 – 259.
WANG Jingui, LÜ Jialong, CAO Yingfei. Adsorption of cadmium and lead in two typical soils and its relationship with temperature [J]. *J Soil Water Conserv*, 2011, **25**(6): 254 – 259.
- [38] DIVINCENZO J P, SPARKS D L. Slow sorption kinetics of pentachlorophenol on soil: concentration effects [J]. *Environ Science Technol*, 1997, **31**(4): 977 – 983.
- [39] 范世锁, 李雪, 胡凯, 等. 污泥基生物炭吸附重金属 Cd 的动力学和热力学[J]. 环境工程学报, 2016, **10** (10): 5971 – 5977.
FAN Shisuo, LI Xue, HU Kai, *et al.* Kinetics and thermodynamics of adsorption of heavy metal Cd by sludge-based biochar [J]. *J Environ Eng*, 2016, **10**(10): 5971 – 5977.