

水热炭吸附 Cr(VI) 热 - 动力学行为 及水热裂解时间的影响

刘雨嫣^{1,2}, 周景尧^{1,2}, 马少强^{1,2}, 陈家玮^{1,2}

(1. 中国地质大学(北京) 生物地质与环境地质国家重点实验室, 北京 100083;

2. 中国地质大学(北京) 地球科学与资源学院, 北京 100083)

摘要: 以花生壳为原材料, 通过水热炭化法在 200 °C 下以不同的水热裂解时间(1 h、5 h、10 h)制备出水热炭, 开展去除水中 Cr(VI) 的实验研究。通过水热炭样品红外光谱 FTIR 表征、元素含量分析、扫描电镜 SEM 表征等对比分析, 表明水热炭化法可以制备出多孔的碳材料, 且随着水热裂解时间的增加, 水热炭的产率逐渐降低、芳香性逐渐增强、极性官能团逐渐减少, 这些性质的改变会影响其吸附能力。通过批实验进行水热炭对水中 Cr(VI) 的吸附研究, 结果表明准二级动力学模型适用于该吸附过程, 热力学 Freundlich 模型可以更好地描述吸附等温线。由热力学参数计算可知, 水热炭吸附 Cr(VI) 属于优惠吸附(容易进行)和自发性、物理吸附, 且为吸热过程。实验结果表明随着花生壳水热裂解时间的增加, 水热炭吸附 Cr(VI) 的能力逐渐增强。因此, 水热炭可以作为经济型吸附剂应用于水污染修复, 相关成果对于综合利用农业废弃物具有重要实践价值。

关键词: 生物质; 水热炭; 水热裂解时间; 吸附; Cr(VI)

中图分类号: P595; X142 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000 - 8527(2017)05 - 1039 - 07

Thermodynamic and Kinetic Adsorption of Cr(VI) on Hydrochars and the Effect of Hydrothermal Time

LIU Yuyan^{1,2}, ZHOU Jingyao^{1,2}, MA Shaoqiang^{1,2}, CHEN Jiawei^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;

2. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: The agricultural wastes of peanut shells were used as carbonaceous material precursors, which were heated under the hydrothermal temperature of 200 °C and kept for the desired time duration of 1 h, 5 h or 10 h to prepare the hydrochars for the removal of Cr(VI) from aqueous solution. According to FT-IR spectrum, elemental analysis and SEM characterization of hydrochar samples, the results showed that hydrothermal carbonization method is feasible for porous carbon-based hydrochars, and the aromaticity increases with hydrothermal time, while the yield and the polar functional groups decrease. These properties would affect the adsorption performance of hydrochars. The batch experiments showed that the adsorption kinetics of Cr(VI) on hydrochars followed the pseudo-second-order model and the Freundlich model well fitted the isothermal adsorption. According to thermodynamic study, such sorption behavior belongs to a preferential easy process, which is also a spontaneous, endothermic and physical adsorption. The adsorption capacity of Cr(VI) on hydrochars were enhanced with the hydrothermal time on biomass of peanut shells. Therefore, hydrochars could be applied as an economic adsorbent in water remediation. The present study could also provide an important practical value for the com-

收稿日期: 2017 - 03 - 23; 改回日期: 2017 - 06 - 08; 责任编辑: 楼亚儿。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(41472232, 41272061); 中央高校基本科研业务费项目(2652015113)。

作者简介: 刘雨嫣, 女, 硕士研究生, 1994 年出生, 地球化学专业, 主要从事环境地球化学研究。Email: 821308215@ qq. com。

通信作者: 陈家玮, 男, 教授, 博士生导师, 1974 年出生, 地球化学专业, 主要从事环境地球化学研究。

Email: chenjiawei@ cugb. edu. cn。

prehensive utilization of agricultural wastes.

Key words: biomass; hydrochar; hydrothermal time; adsorption; Cr(VI)

0 引言

农林废弃物等生物质材料的综合利用一直是世界各国环境保护和生态可持续发展的重要方向,近年生物炭研究与应用成为热点领域,引发了全球广泛关注。生物质在缺氧高温条件下经过热裂解后,其中油和气燃烧掉,剩下的就是生物炭,它具有广阔的应用前景^[1]。生物炭几乎是纯碳,埋在地下相当于把碳封存进土壤,能够使土壤变得更加肥沃,并且可以减少二氧化碳和甲烷等温室气体的排放,有助于减缓全球变暖。相关研究表明,生物炭可以稳定固碳^[2],也可以作为土壤改良剂提高农作物产量^[3],还能作为廉价易得的吸附剂进行水土污染治理^[4]。

由于生物炭的表面含有多种官能团^[5],并且自身具有多孔特点,有较高的比表面积及良好的化学稳定性^[6],研究者们由此开发生物炭作为经济型吸附剂处理污染物,并取得了明显成效,如生物炭在处理 Cu(II)与活性炭相比表现出更大的活性^[7]。一些研究发现,除了粒径和比表面积因素^[8],表面官能团对于生物炭吸附 Pb^[9]、Cd^[10]、Zn^[10]、Cu^[11]及染料^[12]也起到重要作用。但是生物炭在制备过程中由于高温热裂解(一般在 450~700℃)会使得官能团破坏损失,且烧制所需能耗较大,近几年发展的水热炭化法(hydrothermal carbonization, HTC)由于耗能低、易控制,特别是在水环境体系中能促进生物质炭生成更多含氧官能团,HTC 再次得到研究者的关注。HTC 是指在密闭环境中,中低温(<300℃)条件下,以水为媒介,使生物质发生脱水、脱羧、聚合等反应后形成炭材料的方法^[13]。虽然水热炭化法作为一种热化学技术已被应用多年,但是直到最近学者们才开始重视利用水热炭治理水污染^[14],由于水热炭是在含水体系中生成的,所以碳化后的材料会富含较多含氧官能团,这对于污染物的吸附和去除起到了重要作用^[15]。

以花生壳为例,我国每年产生的花生壳废弃物上百万吨,虽然一部分能用于动物饲料,但绝大多数都没有得到有效利用,造成大量浪费并污染环境。我们设想,若能利用水热炭化技术,将

花生壳制成水热炭进行水污染修复,则能实现绿色可持续循环经济。因此,针对水体中典型重金属污染物六价铬 Cr(VI)^[16],本文运用花生壳水热炭进行吸附 Cr(VI)的热力学和动力学研究,与其他研究多侧重水热裂解温度因素不同,本文重点探讨不同的水热裂解时间对水热炭性质的影响,因为水热时间不仅与能耗相关,也与碳化充分程度有关,相关研究成果对于进一步开发生物质炭及其环境修复应用具有重要的参考价值。

1 实验与方法

1.1 水热炭制备与表征

花生壳原材料(Biomass)取自北京郊区农村,洗净后烘干、冷却、破碎过筛留下 100~300 目颗粒,称取 15 g 放入 250 mL 不锈钢水热反应釜中,再加入 150 mL 去离子水混匀,反应釜加盖密封后置于控温箱中,以 5℃·min⁻¹升温达到 200℃后保持 1 h,自然冷却至室温,取出反应釜中产物经过滤、洗涤后得到固体部分,80℃下烘干 12 h,即得到水热炭,放入干燥器中备用,样品记为 HC(1 h)。类似地,加热至 200℃后保持不同时间 5 h、10 h 获得的水热炭记为 HC(5 h)、HC(10 h)。

根据水热炭制备前后的样品质量损失计算水热炭的产率。样品的灰分含量通过灼烧法测定。水热炭中 C、H、N、O 含量通过元素分析仪(EA3000 CHNS, Euro Vector S. P. A.)测试并计算得到。水热炭表面官能团利用傅里叶红外光谱分析仪(FT-IR, Frontier, PerkinElmer)进行表征。水热炭表面形貌通过扫描电子显微镜(SEM, Zeiss Supra 55-VP)观察。

1.2 水热炭吸附 Cr(VI)动力学与热力学实验

实验中用到的试剂如浓硫酸、浓磷酸、重铬酸钾、丙酮、二苯碳酰二肼等均为分析纯,购自北京国药集团化学试剂有限公司。

将 K₂Cr₂O₇ 配制成 80 mg·L⁻¹的 Cr(VI)溶液,在 200 mL 溶液中,加入 1.2 g 水热炭样品,室温 20℃下置于往复式摇床中振荡(180 r·min⁻¹)。在一定时间间隔 0 h、1 h、3 h、8 h、24 h、47 h、60 h、96 h、120 h 分别取样进行 Cr(VI)测定,研究水热炭吸附 Cr(VI)动力学过程。

配制 20 mL 含有 10 mg·L⁻¹、25 mg·L⁻¹、50 mg·L⁻¹、100 mg·L⁻¹、200 mg·L⁻¹、400 mg·L⁻¹、600 mg·L⁻¹、1 000 mg·L⁻¹ 浓度的 Cr(Ⅵ) 溶液，分别加入 0.12 g 水热炭样品，室温 20 ℃ 下振荡 (180 r·min⁻¹)，待吸附平衡后取样测定 Cr(Ⅵ) 浓度，研究吸附热力学特征。

水溶液 Cr(Ⅵ) 分析采用二苯碳酰二肼显色法，在紫外可见分光光度计 (UV1750, Shimadzu) 上测定。以上批实验重复 2 次，数据分析采用平均值计算。

2 结果与讨论

2.1 水热炭性质表征

通过水热炭制备前后的质量变化，可以计算

出不同热解时间条件下制备出的花生壳水热炭的产率，如图 1(A) 所示，随着水热裂解时间的增加，裂解失去的物质逐渐增多，水热炭的产率在降低。200 ℃ 温度下热解时间 1 h、5 h、10 h 的花生壳水热炭的产率分别为 77.5%、65.0%、62.0%，加热初期产率降低明显，热解足够时间后产率逐渐趋于稳定。从扫描电镜 (图 1(B)) 能够看出制备的水热炭呈现多孔结构，孔隙较为发育。花生壳经水热裂解制成的水热炭中主要元素 C、H、O、N 以及灰分的含量结果如图 2(A) 所示，随着水热裂解时间的增加，碳百分含量也在不断增加，花生壳原材料、HC(1 h)、HC(5 h)、HC(10 h) 的碳含量分别为 42.8%、43.2%、56.7%、59.4%，与此同时，氧含量则逐渐下降，分别为

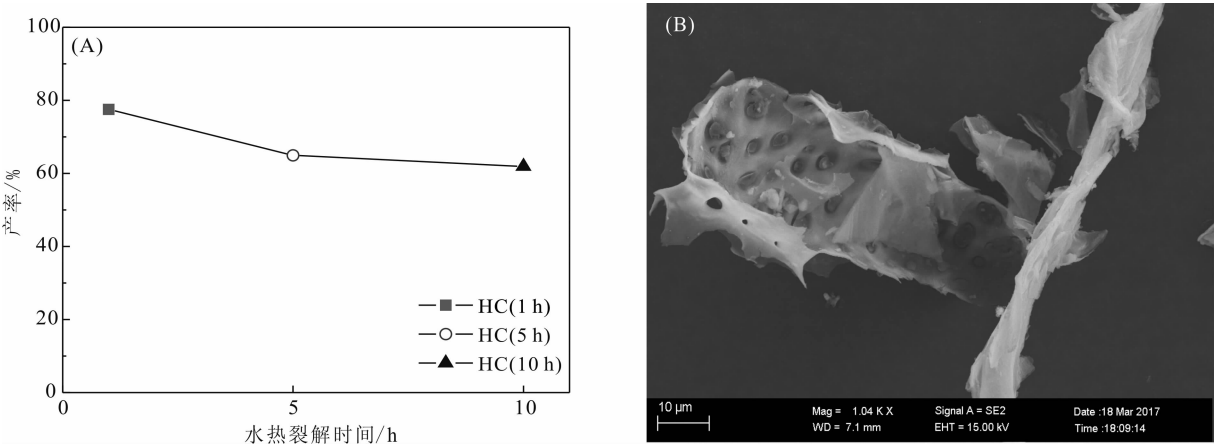


图 1 水热炭产率及形貌表征

(A) 水热时间对产率的影响；(B) 水热炭 HC(5 h) 扫描电镜图

Fig. 1 Product yield and morphology of hydrochars

(A) Effect of hydrothermal time on the yield; (B) SEM image of the sample HC(5 h)

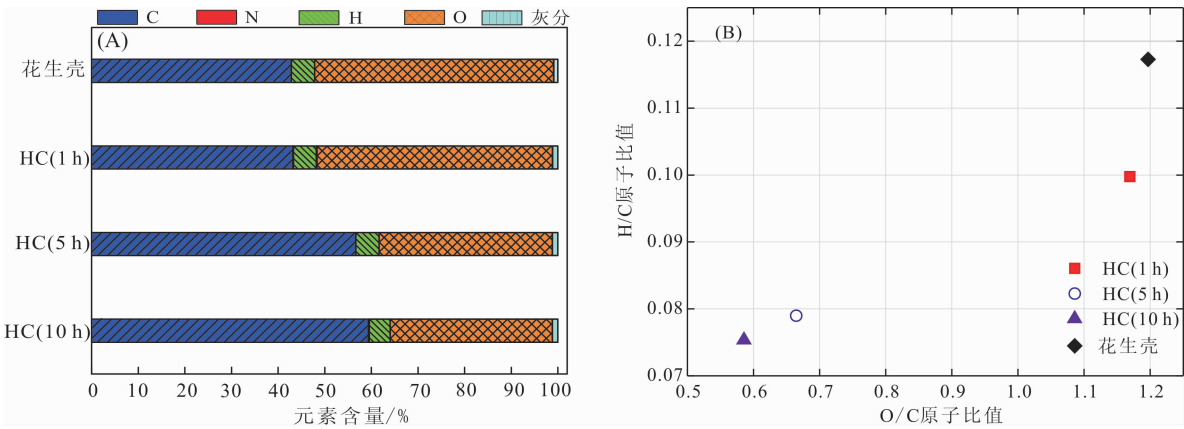


图 2 花生壳原材料及水热炭元素分析

(A) 元素含量组成；(B) H/C - O/C 比值

Fig. 2 Elements analysis of peanut hull biomass and hydrochars

(A) Elemental composition; (B) H/C - O/C atomic ratio

51.2%、50.6%、37.7%、34.8%，说明生物质的碳化过程是有机组分富碳、去极性官能团的过程。

通过 H/C 及 O/C 元素含量比值可以进一步说明水热炭化的特点^[17]，如图 2(B)，原材料随水热裂解时间增加，H/C 及 O/C 比值减小，说明对应的一CH₃ 和—CO 在减少，高 O/C 比值表明一个低的炭化率并且存在极性官能团^[18]，H/C、O/C 比值也代表水热炭样品的芳香性、亲水性。随着热解时间增加，O/C 与 H/C 比值不断降低，说明芳香性逐渐增强，极性官能团在逐渐减少。

由于水热炭表面官能团会影响水热炭对 Cr(VI) 的吸附能力，本文通过 FTIR 分析技术对水热炭进行表征(图 3)。如图 3(A)所示，制备的水热炭具有较为丰富的表面官能团，位于 3 408 cm⁻¹ 处吸收峰主要是分子间氢键缔合的醇、酚的一OH 伸缩振动产生的，HC(1 h)、HC(5 h)、HC(10 h)在此处均有明显的吸收；位于 2 919 cm⁻¹ 处吸收峰主要是由脂肪烃或者环烷烃—CH₃ 和—CH₂ 的伸缩振动引起；1 609 cm⁻¹ 的吸收峰与芳香环结构上 C=C 和羰基 C=O 的伸缩振动相关，随着碳化时间的增加，此处吸收峰的逐渐增强代表着逐渐形成芳香结构^[19]；位于 1 272 cm⁻¹ 和 1 033 cm⁻¹ 的吸收峰是由于酚羟基 O—H 以及酯基上 C—OH 伸缩振动引起，波数为 670 ~ 850 cm⁻¹ 处的振动带表明存在芳香族和 C—H 键，HC(5 h) 和 HC(10 h) 在此波段的振动要明显大于 HC(1 h)，说明 HC(5 h) 和 HC(10 h) 的芳香化程度相对于 HC

(1 h) 要高，这与前文通过 O/C 与 H/C 比值分析得出的结论一致。综合来看，水热炭含有大量的含氧官能团，有助于增强吸附剂与吸附质之间的库仑引力，从而能够达到吸附并去除污染物的效果。

通过对水热炭 HC(5 h) 吸附水中 Cr(VI) 前后对比，如图 3(B) 所示，在 3 408 cm⁻¹、2 919 cm⁻¹、1 609 cm⁻¹、1 272 cm⁻¹、1 033 cm⁻¹ 处峰波数发生变动，表明—OH、C—H、C=O、O—H 和 C—OH 等官能团与 Cr(VI) 的吸附过程有关^[20]，进一步证实了水热裂解制备水热炭能够提供更多的含氧官能团，这为更好地开发水热炭作为吸附剂应用奠定了基础。

2.2 水热炭吸附 Cr(VI) 动力学

花生壳水热炭对 Cr(VI) 吸附动力学实验结果如图 4 所示，可以看出，3 种水热炭吸附 Cr(VI) 的动力学行为基本一致，可以分为两个阶段，即初期迅速吸附阶段和逐渐缓慢吸附阶段。在开始的 8 h 里水热炭迅速吸附 Cr(VI)，占全部吸附量的 66% ~ 70%，这是由水热炭表面的吸附位点特性决定的，吸附前期 Cr(VI) 迅速占据吸附位点，随着吸附位点的减少，吸附速率逐渐变慢，在 96 h 左右基本达到平衡，此时 3 种水热炭 HC(1 h)、HC(5 h)、HC(10 h) 对 Cr(VI) 的吸附量分别为 4.14 mg·g⁻¹、9.42 mg·g⁻¹、10.35 mg·g⁻¹，3 种水热炭的平衡吸附量大小依此为 HC(10 h) > HC(5 h) > HC(1 h)，说明增加水热裂解时间有利于提高水热炭的吸附性能，这与前文分析的水热炭

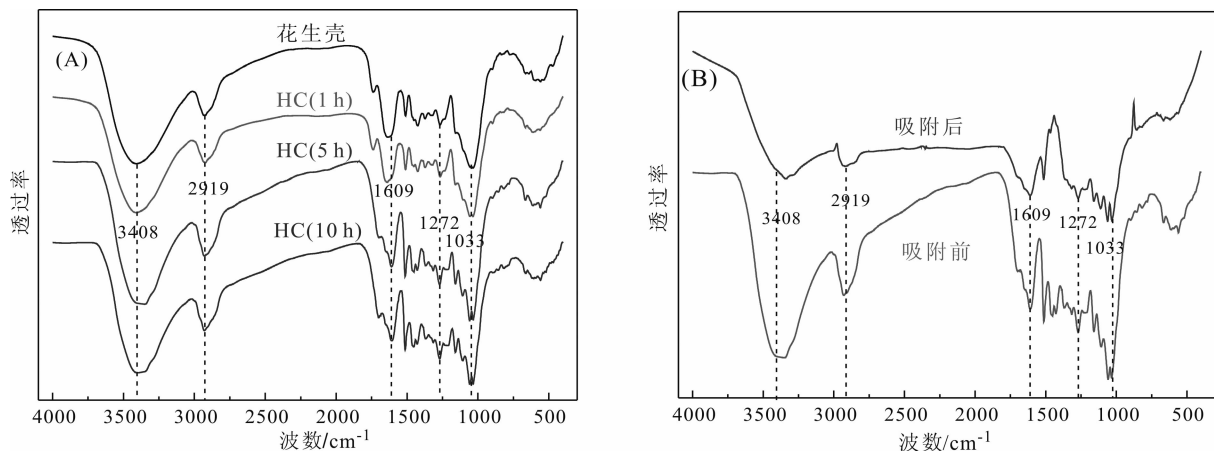


图3 样品红外光谱表征

(A) 原材料和水热炭；(B) 水热炭 HC(5 h) 吸附 Cr(VI) 前后对比

Fig. 3 FTIR characterization of samples

(A) Biomass and hydrochars; (B) HC(5 h) before and after adsorption of Cr(VI)

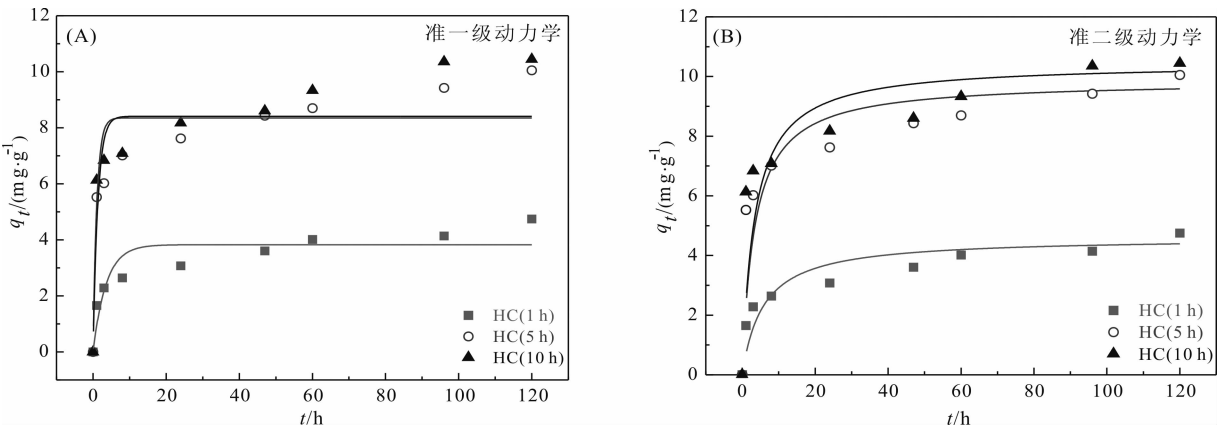


图 4 水热炭吸附 Cr(VI) 动力学

(A) 准一级动力学模型; (B) 准二级动力学模型

Fig. 4 Sorption kinetics of Cr(VI) on hydrochars

(A) Pseudo-first-order model; (B) Pseudo-second-order model

基团芳香性程度的增加有关。

通过准一级和准二级吸附动力学模型拟合, 结果见表 1, 可以看出, 3 种水热炭吸附 Cr(VI) 的准二级动力学方程拟合系数 R^2 均在 0.98 以上, 明显好于准一级动力学模型。此外, 根据准二级方程求得的平衡吸附量 q_e 值与实验的平衡吸附量更接近, 所以本文认为花生壳水热炭吸附 Cr(VI) 的过程符合准二级动力学模型。这也说明该吸附过程受多种因素影响, 包括水热炭的均质性、含氧官能团数量、芳香结构、孔隙度、微孔分布等。

0.94。Langmuir 模型是较为理想化的单分子层吸附模式, 在一定范围内达到饱和, 而 Freundlich 模型更多的时候是描述吸附表面不均匀且为多分子层吸附, 说明当 Cr(VI) 在更高浓度时, 水热炭的吸附量也会有所增加。

Langmuir 拟合得到的模型参数 b 可表征水热炭表面吸附点位对 Cr(VI) 亲合力的大小, 由此可知, 随着水热裂解时间的增加, 水热炭吸附 Cr(VI) 的能力也逐渐增强。Freundlich 拟合得到的模型参数 n 可表征吸附强度, 数值小于 0.5, 可知水热炭吸附 Cr(VI) 为优惠吸附(容易进行), 说明水热炭具有良好的吸附能力, 可用于水体中 Cr(VI) 的污染处理。

表 1 水热炭吸附 Cr(VI) 准一级和准二级动力学模型拟合参数

Table 1 Pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic parameters for the sorption of Cr(VI) on hydrochars

水热炭	平衡吸附量	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
		q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2
HC(1 h)	4.14	3.827	0.280	0.818	4.61	0.037	0.981
HC(5 h)	9.42	8.411	0.757	0.847	9.90	0.03	0.992
HC(10 h)	10.35	8.835	0.962	0.838	10.00	0.031	0.992

注: 准一级动力学方程: $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$, 即 $q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$; 准二级动力学方程: $t/q_t = (1/k_2 q_e^2) + (1/q_e)t$ 。其中: q_e 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_t 为 t 时刻水热炭对 Cr(VI) 的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1 为准一级动力学反应速率常数, h^{-1} ; k_2 为准二级动力学反应速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

2.3 水热炭吸附 Cr(VI) 热力学

室温 20 ℃ 下, 3 种水热炭吸附 Cr(VI) 的等温吸附线用热力学模型 Freundlich 和 Langmuir 方程进行拟合, 结果如图 5 和表 2 所示, 可以看出, 两种模型拟合都较好, 但 Freundlich 方程拟合度更高, R^2 均大于

表 2 水热炭吸附 Cr(VI) 等温吸附模型拟合参数

Table 2 Model parameters of isothermal adsorption of Cr(VI) on hydrochars

水热炭	Freundlich			Langmuir		
	k_f	n	R^2	q_m	b	R^2
HC(1 h)	1.420	0.496	0.980	54.632	0.002 87	0.923
HC(5 h)	2.379	0.429	0.980	50.46	0.004 64	0.904
HC(10 h)	4.789	0.343	0.946	51.21	0.008 07	0.873

注: Freundlich 模型: $q_e = k_f \cdot c_e^n$; Langmuir 模型: $q_e = b \cdot q_m \cdot c_e / (1 + b c_e)$ 。其中: q_e 表示平衡时吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_f 为吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; n 是 Freundlich 常数, 表示吸附强度; c_e 表示平衡时溶液浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; q_m 为最大饱和吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 参数 b , $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$, 可表征吸附材料表面的吸附点位对重金属离子亲合力的大小。

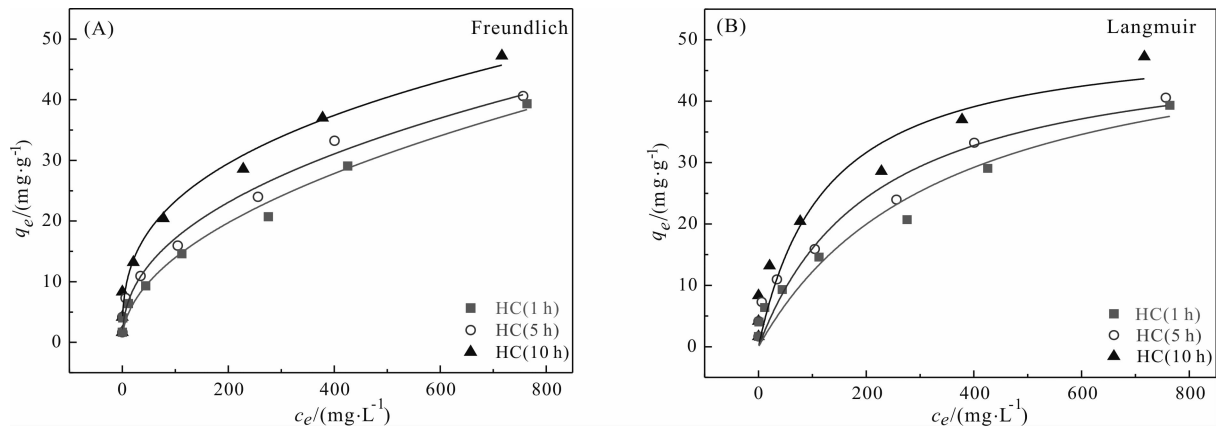


图5 水热炭吸附 Cr(Ⅵ)热力学
(A) Freundlich 模型; (B) Langmuir 模型
Fig. 5 Isothermal adsorption of Cr(Ⅵ) on hydrochars
(A) Freundlich model; (B) Langmuir model

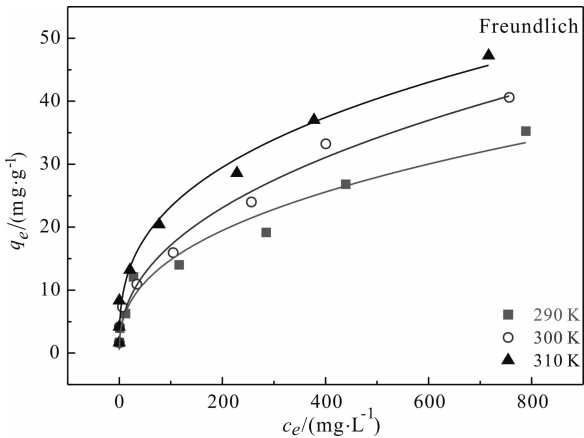


图6 不同温度条件下水热炭 HC(5 h)对 Cr(Ⅵ) 吸附等温线
Fig. 6 Isothermal adsorption of Cr(Ⅵ) on sample HC(5 h) at different temperatures

熵变(ΔS^0), 如表 3 所示。

$$\Delta G^0 = -RT \ln k_f \tag{1}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \tag{2}$$

式中: R 为气体常数, $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; T 为绝对温度, K ; k_f 为 Freundlich 平衡常数。

表3 水热炭 HC(5 h) 吸附 Cr(Ⅵ) 热力学参数
Table 3 Thermodynamic parameters for adsorption of Cr(Ⅵ) on sample HC(5 h)

ΔG^0			ΔH^0	ΔS^0
290 K	300 K	310 K		
-2.12	-2.17	-4.05	25.98	0.1

注: ΔG^0 为吉布斯自由能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; ΔH^0 为焓变, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; ΔS^0 为标准熵变, $\text{kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$; R 为气体常数, $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; T 为绝对温度, K ; k_f 为 Freundlich 平衡常数。

可以看出, 温度升高有利于吸附进行, 这可能是高温提供更多能量克服扩散双电层促进吸附。根据 ΔG^0 在 $-2.12 \sim -4.05 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $\Delta H^0 > 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 可以判断水热炭 HC(5 h) 吸附 Cr(Ⅵ) 为自发性、物理吸附, 且为吸热过程^[21]。

3 结 论

本文研究了不同水热时间对生物质裂解性质的影响, 发现随着水热炭化时间的增加, 花生壳水热炭的产率逐渐降低, 芳香性逐渐增强, 极性官能团逐渐减少。花生壳水热炭对 Cr(Ⅵ) 吸附符合准二级动力学方程, 等温吸附过程符合 Freundlich 模型。通过热力学机制分析, 结果表明, 随着水热炭化时间的增加, 水热炭的吸附能力逐渐增强。水热炭吸附 Cr(Ⅵ) 主要为自发性、物理吸附, 且为吸热过程。本文获得的水热炭性质及其吸附热-动力学特征对进一步开发和应用水热炭进行污染修复具有重要实践价值。

参考文献:

[1] 孙克静, 张海荣, 唐景春, 等. 不同生物质原料水热生物炭特性的研究 [J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(11): 2260-2265.
[2] LEHMANN J, RILLIG M C, THIES J, et al. Biochar effects on soil biota - A review [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2011, 43(9): 1812-1836.
[3] MARRIS E. Putting the carbon back; Black is the new green [J]. Nature, 2006, 442: 624-626.
[4] MALIK P K. Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow

- 36 [J]. *Dyes and Pigments*, 2003, 56(3): 239 – 249.
- [5] 安增莉, 侯艳伟, 蔡超, 等. 水稻秸秆生物炭对 Pb(Ⅱ) 的吸附特性 [J]. *环境化学*, 2011, 30 (11): 1851 – 1857.
- [6] CHEN B L, CHEN Z M. Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures [J]. *Chemosphere*, 2009, 76(1): 127 – 133.
- [7] JIANG J, XU R K. Application of crop straw derived biochars to Cu(Ⅱ) contaminated Ultisol: Evaluating role of alkali and organic functional groups in Cu(Ⅱ) immobilization [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 133: 537 – 545.
- [8] HAN Y T, CAO X, OUYANG X, et al. Adsorption kinetics of magnetic biochar derived from peanut hull on removal of Cr (Ⅵ) from aqueous solution: Effects of production conditions and particle size [J]. *Chemosphere*, 2016, 145: 336 – 341.
- [9] LIU Z G, ZHANG F S. Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167: 933 – 939.
- [10] BEESLEY L, MARMIROLI M. The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(2): 474 – 480.
- [11] WILSON J A, PULFORD I D, THOMAS S. Sorption of Cu and Zn by bone charcoal [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2003, 25(1): 51 – 56.
- [12] SOLDATKINA L M, SAGAIKAK E V, MENCHUK V V. Adsorption of cationic dyes from aqueous solutions on sunflower husk [J]. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 2009, 31 (4): 238 – 243.
- [13] 吴艳姣, 李伟, 吴琼, 等. 水热炭的制备、性质及应用 [J]. *化学进展*, 2016, 28(1): 121 – 130.
- [14] ZHAI Y B, LIU X M, ZHU Y, et al. Hydrothermal carbonization of sewage sludge: The effect of feed-water pH on fate and risk of heavy metals in hydrochars [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 218: 183 – 188.
- [15] DONAR Y O, ÇAĞLAR E, SINAĞ A. Preparation and characterization of agricultural waste biomass based hydrochars [J]. *Fuel*, 2016, 183: 366 – 372.
- [16] 曹茜, 陈家玮. 溶解氧对零价铁去除水中六价铬的影响 [J]. *现代地质*, 2013, 27(2): 435 – 439.
- [17] SEVILLA M, FUERTES A B. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides [J]. *Chemistry – A European Journal*, 2009, 15 (16): 4195 – 4203.
- [18] WIEDNER K, NAISSE C, RUMPEL C, et al. Chemical modification of biomass residues during hydrothermal carbonization – What makes the difference, temperature or feedstock? [J]. *Organic Geochemistry*, 2013, 54: 91 – 100.
- [19] CHINGOMBE P, SAHA B, WAKEMAN R J. Sorption of atrazine on conventional and surface modified activated carbons [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 302 (2): 408 – 416.
- [20] BANSAL M, SINGH D, GARG V K. A comparative study for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agriculture wastes' carbons [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171: 83 – 92.
- [21] ZHANG J Y, WU C D, JIA A Y, et al. Kinetics, equilibrium and thermodynamics of the sorption of *P*-nitrophenol on two variable charge soils of Southern China [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 298 (8): 95 – 101.