

受污染水稻秸秆热解产物中镉含量及溶出性研究

王岳锋, 董志颖*, 陈再明, 石志华
(宁波大学 土木与环境工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 以镉污染土种植水稻秸秆为原料, 通过 500 °C 不同时间(10~720 min)处理制备秸秆热解产物(生物炭和秸秆灰), 测定产物中镉的含量及其溶出性。结果表明, 水稻秸秆经热解处理后挥发镉总量的 29.6%~48.4%; 样品产率随热解时间的增加而下降; 单位质量生物炭和秸秆灰中镉含量为 2.35~7.05 mg·kg⁻¹ 和 15.0~16.4 mg·kg⁻¹, 分别是水稻秸秆中镉含量(0.948 mg·kg⁻¹) 的 2.5~7.4 倍和 15.8~17.3 倍; 通过不同提取剂得到镉溶出率由低到高依次为 0%~43.2% (采用 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 提取)、0%~44.3% (采用 Toxicity Characteristic Leaching Procedure 提取)、28.8%~58.8% (采用 1 mol·L⁻¹ pH 5.0 乙酸-乙酸钠单次提取)、35.1%~98.4% (采用 1 mol·L⁻¹ pH 5.0 乙酸-乙酸钠连续 4 次提取); 随着热处理时间的延长, 样品中镉溶出率逐渐降低; 由于热解过程中镉的挥发和形态转变, 水稻秸秆转变为生物炭和秸秆灰后镉的可溶出总量(采用 1 mol·L⁻¹ pH 5.0 乙酸-乙酸钠连续 4 次提取)由 0.933 mg·kg⁻¹ 降至 0.223~0.384 mg·kg⁻¹, 表明受镉污染的水稻秸秆热解转化为生物炭和秸秆灰可以有效缓解镉潜在的溶出风险。

关键词: 水稻秸秆; 生物炭; 秸秆灰; 镉溶出; 热解

中图分类号: X53

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2021) 03-0054-06

由生物质热解制备的生物炭是一种多功能的土壤添加剂, 不仅可用于土壤性质改良, 还可作为修复剂降低土壤中重金属的迁移性和生物有效性。制备生物炭的原料种类多样, 包括水稻秸秆、木屑等废弃物。一些受污染生物质亦可制备生物炭, 实现资源安全利用^[1-9]。有研究表明^[1,3,5,8-9], 猪粪、羊粪等畜禽粪便热解转化为生物炭后, 对应的风险度可显著下降。Khan 等^[10]研究显示, 市政污泥生物炭施加至土壤后可降低水稻对 As、Cr、Co、Cu、Ni 和 Pb 元素的生物有效性。除畜禽粪便和污泥外, 污染土壤修复后产生的植物残体亦可热解制备生物炭, 实现安全利用^[2,7]。Du 等^[7]研究发现, 重金属污染土壤修复后的聚合草经 550、750 °C 热解转化为生物炭后, Cd、Pb 和 Zn 元素的萃取率迅速下降至小于 3% (包括用 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 提取、毒性浸出提取 (Toxicity Characteristic Leaching Procedure, TCLP)、沉淀浸出提取 (Synthetic Precipitation

Leaching Procedure, SPLP) 和蒸馏水提取), 重金属元素危害由高风险转为低风险。

热解制备生物炭也可能是实现镉污染水稻秸秆资源化利用的潜在途径之一。水稻秸秆是一类产量丰富的农林废弃生物质, 由于稻田镉污染, 部分水稻秸秆也存在镉污染。Shen 等^[6]检测表明, 采自湖南镉污染区的水稻秸秆中镉含量达到 0.42 mg·kg⁻¹, 高于 5.5 < pH ≤ 6.5 时稻田风险筛选值 0.4 mg·kg⁻¹ 和 pH < 5.5 时稻田风险筛选值 0.3 mg·kg⁻¹^[11]。水稻秸秆热解转化为生物炭, 可减少镉的残留量、降低镉的溶出性, 从而减少镉的污染风险。Shen 等^[6]研究发现, 将污染水稻秸秆经 300、500、700 °C 热解转化为生物炭后, 可交换态镉(0.5 mol·L⁻¹ MgCl₂ 交换法提取)比例从水稻秸秆的 41% 分别下降至 37.2%、5.79%、2.12%。除了可交换态镉、弱酸可浸出镉(如 TCLP 法浸出)是评价镉风险的主要依据外^[2-4,7,9,12], 目前有关水稻秸秆转变为

收稿日期: 2020-09-08.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journal.g.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(21976097), 浙江省自然科学基金(LGF19E080006)。

第一作者: 王岳锋(1994-), 男, 浙江台州人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 重金属污染治理。E-mail: 459487407@qq.com

*通信作者: 董志颖(1977-), 女, 吉林长春人, 讲师, 主要研究方向: 生态环境保护。E-mail: dongzhiying@nbu.edu.cn

生物炭后镉的挥发或残留情况仍不清楚。

本文采集镉污染水稻秸秆,通过 500 °C 不同时间(10~720 min)热解处理制备了生物炭和秸秆灰。采用强酸消解法测定水稻秸秆及其生物炭中镉含量,采用 CaCl_2 提取法和 TCLP 提取法分析秸秆生物炭中可交换态镉和弱酸可溶解态镉含量。尝试用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸-乙酸钠(pH 5.0)单次提取和连续 4 次提取方法分析生物炭中镉在弱酸性环境下的溶出特性,以探明污染水稻秸秆热解后镉的残留量和溶出性,为实现镉污染水稻秸秆的资源化安全利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 生物炭的制备及表征

水稻秸秆采自湖南镉污染土种植的水稻,除去根和稻米部分后,用自来水冲洗、晒干,粉碎并过 60 目筛。水稻秸秆热解产物制备:称取 30 g 秸秆粉末于 100 mL 坩埚中,放入马弗炉,采用程序升温热解,升温速为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,温度为 500 °C,热解时间分别为 0、10、20、30、45、60、120、240、360、720 min,对应标记为 RS-0、RS-10、RS-20、RS-30、RS-45、RS-60、RS-120、RS-240、RS-360、RS-720。根据秸秆热解前后质量计算样品的产率。

采用 NICOLET 6700 傅立叶红外光谱仪(美国 Thermo 公司)表征样品的分子组成,扫描范围为 $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$,分辨率为 1 cm^{-1} 。以固液比 1:20 将样品与去离子水混合振荡 90 min,静置 30 min,采用 SevenCompact™ 系列 pH 计(梅特勒-托利多国际公司)测定热解产物 pH 值。

1.2 镉含量测定

样品中镉含量参考国家环境保护标准(HJ 766-2015)^[13]测定。称取 0.10 g 生物炭于 50 mL 聚四氟乙烯坩埚中,加入 6 mL 硝酸和 2 mL 氢氟酸过夜,第 2 天于电热板上 120 °C 加盖加热 2 h,180 °C 下开盖蒸发至干燥,加入 5 mL 硝酸和 5 mL 高氯酸,180 °C 下加盖加热 2 h,于 250 °C 下蒸发至干燥。观察残渣状态,若呈黄色浓浆状,并可溶于 0.5% 稀硝酸,代表消解完成;若不是,则继续添加 2 mL 硝酸和 2 mL 高氯酸,如此反复,直至残渣呈黄色浓浆状。用 0.5% 的稀硝酸溶解残渣,并全部转移至 50 mL 有塞刻度管中,用去离子水定容至 50 mL,

置于 4 °C 冰箱中保存待测。溶液中镉的浓度采用 PQ9000 电感耦合等离子体光谱仪(德国耶拿分析仪器股份公司)测定。

1.3 镉溶出量测定

1.3.1 CaCl_2 提取法

称取 0.10 g 生物炭于 15 mL 离心管中,添加 10 mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 (pH 5.0),置于 25 °C 恒温振荡箱中以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速振荡 3 h, $2\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速离心 15 min,过 $0.22 \mu\text{m}$ 水相针式滤器,得上清液待测。实验设 2 组平行,样品置于 4 °C 冰箱中保存,并测定反应液 pH 值。

1.3.2 TCLP 提取法

根据固体酸碱度和缓冲量不同,制定 2 种不同 pH 缓冲液作为提取液^[12]。当固体 pH<5 时,加入 1 号试剂(将 5.7 mL 冰醋酸加入 500 mL 蒸馏水中,再加入 64.3 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液,用蒸馏水定容至 1 L,保证 pH 值在 4.93 ± 0.05);当固体 pH>5 时,加入 2 号试剂(将 5.7 mL 冰醋酸加入蒸馏水中,定容至 1 L,保证 pH 值在 2.88 ± 0.05),缓冲液 pH 用 HNO_3 和 NaOH 调节,固液比为 1:20。秸秆生物炭呈碱性,提取液用 2 号试剂,以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡 3 h, $2\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 15 min,取上清液,样品置于 4 °C 冰箱中保存。测定反应液 pH。实验设 2 组平行。

1.3.3 乙酸-乙酸钠提取法

与 TCLP 提取法不同,乙酸-乙酸钠提取法消除了生物炭的碱性沉淀对镉金属的吸附效果,可以更好地评价生物炭在弱酸环境下镉溶出对环境的风险。根据生物炭 pH 值,采用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸-乙酸钠溶液(将 60 mL 冰乙酸加入 1 L 去离子水中,加 NaOH 调 pH)在振荡反应结束后可以较好地控制 pH 值在 5.0 左右。称取 40.0 mg 生物炭,添加 5 mL 乙酸-乙酸钠溶液,以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡 3 h, $2\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 15 min,样品置于 4 °C 冰箱中保存。测定反应液 pH。实验设 2 组平行。

1.4 数据分析

采用 Excel 2019 分析实验数据,Origin 2018 作图。产率(Y)、镉残留率(η_1)和镉溶出率(η_2)的计算公式为:

$$Y = (m_1 / m_0) \times 100\%,$$

$$\eta_1 = (C \times Y) / C_1 \times 100\%,$$

$$\eta_2 = C_2 / C_1 \times 100\%,$$

式中: m_1 为热解获得的生物炭质量; m_0 为热解前秸秆生物质质量; C 、 C_1 、 C_2 分别为消解测定生物炭中镉含量、生物质中镉含量和不同提取方法得到的镉溶出量。

2 结果与讨论

2.1 样品产率、pH 值和化学组成

表 1 列出了不同热解时间生物炭的产率、pH 值及镉含量。从表 1 可知, 随着热解时间的增加, 生物炭产率减少, pH 值呈碱性且逐渐增大。生物炭样品的表现如图 1 所示。从图 1 可知, 在热解 10~240 min 时制得的样品呈黑色或灰色, 当热解时间延长至 360 min 和 720 min 时, 样品呈淡灰色, 转变为生物质灰。

表 1 不同裂解时间生物炭的产率、pH 值及镉含量

样品	产率/ %	pH	镉含量/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	镉残留 率/%	镉损失 率/%
RS-0	100.000	4.36	0.948	100.0	0.0
RS-10	25.926	9.15	2.349	64.2	35.8
RS-20	25.208	9.35	2.375	63.1	36.9
RS-30	24.308	9.45	2.699	69.2	30.8
RS-45	22.938	9.64	2.134	51.6	48.4
RS-60	21.932	9.73	2.667	61.7	38.3
RS-120	16.149	10.12	3.527	60.1	39.9
RS-240	7.830	10.52	7.055	58.3	41.7
RS-360	4.245	10.99	14.991	67.1	32.9
RS-720	4.064	11.32	16.418	70.4	29.6

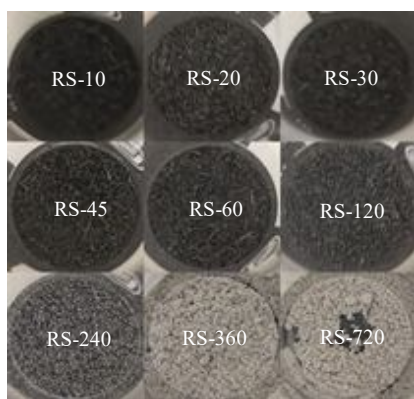


图 1 不同热解时间生物炭样品

傅里叶红外光谱证实了从生物质向生物炭和生物质灰的转变(图 2)。水稻秸秆生物质 RS-0 富含 $\text{C}=\text{C}$ ($1\,595\text{ cm}^{-1}$)、 $\text{C}=\text{O}$ ($1\,720\text{ cm}^{-1}$)、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ($1\,120$

cm^{-1})、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ($1\,080$ 、 796 、 465 cm^{-1})和 $-\text{OH}$ ($3\,450\text{ cm}^{-1}$)^[14]; 经过 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $10\sim 240\text{ min}$ 热解处理后, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 官能团的吸收峰显著减弱, 而 $\text{C}=\text{C}$ ($1\,595\text{ cm}^{-1}$)吸收峰仍然显著, 表明生物质中 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 分解, 而富含 $\text{C}=\text{C}$ 的碳化组分得到保留。当热解时间达到 360 min 和 720 min 时, $\text{C}=\text{C}$ ($1\,595\text{ cm}^{-1}$)吸收峰基本消失, 而属于 CO_3^{2-} 的 $\text{C}-\text{O}$ 吸收峰($1\,432\text{ cm}^{-1}$)和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 吸收峰($1\,080$ 、 796 、 465 cm^{-1})凸显, 表明此时水稻秸秆基本热解转化为富含碳酸盐和无机硅的矿物。

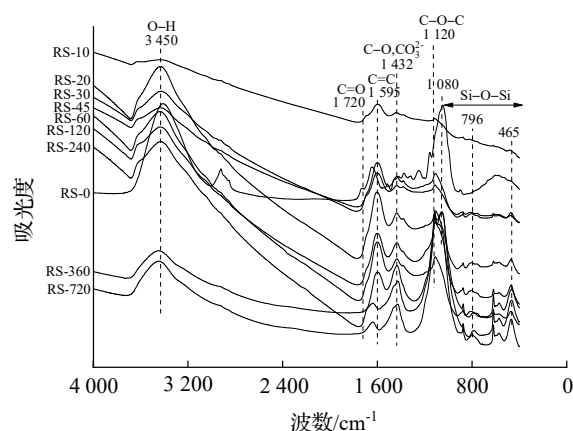


图 2 不同热解时间生物炭样品红外光谱

2.2 热解时间对生物质镉含量的影响

从表 1 可知, 样品镉含量随着热解时间延长而增加(由 $2.349\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 上升到 $16.418\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 表明热解处理对生物炭中镉有显著的累积富集作用。通过镉残留率计算公式可得到热解产物中镉含量占原秸秆中镉总量的百分比。结果显示, 热解产物中镉的总量相对于原生物质下降了 $29.6\%\sim 48.4\%$, 说明在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下秸秆生物质中有一部分镉元素挥发。镉元素在生物质中大致以可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态和残渣态 5 种形态存在^[15], 在热解处理中, 镉化合物可能被还原成金属形式挥发^[16]。镉在热解时间为 10 min 时可减少 35.8% , 随着热解时间的延长(至 720 min)镉损失率无显著改变, 表明水稻秸秆中镉受热挥发过程十分迅速($<10\text{ min}$)。

2.3 热解产物中镉的稳定性

2.3.1 CaCl_2 法和 TCLP 法中镉的稳定性分析

表 2 为 CaCl_2 和 TCLP 提取中镉的溶出量、溶出率以及 pH 值。从表 2 可知, CaCl_2 提取法处理秸

秆生物质镉的溶出量为 $0.410 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 溶出率为 43.2%. 在对秸秆进行 10 min 热解处理后, 其溶出量骤然降至 $0.007 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 溶出率降至 0.3%. 随着热解时间进一步延长, 镉溶出量均小于 $0.007 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 溶出率小于 0.3%. CaCl_2 提取法处理后提取液 pH 值从 4.37 骤升至 9.37 (热解时间为 10 min), 以后逐渐上升至 11.33. 生物炭的强碱性致使 CaCl_2 提取液呈碱性, 抑制了镉的溶出.

表 2 CaCl_2 和 TCLP 提取镉的溶出量、溶出率及 pH 值

样品	CaCl_2 提取镉			TCLP 提取镉		
	溶出量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	溶出 率/%	pH	溶出量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	溶出 率/%	pH
RS-0	0.410	43.2	4.37	0.420	44.3	3.82
RS-10	0.007	0.3	9.37	0.978	41.6	4.70
RS-20	0.003	0.1	9.38	0.058	2.4	4.68
RS-30	0.002	0.1	9.39	0.044	1.6	4.72
RS-45	0.000	0.0	9.65	0.046	2.1	4.82
RS-60	0.004	0.1	9.78	0.036	1.4	4.98
RS-120	0.000	0.0	10.22	0.041	1.2	5.21
RS-240	0.001	0.0	10.49	0.002	0.0	7.53
RS-360	0.002	0.0	10.85	0.001	0.0	10.12
RS-720	0.001	0.0	11.33	0.001	0.0	10.18

与 CaCl_2 提取不同, TCLP 提取显著地抑制了热解时间 10~120 min 所得生物炭的碱性, 提取液 pH 值为 4.68~5.21. 相对于 CaCl_2 提取法, TCLP 提取法镉溶出率上升. 但除热解时间为 10 min 时生物炭溶出率达到 41.6% 外, 其余生物炭镉的溶出率仍较低 ($\leq 2.4\%$), 表明水稻秸秆在转变为生物炭后, 在弱酸性环境下镉的溶出性显著下降. TCLP 提取后, 热解时间为 240、360、720 min 时生物炭提取液 pH 值分别为 7.53、10.12、10.18, 说明 TCLP 提取法仍难以反映碱性热解产物在酸化后镉的溶出性.

CaCl_2 与 TCLP 的提取结果说明水稻秸秆中可交换态镉含量占比较高^[17], 环境污染风险较大. 将水稻秸秆进行短时间热解炭化处理 ($\geq 20 \text{ min}$) 可以显著降低镉的溶出风险 (溶出率 $\leq 2.4\%$). 热解产物碱性是造成镉溶出性下降的主要原因. 生物炭 pH 值高主要是因为其表面含有丰富的 $-\text{COO}-$ 和 $-\text{O}-$ 等有机官能团以及碳酸盐, 且随着热解温度与停留时间的增加而增加^[18]. 有研究表明^[19], 生物炭可以通过碱性特征沉淀固定重金属元素, 这是

生物炭吸附重金属的重要机理之一. 以上结果, 尤其是 CaCl_2 提取结果, 说明生物炭的碱性可以减少自身所含镉的溶出. RS-20、RS-30、RS-45、RS-60 和 RS-120 的 TCLP 提取液 pH 4.68~5.21, 但溶出率小于 2.4%, 说明除了碱性影响, 生物炭自身对镉的络合作用等也能抗拒酸性环境的影响.

2.3.2 乙酸-乙酸钠提取法中镉稳定性分析

生物炭主要作为土壤添加剂和水处理吸附剂引起关注. 考虑到生物炭使用中的长期存在性和土壤、水对生物炭碱性的缓冲酸化影响, 有必要分析生物炭酸化后镉的溶出性. TCLP 提取法难以缓解 RS-240、RS-360 和 RS-720 的碱性 (表 2), 无法表征酸性环境对这些样品中镉溶出的影响, 且 TCLP 提取法和 CaCl_2 提取法均为单次提取, 难以完全反映生物炭镉的可溶出量. 为此, 采用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸-乙酸钠 (pH 5.0) 连续 4 次提取法分析生物炭中镉的溶出性. 乙酸-乙酸钠法使用的乙酸浓度约是 TCLP 提取法所用醋酸浓度的 10 倍, 可探讨热解产物表面络合态镉. 同时, 反复提取处理可表征镉是否具有慢溶出特性, 探明镉的长期溶出风险. 采用乙酸-乙酸钠法的提取结果见表 3 和图 3.

表 3 乙酸-乙酸钠提取镉的溶出量、溶出率和 pH 值

样品	单次提取镉		连续 4 次提取镉		pH
	溶出量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	溶出 率/%	溶出量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	溶出 率/%	
RS-0	0.558	58.8	0.933	98.4	5.00
RS-10	0.877	37.3	1.353	57.6	5.01
RS-20	0.914	38.5	1.428	60.1	5.02
RS-30	1.028	38.1	1.580	58.5	5.03
RS-45	0.915	42.9	1.450	67.9	5.01
RS-60	0.835	31.3	1.317	49.4	5.01
RS-120	1.012	28.7	1.505	42.7	5.03
RS-240	2.105	29.8	2.843	40.3	5.05
RS-360	4.635	30.9	5.671	37.8	5.07
RS-720	4.736	28.8	5.766	35.1	5.11

从图 3 可知, RS-0 和 RS-10 的乙酸-乙酸钠单次提取镉的溶出率与 TCLP 提取的溶出率接近, 其余样品乙酸-乙酸钠单次提取溶出率高出 TCLP 提取溶出率的 27.5%~40.8%. 提高乙酸浓度可能增强了生物炭和生物质灰中络合态镉的溶出. 乙酸-乙酸钠连续 4 次提取溶出率高出单次提取溶出率

6.3%~39.6%, 且随着热解时间的延长而逐渐减少, 表明单次提取低估了镉的可溶出总量, 且存在可能由生物炭和秸秆灰包裹的溶出速度较慢的镉. 相对单次提取, 连续 4 次提取的提升率随热解时间延长而降低, 说明热解时间延长有助于镉的固定. 尽管经过 4 次连续提取, 且第 4 次镉的溶出率下降至 0.1%~3.2%, 4 次连续提取累计总量仍仅占热解产物中镉总含量的 35.1%~67.9%. 因此, 对秸秆生物质进行加热炭化处理可有效稳定其镉溶出性能, 减少对环境污染.

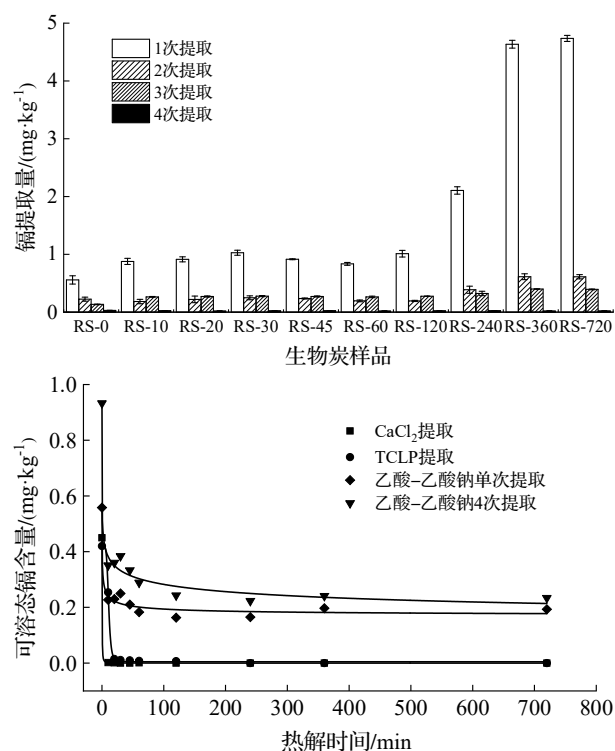


图3 生物炭提取镉溶出量及可溶态镉含量

从图 3 可知, 单位质量秸秆中乙酸-乙酸钠连续 4 次提取镉溶出量从 $0.933 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降至 $0.223 \sim 0.384 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 单次提取镉溶出量从 $0.558 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降至 $0.163 \sim 0.250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. CaCl_2 提取镉溶出量则从 $0.410 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降至 $0 \sim 0.002 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, TCLP 提取镉溶出量从 $0.420 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降至 $0 \sim 0.254 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 说明在相同热解时间下, 乙酸-乙酸钠 4 次提取镉溶出量明显大于其他方法提取.

3 结论

(1) 镉污染水稻秸秆经 500°C 加热处理后, 热解产物中镉总量挥发 29.6%~48.4%, 且存在镉元素

富集现象.

(2) 不同提取方法镉溶出率由高至低顺序为: 乙酸-乙酸钠 4 次连续提取>乙酸-乙酸钠单次提取>TCLP 提取> CaCl_2 提取, 溶出率与提取方法密切相关.

(3) 镉污染水稻秸秆热处理后, 镉的可溶出总量降低, 将受污染水稻秸秆热解转化为生物炭、秸秆灰可缓解镉的溶出风险.

参考文献:

- [1] Lin Q, Liang L, Wang L H, et al. Roles of pyrolysis on availability, species and distribution of Cu and Zn in the swine manure: Chemical extractions and high-energy synchrotron analyses[J]. Chemosphere, 2013, 93(9):2094-2100.
- [2] Wang S S, Gao B, Li Y C, et al. Biochar provides a safe and value-added solution for hyperaccumulating plant disposal: A case study of *Phytolacca acinosa* Roxb. (*Phytolaccaceae*)[J]. Chemosphere, 2017, 178:59-64.
- [3] Lin Q, Xu X, Wang L H, et al. The speciation, leachability and bioaccessibility of Cu and Zn in animal manure-derived biochar: Effect of feedstock and pyrolysis temperature[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2017, 11(3):1-12.
- [4] Zeng X Y, Xiao Z H, Zhang G L, et al. Speciation and bioavailability of heavy metals in pyrolytic biochar of swine and goat manures[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2018, 132:82-93.
- [5] Wang A D, Zou D S, Zhang L Q, et al. Environmental risk assessment in livestock manure derived biochars[J]. RSC Advances, 2019, 9(69):40536-40545.
- [6] Shen Z T, Fan X L, Hou D Y, et al. Risk evaluation of biochars produced from Cd-contaminated rice straw and optimization of its production for Cd removal[J]. Chemosphere, 2019, 233:149-156.
- [7] Du J, Zhang L, Liu T, et al. Thermal conversion of a promising phytoremediation plant (*Symphytum officinale* L.) into biochar: Dynamic of potentially toxic elements and environmental acceptability assessment of the biochar[J]. Bioresource Technology, 2019, 274:73-82.
- [8] Shen X L, Zeng J F, Zhang D L, et al. Effect of pyrolysis temperature on characteristics, chemical speciation and environmental risk of Cr, Mn, Cu, and Zn in biochars derived from pig manure[J]. The Science of the Total Environment, 2020, 704:135283.
- [9] Zhang P Z, Zhang X X, Li Y F, et al. Influence of

- pyrolysis temperature on chemical speciation, leaching ability, and environmental risk of heavy metals in biochar derived from cow manure[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 302:122850.
- [10] Khan S, Chao C, Waqas M, et al. Sewage sludge biochar influence upon rice (*Oryza sativa* L.) yield, metal bio-accumulation and greenhouse gas emissions from acidic paddy soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(15):8624-8632.
- [11] GB 15618-2018. 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)[S].
- [12] 陈建军, 俞天明, 王碧玲, 等. 用 TCLP 和形态法评估含磷物质修复铅锌矿污染土壤的效果及其影响因素[J]. *环境科学*, 2010, 31(1):185-191.
- [13] HJ 766-2015. 固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法[S].
- [14] 陈再明, 陈宝梁, 周丹丹. 水稻秸秆生物炭的结构特征及其对有机污染物的吸附性能[J]. *环境科学学报*, 2013, 33(1):9-19.
- [15] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7):844-851.
- [16] Kistler R C, Widmer F, Brunner P H. Behavior of chromium, nickel, copper, zinc, cadmium, mercury, and lead during the pyrolysis of sewage sludge[J]. *Environmental Science & Technology*, 1987, 21(7):704-708.
- [17] 朱维, 刘代欢, 戴青云, 等. 秸秆还田对土壤-水稻系统中 Cd 迁移富集影响研究进展[J]. *中国农学通报*, 2018, 34(30):90-95.
- [18] 周强, 黄代宽, 余浪, 等. 热解温度和时间对生物炭 pH 值的影响[J]. *地球环境学报*, 2015, 6(3):195-200.
- [19] 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.

Content and leaching property of cadmium on products derived from pyrolysis of polluted rice straw

WANG Yuefeng, DONG Zhiying*, CHEN Zaiming, SHI Zhihua

(School of Civil and Environmental Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: In this study, biochar and straw ash was made by 500 °C heating treatment of rice straw from cadmium contaminated soil with different time (10–720 min). The content and leaching property of cadmium (Cd) in the samples were determined. The results show that 29.6%–48.4% of Cd was lost after 500 °C heating treatment of rice straw. The yield of samples decreased with the increase of pyrolysis time, the contents of Cd left in biochar and straw ash were 2.35–7.05 mg·kg⁻¹ and 15.0–16.4 mg·kg⁻¹, respectively. They were 2.5–7.4 times and 15.8–17.3 times of the Cd content in rice straw (0.948 mg·kg⁻¹), respectively. Cadmium in the sample was extracted by different extracting solutions, where percentages of leachable Cd in different extracting solutions were 0%–43.2% (0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ extraction), 0%–44.3% (TCLP extraction), 28.7%–58.8% (one time extraction with 1 mol·L⁻¹ pH 5.0 acetic acid/sodium acetate) and 35.1%–98.4% (four-times successive extraction with 1 mol·L⁻¹ pH 5.0 acetic acid/sodium acetate). The percentage of leachable Cd decreased progressively with the prolonging of heating time. The total amount of Cd leached in acetic acid-sodium acetate solution (four-times successive extraction) decreased from 0.933 mg·kg⁻¹ rice straw (normalized to raw biomass) to 0.223–0.384 mg·kg⁻¹ rice straw. It was suggested that the decrease of leachable Cd was caused by the volatilizing loss of Cd in the 500 °C heating process and the strong retention ability of Cd in biochar or straw ash. These results illustrated that heating induced conversion of contaminated rice straw to biochar and straw ash could effectively alleviate the potential risk from Cd leaching.

Key words: rice straw; biochar; straw ash; cadmium dissolution; pyrolysis

(责任编辑 史小丽)