

综述 (363 ~ 374)

生物质炭的制备及其在吸附中的应用

丁娜娜¹, 梁锦华¹, 乌兰¹, 张海霞²

(1. 西北民族大学 化学化工学院, 甘肃 兰州 730030; 2. 兰州大学 化学化工学院, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 农药、重金属、染料、药物、个人护理品等是水体中常见的污染物, 其中一些化合物具有毒性高、难分解、残留期长的特点, 易随食物链积累, 可危害到人类健康。水中污染物的处理工艺有生物降解、化学氧化、膜过滤法、吸附和光催化降解等, 其中吸附法操作简单、效率高、毒副产物少, 是去除污染物广泛使用的方法。生物质炭具有高比表面积、高孔隙率以及多种官能团, 对多种污染物具有良好吸附作用, 在吸附污染物的研究中发挥着重要作用。详细介绍了生物质炭的制备方法、性质及其在污染物吸附中的应用。

关键词: 生物质炭; 制备方法; 吸附

中图分类号: O647.32; O657

文献标志码: A

文章编号: 1006-3757(2022)04-0363-12

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2022.04.001

Preparation of Biochars and Its Applications in Adsorption

DING Na-na¹, LIANG Jin-hua¹, WU Lan¹, ZHANG Hai-xia²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Minzu University, Lanzhou 730030, China;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Pesticides, heavy metals, dyes, pharmaceuticals and personal care products are common pollutants in water. Some compounds among them are characterized by highly toxic, difficult to decompose and long residue period, which can easily to accumulate in the food chain and endanger the human health. The treatment technologies of pollutants in water include biodegradation, chemical oxidation, membrane filtration, adsorption and photocatalytic degradation, among which adsorption is the most widely used method to remove pollutants due to its simple operation, high efficiency and less toxic by-products. Biochar has a high specific surface area, high porosity and a variety of functional groups, and has a good adsorption effect on a variety of pollutants, which plays an important role in the study of adsorption of pollutants. The preparation methods, properties and applications of biochar in pollutant adsorption were introduced in detail.

Key words: biochar; preparation method; adsorption

人类生存离不开水, 在生产生活依赖水资源的同时, 也在不断地影响着水环境。在过去的几十年里, 由于全球人口的快速增长以及工农业蓬勃发展, 大量废弃物和垃圾排放到水体, 这些污染物的排放量远超过水体的自净能力, 带来了严重的水体环境

问题。吸附是一种不产生毒副产品的技术, 可以以较低的成本完成污染水的净化。生物质炭材料制备简单, 制备原料储备量大, 可再生, 具有高比表面积、高孔隙率以及多种官能团等特点, 对多种污染物具有良好地吸附作用, 在吸附污染物的研究中发挥着

收稿日期: 2022-11-03; 修订日期: 2022-11-21.

基金项目: 国家自然科学基金项目(U21A202828) [National Natural Science Foundation of China (U21A202828)]

作者简介: 丁娜娜(1993-), 女, 在读研究生, 主要从事吸附材料研究, E-mail: 1870546351@qq.com

通信作者: 乌兰(1974-), 女, 教授, 主要从事高分子化学研究, E-mail: 945934161@qq.com.

重要作用。

1 生物质炭定义、制备方法及表征

1.1 生物质炭定义

生物质炭是在有限的供氧和合理的温度条件下,在反应器中热解产生的生物质富碳产品^[1]。国际生物质炭协会倡议将其定义为“从生物质碳化中获得的固体材料”。生物质来源较广,根据其来源

可以分为原生生物质、次生生物质和处理生物质(如表 1 所列)。由于可以节约生产初级生物质的成本,废弃生物质比初级生物质更适合作为生物质炭原料。在废弃生物质中,动物粪便、城市固体废物是更有利用价值的原料,因为它们最集中,降低了收集成本和废物处理成本。原料类型影响生物质炭吸附污染物的能力,木质生物质炭由于原料木质素含量较高,含有较多的酚类基团,表面积也较大,吸附能力更强。

表 1 生物质炭的来源分类

Table 1 Source classification of biochar

主要类型	代表性生物质	特性	参考文献
原生生物质	秸秆/林木废弃物(包括果壳、稻壳等)	高热值、结构有机质、养分不等	[2]
次生生物质	动物粪便、市政污泥等	低热值、养分富集、含水率高	[3]
处理生物质	菌渣、药渣、蔗渣等	热值、养分和水分均不等	[4]

1.2 生物质炭制备方法

制备生物质炭一般需要经历两步:碳化和活化。在一定温度和无氧条件(氮气、氩气等惰性气体氛围)下通过热分解对生物质进行碳化提高材料的碳含量,获得活性炭材料^[5]。在这个阶段,碳化温度、时间、升温速率都影响生物质炭材料的形貌、比表面积、孔隙率及产率等,其中温度影响最为显著。Ioannidou 等^[6]研究认为,碳化过程中的温度高,导致初次分解和炭渣的二次分解同时进行,导致气体和液体的释放速率大,木炭产量下降。但增加固定碳和灰分的数量,减少了挥发性物质的数量。因此,高温提高了木炭的质量,但降低了产量。采用低加热速率(10~15 °C/min)可以获得高产量和低挥发性木炭,能提高聚合物组分的稳定性。

活化过程可分为物理活化和化学活化。活化工艺的目的是提高比表面积、扩大孔径、增加活性炭的孔隙率。物理活化法是原料热解碳化后,在活化气体(如 CO₂、蒸汽、空气或其混合物)的存在下,于相对较高温度下进行可控气化过程。物理活化法制备过程简单,对仪器损害较小,产生污染物较少。化学活化法是指将碳化的材料(称为前驱体)与化学活化剂混合,然后对混合物进行热处理,再采用酸/碱和水清洗,除去浸渍剂及盐类,形成合理的活性炭的孔隙结构^[7]。化学活化剂可以对前驱体进行刻蚀,使前驱体产生丰富孔隙,所以活化剂又称为致孔剂,该方法制备的生物质炭具有较大比表面积和较多

介孔结构。常用化学活化剂包括 H₃PO₄、ZnCl₂、K₂CO₃、NaOH、KOH、KCl、H₂SO₄ 等,常见活化温度范围为 450~600 °C(H₃PO₄)、400~900 °C(ZnCl₂)、700~1 000 °C(K₂CO₃)、550~850 °C(NaOH)和 450~850 °C(KOH)^[8-12]。不同的化学活化剂会产生不同的致孔效果。在去除污染物质时,比起其它活化剂制备的活性炭,金属氢氧化物活化制备的活性炭具有更高的表面积,金属氢氧化物(KOH、NaOH)活化的吸附剂吸附量更高。与 ZnCl₂ 相比, H₃PO₄ 对环境污染更少,使用比 KOH 更低的活化温度,在使用中具有较大优势。相比于物理活化,化学活化法具有活性炭收率高、活化温度低、活化时间短、多孔结构发展良好等特点^[13]。但化学活化法去除残留杂质需要消耗大量的水/酸,工艺和设备要求复杂,活化剂具有腐蚀性,会衰减仪器设备的使用寿命。

1.3 生物质炭的结构表征

表 2 列出了生物质炭常见表征方法。透射电子显微镜(TEM)和扫描电子显微镜(SEM)可以用于表征生物质炭的形貌和孔径,X 射线衍射(XRD)测定生物质炭的晶型,傅里叶变换红外光谱(FTIR)和拉曼光谱(RM)测定生物质炭中官能团的种类,X 射线光电子能谱(XPS)表征生物质炭中的元素种类,热重分析(TG)表征生物质炭稳定性,氮气吸附(NA)仪用于测定生物质炭的比表面积和孔体积,Zeta 电位(ZP)测定生物质炭表面电性。表 3 列出了常见生物质炭的表面积等信息,表 4 列举了生物质炭表面常见

表2 用于表征生物质炭的仪器技术

Table 2 Instrumental techniques for characterizing biochar

技术	材料	评述	参考文献
TEM	废木材生物质炭	具有不同表面形貌但具有相似Fe成分的Fe-C复合材料	[14]
SEM	CoO _x /丝瓜海绵生物质炭	丝瓜海绵经煅烧后具有不规则短纤维,纤维表面覆盖着起伏的褶皱,形成天然的微纳米结构,钴修饰后无明显变化,钴颗粒分布在催化剂表面	[15]
XRD	螺旋藻基生物质炭(SC)和Mn、N掺杂多孔碳(SA-Mn-NSC)	SC和SA-Mn-NSC在24.5°处出现相似的峰,即石墨的002面	[16]
IR	棉纺织废弃生物质炭	生物质炭吸附前后的IR光谱,证实了由于羧酸基团的存在,阴离子型活性染料能较好附着在生物质炭上	[17]
RM	棉纺织废弃生物质炭	利用D峰和G峰强度的比值来评价生物质炭吸附染料前后缺陷(D峰)和石墨化排列(G峰)的程度.吸附前的D/G谱带强度(I _D /I _G)为0.75,证实了结构紊乱,有利于吸附过程.然而,染料分子被吸附后,强度比(I _D /I _G)进一步提高到0.84,表明染料和生物质炭之间存在一定的相互作用	[17]
XPS	污泥生物质炭	验证了氮在生物质炭中的掺杂情况,N含量显著增加,有利于催化能力的提高	[18]
TG	非金属单杂原子(N, O, B)掺杂椰子壳生物质炭	显示了材料热稳定性	[19]
NA	玉米苞片生物质炭	生物质炭均具有相似的比表面积(较高)和孔隙分布结构	[20]
ZP	Ni改性玉米秆生物质炭	与无修饰材料相比,修饰Ni的材料表面电荷更负,含丰富羟基	[21]

的官能团.

1.3.1 比表面积和孔隙度

比表面积(S_{BET})和孔隙率是影响生物质炭吸附性能的主要物理特性.比表面积决定了吸附目标化合物的空间大小,而微孔、中孔和大孔的大小和分布则决定了活性炭的吸附性能.随着热解温度的升高,衍生生物质炭的比表面积和孔体积一般增加. Ren等^[43]发现,随着热解温度从400℃升高到800℃,比表面积从207.53 m²/g增加到271.77 m²/g,孔体积从0.58 cm³/g增加到0.71 cm³/g,而当热解温度进一步升高至1000℃时,比表面积下降至132.62 m²/g,孔体积下降至0.66 cm³/g,这可能是孔坍塌的缘故. Jin等^[44]指出600℃下生产的污泥生物质炭的表面积比550℃的表面积小.550℃制备的生物质炭表面孔隙率更高,当温度升高到600℃时,污泥生物质炭表面微孔增多,但表面粗糙度下降.除热解温度外,生物质炭原料的组成对其性质产生重要影响,例如, Li等^[45]制备不同生物质来源的生物质炭,在300℃时,不完全碳化使大部分无定型碳留在B300上,原料中脂肪族和挥发性成分可能会阻塞孔隙结构,从而降低 S_{BET} 和孔隙率.600℃可以将无定型碳转化为更致密的芳香族碳,并去除脂肪族及

挥发性成分,形成更多的孔隙.同样在600℃下,鸡粪生物质炭的表面积比植物生物质炭(松木屑和玉米秸秆)小得多,植物生物质炭比固体废弃物(污泥和粪便)生物质炭有更大表面积和孔隙率.

1.3.2 生物质炭的官能团

由表4可知,生物质炭含有丰富的官能团,例如,C=C、-OH、-COOH等,这些官能团在吸附中起着重要作用.热解温度和生物质炭原料是控制生物质炭表面官能团数量和种类的两个关键因素.生物质炭中含氧官能团的丰度随温度的升高而降低,主要是由于碳化程度的提高,随着温度的升高,H/C、O/C和N/C的原子比降低,表明羟基、羧基和氨基的丰度降低^[46].不同温度下生成的生物质炭官能团的FTIR光谱不同.当热解温度从100℃升高到700℃时,木材和草类生物质炭的FTIR光谱发生了变化,木质纤维素材料的大部分含氧官能团损失^[47]. Yuan等^[48]发现对于来自油菜、玉米、大豆和花生秸秆的生物质炭,随着温度从300℃升高到700℃,-COOH和-OH基团对应的峰强度下降. Fan等^[49]提出了通过HNO₃-H₂SO₄和NaOH-H₂O₂体系的化学氧化模拟了老化的麦草生物质炭,通过增加含氧官能团改善了生物质炭表面,提高了镉的吸附能力,

表 3 生物炭固体的比表面积和孔体积
Table 3 Specific surface area and pore volume of biochar solids

生物质炭材料	比表面积/(m ² /g)	微孔体积/(cm ³ /g)	总孔体积/(cm ³ /g)	参考文献
混合污泥衍生生物炭	110.71			[22]
700 °C煅烧可可壳生物炭	26.14		0.070	[23]
掺杂尿素氮, 700 °C煅烧可可壳生物炭	59.41	0.023	0.091	
掺杂尿素氮, 700 °C下, K ₂ CO ₃ 活化可可壳生物炭	328.45	0.138	1.856	
400 °C煅烧可可壳生物炭	4.00		0.012	
掺杂尿素氮, 400 °C煅烧可可壳生物炭	6.78	0.002	0.030	
掺杂尿素氮, 400 °C下, K ₂ CO ₃ 活化可可壳生物炭	8.45	0.003	0.016	
松木屑生物炭SDC	1.60		0.003	[24]
改性松木屑生物炭SDC-K1(SDC/KOH=1/1活化)	764.77	0.217	0.284	
改性松木屑生物炭SDC-K3(SDC/KOH=1/3活化)	1 551.2	0.607	0.614	
活性炭AC	1 319.09	0.542	0.580	
MnO _x 浸渍松木屑生物炭MnO _x /SDC	9.13	0.003	0.016	
MnO _x 浸渍改性松木屑生物炭MnO _x /SDC-K1	676.10	0.188	0.231	
MnO _x 浸渍改性松木屑生物炭MnO _x /SDC-K3	1 248.04	0.452	0.478	
MnO _x 浸渍活性炭MnO _x /AC	1 130.59	0.515	0.562	
稻壳生物炭RH	34.8			[25]
猪粪生物炭PM	14.6			
污泥生物炭SS	62.8			
玉米秸秆生物炭CS	31.1			
玉米芯颗粒生物炭	37.8			[26]
树脂松果生物炭	27.99			[27]
油茶壳生物炭BC _{OFG}	70.380		0.317×10 ⁻³	[28]
硫脲和FeCl ₃ 改性油茶壳生物炭BC _{OFG} @nano-FeS	41.067		0.364×10 ⁻³	
海藻酸盐改性稻壳废弃物生物炭	120		0.653	[29]
300 °C下, KMnO ₄ 和Fe(II)改性污泥生物炭Fe/Mn-SBC-300	12.13			[30]
500 °C下, KMnO ₄ 和Fe(II)改性污泥生物炭Fe/Mn-SBC-500	24.90			
700 °C下, KMnO ₄ 和Fe(II)改性污泥生物炭Fe/Mn-SBC-700	58.50			
900 °C下, KMnO ₄ 和Fe(II)改性污泥生物炭Fe/Mn-SBC-900	119.35			
H ₂ O活化柑橘废料生物炭	263.4~399.4			[31]
CO ₂ 活化柑橘废料生物炭	166.1~212.4			
550 °C下热解制备的油菜籽残渣生物炭RS-550	212			[32]
550 °C下热解制备的白木生物炭WW-550	274			
500 °C下热解制备的废药渣生物炭WBC500	15.92			[33]
600 °C下热解制备的废药渣生物炭WBC600	139.28			
700 °C下热解制备的废药渣生物炭WBC700	332.62			
800 °C下热解制备的废药渣生物炭WBC800	412.95			
500 °C下热解制备的麦秸生物炭W500	11.63			[34]
700 °C下热解制备的麦秸生物炭W700	47.82			
500 °C下热解制备的草生物炭G500	5.58			
700 °C下热解制备的草生物炭G700	31.86			
750 °C下热解制备的微藻生物炭MBC750W	35.66			[35]
750 °C下热解制备的含Fe微藻生物炭FBC750W	201.15			

表4 生物质炭的 FTIR 分析
Table 4 FTIR analysis of biochars

生物质原料	最终产品	频率/(cm ⁻¹)	官能团的分配	参考文献
竹子	竹子生物质炭	3 437	-OH (醇类和酚类)	[36]
		1 587	C=O(共轭酮和醌)	
		1 514	C=C拉伸环振动	
		1 416	聚合物中的CH ₂	
		1 184~1 026	C-O拉伸振动	
		806~465	C-H	
凤眼莲	氨基功能化生物炭/ 海藻酸盐分离珠	3 406	OH的拉伸和N-H的重叠拉伸	[37]
		2 936	烷基C-H拉伸	
		1 610	COO ⁻ 的反对称振动	
		1 418	COO ⁻ 的对称振动	
		933、810	Cr(III)-NH ₂ 配位键	
纺织印染污泥、城市污水污泥、 糠醛渣和木屑	固体废弃物生物质炭	3 430	-OH	[38]
		2 900	CH ₃	
		1 000	C-C、S=O、C-O、Si-O	
花生壳	花生壳生物质炭	3 400	-OH	[39]
		1 588	C=C	
		1 434	C-O	
废纸	磁性CoFe ₂ O ₄ /多孔碳	3 430	-OH	[40]
		1 628	C=C伸缩振动	
		1 371、1 438、 1 578、1 623	-COO ⁻ 对称和不对称伸缩振动峰	
		717、759	芳香族化合物的C-H弯曲振动峰	
		557	Fe-O	
浒苔粉	浒苔生物炭	1 000~900	Si-O-Si的反对称伸缩振动	[41]
		790	Si-O-Si的对称伸缩振动	
		1 700~1 500、 690	C-N、C=N	
污泥	污泥生物质炭	3 420	-OH	[42]
		2 923、285	C-H弯曲振动	
		1 650	C=O拉伸	
		1 580	C=C振动	
		1 459、1 040	C-H和C-O拉伸振动	
		548、470	Fe-O拉伸键	

最大吸附能力提高了 21.2%。氧化引起的粗糙表面是增加镉吸附的另一个原因。生物炭对污染物的吸附性能会随着表面官能团的含量变化而发生变化。

1.3.3 生物质炭的零电荷点(pH_{pzc})

生物质炭的 pH_{pzc} 变化和电位变化可以通过调节热解温度来实现。Yuan 等^[48] 提出生物质炭的负电荷随着热解温度的升高而降低, 因此低温热解产生的生物质炭表面负电荷比高温热解产生的生物质炭多。Chen 等^[50] 在 500~900 °C 温度下对城市污泥进行热解。随着热解温度的升高, 生物固体生物

质炭的 pH_{pzc} 从 8.58 增加到 10.17。通过研究生物质炭、分析物在不同 pH 条件的电位以及生物质炭与分析物的 pH_{pzc}, 分析哪种条件下制备的生物质炭在较宽 pH 范围内与分析物之间存在较大静电吸引力, 选择较合适的生物质炭进行吸附, 以此来指导吸附试验, 进行吸附条件的优化。

1.3.4 生物质炭的矿物成分

研究生物质炭矿物成分对提高一些污染物吸附能力具有一定作用。生物质炭中的矿物成分包括钾(K)、钙(Ca)、镁(Mg)等, 可以与重金属交换。

Chen 等^[50] 制备的污泥生物质炭对 Cd^{2+} 的吸附明显高于活性炭, 其主要吸附机制是表面沉淀和离子交换. 释放的 Ca^{2+} 浓度随着初始 Cd^{2+} 浓度的增加而增加, 表明 Cd^{2+} 的一种吸附机制可能是阳离子交换, Ca^{2+} 从矿物基质中释放以及位点被 Cd^{2+} 取代. Li 等^[51] 在不同矿物质含量的生物炭上吸附磺胺甲恶唑, 研究表明, 生物炭中的含钙矿物质可能通过静电相互作用提供额外的吸附位点. Zhao 等^[52] 通过 XRD、XPS 和 SEM 技术鉴定并定量了生物炭中的无机矿物, 大约 75% 的生物炭矿物属于与碳骨架相连的 (Si 和 Al), 这些矿物质对双酚 A 和磺胺甲恶唑吸附产生影响, 去除矿物质会降低双酚 A 吸附, 但会增加磺胺甲恶唑的吸附. 热解温度和原料决定

生物质炭中矿物成分的含量, 随温度的升高, K、Ca、Mg 和 P 在生物质炭样品中富集.

2 生物质炭在吸附领域的应用

常见再生水的方法如表 5 所列. 由表 5 可见, 可以通过多种途径实现再生水, 在去除土壤和水中的有机和无机污染物时, 吸附具有操作简单、低成本、无毒的特点. 粉末活性炭、多壁(单壁)碳纳米管、颗粒活性炭、(氧化)石墨烯、沸石、活性氧化铝均被用来吸附污染物. 此外, 树脂、粘土、壳聚糖珠、(介孔)二氧化硅、环糊精和(树枝状)聚合物可从复杂样品中吸附农药残余物.

表 5 常见再生水方法

Table 5 Common methods of water regeneration

方法	优点	缺点	参考文献
电化学降解	节能, 操作时间地点可控	有毒降解中间体	[53]
光催化降解	节能	有毒降解中间体	[53]
生物修复	降解温和	时间长, 培养条件苛刻, 有毒降解中间体及生物污染物	[53-54]
絮凝	操作简单	絮凝剂成本高, 产生大量污泥堆积物	[55]
膜过滤	操作简单	膜易污染, 寿命短, 小流量过滤, 昂贵	[55]
吸附	操作简单, 不产生有毒副产品, 成本低		[56]

生物质炭能够吸附和截留重金属 (Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 等) 和有机化合物 (农药、多环芳烃、染料、抗生素), 减小污染物的流动性, 从而降低污染物在环境中转移的风险, 常被用于环境修复. Zhang 等^[57] 研究了不同加热条件下制备的污泥生物质炭对 $\text{Pb}(\text{II})$ 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附, 结果表明, 在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 热解 2 h 的生物炭获得了最大的表面积, 具有丰富的有机官能团, 具有高的 $\text{Pb}(\text{II})$ (pH 5.0) 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ (pH 2.0) 吸附能力. Zhang 等^[58] 以猪粪为原料制备生物质炭, 研究了西维因和阿特拉津在原生生物质炭和脱焦生物质炭上的吸附和催化水解, 发现除疏水作用外, 孔隙填充和特异性相互作用对农药的吸附也有很大作用. 生物炭是一种有机灰分和无机灰分的复合物, 灰分可以通过特定的相互作用与农药结合, 但由于有机基团的吸附位点被灰分掩盖, 其对农药的特异性相互作用被抵消. Wu 等^[59] 使用高有机碳含量湖泊沉积物制备的生物质炭吸附水中的菲、磺胺甲恶唑、双酚 A、氧氟沙星和诺氟沙

星, 发现双酚 A、氧氟沙星和诺氟沙星的吸附似乎不受材料表面积的控制, 疏水效应决定了菲和磺胺甲恶唑的吸附, 而氢键可能对含有羟基 (对双酚 A) 或羧基 (对氧氟沙星和诺氟沙星) 的化合物的吸附起重要作用. Vithanage 等^[60] 用黄瓜合成生物质炭, 并在不同 pH 条件下将其用于去除土壤中的磺胺甲基嘧啶 (SMZ), 研究表明, 在 pH 值为 3 时, SMZ 的高保留率可能是由于 π - π 电子供体-受体相互作用和静电离子交换所致, 而在 pH 值为 5 和 7 时, 阳离子交换是主要作用机制.

吸附条件影响吸附效果, 下面具体讨论影响吸附的因素, 为吸附条件优化提供参考.

2.1 吸附条件优化

2.1.1 水体的 pH

水体的 pH 极大地影响了生物质炭吸附剂表面电荷和化学物质的形态. Zeta 电位可以反映生物质炭表面电荷情况, 官能团的质子化和去质子化可以在固体颗粒表面产生净电荷, 在固体颗粒附近的溶

液相中形成电双层,影响物质的传输与吸附. Xu 等^[61]测定花生和油菜秸秆焦炭的 Zeta 电位随溶液 pH 的变化. pH 值在 3.0~8.0 范围内均为负值,说明生物质炭颗粒表面带负电荷. 随着 pH 的增加,生物质炭的 zeta 电位呈负向变化,说明负电荷量随 pH 的增加而增加. 生物质炭的 pH_{pzc} 是指其表面净电荷为零的溶液 pH 值,当溶液 pH 值高于 pH_{pzc} 时,生物质炭带负电荷,结合金属阳离子,如 Cd^{2+} , Pb^{2+} 和 Hg^{2+} . 当溶液 pH 值低于 pH_{pzc} 时,生物质炭带正电荷,结合阴离子,如 $HAsO_4^{2-}$ 和 $HCrO_4^-$, 因此吸附极性相反的表面电荷决定生物质炭在特定需求中的适用性. Huang 等^[62]制备了三种生物质炭,其 pH_{pzc} 分别为 2.15、2.34、2.23. 当 pH 值低于 pH_{pzc} 时,生物质炭带正电荷,由于静电排斥,不利于 Cd^{2+} 的吸附,解释了 pH 为 2.0 时吸附量低的原因. 随着 pH 值升高,材料上能与金属阳离子结合的负电荷基团增加,导致吸附容量显著增加,达到最大吸附量. 在 pH 值为 1~5 的水溶液中,铅主要以 Pb^{2+} 的形式存在,当 pH 值高于 6.3 时,会形成氧化铅 $[Pb(OH)_2]$, 所以可以将吸附 pH 范围设置为 2.0~6.0. Lee 等^[63]通过调节生物质炭的 pH_{pzc} 改善了生物质炭的吸附性能.

2.1.2 吸附剂用量

Zhang 等^[64]指出随着生物质炭/氧化铁复合材料用量从 0 g/L 增加到 5 g/L,材料的去除率增加了 50%,这是由于活性位点的增加,使亚甲基蓝(MB)更容易迁移到吸附位点. 随着材料用量的增加,单位质量材料的 MB 吸附量下降,这种下降趋势是由于在吸附过程中吸附位点过饱和. 当投加量为 2 g/L 以上时,去除率的提高不显著,这可能是由于材料的团聚,减少了可用表面积,并阻塞了一些吸附位点. 另一方面,MB 的吸附性能随着投加量的增加而下降,这可能与单位吸附剂中 MB 分子数量的相对减少有关,也可能与吸附剂聚集引起的活性吸附位点的减少有关. 很多文献^[65]都表明上述试验现象的存在,去除率和单位吸附量均处于相对较高值时的吸附剂用量为最佳用量,保证去除率相对较高的同时,保证吸附剂最大利用率.

2.1.3 污染物的浓度

较高的污染物初始浓度提供了更大的驱动力,克服传质阻力,增加污染物与吸附剂之间的碰撞概率. Alsewaileh 等^[66]以红枣生物质炭为吸附剂,对水

溶液中有溴化钾进行吸附,随着初始浓度的增加,溴化钾吸附量增加. Novais 等^[67]制备了一种混合生物质炭,对水溶液中含磷污染物进行吸附,当污染物初始浓度较低时,吸附位点不能被完全占据,固液两相的浓度差随着溶液初始浓度的增加而增大,提高了材料与污染物碰撞的概率. 当污染物浓度进一步增加时,由于吸附剂上的吸附位点被占据,吸附达到动态平衡,吸附量不再受浓度影响. Yavuz 等^[68]研究了金属离子(Cu^{2+} 和 Cr^{3+} , 初始浓度为 1.0×10^{-4} 、 2.0×10^{-4} 、 4.0×10^{-4} 、 6.0×10^{-4} 、 8.0×10^{-4} mol/L)对吸附效果的影响,在较高的初始金属浓度下,吸附效果表现不佳,因为吸附的金属离子相互排斥,阻碍了进一步吸附.

2.1.4 吸附时间

吸附时间优化是工艺参数优化中必不可少的一部分,通过时间优化可以节约时间成本,达到效益最大化. Lee 等^[63]制备了棕榈油污泥生物质炭吸附 Pb^{2+} ,随着吸附时间的增加,单位吸附量也随之增加,但吸附速率均逐渐减慢. 90 min 后,生物质炭活性位点开始饱和,延长吸附时间没有显著的影响. Yan 等^[65]研究了吸附时间对吸附的影响,随着吸附时间的延长,吸附量增加,并在一定时间后达到平衡. 这是因为在吸附初始阶段,材料上存在较多的吸附位点,吸附量上升,但随着吸附量越来越多,暴露的吸附位点越来越少,最终吸附量不再变化.

2.1.5 离子强度

废水中往往含有多种离子,研究离子强度对吸附性能的影响是有必要的. Yan 等^[69]提出由于 PO_4^{3-} 和 CO_3^{2-} 的共存, $H_2AsO_3^-$ 的吸附明显受到抑制. 这一结果可以归因于 PO_4^{3-} 和 CO_3^{2-} 也属于氧阴离子,它们在吸附过程中会“抢夺”生物质炭的吸附位点. Ahmed 等^[70]提出随着 $NaNO_3$ 溶液加入量增加,磁性生物质炭对 U(VI) 的吸附量更高,这可能是由于 Na^+ 的电荷密度低,离子尺寸大,导致 Na^+ 离子与周围的水分子而不是生物质炭发生强烈的相互作用. 在 Reguyal 等^[71]的研究中,离子强度的增加导致磁性生物质炭对磺胺甲恶唑的吸附量更高,也是由于“盐析”效应,高浓度的离子通过改变水的结构和/或通过直接与溶质的直接离子偶极子相互作用影响溶质的吸附行为.

2.1.6 吸附温度

温度影响吸附速率与吸附平衡常数. 首先,温

度的升高降低溶液的粘度,提高吸附质分子在吸附剂外边界层的扩散速率,从而有利于吸附的发生。其次,温度的变化会影响生物吸附剂的平衡吸附能力。对于放热反应,升高温度会降低吸附量。对于吸热反应,升高温度会升高吸附量。Egbosiuba 等^[72]制备了两种生物质炭,研究了温度对生物质炭吸附 MB 的影响,在 25~50 °C 范围内对不同初始质量浓度(50、100、150、200 mg/L)的 MB 进行了吸附研究。发现在 MB 质量浓度为 50、100 mg/L 时,温度影响较低,但在质量浓度为 150、200 mg/L 时,温度影响有所增加。两种材料对 MB 的吸附性质为吸热,随着温度的升高,MB 吸附量的增加可能与以下几点有关:(1)温度升高使 MB 迁移率增加,溶液粘度降低,从而使其能够渗透到吸附剂的孔隙中。(2)MB 与材料表面官能团的化学相互作用增强。(3)与 MB 溶解度相关的化学势变化。

生物质炭可用于污染物直接吸附,也在污染物检测方面发挥了重要作用。为了准确灵敏地完成测试任务,很多样品在分析前要进行富集和与分离。目前样品前处理技术包括固相萃取、固相微萃取(SPME)、液相微萃取等。其中固相萃取和微萃取均需要一定的吸附剂或涂层,而生物质炭可以单独充当吸附剂或涂层,也可以与其它材料(金属有机框架、共价有机框架、分子印迹、量子点等)复合使用。QuEChERS 方法(即快速、简单、廉价、有效、坚固和安全)将液相萃取与固相萃取相结合,成为样品前处理领域最绿色和可持续的方法^[73]。Cao 等^[74]建立了超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)用于测定 6 种杀菌剂残留量,在改进的 QuEChERS 样品处理方法中,目标化合物采用乙腈提取,生物炭、多壁碳纳米管(MWCNT)和石墨化炭黑(GCB)完成杂质吸附。Adenuga 等^[75]以椰壳生物质炭为固相微萃取吸附剂,采用改进的 QuEChERS 法作为样品制备技术,测定了哺乳期妇女母乳和尿液样品中邻苯二甲酸酯的含量。Li 等^[76]采用磁分散固相萃取和高效液相色谱/紫外相结合的方法,建立了一种快速、灵敏的红糖样品中三嗪类化合物的富集和提取方法。该研究以低成本甘蔗渣为原料制备了一种磁性多孔生物炭(MPB),并成功从实际样品中提取富集痕量三嗪类化合物。Xie 等^[77]将低成本的废生物质牛骨炭化,得到氮氧共掺杂分级多孔生物炭(NHPBC)。NHPBC 具有比表面积高、杂原子充足

等突出优势。该文系统研究了 NHPBC 对各种有机污染物的富集性能,证明制备的 NHPBC 适用于对邻二甲苯及其羟基代谢物的高效富集。NHPBC 包覆纤维的富集因子在 2 384~6 949 之间,是商用 SPME 纤维富集因子的 11.1~92.5 倍。

2.2 生物质炭回收

生物质炭多数是粉末状,在吸附污染物之后需要通过离心、过滤、沉淀等方法进行固液分离来回收。通过制备磁性生物质炭可以解决固液分离的困难^[78-80]。解决固液分离问题的另一个途径,便是赋予生物质炭能够便于分离的形态,以便将生物质炭轻松从处理过的水相中取出。例如, Ma 等^[80]在木材内表面原位生长 ZIF-67,得到复合材料,并通过碳化合成了亲水磁性生物质炭,制备的生物质炭不仅具有磁性,又是块状结构,解决了粉末生物质炭难以回收的问题。

3 结论

生物质炭的制备原料一般来源于废弃物,废弃物再利用对实现减排具有重要意义。生物质炭表面性质与原料具有明确相关性,造就了该类材料的多样性,大的比表面积使其成为极具竞争力的吸附剂。该类材料不仅在吸附分离领域占据重要位置,也在催化和电化学等其它领域占有一席之地。

参考文献:

- [1] Gautam R K, Goswami M, Mishra R K, Chaturvedi P, Awashthi M K, Singh R S, Giri B S, Pandey A. Biochar for remediation of agrochemicals and synthetic organic dyes from environmental samples: A review[J]. *Chemosphere*, 2021, 272 : 129917.
- [2] Ma H F, Yang J J, Gao X, Liu Z B, Liu X X, Xu Z G. Removal of chromium (VI) from water by porous carbon derived from corn straw: Influencing factors, regeneration and mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 369 : 550-560.
- [3] Shen X L, Zeng J F, Zhang D L, Wang F, Li Y J, Yi W M. Effect of pyrolysis temperature on characteristics, chemical speciation and environmental risk of Cr, Mn, Cu, and Zn in biochars derived from pig manure[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 704 : 135283.
- [4] Ogbonnaya U, Semple K. Impact of biochar on organic contaminants in soil: a tool for mitigating risk?[J]. *Agronomy*, 2013, 3 (2): 349-375.
- [5] Sun K, Jiang J C. Preparation and characterization of

- activated carbon from rubber-seed shell by physical activation with steam[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2010, 34 (4): 539-544.
- [6] Ioannidou O, Zabaniotou A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2007, 11 (9): 1966-2005.
- [7] Yorgun S, Yıldız D. Preparation and characterization of activated carbons from Paulownia wood by chemical activation with H_3PO_4 [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015, 53 : 122-131.
- [8] Liu Q S, Zheng T, Li N, Wang P, Abulikemu G. Modification of bamboo-based activated carbon using microwave radiation and its effects on the adsorption of methylene blue[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256 (10): 3309-3315.
- [9] Angin D, Altıntig E, Köse T E. Influence of process parameters on the surface and chemical properties of activated carbon obtained from biochar by chemical activation[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 148 : 542-549.
- [10] Wang L J, Sun F, Hao F, Qu Z B, Gao J H, Liu M J, Wang K F, Zhao G B, Qin Y K. A green trace K_2CO_3 induced catalytic activation strategy for developing coal-converted activated carbon as advanced candidate for CO_2 adsorption and supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383 : 123205.
- [11] Perrin A, Celzard A, Albiniak A, Kaczmarczyk J, Maréché J F, Furdin G. NaOH activation of anthracites: effect of temperature on pore textures and methane storage ability[J]. *Carbon*, 2004, 42 (14): 2855-2866.
- [12] Basta A H, Fierro V, El-Saied H, Celzard A. 2-Steps KOH activation of rice straw: An efficient method for preparing high-performance activated carbons[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100 (17): 3941-3947.
- [13] Ahmed M J, Theydan S K. Physical and chemical characteristics of activated carbon prepared by pyrolysis of chemically treated date stones and its ability to adsorb organics[J]. *Powder Technology*, 2012, 229 : 237-245.
- [14] Sun Y Q, Zhang Q Z, Clark J H, Graham N J D, Hou D Y, Ok Y S, Tsang D C W. Tailoring wood waste biochar as a reusable microwave absorbent for pollutant removal: Structure-property-performance relationship and iron-carbon interaction[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 362 : 127838.
- [15] Lin F, Gao M C, Wang Y L, Yu J G, Gao C H, Zang S H. Enhanced mass transfer with amphiphilic CoO_x /biochar for photocatalytic CO_2 conversion[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 605 : 154612.
- [16] Zhou C Y, Liang Y T, Xia W, Almatrafi E, Song B, Wang Z W, Zeng Y X, Yang Y, Shang Y N, Wang C H, Zeng G M. Single atom Mn anchored on N-doped porous carbon derived from spirulina for catalyzed peroxymonosulfate to degradation of emerging organic pollutants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 441 : 129871.
- [17] Kar S, Santra B, Kumar S, Ghosh S, Majumdar S. Sustainable conversion of textile industry cotton waste into P-doped biochar for removal of dyes from textile effluent and valorisation of spent biochar into soil conditioner towards circular economy[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 312 : 120056.
- [18] Wu Q Y, Zhang Y, Liu H, Liu H B, Tao J, Cui M H, Zheng Z Y, Wen D H, Zhan X M. Fe_xN produced in pharmaceutical sludge biochar by endogenous Fe and exogenous N doping to enhance peroxymonosulfate activation for levofloxacin degradation[J]. *Water Research*, 2022, 224 : 119022.
- [19] Hung C M, Chen C W, Huang C P, Dong C D. Metal-free single heteroatom (N, O, and B)-doped coconut-shell biochar for enhancing the degradation of sulfathiazole antibiotics by peroxymonosulfate and its effects on bacterial community dynamics[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 311 : 119984.
- [20] Zhou J, Ren X, Liu Z, Yuan S. Improving the cycling stability of biochar electrodes by purification via ion exchange[J]. *Materials Today Sustainability*, 2022, 20 : 100225.
- [21] Abdulbaki Danhassan U, Zhang X, Qi R Y, Ali M M, Sheng K C, Lin H J. Nickel-Catalyzed mesoporous biochar for enhanced adsorptive oxidation of aqueous Sulfide: An investigation of influencing factors and mechanisms[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 362 : 127877.
- [22] Wu L Y, Li Z Y, Cheng P T, She Y C, Wang W, Tian Y, Ma J, Sun Z Q. Efficient activation of peracetic acid by mixed sludge derived biochar: Critical role of persistent free radicals[J]. *Water Research*, 2022, 223 : 119013.
- [23] Guy Laurent Zanli B L, Tang W, Chen J W. N-doped and activated porous biochar derived from cocoa shell for removing norfloxacin from aqueous solution: Performance assessment and mechanism insight[J]. *Environmental Research*, 2022, 214 : 113951.
- [24] Cha J S, Kim Y M, Lee I H, Choi Y J, Rhee G H, Song H, Jeon B H, Lam S S, Khan M A, Andrew Lin K Y,

- Chen W H, Park Y K. Mitigation of hazardous toluene via ozone-catalyzed oxidation using MnO_x/Sawdust biochar catalyst[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 312 : 119920.
- [25] Liu Q Z, Huang L K, Chen Z Q, Wen Z Y, Ma L Y, Xu S A, Wu Y J, Liu Y R, Feng Y. Biochar and its combination with inorganic or organic amendment on growth, uptake and accumulation of cadmium on lettuce[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 370 : 133610.
- [26] Lei Z, Zhang S X, Wang L X, Li Q, Li Y Y, Wang X C, Chen R. Biochar enhances the biotransformation of organic micropollutants (OMPs) in an anaerobic membrane bioreactor treating sewage[J]. *Water Research*, 2022, 223 : 118974.
- [27] Mandal S, Ishak S, Lee D E, Park T. Optimization of eco-friendly Pinus resinosa biochar-dodecanoic acid phase change composite for the cleaner environment[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 55 : 105414.
- [28] Gao W B, Chen Y Z, Rao J H, Hu Z, Tan Y, Wen Y J, Wang Y F, Zhou Z, Zhu Y F, Zhou N. BC_{OFGs} loaded with nano-Fe_xS_y for the catalytic degradation of QNC: contribution and mechanism of OFGs for reductive iron regeneration[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 440 : 129741.
- [29] Pham T H, Chu T T H, Nguyen D K, le T K O, Obaid S A, Alharbi S A, Kim J, Nguyen M V. Alginate-modified biochar derived from rice husk waste for improvement uptake performance of lead in wastewater[J]. *Chemosphere*, 2022, 307 : 135956.
- [30] Guo Y J, Zhang X Y, Zhang D D, Li S L, Wang H, Peng Y Y, Bian Z Y. Catalysts containing Fe and Mn from dewatered sludge showing enhanced electrocatalytic degradation of triclosan[J]. *Environmental Research*, 2022, 214 : 114065.
- [31] da Silva M D, da Boit Martinello K, Knani S, Lütke S F, Machado L M M, Manera C, Perondi D, Godinho M, Collazzo G C, Silva L F O, Dotto G L. Pyrolysis of citrus wastes for the simultaneous production of adsorbents for Cu(II), H₂, and D-limonene[J]. *Waste Management*, 2022, 152 : 17-29.
- [32] Güleç F, Williams O, Kostas E T, Samson A, Stevens L A, Lester E. A comprehensive comparative study on methylene blue removal from aqueous solution using biochars produced from rapeseed, whitewood, and seaweed via different thermal conversion technologies[J]. *Fuel*, 2022, 330 : 125428.
- [33] Chen X T, Guo Z, Liu J M, Wu F, Cheng C, Lin H, Ren W, Zhang H. Electron transfer-based peroxydisulfate activation by waste herb residue biochar: Adsorption versus surface oxidation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451 : 138560.
- [34] Zhang B, Jiao W T. Biochar facilitated bacterial reduction of Cr(VI) by *Shewanella Putrefaciens* CN32: Pathways and surface characteristics[J]. *Environmental Research*, 2022, 214 : 113971.
- [35] Nakarmi K J, Daneshvar E, Eshaq G, Puro L, Maiti A, Nidheesh P V, Wang H L, Bhatnagar A. Synthesis of biochar from iron-free and iron-containing microalgal biomass for the removal of pharmaceuticals from water[J]. *Environmental Research*, 2022, 214 : 114041.
- [36] Sunali, Mago J, Negi A, Pant K K, Fatima S. Development of natural rubber-bamboo biochar composites for vibration and noise control applications[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 373 : 133760.
- [37] He Y N, Chen J B, Lv J P, Huang Y M, Zhou S X, Li W Y, Li Y T, Chang F Q, Zhang H C, Wågberg T, Hu G Z. Separable amino-functionalized biochar/alginate beads for efficient removal of Cr(VI) from original electroplating wastewater at room temperature[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 373 : 133790.
- [38] Zhou C B, Deng Z Y, Zhang Y W, Li X G, Liu Y, Fu J, Chen L, Yuan Y X, Jin Y J, Dai J J, Yu M Y, Zhang C F, Liu C L, Ao W Y, Li Y. Pyrolysis of typical solid wastes in a continuously operated microwave-assisted auger pyrolyser: Char characterization, analysis and energy balance[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 373 : 133818.
- [39] Wang P P, Cao J L, Mao L G, Zhu L Z, Zhang Y N, Zhang L, Jiang H Y, Zheng Y Q, Liu X G. Effect of H₃PO₄-modified biochar on the fate of atrazine and remediation of bacterial community in atrazine-contaminated soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 851 : 158278.
- [40] Jiang Y C, Luo M F, Niu Z N, Xu S Y, Gao Y, Gao Y, Gao W J, Luo J J, Liu R L. In-situ growth of bimetallic FeCo-MOF on magnetic biochar for enhanced clearance of tetracycline and fruit preservation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451 : 138804.
- [41] Zhu B J, Chen S H, Li C X, Jiang G F, Liu F, Zhao R Y, Liu C S. Non-metallic hollow porous sphere loaded CN/catalytic ozonation synergistic photocatalytic system: Enhanced treatment of emerging pollutants by three-stage cyclic reaction mechanism[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 318 : 121881.
- [42] Zhu Y H, Zhao Q, Li D Y, Li J, Guo W. Performance comparison of phosphorus recovery from different

- sludges in sewage treatment plants through pyrolysis[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 372 : 133728.
- [43] Ren Q Q, Wu Z Y, Hu S, He L M, Su S, Wang Y, Jiang L, Xiang J. Sulfur self-doped char with high specific capacitance derived from waste tire: Effects of pyrolysis temperature[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 741 : 140193.
- [44] Jin J W, Li Y N, Zhang J Y, Wu S C, Cao Y C, Liang P, Zhang J, Wong M H, Wang M Y, Shan S D, Christie P. Influence of pyrolysis temperature on properties and environmental safety of heavy metals in biochars derived from municipal sewage sludge[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 320 : 417-426.
- [45] Li J M, Cao L R, Yuan Y, Wang R P, Wen Y Z, Man J Y. Comparative study for microcystin-LR sorption onto biochars produced from various plant- and animal-wastes at different pyrolysis temperatures: Influencing mechanisms of biochar properties[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 247 : 794-803.
- [46] Li H B, Dong X L, da Silva E B, de Oliveira L M, Chen Y S, Ma L Q. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications[J]. *Chemosphere*, 2017, 178 : 466-478.
- [47] Keiluweit M, Nico P S, Johnson M G, Kleber M. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44 (4): 1247-1253.
- [48] Yuan J H, Xu R K, Zhang H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102 (3): 3488-3497.
- [49] Fan Q Y, Sun J X, Chu L, Cui L Q, Quan G X, Yan J L, Hussain Q, Iqbal M. Effects of chemical oxidation on surface oxygen-containing functional groups and adsorption behavior of biochar[J]. *Chemosphere*, 2018, 207 : 33-40.
- [50] Chen T, Zhang Y X, Wang H T, Lu W J, Zhou Z Y, Zhang Y C, Ren L L. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 164 : 47-54.
- [51] Li J, Chen Y H, He L P, Liang N, Wang L, Zhao J, Pan B. Sorption of sulfamethoxazole on biochars of varying mineral content[J]. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2020, 22 (5): 1287-1294.
- [52] Zhao J, Zhou D D, Zhang J, Li F F, Chu G, Wu M, Pan B, Steinberg C E W. The contrasting role of minerals in biochars in bisphenol A and sulfamethoxazole sorption[J]. *Chemosphere*, 2021, 264 : 128490.
- [53] Deng S X, Yan X T, Zhu Q Q, Liao C Y. The utilization of reclaimed water: Possible risks arising from waterborne contaminants[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 254 : 113020.
- [54] Ngulube T, Gumbo J R, Masindi V, Maity A. An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 191 : 35-57.
- [55] Shamraiz U, Hussain R A, Badshah A, Raza B, Saba S. Functional metal sulfides and selenides for the removal of hazardous dyes from water[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2016, 159 : 33-41.
- [56] Sharma A, Mangla D, Shehnaz, Chaudhry S A. Recent advances in magnetic composites as adsorbents for wastewater remediation[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 306 : 114483.
- [57] Zhang W H, Mao S Y, Chen H, Huang L, Qiu R L. Pb(II) and Cr(VI) sorption by biochars pyrolyzed from the municipal wastewater sludge under different heating conditions[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 147 : 545-552.
- [58] Zhang P, Sun H W, Yu L, Sun T H. Adsorption and catalytic hydrolysis of carbaryl and atrazine on pig manure-derived biochars: impact of structural properties of biochars[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 244-245 : 217-224.
- [59] Wu M, Pan B, Zhang D, Xiao D, Li H, Wang C, Ning P. The sorption of organic contaminants on biochars derived from sediments with high organic carbon content[J]. *Chemosphere*, 2013, 90 (2): 782-788.
- [60] Vithanage M, Rajapaksha A U, Tang X Y, Thiele-Bruhn S, Kim K H, Lee S E, Ok Y S. Sorption and transport of sulfamethazine in agricultural soils amended with invasive-plant-derived biochar[J]. *Journal of Environmental Management*, 2014, 141 : 95-103.
- [61] Xu R K, Xiao S C, Yuan J H, Zhao A Z. Adsorption of methyl violet from aqueous solutions by the biochars derived from crop residues[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102 (22): 10293-10298.
- [62] Huang F, Gao L Y, Wu R R, Wang H, Xiao R B. Qualitative and quantitative characterization of adsorption mechanisms for Cd²⁺ by silicon-rich biochar[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 731 : 139163.
- [63] Lee X J, Lee L Y, Hiew B Y Z, Gan S Y, Thangalazhy-Gopakumar S, Kiat Ng H. Multistage optimizations of slow pyrolysis synthesis of biochar from palm oil

- sludge for adsorption of lead[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 245 : 944-953.
- [64] Zhang P, O'Connor D, Wang Y N, Jiang L, Xia T X, Wang L W, Tsang D C W, Ok Y S, Hou D Y. A green biochar/iron oxide composite for methylene blue removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384 : 121286.
- [65] Yan X C, Zhang X P, Li Q. Preparation and characterization of CS/ β -CD/Nano-ZnO composite porous membrane optimized by Box-Behnken for the adsorption of Congo red[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2018, 25 (22): 22244-22258.
- [66] Alsewaileh A S, Usman A R, Al-Wabel M I. Effects of pyrolysis temperature on nitrate-nitrogen (NO_3^- -N) and bromate (BrO_3^-) adsorption onto date palm biochar[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 237 : 289-296.
- [67] Novais S V, Zenero M D O, Tronto J, Conz R F, Cerri C E P. Poultry manure and sugarcane straw biochars modified with MgCl_2 for phosphorus adsorption[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 214 : 36-44.
- [68] Yavuz M, Gode F, Pehlivan E, Ozmert S, Sharma Y C. An economic removal of Cu^{2+} and Cr^{3+} on the new adsorbents: Pumice and polyacrylonitrile/pumice composite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 137 (3): 453-461.
- [69] Yan Y, Wang W L, Peng Y, Xue K H, Wang J, Xiao H B. Heterogeneous NiS/NiSe/3D porous biochar for As removal from water by interface engineering-induced nickel lattice distortion[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 776 : 145874.
- [70] Ahmed W, Mehmood S, Núñez-Delgado A, Qaswar M, Ali S, Ying H, Liu Z Q, Mahmood M, Chen D Y. Fabrication, characterization and U(VI) sorption properties of a novel biochar derived from *Tribulus terrestris* via two different approaches[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 780 : 146617.
- [71] Reguyal F, Sarmah A K. Adsorption of sulfamethoxazole by magnetic biochar: Effects of pH, ionic strength, natural organic matter and 17α -ethinylestradiol[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 628-629 : 722-730.
- [72] Egboosiuba T C, Abdulkareem A S, Kovo A S, Afolabi E A, Tijani J O, Auta M, Roos W D. Ultrasonic enhanced adsorption of methylene blue onto the optimized surface area of activated carbon: Adsorption isotherm, kinetics and thermodynamics[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2020, 153 : 315-336.
- [73] González-Curbelo M Á, Varela-Martínez D A, Riaño-Herrera D A. Pesticide-residue analysis in soils by the QuEChERS method: A review[J]. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 2022, 27 (13): 4323.
- [74] Cao J L, Zheng Y X, Kaium A, Liu X G, Xu J, Dong F S, Wu X H, Zheng Y Q. A comparative study of biochar, multiwalled carbon nanotubes and graphitized carbon black as QuEChERS adsorbents for the rapid determination of six triazole fungicides by UPLC-MS/MS[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2019, 99 (3): 209-223.
- [75] Adenuga A A, Ayinuola O, Adejuyigbe E A, Ogunfowokan A O. Biomonitoring of phthalate esters in breast-milk and urine samples as biomarkers for neonates' exposure, using modified quechers method with agricultural biochar as dispersive solid-phase extraction absorbent[J]. *Microchemical Journal*, 2020, 152 : 104277.
- [76] Li P, Fang J, Huang D, Tang J, Huang J, Meng F. A low-cost and effective bagasse-based magnetic porous biochar as an adsorbent for solid phase extraction of triazine herbicides in brown sugar[J]. *Analytical Methods*, 2021, 13 (32): 3585-3591.
- [77] Xie X T, Yang H S, Han J J, Tong Y J, Hu Y L, Sai O Y, Cui S F, Zheng J, Ouyang G F. Nitrogen, oxygen-codoped hierarchically porous biochar for simultaneous enrichment and ultrasensitive determination of o-xylene and its hydroxyl metabolites in human urine by solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Microchemical Journal*, 2022, 178 : 107384.
- [78] Wan X M, Li C Y, Parikh S J. Simultaneous removal of arsenic, cadmium, and lead from soil by iron-modified magnetic biochar[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 261 : 114157.
- [79] Du Q, Zhang S S, Song J P, Zhao Y, Yang F. Activation of porous magnetized biochar by artificial humic acid for effective removal of lead ions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 389 : 122115.
- [80] Ma X F, Zhao S Y, Tian Z W, Duan G G, Pan H Y, Yue Y Y, Li S S, Jian S J, Yang W S, Liu K M, He S J, Jiang S H. MOFs meet wood: Reusable magnetic hydrophilic composites toward efficient water treatment with super-high dye adsorption capacity at high dye concentration[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446 : 136851.