

顾鑫才, 陈丙法, 刘 宏, 等. 改良生物炭吸附/降解水中有机污染物研究进展[J]. 江苏农业学报, 2023, 39(3): 873-880.  
doi: 10.3969/j.issn.1000-4440.2023.03.029

## 改良生物炭吸附/降解水中有机污染物研究进展

顾鑫才<sup>1</sup>, 陈丙法<sup>2</sup>, 刘 宏<sup>1</sup>, 韩士群<sup>2</sup>

(1. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 江苏 苏州 215009; 2. 江苏省农业科学院农业资源与环境研究所/农业农村部长江下游平原农业环境重点实验室, 江苏 南京 210014)

**摘要:** 生物炭是通过生物质原材料制备的富炭产物。生物炭因具有比表面积大、结构多孔和官能团丰富等优点, 能够有效吸附水中有机污染物。当生物炭经功能化改性后, 可作为性能优越的功能材料, 能够高效降解水中的有机污染物。为了深入探究生物炭改性材料对水体有机污染物的去除作用, 在概括生物炭吸附/降解水体有机污染物的一般机理的基础上, 重点对生物炭改性方法及其对有机物的吸附/降解机制进行系统总结并作出展望。

**关键词:** 生物炭; 改性方法; 有机污染物; 吸附/降解机理

**中图分类号:** X522 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4440(2023)03-0873-08

## Research progress on improved biochar adsorption/degradation of organic pollutants in water

GU Xin-cai<sup>1</sup>, CHEN Bing-fa<sup>2</sup>, LIU Hong<sup>1</sup>, HAN Shi-qun<sup>2</sup>

(1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. Institute of Agricultural Resources and Environment, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences/Key Laboratory of Agricultural Environment in the Lower Yangtze River Plain, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Nanjing 210014, China)

**Abstract:** Biochar is a carbon-rich product prepared from biomass raw materials. Biochar can effectively adsorb organic pollutants in water due to its advantages of large specific surface area, porous structure and abundant functional groups. Through functional modification, biochar can be used as a functional material with superior performance, which can efficiently degrade organic pollutants in water. In order to deeply explore the removing effect of biochar modified materials on organic pollutants in water, the biochar modification method and its adsorption/degradation mechanism of organic matter were mainly concluded systematically and prospect was made, based on summarizing the general mechanism of biochar adsorption/degradation of organic pollutants in water.

**Key words:** biochar; modification method; organic pollutants; adsorption/degradation mechanism

中国水环境有机污染物问题突出, 目前对有机

污染物排放的管理政策也日趋严格。因此, 实现水体有机污染物的高效去除, 对保护淡水资源和响应管理政策至关重要, 这已经成为目前研究的热点<sup>[1]</sup>。中国水体有机污染物主要来源于印染废水、冶金废水、制药废水、农药废水和酸洗废水等。针对上述废水中的有机污染物, 传统的处理技术包括吸附法<sup>[2-3]</sup>、膜过滤法<sup>[4-5]</sup>、高级氧化法<sup>[6]</sup>和生物法<sup>[7]</sup>。吸附法和膜过滤法具有操作简便、成本低等优点, 高级氧化法具有去除率高、原料易制备等优点, 生物法

收稿日期: 2022-08-30

基金项目: 太湖水污染治理专项 (TH2019201); 江苏省苏州市民生科技项目 (SS2019028)

作者简介: 顾鑫才 (1999-), 男, 江苏南通人, 硕士研究生, 主要研究方向为废水处理与资源化利用技术。(E-mail) guxin-cai1202@163.com

通讯作者: 陈丙法, (E-mail) bichen@jaas.ac.cn; 韩士群, (E-mail) shqunh@126.com

具有工艺简便、处理量大等优点<sup>[8]</sup>。但每种方法也存在不足,如吸附法无法降解有机污染物,对吸附后的吸附剂安全处置提出挑战<sup>[9-10]</sup>;膜过滤法对同分异构物质分离效果不佳,高级氧化法可能造成二次污染<sup>[11]</sup>;生物法占地面积大且对水质参数要求较高。因此,开发具有去除率高、无二次污染和操作简便的新技术成为研究热点。

生物炭是由废弃生物质原料(植物秸秆、动物粪便和活性剩余污泥等)制备的富炭产物,主要可分为热解炭和水热炭<sup>[12-13]</sup>。热解炭是在低温( $<700^{\circ}\text{C}$ )、限氧或缺氧的情况下制备的产物,其制备过程主要包括快速热解和慢速热解。水热炭是在一定压力和温度下由生物质制备的水热炭化产物<sup>[14]</sup>。由于生物炭的经济性、可再生性和环境亲和性,生物炭净化被认为解决水中有机污染物问题的有效方法之一<sup>[15]</sup>。与其他材料相比,生物炭具有比表面积大、表面粗糙多孔和含氧官能团丰富等特点。因此,以往研究大多集中于生物炭材料对有机污染物的吸附作用<sup>[16]</sup>。但其对有机污染物降解效果和机理的研究还有待进一步总结。随着改性生物炭材料研究的不断发展,改良生物炭对有机污染物的吸附/降解能力进一步提升<sup>[17]</sup>。

因此,本文在分析生物炭吸附/降解水体有机污染物一般机理的基础上,重点对生物炭的改性方法和改良后生物炭吸附/降解水体有机污染物的过程和机理进行分析总结,并对该研究的方向进行展望。

## 1 生物炭吸附/降解水体有机污染物的一般机理

未经改性的生物炭对有机污染物的去除主要表现为吸附作用<sup>[18]</sup>。生物炭因其比表面积大、多孔结构和官能团丰富,成为有机污染物良好的吸附材料<sup>[19-21]</sup>。生物炭对有机污染物的吸附机理可分为静电吸附、疏水相互作用、孔隙填充、 $\pi$ - $\pi$  键的相互作用、氢键和络合物吸附,如图 1 所示。生物炭对有机污染物的吸附效果主要受生物炭理化性质的调控<sup>[22]</sup>。而生物炭理化性质主要受制备温度、制备原料和制备时间的影响,其中制备温度是最重要的影响因子<sup>[23]</sup>。高温制备的热解炭对有机污染物的吸附以表面吸附为主,随着制备温度的升高其芳香性孔隙率和比表面积均相应增加,孔隙填充作用增强。而水热炭制备温度较低,炭化未完全,其表面微孔结

构相比于热解炭较匮乏。因此水热炭对有机污染物的吸附表现为化学吸附的过程<sup>[24]</sup>。在不同制备原料和时间的条件下制备的生物炭其理化性质也存在显著差异。如木质生物炭的比表面积显著高于秸秆生物炭,在对多环芳烃等有机污染物的吸附过程中木质生物炭展现出更强的吸附性能<sup>[25]</sup>。制备时间越长生物炭炭化程度往往越高,其 C-C/C=C、C-O、C-N 和 C=O 含量也会相应改变。不同热解时间制备的污泥生物炭对环丙沙星(CIP)的去除效果和饱和吸附量随着热解时间升高而增加,当热解时间为 2 h 时效果最佳<sup>[26]</sup>。

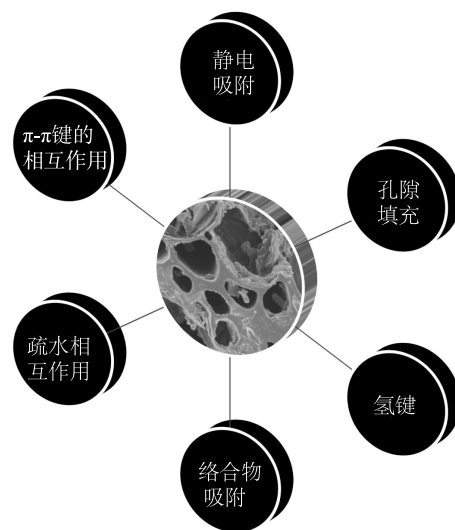


图 1 生物炭吸附水体有机污染物的机理

Fig.1 Mechanism of biochar adsorption of organic pollutants in water

## 2 生物炭改性方法及其对有机物的吸附/降解机制

研究表明,单独使用生物炭对水体有机污染物的吸附效果有限,且不能选择性地去除有机污染物<sup>[18]</sup>,通过生物炭的功能化改性来改变生物炭的理化性质从而提升其吸附/降解有机污染物的能力,促进水体有机污染物的降解。常见的改性方法以球磨改性、酸碱改性、生物改性和构建生物炭基纳米复合材料为主<sup>[27]</sup>。

### 2.1 生物炭改性方法

2.1.1 球磨改性 球磨改性法是一种新兴的、绿色的改性方法。球磨是指通过机械能引起的化学反应将生物炭进行压缩、剪切、摩擦和拉伸的过程。Xiao

等<sup>[28]</sup>发现球磨生物炭的比表面积、孔容、含氧官能团和碳缺陷增加,其吸附能力、活性氧的生成能力和光响应能力也提升。球磨生物炭对恩诺沙星的吸附/降解能力从未球磨的13.9%~29.2%提升至33.3%~80.2%。Yu等<sup>[29]</sup>制备的球磨ZnO/生物炭纳米复合材料中,当ZnO的质量分数为25%时其对亚甲基蓝溶液的吸附/降解效率高达95.19%。因此,球磨改性因其成本低、操作简便和环境亲和等特点在有机污染物治理方面值得更深入的研究。

**2.1.2 酸碱改性** 酸碱改性是改变生物炭表面性质最常用的方法,主要通过改善生物炭的比表面积和微孔结构影响生物炭对有机污染物的物理吸附。同时,酸碱改性过程中形成的C-OH和C-H官能团也在化学吸附过程中起着重要作用<sup>[27]</sup>。芦苇生物炭经1 mol/L盐酸处理后比表面积显著增大,从未改性的58.75 m<sup>2</sup>/g提高到改性后的88.35 m<sup>2</sup>/g,其对五氯苯酚的吸附能力显著提升<sup>[30]</sup>。猪粪生物炭经14% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>处理后比表面积从227.56 m<sup>2</sup>/g增至319.04 m<sup>2</sup>/g,其对四环素的吸附能力相比于改性前增强约25%<sup>[31]</sup>。Tang等<sup>[32]</sup>将制备的碱改性生物炭用于吸附/降解厨房废水中的新兴有机污染物(双酚A和抗生素),结果表明,碱改性后生物炭的比表面积是原始生物炭的4.5倍,总孔体积和微孔体积分别比原始生物炭提高了2.3倍和5.7倍。相比于原始生物炭,碱改性生物炭对双酚A、四环素和氧氟沙星的吸附性能分别提高了26.6%、34.2%和72.7%。

**2.1.3 生物改性** 生物改性是指微生物以生物炭内的元素为营养物质并以其孔隙结构为生长环境,从而促进微生物的生长繁殖并增强其耐环境冲击性。有机污染物在微生物和生物炭的协同作用下被高效去除。Yang等<sup>[33]</sup>制备的玉米秸秆生物炭固定*Acinetobacter lwoffii* DNS32后对阿特拉津的降解效果相比于游离菌提升了24%,并且其酸碱适应性和耐寒性也有提升。

**2.1.4 生物炭基纳米复合材料** 与单独使用生物炭相比,生物炭基纳米复合材料对水体有机污染物的处理效果进一步提升,生物炭基纳米复合材料结合了2种材料的优点,弥补了生物炭单独使用时吸附容量不足的缺陷<sup>[34]</sup>。制备生物炭基纳米复合材料主要包括金属氧化物或金属盐纳米复合材料和生物炭基光催化材料。

将生物炭制备原料与金属氧化物或金属盐混合热解和先制备生物炭再用金属氧化物或金属盐浸泡是制备金属氧化物或金属盐纳米复合材料的2种常用方法。铁、铝、锰等为常用的改性金属<sup>[18]</sup>。生物炭经金属氧化物或金属盐改性后其吸附性能和催化性能得到优化。金属氧化物或金属盐改性生物炭不断发展,主要有3个原因<sup>[35]</sup>:(1)常规生物炭表面带负电荷,面对阴离子有机废水时其吸附效果不佳。金属氧化物或金属盐改性增强其对阴离子有机物的吸附效果。(2)生物炭粒径较小,很难从水中分离,经铁盐或铁金属氧化物改性后生物炭磁性增强,降低了生物炭从废水中分离的难度,有利于生物炭的循环使用。(3)在未改性生物炭去除有机污染物的过程中吸附作用占主导地位,通过制备金属氧化物或金属盐纳米复合材料可提升其降解性能。

Qiu等<sup>[36]</sup>通过一锅热解法制备铁生物炭复合材料用于降解染料废水中的有机污染物,研究发现,铁负载的生物炭可以通过强化氧化过程来增强对阳离子染料亚甲基蓝和阴离子染料酸性橙7的降解,并且不同铁形态在降解过程中起到不同的作用。经FeCl<sub>3</sub>改性后的稻壳水热炭(FBC)的比表面积和孔容相比于未改性水热炭分别提升近70%和60%,FBC对苯酚(100 mg/L)的去除率可达65.7%,相比于未改性水热炭吸附效率提升近20%<sup>[37]</sup>。将食品废弃物浸泡在不同含量的AlCl<sub>3</sub>中,再经热解制备成生物炭材料,生物炭材料对废水中的氟化物吸附效果显著,其最大吸附容量为123.4 mg/g,相对于其他碳基吸附剂吸附效果显著提升<sup>[38]</sup>。Shen等<sup>[39]</sup>将采用化学共沉淀法制备的二氧化锰改性生物炭用于吸附/降解废水中的四环素,其最大吸附容量为131.49 mg/g,MnO<sub>2</sub>在四环素的降解过程中起到氧化剂的作用。

TiO<sub>2</sub>、ZnO、SnO<sub>2</sub>和CdS是常见的金属光催化剂,它们具有活性高、化学性质稳定等特性。将金属光催化剂与生物炭复合构成碳基光催化材料,能够通过减小禁带宽度并抑制光生电子空穴对的复合来提升光催化活性<sup>[40]</sup>。碳基光催化材料通过将吸附和光降解结合从而提升有机污染物的去除能力。Zhang等<sup>[41]</sup>通过使溶胶-凝胶法制备的芦苇秸秆生物炭负载TiO<sub>2</sub>的多相光催化材料,在吸附与光催化共同作用下对磺胺甲噁唑(SMX)的降解效率由单独使用TiO<sub>2</sub>的58.47%提高到91.27%,同时矿化程



度也显著提升,并且经 5 次循环使用后 SMX 的去除率仍可达到 85% 以上。Cai 等<sup>[42]</sup>通过水热法制备的废松木负载 ZnO 复合材料经 40 min 可见光照射后,在 pH 为 11 时对甲硝唑的降解效率达到最大值(97.1%)。此外,通过浸渍法和煅烧法制备的蜂窝状硫化镉/硫改性生物炭复合材料(CdS/S-BC),不仅具有较大的比表面积和丰富的活性点位,还能显著促进光生电子空穴对的分离和利用。CdS/S-BC 经可见光照射 1 h 后对罗丹明 B 的去除率可达 99.18%<sup>[43]</sup>。

相比于 TiO<sub>2</sub> 等光催化材料,铋系光催化材料具有带隙窄的特点,在可见光条件下光催化活性显著。而 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 能够将分子氧活化生成超氧自由基从而提高对有机污染物的光催化降解能力<sup>[44]</sup>。将生物炭与铋系光催化材料或 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合后,生成的导电

碳材料可以作为有效的电子转移通道和受体,促进光生电子空穴对的分离并抑制复合从而进一步提升光催化降解的能力。Li 等<sup>[45]</sup>采用一步水解法制备的具有可见光响应作用的异质结 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/BiOBr/BC 光催化材料中,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/BiOBr/BC10 对卡马西平的矿化能力分别是 BiOBr 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/BiOBr 的 2.07 倍和 1.27 倍,可达 70.44%。An 等<sup>[46]</sup>制备的核壳型载磷生物炭/ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料(Pbi-ZnO-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 在可见光照射下可产生大量羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )和 O<sub>2</sub><sup>-</sup>,与 Pbi-ZnO 相比,Pbi-ZnO-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的光催化降解效率显著增强,其对阿特拉津的降解效率高达 85.30%,远高于 Pbi-ZnO 的 34.26%。生物炭基光催化材料为水体中有机污染物的去除提供了良好的解决方法。表 1 总结了改性生物炭对水体有机污染物的吸附/降解效果。

表 1 改性生物炭对水中有机污染物的吸附/降解效果

Table 1 Adsorption/degradation effect of modified biochar on organic pollutants in water

生物炭类别	制备原料	热解温度(℃)	被吸附/降解的有机污染物	吸附容量(mg/g)	去除效果(%)	去除机理	参考文献
Ball-milled biochar	杨木片	300	恩诺沙星	/	80.20	吸附/降解	[28]
BZ-25%	竹竿	600	亚甲基蓝	180.30	95.19	吸附/降解	[29]
AR600	芦苇	600	五氯酚	/	/	吸附	[30]
Acid-treated rice straw biochar	稻草	700	四环素	552.00	/	吸附	[31]
NBC	稻草	700	四环素	101.01	/	吸附	[32]
C-BCs	玉米秸秆	750	阿特拉津	/	94.00	降解	[33]
BC400	花生壳	400	亚甲基蓝 酸性橙 7	/	92.00 85.00	吸附/降解	[36]
FBC	稻壳	220	苯酚	/	65.70	吸附	[37]
Al FWB	餐厨垃圾	450	氟化物	123.40	/	吸附	[38]
Mn-BC	中草药	500	四环素	131.49	/	吸附/降解	[39]
TiO <sub>2</sub> /pBC	芦苇秸秆	300	磺胺甲噁唑	6.59	91.27	吸附/降解	[41]
ZnO/PiC	松树	/	甲硝唑	/	97.10	吸附/降解	[42]
CdS/S-BC	甘蔗渣	600	罗丹明 B	864.46	99.18	吸附/降解	[43]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /BiOBr/BC	芦苇秸秆	500	卡马西平	/	95.51	吸附/降解	[45]
Pbi-ZnO-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	稻草	550	阿特拉津	/	85.30	吸附/降解	[46]
IBHC	污泥	180	四环素	/	99.72	吸附/降解	[47]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /水热炭	沼渣	200	罗丹明 B	/	94.60	降解	[48]

/表示没有相关研究结果。

## 2.2 改性生物炭吸附/降解水体有机污染物的机理

改性生物炭通过将吸附作用与降解作用相结合从而达到对有机污染物的高效去除,其中降解过程主要可分为生物降解、催化氧化和光催化。

### 2.2.1 吸附

生物炭经功能化改性后其比表面积增大,孔隙结构更为发达,官能团数量增多,显著增强了其对有机污染物的吸附性能。其吸附机理与未改性生物炭一致,主要是通过静电吸附、疏水相互作用

用、孔隙填充、 $\pi$ - $\pi$  键的相互作用、络合物吸附和氢键作用吸附有机污染物<sup>[49]</sup>。

**2.2.2 生物降解** 生物改性生物炭对有机污染物的去除以生物降解为主,生物炭为微生物提供了良好的生存环境,增强微生物的生存能力从而提高生物降解能力。通常微生物将有机污染物作为其生长代谢过程中的营养物质加以吸收利用,并将其分解为危害性低或易于分离的物质,从而实现有机污染物的生物降解。然而,生物炭固定化微生物对水中有机污染物的去除效率很大程度上取决于环境因素,包括初始污染物浓度、pH、温度和接触时间等,这些因素可以通过抑制微生物生长或者改变生物炭的某些特性来影响去除过程<sup>[50]</sup>。并且,生物炭对有机污染物吸附后污染物生物可利用度降低,也影响了微生物的降解性能<sup>[51]</sup>。

**2.2.3 催化氧化** 生物炭因其独特的微孔结构和高比表面积,在有机污染物的去除过程中能够提高与溶液的接触程度从而强化催化氧化过程<sup>[52]</sup>。同时,生物炭的碳缺陷结构和表面的持久性自由基能够诱导催化材料和氧化剂之间的电子转移,从而促进 $\cdot\text{OH}$ 的形成。李玲<sup>[53]</sup>将制备的FeMn/biochar用于催化氧化环丙沙星,发现 $\cdot\text{OH}$ 在环丙沙星的降解过程中起主要作用, $\text{O}_2^-$ 对环丙沙星的降解过程贡献很小。 $\cdot\text{OH}$ 的生成主要是通过Fe、Mn活化 $\text{H}_2\text{O}_2$ 和持久性自由基催化 $\text{H}_2\text{O}_2$ , $\text{O}_2^-$ 一部分是由超氧化氢自由基( $\text{HO}_2\cdot$ )转化生成,另一部分则是持久性自由基通过电子传递催化分子氧( $\text{O}_2$ )转化而成。此外,在反应体系中加入还原性物质盐酸羟胺(HA)后,能够加速 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 的循环,促进 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Mn}^{2+}$ 生成从而快速催化 $\text{H}_2\text{O}_2$ 生成 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Mn}^{3+}$ 。生成的 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Mn}^{3+}$ 又可被HA还原成 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Mn}^{2+}$ 并参与催化反应,直至 $\text{H}_2\text{O}_2$ 被完全耗尽从而促进类芬顿反应的持续进行。

近年来,由于硫酸基自由基( $\cdot\text{SO}_4^-$ )相比于 $\cdot\text{OH}$ 具有更高的氧化电位、更长的半衰期和更好的选择性,其在环境中的作用逐渐引起学者的关注。并且 $\cdot\text{SO}_4^-$ 可通过活化过硫酸盐产生,相比其他氧化剂( $\text{O}_3$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ ),过硫酸盐的稳定性更强且成本较低<sup>[47]</sup>。生物炭作为一种碳材料,官能团丰富,可以有效活化过硫酸盐。其往往通过碳材料表面的碳缺陷和含氧官能团或过硫酸盐与目标污染物之间的电子

传递来活化过硫酸盐<sup>[18]</sup>。张凯等<sup>[48]</sup>在将制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 改性水热炭活化过硫酸钠用于降解罗丹明B的研究中发现, $\cdot\text{SO}_4^-$ 在罗丹明B的降解过程中起主要作用, $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2^-$ 起辅助作用。 $\cdot\text{SO}_4^-$ 对罗丹明B的降解效率可达94.6%,是水热炭和过硫酸钠单独作用时的3.3倍和3.9倍。

**2.2.4 光催化** 相比于普通的光催化材料,生物炭基光催化材料有高比表面积和高孔隙率等优势,并且其光催化能力也进一步提升。在有机污染物光催化过程中,价带中的电子通过吸收光子从而被激发到导带,同时在价带中产生电子空穴对,随后电子空穴对在受体附近扩散<sup>[54]</sup>。在被有机污染物污染的水体中,生物炭基光催化材料导带中的电子和价带中的电子空穴通过清除氧气和水分子产生了 $\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 等活性氧物质,活性氧物质通过与有机污染物发生复杂的链式反应从而对污染物进行降解<sup>[40]</sup>,其降解有机污染物的过程如图2所示。

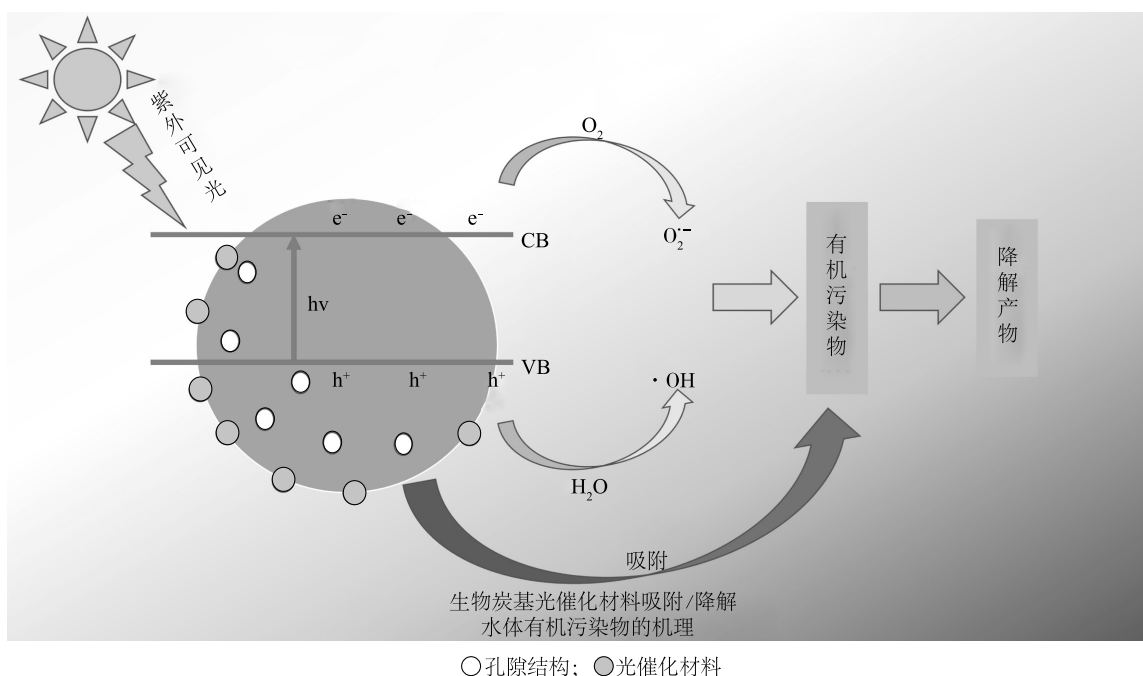
在有机污染物的降解过程中 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2^-$ 和空穴( $h^+$ )起着重要作用。Zhu等<sup>[55]</sup>研究制备的含铋生物炭光催化复合材料(BiPB)对雌酮光降解过程的影响发现,BiPB对雌酮的去除效率远高于单独使用生物炭和Bi/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,其去除效率可达94.9%。通过紫外-可见光照射,雌酮在BiPB产生的 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2^-$ 和 $h^+$ 的协同作用下被高效去除。

### 3 展望

与其他方法相比,生物炭材料在水体有机污染治理方面展现出其独特的优势和出色的效果,同时改性生物炭相比于原始生物炭其性能进一步提升。生物炭及其改性材料对水体有机污染物的吸附和降解能力显著提升,并且由于生物炭的经济性、可再生性和环境亲和性等特性,使其具有强大的应用潜力。但随着基于生物炭材料研究的不断深入,许多问题和挑战也会接踵而至。因此,在后续的研究中应着重考虑以下几个问题:

(1)目前基于改性生物炭材料对环境可能造成的危害方面的研究甚少。如金属氧化物和金属盐改性生物炭是否会与环境中某些有机物反应生成其他化合物从而引发新的环境问题?

(2)随着生物炭的广泛应用,如何将废旧生物炭从水中回收也是一大难点。



VB:价带;CB:导带; $e^-$ :电子; $h^+$ :空穴; $h\nu$ :光子能量; $O_2$ :氧气; $H_2O$ :水分子; $O_2^{\cdot-}$ :超氧阴离子; $\cdot OH$ :羟基自由基。

图2 生物炭基光催化材料吸附/降解水体有机污染物的机理

Fig.2 Mechanism of adsorption/degradation of organic pollutants in water by biochar-based photocatalytic materials

(3)在改性生物炭的制备过程中首先要注重其处理效果,其次要针对目标污染物开发具有选择性修复功能的改性生物炭。此外,在改性的过程中也要注重成本问题以便于改性生物炭后续的开发和利用。

(4)目前,生物炭对于有机污染物的处理大多是在实验室条件下完成,而在实际应用中环境因素的多变性可能导致处理效果不佳。例如,在光催化过程中光源的稳定程度和水环境的浑浊程度都会影响光催化过程。同时,当面临被多种有机污染物污染的水体时,生物炭材料能否保持良好的处理效果也还未知。因此,在后续的中试研究中应集中研究在扩大规模和环境因素变化时生物炭处理有机污染物的稳定性。

#### 参考文献:

- [1] LEICHTWEIS J, SILVESTRI S, WELTER N, et al. Wastewater containing emerging contaminants treated by residues from the brewing industry based on biochar as a new  $CuFe_2O_4$ /biochar photocatalyst [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2021, 150: 497-509.
- [2] LI Z C, SELLAOUI L, FRANCO D, et al. Adsorption of hazardous dyes on functionalized multiwalled carbon nanotubes in single

and binary systems: experimental study and physicochemical interpretation of the adsorption mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 389: 124467.

- [3] MOHANRAJ J, DURGALAKSHMI D, BALAKUMAR S, et al. Low cost and quick time absorption of organic dye pollutants under ambient condition using partially exfoliated graphite [J]. Journal of Water Process Engineering, 2020, 34: 101078.
- [4] LI H, ZHU L, ZHU X, et al. Dual-functional membrane decorated with flower-like metal-organic frameworks for highly efficient removal of insoluble emulsified oils and soluble dyes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 408: 124444.
- [5] ZHAO Y M, SUN M, WANG X X, et al. Janus electrocatalytic flow-through membrane enables highly selective singlet oxygen production [J]. Nature Communications, 2020, 11(1):6228.
- [6] ABOU DALLE A, DOMERGUE L, FOURCADE F, et al. Efficiency of DMSO as hydroxyl radical probe in an electrochemical advanced oxidation process-reactive oxygen species monitoring and impact of the current density [J]. Electrochimica Acta, 2017, 246: 1-8.
- [7] HE H, HUANG B, FU G, et al. Coupling electrochemical and biological methods for 17 $\alpha$ -ethinylestradiol removal from water by different microorganisms [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 340: 120-129.
- [8] HANAFI M F, SAPAWE N. A review on the current techniques and technologies of organic pollutants removal from water/wastewater [J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 31: 158-

- 165.
- [9] MILENKOVIC D D, BOJIC A L, VELJKOVIC V B. Ultrasound-assisted adsorption of 4-dodecylbenzene sulfonate from aqueous solutions by corn cob activated carbon [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2013, 20(3): 955-962.
- [10] SONG T T, TIAN W J, QIAO K L, et al. Adsorption behaviors of polycyclic aromatic hydrocarbons and oxygen derivatives in wastewater on *N*-doped reduced graphene oxide [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 254: 117565.
- [11] SANFORD J R, LARSON R A, RUNGE T. Nitrate sorption to biochar following chemical oxidation [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 669: 938-947.
- [12] ANUPAMA, KHARE P. A comprehensive evaluation of inherent properties and applications of nano-biochar prepared from different methods and feedstocks [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 320: 128759.
- [13] 周建斌,马欢欢,章一蒙. 秸秆制备生物质炭技术及产业化进展[J]. *生物加工过程*, 2021, 19(4): 345-357.
- [14] 魏思洁,王寿兵. 生物炭制备技术及生物炭在生态环境领域的应用新进展 [J]. *复旦学报(自然科学版)*, 2022, 61(3): 365-374.
- [15] XIONG X N, YU I K M, CAO L C, et al. A review of biochar-based catalysts for chemical synthesis, biofuel production, and pollution control [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 246: 254-270.
- [16] 孙耀胜,么强,刘竞依,等. 生物炭材料在水体有机污染治理中的研究进展 [J]. *环境科学与技术*, 2021, 44(1): 170-180.
- [17] CHEN Y D, LIN Y C, HO S H, et al. Highly efficient adsorption of dyes by biochar derived from pigments-extracted macroalgae pyrolyzed at different temperature [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 259: 104-110.
- [18] WANG J L, WANG S Z. Preparation, modification and environmental application of biochar: a review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 227: 1002-1022.
- [19] 赵鹏,黄占斌,任忠秀,等. 中国主要退化土壤的改良剂研究与应用进展[J]. *排灌机械工程学报*, 2022, 40(6): 618-625.
- [20] 白珊,倪幸,杨瑗羽,等. 不同原材料生物炭对土壤重金属 Cd、Zn 的钝化作用 [J]. *江苏农业学报*, 2021, 37(5): 1199-1205.
- [21] 李辰,陈颢明,胡亦舒,等. 富磷生物炭协助溶磷细菌对 Cu 的修复机制 [J]. *生物加工过程*, 2022, 20(6): 658-664.
- [22] ROSALES E, MEIJIDE J, PAZOS M, et al. Challenges and recent advances in biochar as low-cost biosorbent: from batch assays to continuous-flow systems [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 246: 176-192.
- [23] 张瑞卿. 制备工艺对柠条生物炭理化性质和稳定性的影响 [D]. 太原:山西农业大学, 2020.
- [24] LIU Z Y, WANG Z H, CHEN H X, et al. Hydrochar and pyrochar for sorption of pollutants in wastewater and exhaust gas: a critical review [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 268: 115910.
- [25] 张晗,林宁,黄仁龙,等. 不同生物质制备的生物炭对菲的吸附特性研究 [J]. *环境工程*, 2016, 34(10): 166-171.
- [26] 陈冠益,童图军,李瑞,等. 热解时间对污泥生物炭活化过硫酸盐的影响研究 [J]. *化工学报*, 2022, 73(5): 2111-2119.
- [27] CHENG N, WANG B, WU P, et al. Adsorption of emerging contaminants from water and wastewater by modified biochar: a review [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 273: 116448.
- [28] XIAO Y, LYU H H, TANG J C, et al. Effects of ball milling on the photochemistry of biochar: enrofloxacin degradation and possible mechanisms [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123311.
- [29] YU F, TIAN F Y, ZOU H W, et al. ZnO/biochar nanocomposites via solvent free ball milling for enhanced adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 415: 125511.
- [30] PENG P, LANG Y H, WANG X M. Adsorption behavior and mechanism of pentachlorophenol on reed biochars: pH effect, pyrolysis temperature, hydrochloric acid treatment and isotherms [J]. *Ecological Engineering*, 2016, 90: 225-233.
- [31] CHEN T W, LUO L, DENG S H, et al. Sorption of tetracycline on  $H_3PO_4$  modified biochar derived from rice straw and swine manure [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 267: 431-437.
- [32] TANG Y, LI Y, ZHAN L, et al. Removal of emerging contaminants (bisphenol A and antibiotics) from kitchen wastewater by alkali-modified biochar [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 805: 150158.
- [33] YANG F, JIANG Q, ZHU M R, et al. Effects of biochars and MWNTs on biodegradation behavior of atrazine by *Acinetobacter lwoffii* DNS32 [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 577: 54-60.
- [34] ZHAO C X, WANG B, THENG B K G, et al. Formation and mechanisms of nano-metal oxide-biochar composites for pollutants removal: a review [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 767: 145305.
- [35] AMUSAT S O, KEBEDE T G, DUBE S, et al. Ball-milling synthesis of biochar and biochar-based nanocomposites and prospects for removal of emerging contaminants: a review [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 41: 101993.
- [36] QIU Y W, XU X Y, XU Z B, et al. Contribution of different iron species in the iron-biochar composites to sorption and degradation of two dyes with varying properties [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389: 124471.
- [37] 段佳男,叶志伟,王曦,等. 改性稻壳水热炭对苯酚的吸附 [J]. *应用化工*, 2022, 51(1): 17-21, 27.
- [38] MEILANI V, LEE J I, KANG J K, et al. Application of aluminum-modified food waste biochar as adsorbent of fluoride in aqueous solutions and optimization of production using response surface methodology [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 312: 110764.
- [39] SHEN Q B, WANG Z Y, YU Q, et al. Removal of tetracycline



- from an aqueous solution using manganese dioxide modified biochar derived from Chinese herbal medicine residues [J]. *Environmental Research*, 2020, 183: 109195.
- [40] AHMARUZZAMAN M. Biochar based nanocomposites for photocatalytic degradation of emerging organic pollutants from water and wastewater [J]. *Materials Research Bulletin*, 2021, 140: 111262.
- [41] ZHANG H Y, WANG Z W, LI R N, et al.  $\text{TiO}_2$  supported on reed straw biochar as an adsorptive and photocatalytic composite for the efficient degradation of sulfamethoxazole in aqueous matrices [J]. *Chemosphere*, 2017, 185: 351-360.
- [42] CAI H, ZHANG D S, MA X L, et al. A novel  $\text{ZnO}$ /biochar composite catalysts for visible light degradation of metronidazole [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 288: 120633.
- [43] KANG F Y, SHI C, LI W C, et al. Honeycomb like  $\text{CdS}$ /sulphur-modified biochar composites with enhanced adsorption-photocatalytic capacity for effective removal of rhodamine B [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10: 106942.
- [44] SUTAR S, OTARI S, JADHAV J. Biochar based photocatalyst for degradation of organic aqueous waste: a review [J]. *Chemosphere*, 2022, 287: 132200.
- [45] LI S, WANG Z W, ZHAO X T, et al. Insight into enhanced carbamazepine photodegradation over biochar-based magnetic photocatalyst  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BiOBr}/\text{BC}$  under visible LED light irradiation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360: 600-611.
- [46] AN X F, WANG H X, DONG C, et al. Core-shell  $\text{P}$ -laden biochar/ $\text{ZnO}/\text{g-C}_3\text{N}_4$  composite for enhanced photocatalytic degradation of atrazine and improved  $\text{P}$  slow-release performance [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 608: 2539-2548.
- [47] WEI J, LIU Y T, ZHU Y H, et al. Enhanced catalytic degradation of tetracycline antibiotic by persulfate activated with modified sludge bio-hydrochar [J]. *Chemosphere*, 2020, 247: 125854.
- [48] 张凯, 韦秀丽, 王冰, 等.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  改性水热炭活化过硫酸钠降解罗丹明 B [J]. *化工进展*, 2020, 39(7): 2867-2875.
- [49] KRASUCKA P, PAN B, SIK OK Y, et al. Engineered biochar-A sustainable solution for the removal of antibiotics from water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405: 126926.
- [50] 张太平, 肖嘉慧, 胡凤洁. 生物炭固定化微生物技术在去除水中污染物的应用研究进展 [J]. *生态环境学报*, 2021, 30(5): 1084-1093.
- [51] 江群, 杨帆, 朱墨染, 等. 玉米秸秆生物炭固定化 *Acinetobacter lwoffii* DNS32 性能研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(2): 382-386.
- [52] LI X, QIN Y, JIA Y, et al. Preparation and application of  $\text{Fe}$ /biochar ( $\text{Fe-BC}$ ) catalysts in wastewater treatment: a review [J]. *Chemosphere*, 2021, 274: 129766.
- [53] 李玲. 铁锰二元氧化物改性生物炭类芬顿降解水体中有机污染物的行为机理研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2020.
- [54] MENG L R, YIN W H, WANG S S, et al. Photocatalytic behavior of biochar-modified carbon nitride with enriched visible-light reactivity [J]. *Chemosphere*, 2020, 239: 124713.
- [55] ZHU N Y, LI C Q, BU L J, et al. Bismuth impregnated biochar for efficient estrone degradation: the synergistic effect between biochar and  $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$  for a high photocatalytic performance [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121258.

(责任编辑:陈海霞)