

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.19.011

改性方法对生物炭复合体系降解活性蓝19的影响

刘宇宁¹, 张倩¹, 谭斌², 李孟¹, 魏啸楠¹, 郝慧茹¹

(1. 武汉理工大学 土木工程与建筑学院, 湖北 武汉 430070; 2. 中交第二公路勘察设计研究院有限公司, 湖北 武汉 430056)

摘要: 以黍糠为原材料,采用磷酸、氢氧化钠、碳酸钾三种改性剂制备改性生物炭,然后将纳米零价铁(nZVI)负载到改性生物炭上得到纳米零价铁基改性生物炭,并将其与过硫酸盐(PS)组合成复合体系。探究3种改性方法对生物炭、nZVI基生物炭和活化过硫酸盐的影响。结果表明,磷酸改性的生物炭(PBC)有较大的比表面积和丰富的官能团,且nZVI的负载效果好,减少了铁的溶出。氢氧化钠改性的生物炭(SBC)比表面积变化不大,羧基官能团的数量有减少,nZVI的负载效果较好。碳酸钾改性的生物炭(KBC)比表面积有显著提升,官能团基本无变化,负载nZVI后铁的溶出量相对较大。纳米零价铁基改性生物炭对过硫酸盐的活化效果为:磷酸改性>碳酸钾改性>氢氧化钠改性,nZVI-PBC/PS复合体系对活性蓝19染料(RB19)的降解率可达到92.8%。

关键词: 生物炭; 改性; 纳米零价铁; 过硫酸盐; 活化; 活性蓝19

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)19-0069-07

Effect of Modification Methods on Biochar Composite System for Degradation of Reactive Blue 19

LIU Yu-ning¹, ZHANG Qian¹, TAN Bin², LI Meng¹, WEI Xiao-nan¹, HAO Hui-ru¹

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. CCC Second Highway Survey and Design Research Institute Co. Ltd., Wuhan 430056, China)

Abstract: The modified biochar was prepared from millet bran with three different modifiers, namely phosphoric acid, sodium hydroxide and potassium carbonate. Then, nano zero-valent iron (nZVI) was loaded onto the modified biochar and combined with persulfate (PS) to form a composite system. The effects of three modification methods on biochar and nZVI-based modified biochar for activation of persulfate (PS) were investigated. The phosphoric acid modified biochar (PBC) had a large specific surface area and abundant functional groups, and a good loading performance of nZVI was obtained, which reduced the iron dissolution. The specific surface area of sodium hydroxide modified biochar (SBC) had little change, the number of carboxyl functional groups decreased, and the loading performance of nZVI was better. The specific surface area of potassium carbonate modified biochar (KBC) was significantly increased, the functional groups were basically unchanged, and the dissolution quantity of nZVI was large. The performance of nZVI-based modified biochar for activation of persulfate in descending order was as

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项基金资助项目(2019 105CG III)

通信作者: 张倩 E-mail: qianzhang@whut.edu.cn

follows: phosphoric acid, potassium carbonate and sodium hydroxide. The degradation rate of RB19 by nZVI-PBC/PS composite system reached 92.8%.

Key words: biochar; modification; nano zero-valent iron; persulfate; activation; reactive blue 19

生物炭(BC)是有机物在缺氧和相对较低的温度下进行热分解后形成的富碳产物,具有来源广泛、生产成本低、孔隙结构发达、比表面积大、含氧官能团丰富、性能稳定等优点^[1],但同时也存在着许多不足。例如,高温裂解时会导致官能团分解,也会产生一些副产物;部分原材料高温热解后会出现比表面积小、孔隙不发达的情况;原始生物炭作为催化剂时活化效果并不好等。为改善这些问题,可以通过物理、化学等方法对生物炭进行改性,使生物炭发挥出更好的效果;同时,也可以在生物炭热解前后负载元素、金属及其氧化物,以改善其吸附和活化能力等^[2]。

纳米零价铁(nZVI)呈球形颗粒,外层由铁氧化物包裹、内层是金属铁单质,具有较大的表面积和丰富的活性位点,可以向外提供电子。但是由于nZVI自身的磁力以及范德华力极易发生团聚现象,难以充分发挥作用^[3-4],因此,需要提供一个合适的载体将nZVI分散。生物炭比表面积大、孔隙发达,可以考虑将其作为nZVI的载体。

笔者采用磷酸、氢氧化钠和碳酸钾三种物质对生物炭进行改性,得到磷酸改性生物炭(PBC)、氢氧化钠改性生物炭(SBC)和碳酸钾改性生物炭(KBC),然后将nZVI负载于3种改性生物炭上,并将其与过硫酸盐(PS)构建复合体系,以活性蓝19染料(RB19)的降解率作为评价指标,探究3种改性方法对生物炭、nZVI基生物炭以及活化PS的影响。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

药剂:氢氧化钠、盐酸、磷酸、无水碳酸钾、过硫酸钠、RB19、七水合硫酸亚铁、硼氢化钠均购自国药集团有限公司,所有药剂均为分析级。

仪器:扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)、X射线衍射仪(XRD)、紫外可见分光光度计、精密pH计、厌氧培养箱、恒温振荡器、多通道比表面积及孔径分析仪。

1.2 改性生物炭的制备

BC:将黍糠用去离子水清洗数次,置于70℃烘箱中烘干,然后研磨过筛,将粒径控制在0.3~1.0 mm,装入密封袋中保存。取100 g黍糠置于马福炉内,在600℃的氮气氛围下热解2 h,自然冷却后使用去离子水清洗数次以去除杂质,然后放入70℃烘箱内烘干,得到BC。

PBC:取30 g的BC添加到60 mL体积分数为50%的磷酸溶液中完全浸没,在50℃恒温条件下水浴3 h,然后置于70℃烘箱中干燥,再在600℃的氮气氛围下热解2 h,自然冷却后用去离子水清洗至上清液pH不再变化,干燥后得到PBC。

SBC:取30 g的BC放置于250 mL的锥形瓶中,加入150 mL、3 mol/L的NaOH溶液,使BC完全浸没。将锥形瓶放置在60℃的摇床水浴加热3 h后,用去离子水清洗至上清液pH不再变化,然后放入70℃的烘箱中烘干,干燥后得到SBC。

KBC:取30 g的BC放入锥形瓶内,加入200 mL、1 mol/L的碳酸钾溶液,完全浸没BC,将锥形瓶放置于60℃的摇床水浴2 h,然后放入70℃的烘箱干燥,再在600℃的氮气氛围下热解2 h,自然冷却后用去离子水清洗数次直至上清液的pH不再变化,干燥后得到KBC。

nZVI负载生物炭:配制4份300 mL、6 mmol/L的硫酸亚铁溶液,用氢氧化钠和盐酸溶液调节pH为5.0。分别取1.5 g的BC、PBC、SBC和KBC加入到硫酸亚铁溶液中,搅拌15 min,使其充分混合;在厌氧环境下,向剧烈搅拌的溶液中逐滴加入18 mmol/L的硼氢化钠,待反应完成后,取出黑色固体物质,用去离子水和50%的乙醇清洗3次,在冷冻干燥机内真空干燥2 d后得到nZVI-BC、nZVI-PBC、nZVI-SBC、nZVI-KBC。

1.3 表征方法

采用扫描电子显微镜观察生物炭表面的微观结构;通过傅里叶变换红外光谱仪检测生物炭表面的官能团;使用X射线衍射仪分析生物炭的晶体结

构;采用BET测试法分析生物炭的比表面积。

1.4 RB19去除试验

改性生物炭吸附去除RB19试验:取4个250 mL的玻璃锥形瓶,分别加入200 mL、200 mg/L的RB19溶液,调节初始pH为4,然后分别加入0.04 g的PBC、KBC、SBC和BC(生物炭投加量为0.2 g/L),置于25 °C恒温振荡器中反应24 h,然后取样测定RB19的剩余浓度。

负载nZVI的改性生物炭去除RB19试验:取4个250 mL玻璃锥形瓶,分别加入200 mL、200 mg/L的RB19溶液,调节初始pH为4,然后分别加入0.04 g的nZVI-BC、nZVI-PBC、nZVI-SBC和nZVI-KBC,置于25 °C恒温振荡器中反应1 h,在0、10、20、40、60 min取样,用0.20 μm聚四氟乙烯滤膜过滤后测定RB19的剩余浓度。

nZVI基改性生物炭/PS复合体系去除RB19试验:取4个250 mL玻璃锥形瓶,分别加入190 mL、200 mg/L的RB19溶液,调节初始pH为4,然后分别加入0.04 g的nZVI-BC、nZVI-PBC、nZVI-SBC、nZVI-KBC,并加入10 mL、2 mmol/L的PS溶液,置于25 °C恒温振荡器中反应1 h,在0、5、10、20、40、60 min取样,用0.20 μm聚四氟乙烯滤膜过滤后测定RB19的剩余浓度。

2 结果与讨论

2.1 改性生物炭对RB19的吸附去除效果

试验结果显示,BC、PBC、SBC和KBC对RB19的吸附去除率分别为1.09%、3.37%、2.35%和2.89%。PBC、SBC和KBC对RB19的吸附效果都比BC要好,说明这3种改性方法都有利于生物炭对RB19的去除,其中磷酸改性效果最好。磷酸改性法不仅引入了大量酸性官能团,可以通过形成氢键将RB19捕获到生物炭表面,而且较大幅度地提升了生物炭的比表面积,使得孔隙结构更发达,便于更好地吸附RB19。氢氧化钠改性法虽然增加了部分羟基(—OH)官能团的数量,但是同时破坏了大量的羧基(—COOH)官能团,减弱了分子间的氢键作用,对生物炭的比表面积增加作用也不大。因此SBC对RB19的吸附效果提升有限。碳酸钾改性法没有额外引入官能团,主要是物理方面的改变,显著提升了生物炭的比表面积,从而增强了KBC吸附RB19的效果。

采用XRD技术考察改性方法对生物炭晶型的影响,结果见图1。可以看出,PBC在 $2\theta=24.0^\circ$ 附近出现了明显的衍射峰,经分析确认是磷酸硅(SiP_2O_7)的晶型,这是由于磷酸与原材料中的硅元素在热解过程中反应生成了磷酸硅。BC、KBC和SBC的图谱比较相似,都没有明显的衍射峰,说明这3种生物炭的表面没有明显的晶体结构。

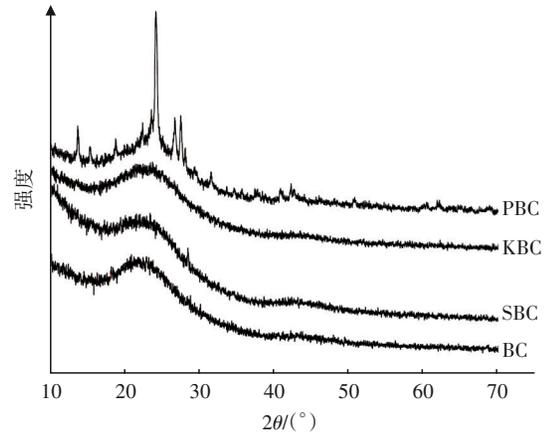


图1 不同生物炭的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of different biochars

2.2 nZVI基改性生物炭对RB19的降解效果

nZVI-BC、nZVI-PBC、nZVI-KBC、nZVI-SBC的XRD检测分析结果显示,4种生物炭在 $2\theta=44.7^\circ$ 处都有 Fe^0 的衍射峰,说明nZVI已成功负载到生物炭上。改性生物炭负载nZVI后对RB19的降解效果如图2所示。

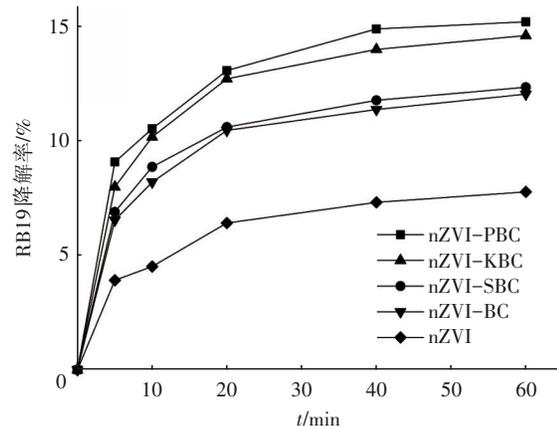


图2 nZVI基改性生物炭对RB19的降解效果

Fig.2 Degradation of RB19 by nZVI-based modified biochars

从图2可以看出,nZVI具有强还原性,其自身对RB19有一定的降解能力,反应60 min后对RB19的降解率为7%,而nZVI-BC、nZVI-PBC、nZVI-KBC、

nZVI-SBC 对 RB19 的降解率分别为 11.1%、15.0%、14.5%、12.0%，与 nZVI 相比都有明显提升。nZVI 颗粒由于范德华力和内在磁力的作用，极易团聚，不能与 RB19 充分接触而发挥其还原作用，生物炭具有较大的比表面积和发达的孔隙结构，nZVI 可以均匀负载到生物炭表面，减少团聚，增大与 RB19 的接触面积，加快反应速率，从而获得更好的 RB19 降解效果。

通过比较发现，nZVI-PBC 对 RB19 的降解效果最好，nZVI-KBC 次之，然后是 nZVI-SBC，nZVI-BC 最差。前文已提及，磷酸改性会引入大量的羟基、羧基官能团。由图 3 的 FT-IR 图谱可知，负载 nZVI 前后 PBC 的官能团变化微小。羟基、羧基官能团通过氢键和共价键将 RB19 吸附到 PBC 的表面，从而促进还原反应的进行；同时磷酸改性增大了生物炭的比表面积，增加了 nZVI 与 RB19 的接触面积，提高了反应效率，因此，nZVI-PBC 体系具有最好的降解效果。

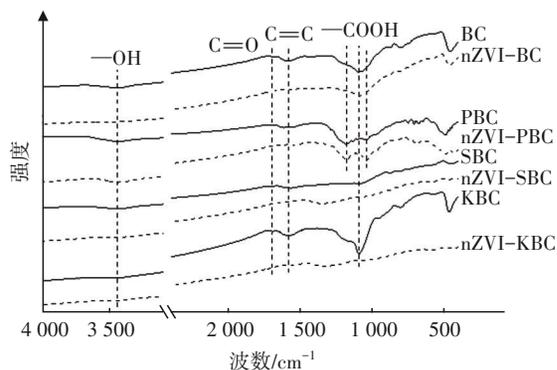


图 3 改性生物炭负载 nZVI 前后的 FT-IR 图谱

Fig.3 FT-IR spectra of modified biochars before and after loading nZVI

nZVI-KBC 体系也有较好的降解效果，碳酸钾改性导致 BC 表面都是密集的小孔，孔隙发达，与 BC 相比，KBC 的比表面积扩大了 10 倍，当 nZVI 负载到 KBC 上时会将官能团基本掩蔽，从图 3 可以看到，各种官能团的峰基本消失了，但是 KBC 有着巨大的比表面积，增大了与 RB19 的接触面积，可提供更多的活性位点。SBC 作为载体材料对 nZVI 的活性效果提升并不显著，SBC 的孔隙结构大、表面较光滑，同时氢氧化钠改性会消耗大量的羧基官能团，SBC 的官能团数量较少，在负载 nZVI 前后 SBC 的官能团基本不发生变化，因此，氢氧化钠改性对 RB19 降解效果的提升作用较小。

2.3 nZVI 基改性 BC 活化 PS 降解 RB19 的效果

首先考察了 3 种改性方法对生物炭活化 PS 效果的影响，结果见图 4。可知，反应 60 min 后，BC/PS、PBC/PS、SBC/PS、KBC/PS 对 RB19 的降解率分别为 3.91%、9.63%、6.32%、4.21%，说明 3 种改性方法均能有效增强生物炭对 PS 的活化作用。已有研究表明^[5]，包括羟基和羧基在内的部分活性官能团可以提供电子活化过硫酸盐，从而产生一定量的自由基降解 RB19。

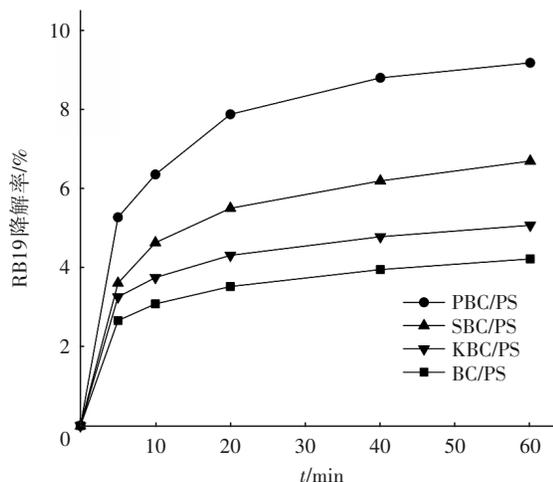


图 4 不同改性方法对生物炭活化 PS 效果的影响

Fig.4 Effect of different modification methods on PS activation by biochars

不同改性生物炭负载 nZVI 后活化 PS 降解去除 RB19 的效果见图 5。

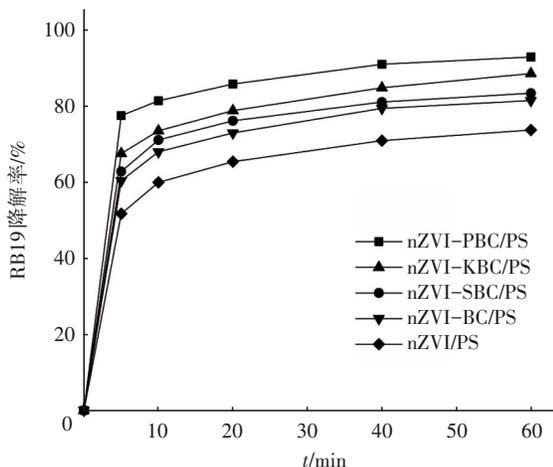


图 5 nZVI 基改性生物炭活化 PS 对 RB19 的降解效果

Fig.5 Degradation of RB19 by PS activated by nZVI-based modified biochars

在前 5 min，nZVI/PS、nZVI-BC/PS、nZVI-PBC/PS、nZVI-SBC/PS、nZVI-KBC/PS 对 RB19 的降解反

应迅速,降解率分别为53.6%、60.6%、76.5%、66.8%、68.4%,反应60 min后降解率分别达到了70.1%、78.9%、93.6%、79.6%、87.9%。nZVI是强还原性物质,其可以提供电子活化PS,产生硫酸根自由基和羟基自由基降解RB19。因为nZVI极易团聚的特性降低了它的活化性能,所以使用生物炭作为载体材料的4种体系对RB19的降解效果都要优于nZVI/PS。

从图5可以看出,3种改性生物炭负载nZVI活化PS对RB19的降解率比未改性生物炭的要高。使用氢氧化钠改性的SBC比表面积较小,孔隙结构不发达,nZVI不能均匀分布,官能团数量较少,活化效果不好。图3显示KBC负载nZVI后,官能团基本消失,不能与PS发生反应,但是KBC的比表面积十分大,nZVI负载效果好,提供了更多的活性位点,因此KBC的活化性能较好。PBC的比表面积较大,nZVI可以较好地负载,同时磷酸改性引入大量的羟基和羧基官能团,且由图3可知负载nZVI前后官能团变化较小,提供了更多的活性位点,因此,nZVI-PBC对PS的活化效果最好,对RB19的降解率最高。

2.4 改性方法对生物炭的影响

根据以上RB19在不同体系中的降解效果,探究磷酸、氢氧化钠和碳酸钾改性对生物炭、nZVI基生物炭体系以及nZVI基生物炭活化PS的复合体系产生的影响。

2.4.1 改性方法对生物炭的影响

不同生物炭的SEM图片如图6所示。

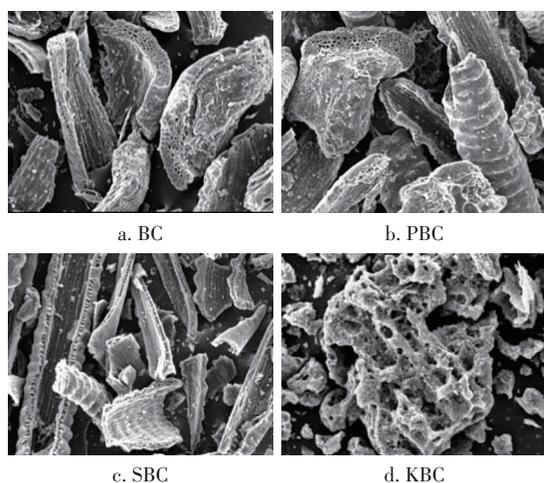


图6 生物炭的SEM图片

Fig.6 SEM pictures of biochar

从图6可以看出,经过不同改性方法处理后,生物炭表面微观结构发生了明显的变化。原始生物炭表面有一些凸起和碎屑,整体有一些弧度,大孔数量较多,孔隙比较丰富;PBC的表面有许多褶皱,更加粗糙,木射线结构明显,孔隙结构也更丰富;SBC整体呈长条板状,在内里部分有一些褶皱,木射线结构比较明显,孔隙不太丰富;KBC与其他3种生物炭相比发生了显著的变化,表面布满了密集的小孔,孔隙结构十分发达,整体结构更破碎。经检测得到,BC、PBC、SBC和KBC的比表面积分别为29.365 1、253.164 6、108.684 6、328.822 0 m²/g,说明改性方法有效增大了生物炭的比表面积,因此改性生物炭对RB19的吸附效果更好。

通过FT-IR分析改性方法对生物炭官能团产生的影响,如图3所示。在1 590 cm⁻¹附近的吸收峰普遍认为是C=C伸缩振动产生^[6],在3 400 cm⁻¹处的吸收峰被认为是酚羟基(-OH)伸缩振动产生^[7],而在1 700 cm⁻¹处的吸收峰是C=O伸缩振动产生^[8],1 185、1 050、1 042 cm⁻¹处的吸收峰均归属于-COOH的振动信号^[9]。磷酸改性引入了一OH和-COOH官能团,碳酸钾改性增加了一COOH官能团的数量,SBC由于氢氧化钠对生物炭的刻蚀作用,导致生物炭表面损失了一些-OH,同时氢氧化钠也会与酸性基团发生中和反应。许多研究表明,这些含氧官能团可以通过与非极性分子间形成氢键,有效参与有机污染物的吸附过程。

磷酸是一种改性氧化剂,可用于修饰生物炭,它相较于盐酸和硫酸有着更低的腐蚀性,使用后较容易清洗。磷酸作为一种常用的生物炭活化剂,可以使其浸渍活化制备的生物炭产生最少的焦油和液体,并且磷酸在活化生物炭时脱水形成大量的磷酸盐和多磷酸盐交叉于生物炭内部的孔隙结构中,避免孔隙在形成过程中收缩,经过洗涤后生物炭内部的微孔大量增加^[10-11]。生物炭的比表面积增加,磷酸修饰生物炭引入大量羟基和羧基官能团,使得非极性的生物炭表面部分带上一些极性,增加了生物炭的吸附和活化性能。

氢氧化钠改性后生物炭的BET比表面积增大,氢氧化钠具有刻蚀作用,将小孔内的灰分清除,变成大孔;同时,氢氧化钠会去除掉部分羧基官能团,使生物炭表面呈碱性,因此吸附、活化效果相比于磷酸改性有所减弱。

碳酸钾在高温下形成熔融性的碳酸盐覆盖在生物质表面,碳酸钾与碳单质不断反应生成CO气体^[12-13],熔融碳酸盐阻止了CO的离开,从而形成一个个微小的气泡。气泡破裂后,生物炭的表面出现了密集的微孔,孔隙通道也变得更发达,芳香性增加,部分表面增加了非极性。生物炭的比表面积得到极大的改善,吸附能力也有较大增强。

2.4.2 改性方法对nZVI负载效果的影响

为了进一步探究不同改性方法对生物炭负载nZVI的影响,考察了不同体系下铁离子的溶出量,以评价nZVI负载的稳定性。结果表明,单独投加nZVI时,铁离子的溶出量较大,达到了35.42 mg/L。当nZVI负载到生物炭上时,铁离子的溶出量都有一定程度的降低。首先,是因为生物炭上负载的nZVI总量大幅度减少;其次,碳单质与nZVI形成Fe—C键,部分nZVI以Fe—C键的稳定形式被固定在生物炭表面;最后,生物炭上的含氧官能团会与铁离子发生络合反应,将部分铁离子吸附在孔隙通道内,减少了铁离子的溶出。

nZVI-BC、nZVI-PBC、nZVI-SBC、nZVI-KBC在60 min内的铁离子溶出量分别为5.62、5.28、6.14、6.82 mg/L。nZVI-PBC的铁离子溶出量最低,磷酸改性增加了生物炭表面—OH和—COOH等活性官能团数量,这些活性官能团与铁离子发生络合反应,减少了铁离子的溶出。nZVI-KBC的铁离子溶出量最高,因为KBC的比表面积巨大,增大了nZVI与溶液的接触面,从而导致了更多的铁离子溶出。nZVI-BC和nZVI-SBC相比于其他两种生物炭材料,比表面积小、孔隙结构少,铁离子的溶出速率缓慢。nZVI-BC表面存在一些含氧官能团,发挥了一定的络合作用,然而氢氧化钠改性减少了一COOH官能团的数量,降低了络合作用。

铁离子会在不同的静电作用下被生物炭吸附或者排斥^[14]。经检测得到nZVI-BC、nZVI-PBC、nZVI-SBC、nZVI-KBC的零电荷点(pH_{pzc})分别为6.10、3.92、6.68、6.95。当 $pH > pH_{pzc}$ 时,生物炭表面的正电离子与溶液中的OH⁻离子结合,因此生物炭的表面呈负电性,可以吸附溶液中的铁离子,然后铁离子与生物炭进一步形成Fe—C键,可以有效减少铁离子的溶出。nZVI-PBC的零电荷点最低,对铁离子的吸附作用最强,铁离子的溶出量最低;nZVI-KBC的零电荷点最高,铁离子在静电作用下

与表面带正电的KBC相排斥,加速了铁离子的溶出;nZVI-BC和nZVI-SBC的零电荷点都较高,由于静电作用铁离子不能被有效吸附在生物炭表面上,铁离子的溶出量处于中间水平。

2.4.3 改性方法对nZVI基生物炭活化PS的影响

比较3种不同改性生物炭引入耦合体系后的降解性能,并结合表征结果可以看出,磷酸改性法较大幅度地增加了生物炭的比表面积,引入大量的羟基和羧基官能团,可以使nZVI更均匀、更稳定地负载到生物炭表面,增大了nZVI与PS的接触面积,激活PS的反应活性使得RB19被迅速降解。同时,生物炭上的含氧官能团也对PS有一定的活化效果。氢氧化钠改性的生物炭表面官能团丰度及孔隙发育程度均处于较低水平,不利于nZVI的负载和PS的活化,减慢了RB19的降解速率。KBC尽管有着巨大的比表面积,但材料本身的活化能力不佳,因此碳酸钾改性不利于PS的活化。

3 结论

① 磷酸改性可以增大生物炭的比表面积,引入大量活性官能团;氢氧化钠改性略微增大生物炭的比表面积,官能团丰度较低;碳酸钾改性显著增大了生物炭的比表面积,孔隙结构更发达,对官能团基本不产生影响。

② 磷酸、氢氧化钠和碳酸钾改性都有效提高了生物炭负载nZVI的稳定性,减少了铁离子的溶出量。其中,磷酸的改性效果较为显著。

③ 3种nZVI基改性生物炭对PS的活化效果都有增强。其中,nZVI-PBC活化PS的效果最好,nZVI-PBC/PS复合体系对RB19的降解率可以达到92.8%。

参考文献:

- [1] XIANG W, ZHANG X Y, CHEN J J, *et al.* Biochar technology in wastewater treatment: a critical review [J]. *Chemosphere*, 2020, 252: 126539.
- [2] 刘春软,童巧,李玉成,等. 生物炭负载Fe₃O₄对猪粪厌氧消化中重金属Cu、Zn形态的影响[J]. *环境污染与防治*, 2019, 41(11): 1291-1296, 1303.
LIU Chunruan, TONG Qiao, LI Yucheng, *et al.* Effect of Fe₃O₄-loaded biochar on heavy metals Cu and Zn speciation in anaerobic digestion of pig manure [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2019, 41(11):

- 1291-1296, 1303(in Chinese).
- [3] YAN J C, HAN L, GAO W G, *et al.* Biochar supported nanoscale zero valent iron composite used as persulfate activator for removing trichloroethylene [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 175: 269-274.
- [4] 侯素珍, 田浩然, 黄超, 等. 氨基改性生物炭负载纳米零价铁去除水中Cr(VI) [J]. *环境科学学报*, 2020, 40(11): 3931-3938.
- HOU Suzhen, TIAN Haoran, HUANG Chao, *et al.* Removal of Cr(VI) from aqueous solution by amino-modified biochar supported nano zero-valent iron [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, 40(11): 3931-3938 (in Chinese).
- [5] 李飞跃, 桂向阳, 刘晨, 等. 改性生物炭催化过硫酸盐脱色金橙II [J]. *环境污染与防治*, 2018, 40(11): 1207-1213.
- LI Feiyue, GUI Xiangyang, LIU Chen, *et al.* Decoloration of dye acid orange 7 by modified biochar catalyzed persulfate [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2018, 40(11): 1207-1213 (in Chinese).
- [6] ZHU X D, LIU Y C, QIAN F, *et al.* Investigation on the physical and chemical properties of hydrochar and its derived pyrolysis char for their potential application: influence of hydrothermal carbonization conditions [J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(8): 5222-5230.
- [7] KHATAEE A, KAYAN B, KALDERIS D, *et al.* Ultrasound-assisted removal of acid red 17 using nanosized Fe₃O₄-loaded coffee waste hydrochar [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 35: 72-80.
- [8] ROMÁN S, NABAIS J M V, LEDESMA B, *et al.* Production of low-cost adsorbents with tunable surface chemistry by conjunction of hydrothermal carbonization and activation processes [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, 165: 127-133.
- [9] 杨选民, 王雅君, 邱凌, 等. 温度对生物质三组分热解制备生物炭理化特性的影响 [J]. *农业机械学报*, 2017, 48(4): 284-290.
- YANG Xuanmin, WANG Yajun, QIU Ling, *et al.* Effect of temperature on physicochemical properties of biochar prepared by pyrolysis of three components of biomass [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2017, 48(4): 284-290 (in Chinese).
- [10] 易鹏, 吴国娟, 段文焱, 等. 生物炭的改性和老化及环境效应的研究进展 [J]. *材料导报*, 2020, 34(3): 37-43.
- YI Peng, WU Guojuan, DUAN Wenyan, *et al.* Research progress on modification and aging of biochar and its environmental implications [J]. *Materials Reports*, 2020, 34(3): 37-43 (in Chinese).
- [11] CAO L C, YU I K M, TSANG D C W, *et al.* Phosphoric acid-activated wood biochar for catalytic conversion of starch-rich food waste into glucose and 5-hydroxymethylfurfural [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 267: 242-248.
- [12] 祝凌, 王月瑛, 吕貽忠. 碳酸钾添加比例对玉米秸秆生物炭表面特性的影响 [J]. *土壤学报*, 2017, 54(6): 1508-1517.
- ZHU Ling, WANG Yueying, LÜ Yizhong. Effect of potassium carbonate addition rate on surface characteristics of corn stalk derived biochar [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2017, 54(6): 1508-1517 (in Chinese).
- [13] TAHEREH J, MICHAEL G, TREMAIN P, *et al.* Modification of biochar formation during slow pyrolysis in the presence of alkali metal carbonate additives [J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(11): 11235-11245.
- [14] 赵天赐, 周世真, 马小龙, 等. 负载铁锰氧化物的玉米芯炭对Pb²⁺的吸附作用 [J]. *环境科学学报*, 2019, 39(9): 2997-3009.
- ZHAO Tianci, ZHOU Shizhen, MA Xiaolong, *et al.* Study on the adsorption of Pb²⁺ by MnFeO_x-loaded corncob biochar [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, 39(9): 2997-3009 (in Chinese).

作者简介:刘宇宁(1995-),男,广西柳州人,硕士研究生,研究方向为生物炭净水材料。

E-mail:1635598273@qq.com

收稿日期:2021-02-15

修回日期:2021-03-19

(编辑:刘贵春)