

综论

木质纤维素生物质磁性炭的水处理应用进展

庞杰^{1,2}, 王赛珂^{1,2}, 杨一鸣^{1,2}, 司豪旭^{1,2}, 张毅^{1,2}, 龚春红^{1,2*}

(1. 河南大学 化学化工学院, 河南 开封 475004; 2. 河南大学 纳米材料工程研究中心, 河南 开封 475004)

摘要: 生物质炭材料因独特的孔道结构与优良的吸附性能引起广泛关注, 如何有效提升其吸附效率并与水相快速分离仍是极具挑战的问题。综述了木质纤维素生物质磁性炭复合材料的制备方法, 对比分析了致孔方法、浸渍比率、炭化温度、炭化时间、炭化方式等因素对其孔道结构的影响, 进而介绍了其在水处理领域的应用研究、吸附机制及重复利用情况, 最后针对木质纤维素生物质磁性炭材料现阶段所面临的挑战, 提出今后的研究重点与方向。

关键词: 生物质炭; 磁响应性; 水处理; 重金属; 有机污染物

中图分类号: X703; TQ424 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 01-0034-13

Application progress of magnetic lignocellulose biochars in water treatment

PANG Jie^{1,2}, WANG Saikē^{1,2}, YANG Yiming^{1,2}, SI Haoxu^{1,2},
ZHANG Yi^{1,2}, GONG Chunhong^{1,2*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng 475004, Henan, China; 2. Engineering Research Center for Nanomaterials, Henan University, Kaifeng 475004, Henan, China)

Abstract: Biochars have achieved extensive attention due to their unique pore structure and excellent adsorption performance. However, it is still a great challenge that how to effectively improve their adsorption efficiency and rapidly separate from aqueous phase. Synthesis methods of magnetic lignocellulose biochar composites are summarized. The effects of pore forming methods, impregnation ratio, carbonization temperature, carbonization time and carbonization mode on the pore structure are compared. Furthermore, the application, adsorption mechanism and reutilization status of magnetic lignocellulose biochars in water treatment are introduced. Finally, future research emphases and directions are proposed according to the current challenges of magnetic lignocellulose biochars.

Key words: biochar; magnetic response; water treatment; heavy metals; organic pollutants

生物质多孔炭材料拥有比表面积大、孔径大、孔隙数量/尺寸/形状可调、耐酸碱腐蚀、表面官能团丰富等特性, 作为一种优良的吸附剂广泛应用于水处理领域^[1]。然而, 由于生物质多孔炭颗粒直径较小, 水处理后难以与溶液分离, 且吸附后材料自身的污染物浓度较大, 如不及时处理容易引起二次污染, 不利于其再生与重复利用, 因此生物质多孔炭在水处理中的实际应用受到限制。通过引入铁、钴、镍等磁性介质得到磁化生物质炭, 不仅可以改善生物质炭材料的孔道结构, 更重要的是可使其在外部

磁场下实现高效快速固液分离, 从而为环境废弃物的资源转化和循环利用提供了更多的选择。生物质炭材料来源广泛^[2-5], 稻草秸秆等草本植物中纤维素、半纤维素和木质素质量分数分别为 36%~45%、25%~38%和 15%~25%, 杨木柳木等木本植物中纤维素、半纤维素和木质素质量分数分别为 40%~50%、12%~34%和 20%~30%, 二者的三大组分在相对含量上有一定差异。木本类来源生物质炭比草本类来源生物质炭含有更高的木质素残留碳结构。不同原材料合成的生物质炭收率、灰分和结构也有所不同。

收稿日期: 2021-06-04; 定用日期: 2021-09-04; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210566

基金项目: 中国博士后科学基金面上项目 (2019M662487); 河南省博士后科研项目 (1902033); 河南省重点研发与推广专项 (科技攻关) 项目 (212102310522)

作者简介: 庞杰 (1988—), 男, 讲师, E-mail: pangjie@vip.henu.edu.cn. 联系人: 龚春红 (1974—), 女, 教授, E-mail: gong@henu.edu.cn.

从总体上来看, 相同的实验条件下, 木本植物为原料制备的生物质炭, 矿物含量较低, 炭得率较高; 草本植物为原料制备的生物质炭, 炭得率较低, 灰分组分和矿物含量相对较高^[6]。本文侧重从木质纤维素的来源、组成与分子结构出发, 阐述了木质纤维素生物质磁性炭的合成方法, 系统分析了致孔方法、浸渍比率、炭化温度等工艺因素对材料孔道结构的影响, 论述了木质纤维素生物质磁性炭在水处理领域的应用现状并解析其与废水污染物的作用机制、吸附热力学与动力学模型, 介绍了该材料的磁响应回收与重复利用情况, 最后指出该领域现阶段面临的挑战和未来的发展方向。

1 木质纤维素的组成与分类

木质纤维素生物质主要来源于木材(软木和硬木)、农业生产废弃物(秸秆、谷壳、麸皮、蔗渣等)、林业加工废弃物及各类能源植物^[7]。木质纤维素主要存在于植物细胞壁中, 植物细胞壁即是由三种生物聚合物(纤维素、半纤维素和木质素)组装成的坚固纳米结构组合体, 三种组分质量分数分别为

30%~50%、20%~35%和 15%~30%^[8]。纤维素是由两个 β -吡喃葡萄糖单元通过 β -1,4-糖苷键共价连接构成的线型同多糖(图 1a), 其分子间氢键相互作用使纤维素分子取向形成微纤维, 呈现结晶相和无定型相混合态。半纤维素依据其糖类组成单元主要分为木聚糖类和葡甘露聚糖类, 是一种杂多糖。木聚糖类半纤维素由 β -D-吡喃木糖通过 β -1,4-糖苷键连接形成线型结构(图 1b, 其中, Xyl 为木吡喃糖、4-OmG 为 4-O-甲基葡萄糖醛酸、Ac 为乙酰基), 葡甘露聚糖类半纤维素由 β -D-吡喃葡萄糖和 β -D-吡喃甘露糖通过 β -1,4-糖苷键连接形成线型结构^[9](图 1c, 其中, Man 为甘露吡喃糖、Glu 为吡喃葡萄糖、Gal 为半乳吡喃糖)。木质素由对羟基苯基丙烷、愈创木基丙烷和紫丁香基丙烷三种基本结构单元组成, 结构单元间以醚键和碳碳单键连接, 醚键主要包括 β -O-4、 α -O-4 和 4-O-5 等键型, 约占连接键总量的 65%~75%, 碳碳单键主要包括 5-5、 β -5、 β -1 和 β - β 等键型, 约占连接键总量的 25%~35%。木质素结构单元随机聚合成极其复杂、不规则分布、无定形网状高分子。木质素分子模型如图 1d 所示^[10]。

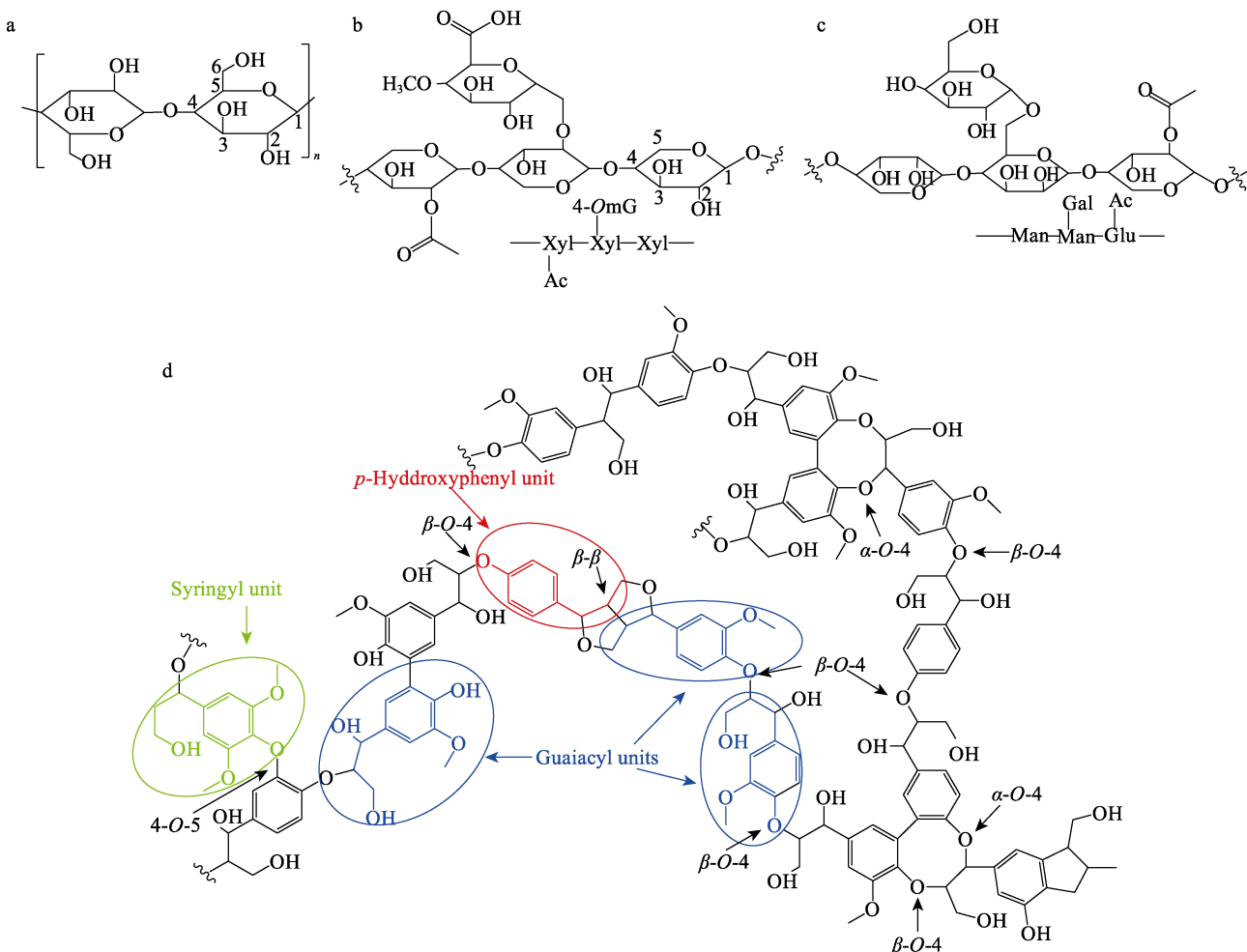


图 1 纤维素 (a)、木聚糖 (b)、葡甘露聚糖^[9] 和木质素^[10] (d) 的分子结构
Fig. 1 Molecular structure of cellulose (a), xylans (b), glucomannan^[9] (c) and lignin^[10] (d)

自然界中,植物每年产生约 200 亿吨木质纤维素,其中 8~20 亿吨可被利用^[11]。人类生产生活产生的废弃木质纤维素生物质包括农业副产物、林业木材废料以及城市餐厨垃圾等^[12],产量巨大且污染环境。木质纤维素生物质由于具有高碳含量、高相对分子质量、高度环化结构等组成结构特点及可再生、来源广泛等优势,成为最具实用价值的炭材料前驱体。

2 生物质磁性炭的制备方法

生物质炭是由富含碳的木质纤维素生物质在无氧或缺氧条件下经过高温裂解生成的一种高度芳香化、富含碳素的多孔固体材料。生物质磁性炭则是由生物质炭基体和磁性颗粒组成。磁性颗粒通常是铁、钴、镍或其氧化物,如 Fe(0)^[13]、 γ -Fe₂O₃^[14]、Fe₃O₄^[15]、CoFe₂O₄^[16]等。磁性纳米颗粒作为吸附剂,具有比表面积大、便于分离等特点,但也存在许多缺点。如纳米零价铁还原活性很强,在去除水中污染物方面应用广泛,但其表面易氧化,颗粒易团聚;纳米氧化铁材料具有吸附能力强、无毒、成本低、环境相容性好等特点,但粉末状纳米氧化铁存在易团聚、易流失等缺点;Fe₃O₄磁性纳米颗粒具有良好的生物相容性、低毒性、表面易于修饰等特点,但其热力学稳定性差,室温下会缓慢氧化为 γ -Fe₂O₃;双金属因高的比表面积及加入第二种金属元素后电子配位带来的协同强化^[17-20]而展现出比单金属更强的催化活性及反应选择性,但制备成本高、纳米颗粒间淬灭火易烧结。

依据磁性颗粒制备过程的不同,可将生物质磁性炭的制备方法分为浸渍热解法、共沉淀法、还原法、水热法等。

2.1 浸渍热解法

浸渍热解法制备生物质磁性炭是通过含 Fe³⁺、Fe²⁺、Co²⁺等金属离子的溶液浸渍生物质,除去溶剂后,在惰性气体保护下高温热解,得到负载不同磁性化合物的生物质磁性炭。浸渍热解法是一步完成热解和磁化作用的,可以通过调节工艺参数(如炭化温度、炭化时间和保护气流速等),调节生物质磁性炭的孔道结构进而改善其吸附能力。

WEI 等^[21]用 Ni(NO₃)₂·6H₂O 预处理棉花后进行热解,得到含有大量贯通孔道结构的生物质磁性炭。大量 Ni 纳米粒子均匀分散在炭基体中, Ni 纳米粒子的直径在 50~100nm 之间(图 2a~d)。SU 等^[22]用 FeSO₄ 溶液浸渍椰壳纤维,干燥后在 500~700 °C 下热解,得到了含有 Fe(0)、Fe₃C、Fe₃O₄ 的生物质磁性炭。磁性颗粒的形状不规则,形成了直径达 100~400 nm 的团簇(图 2e~f)。

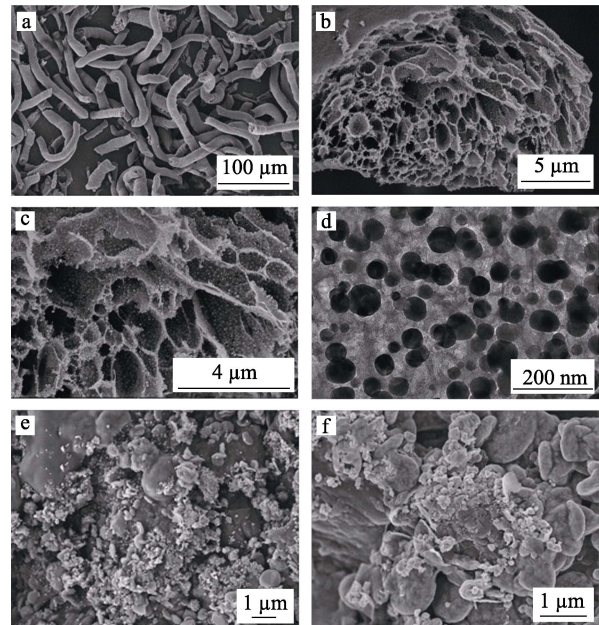
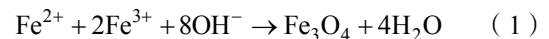


图 2 生物质磁性炭的 SEM (a~c) 与 TEM (d) 图^[21]; Fe(0)/生物质炭复合材料的 SEM 图 (e~f)^[22]
Fig. 2 SEM (a~c) and TEM (d) images of magnetic biochars^[21]; SEM images of Fe(0)/AC composites (e~f)^[22]

浸渍热解法可以通过调节磁性金属前驱体、表面活性剂和有机溶剂的比例控制生成的磁性纳米颗粒的大小和形貌,由该法制备的磁性纳米颗粒具有良好的分散性、结晶性能和磁性能,但该方法步骤复杂、成本较高,热解过程中碳氢化合物的热分解或不完全燃烧会形成多余的炭黑,且通常需要在惰性气氛下热解以避免磁性物质的氧化。

2.2 共沉淀法

共沉淀法制备生物质磁性炭是将生物质炭粉末与 Fe³⁺、Fe²⁺混合盐溶液混合,在不断搅拌、惰性气体保护的同时,滴加 NaOH 溶液产生沉淀,老化一定时间,再经洗涤、干燥,得到 Fe₃O₄/生物质炭。该方法比浸渍热解方法复杂,但能将铁基粒子稳定地负载到生物质炭基质上。其反应式为:



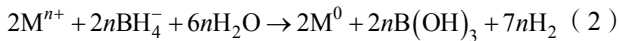
MOHAN 等^[23]通过化学共沉淀法将橡树皮生物质炭和橡树木生物质炭转化为生物质磁性炭。Fe₃O₄和 γ -Fe₂O₃颗粒在形成过程中堵塞了部分生物质孔道,且生物质表面存在一定数量的磁性纳米颗粒团簇。BASTAMI 等^[24]将胡萝卜渣活性炭粉末与 Fe³⁺、Fe²⁺混合盐溶液预先混合,滴加氨水至 pH=9,获得了负载 Fe₃O₄的生物质磁性炭。Fe₃O₄尺寸约为 11.7 nm,均匀分散的 Fe₃O₄促进了生物质炭表面海绵状结构的形成。

共沉淀法最大的优点是制备工艺简单、易操作、可大批量生产。其缺点是产品粒径分布不易控制,

所含杂质较多, 颗粒粒径分布范围较大。

2.3 还原法

还原法制备生物质磁性炭是将热解得到的生物质炭与磁性金属阳离子盐溶液混合, 利用 $\text{NaBH}_4/\text{KBH}_4$ 液相还原制备磁性金属单质/生物质炭复合材料。该方法简便易用、经济高效, 极具优势。其反应式为:



GONG 等^[25]将医用脱脂棉浸泡在尿素中, 将其分别与 0.2、0.5、1.0 mol/L 的 Ni^{2+} 盐溶液混合, 采

用水合肼还原得到镍/棉纤维复合材料 (RC-0.2、RC-0.5、RC-1)。样品 RC-0.2 的镍纳米粒子呈棒状, 平均长度约 50 nm, 直径为 3~5 nm (图 3a~c)。当 Ni^{2+} 浓度由 0.2 mol/L 增至 1.0 mol/L 时, 镍纳米颗粒平均长度由 50 nm 增加至 130 nm。YANG 等^[13]利用玉米秸秆生物质炭作为支撑体, 采用硼氢化还原法均匀地将纳米零价铁颗粒分散在生物质炭表面 (图 3d)。采用该方法制得的纳米零价铁颗粒呈圆形, 粒径 ≤ 100 nm, 且纳米零价铁颗粒均匀分散在生物质炭基质中, 无明显团聚。

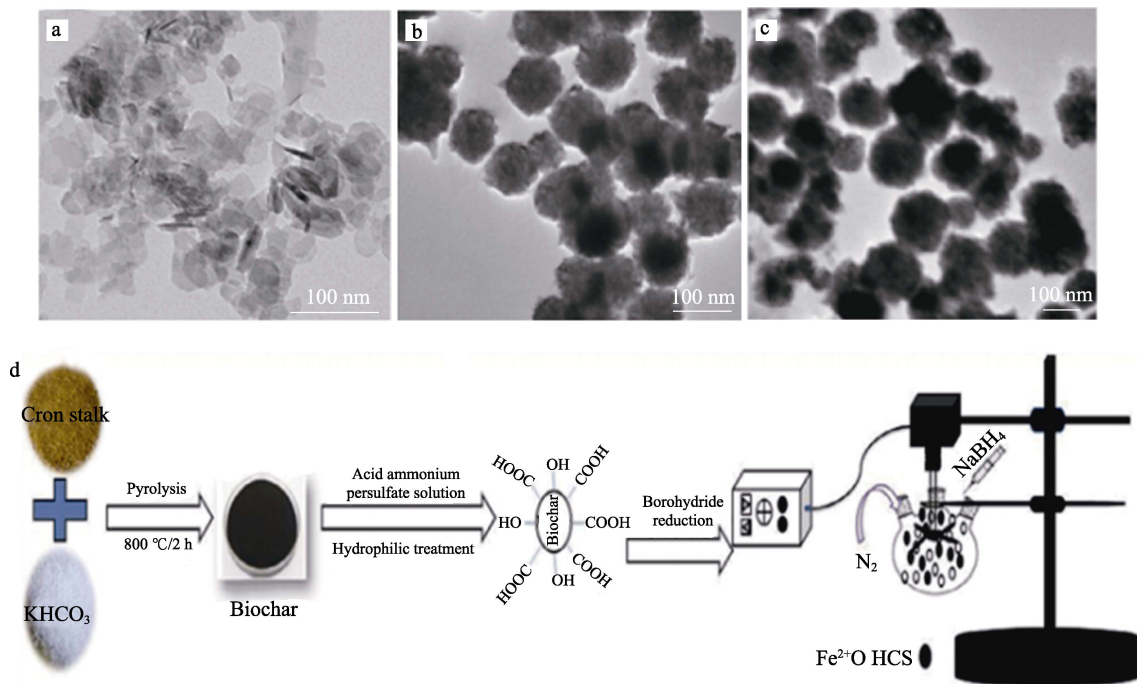


图 3 RC-0.2、RC-0.5、RC-1 中镍纳米粒子的 TEM 图 (a~c)^[25]; $\text{Fe}(0)$ /亲水性玉米秸秆基生物质炭复合材料制备工艺示意图 (d)^[13]

Fig. 3 TEM images (a~c) of Ni nano particles in RC-0.2, RC-0.5 and RC-1^[25]; Schematic illustration of the preparation of $\text{Fe}(0)$ /hydrophilic corn stalk based biochar composites (d)^[13]

液相还原法是制备零价磁性金属的重要方法。此方法可以获得活性较高的纳米零价金属颗粒, 并且粒径分布均匀、纯度高, 但还原反应条件苛刻, 会产生毒性副产物。

2.4 水热法

水热法制备生物质磁性炭指在高压反应釜中, 以水或者其他溶剂为介质, 通过加热使温度控制在 100~250 °C, 压力控制在 0.3~4.0 MPa, 从而使难溶或者不溶的物质充分溶解, 然后溶质之间再反应或溶质重结晶, 经过分离和热处理得到磁性纳米颗粒的方法。

李坚等^[26]将杨木浸泡在新制的 CoCl_2 和 FeSO_4 溶液中, 采用水热法合成了以 CoFe_2O_4 为磁性介质的生物质磁性炭。当反应温度为 130 °C 时, 制得直径约为 1 μm 的磁性纳米颗粒, 且随着温度升高, 在

木材表面生长的磁性粒子拥有更大的直径。

水热法的优点是所制得的产物结晶度高、分散性好、粒度分布均匀。值得注意的是, 用溶剂热法制备生物质磁性炭复合材料具有很大的优势, 一步合成既能实现磁性纳米粒子的形成, 又能还原生物质炭表面含氧官能团。水热法的缺点是需要高温高压反应条件, 对设备要求高, 不适合规模生产。

3 合成条件对生物质磁性炭结构及性能的影响

3.1 致孔方法

多孔炭材料由于具有不同孔径分布可适用于不同领域, 介孔炭材料具有较大的孔径 (2~50 nm), 可用于废水处理、催化剂载体或超级电容器等领

域^[27]。不同类型的孔道相互连通形成复杂多样的多孔网络,通过两类或三类孔的相互协作,如将大量微孔与大孔、介孔结合,大孔可以提供促进吸附物流动的可渗透通道,而介孔可以缩短吸附离

子的扩散途径,从而提高吸附速率^[28]。目前,生物质炭材料的分级造孔方法主要有物理活化法、化学活化法、模板法等,以上 3 类致孔方法的比较见表 1。

表 1 生物质炭致孔方法比较
Table 1 Comparison of pore forming methods for biochars

致孔方法	致孔剂	温度/°C	致孔机制 ^[40]	优点	缺点
物理活化 ^[29-30]	H ₂ O	750~950	H ₂ O+C→CO+H ₂	工艺简单,污染小,操作方便	活化时间长,能耗大,成本高,产品比表面积不高
	CO ₂	850~1100	CO ₂ +C→2CO	工艺简单,产品性能一般比水蒸汽好	活化温度高,活化时间长,反应速度慢
化学活化 ^[31-33]	KOH	700~900	2KOH→K ₂ O+H ₂ O K ₂ O+CO ₂ →K ₂ CO ₃ K ₂ O+C→2K+CO K ₂ CO ₃ +2C→2K+3CO	产品比表面积最高,孔隙均匀	污染大,对设备要求高,成本高,残留活化剂
	ZnCl ₂	500~750	—	活化温度低,产品性能优良	污染大,ZnCl ₂ 不易回收,锌耗大
	H ₃ PO ₄	400~500	2C+PO ₄ ³⁻ →2CO+PO ₂ ³⁻ C+2PO ₃ ³⁻ →CO+2P↑+3O ²⁻	活化温度最低,产品中孔丰富	产品孔隙不够均匀,质量不稳定
模板合成 ^[38-39]	—	700~900	—	产品孔径易控制,结构有序	成本高,工艺复杂,软模板稳定性差,硬模板结构单一

注:—代表文献无提及。

3.1.1 物理活化法

物理活化包含两个步骤:先在惰性气氛下将碳源热解成炭材料,然后用氧化性气体(CO₂、H₂O等)对炭材料进行高温刻蚀处理,形成孔隙结构^[29-30]。

物理活化法生产工艺简单、清洁,避免了设备腐蚀和环境污染的问题,所得生物质炭材料不需清洗,可以直接使用,无需再次加工。但其活化温度高、操作时间长,气体活化剂反应活性相对较弱,难以在炭质前驱体内部形成发达的孔隙结构。

3.1.2 化学活化法

化学活化法包括 3 个步骤:热解前将碳源浸渍在活化剂的浓缩水溶液中,然后将干燥产物在惰性气氛下热解,最后通过洗涤除去活化剂得到多孔炭材料。常见活化剂有 KOH、ZnCl₂、H₃PO₄等^[31-33]。其中,KOH的活化机制与物理活化类似,均是通过氧化刻蚀碳原子促成孔隙的形成^[32,34-35]。H₃PO₄和 ZnCl₂主要起到脱水剂作用,在热解过程中通过脱水作用使前驱体发生交联反应,产物尺寸减小。此外,ZnCl₂部分留在产物内部作为形成孔隙结构的模板剂^[36-37]。

化学活化法具有操作温度低、活化时间短、反应易控制、产物比表面积大等优点,制得的炭材料孔隙丰富、均匀,但需除去残留反应物和无机矿物质,存在活化剂用量大、腐蚀设备及环境污染等弊端。

3.1.3 模板法

模板法分为软模板法^[38]和硬模板法^[39]两种。软模板法是利用聚氧乙烯-聚丙烯酰胺嵌段共聚物

(F127)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)等常见表面活性剂在溶液中形成胶束并以此作为模板,加入炭前驱体,使之通过氢键、静电力或配位作用与胶束结合,经高温热处理模板完全分解得到多孔炭。硬模板法是采用 SiO₂、ZnO 等纳米粒子作为硬模板,经与炭前驱体复合、反向复制、酸碱刻蚀而成。

模板法具有良好的结构可控性,然而常见的软模板以及硬模板大都仅具有针对单一孔隙结构的造孔能力,模板成本昂贵,合成工艺流程繁琐且耗时。

3.2 浸渍比率

浸渍比率(Impregnation ratio, IR)是指前驱体溶液中金属盐与生物质的质量比。增加 IR 可提升磁性介质的含量和磁化强度,利于磁性分离,但会引起炭得率和样品比表面积的减少,削弱生物质炭的吸附性能。因此如何设计 IR 以平衡产品的磁性、炭得率、吸附性能,一直是生物质磁性炭研究的重点。

THUE 等^[41]以木材为原料,采用微波辅助法制备活性炭,当 IR 从 0.5 增加到 2.0 时,表面粗糙度降低,钴基生物质炭的比表面积从 300 m²/g 增加到 620 m²/g,镍基生物质炭的比表面积从 260 m²/g 增加到 381 m²/g。MUBARAK 等^[42]以空果串为原料制备生物质磁性炭时发现,当 IR 从 0.2 上升到 0.5 时,炭得率从 70%增至 89%,继续升高 IR,炭得率则开始下降。ZHOU 等^[43]以花生壳为原料制备生物质磁性炭,发现当 IR 为 0.37 时,铁氧化物含量为 13.99%,

其饱和磁化强度为 15.0 emu/g。

3.3 炭化温度

炭化温度是影响生物质炭性质最重要的条件之一, 其对生物质磁性炭的产率、结构、比表面积、孔容、孔径和吸附能力等性质特征均有明显影响。

康彩艳等^[44]分别以香蕉秸秆、木薯秸秆为原料, 采用限氧热解法在不同炭化温度下制备生物质炭, 探究不同炭化温度对其理化性能的影响。发现随着炭化温度的升高, 生物质炭产率下降, H、O、N 等元素含量减小, 且灰分、pH、等电点等均随炭化温度升高而增大。LIU 等^[45]分别在 650、700、750 和 800 °C 下炭化 Fe³⁺浸渍后的花生壳粉制备生物质磁性炭并进行分析表征。结果表明, 当炭化温度由 650 °C 升高至 800 °C 时, 材料的比表面积由 2.4 m²/g 增大至 8.81 m²/g、总孔容由 0.020 cm³/g 增大至 0.05 cm³/g, 对三氯乙烯的去除效率由 37.3% 增大至 100%。且随着炭化温度的提高, 部分铁氧化物由原来的 γ -Fe₂O₃ 转变为 Fe(0), 说明随炭化温度的变化, 生物质磁性炭内负载的磁性颗粒会随之变化, 从而影响磁性多孔炭的性能。

3.4 炭化时间

炭化时间对生物质炭稳定性的影响较为显著, 随着炭化时间的延长, 生物质炭的石墨化程度增加, 稳定性更好。

CROSS 等^[46]将甘蔗渣在最高炭化温度 350 °C 时的停留时间从 20 min 提高到 80 min, 生物质炭的稳定性提高; 但当甘蔗渣的最高炭化温度为 550 °C 时, 提高甘蔗渣在最高温度的停留时间对生物质炭的稳定性并没有显著的影响, 这说明炭化温度和炭化时间共同影响着生物质炭的稳定性。此外, 炭化时间对孔径和孔体积有一定影响, 闫双娇^[47]探究制备条件对秸秆生物质炭理化性质的影响时发现, 当炭化温度为 400 °C、炭化时间由 10 min 延长至 30 min, 生物质炭的孔径由 70 nm 减小至 67 nm, 孔体积由 0.36 cm³/g 增大至 0.45 cm³/g, 但其影响远小于炭化温度对孔径和孔体积的影响。

3.5 炭化方式

根据生物质炭化过程中升温速率及在最高温度时保留时间的差异, 可将其炭化方式分为慢速炭化、快速炭化、气化炭化、水热炭化和新型炭化方式^[48]。

微波炭化是一种新型炭化方式, 其和传统炭化方式的主要不同点在于加热模式不同。传统炭化通过热传导或热对流方式将能量从外部传递至内部, 而微波设备通过颗粒内部的偶极旋转和离子传导^[49-50]将能量直接供应在碳层(图 4)。由于微波炭化独特的传热传质规律, 其加热机制与传统炭化方式相比, 炭化过程更简单, 对反应条件和预期产物的控制更

容易, 加热更均匀快速, 可减少挥发成分的二次反应, 无热滞后现象, 具有高效、低能耗、可控性好等特点^[51], 现已成为一大研究热点。

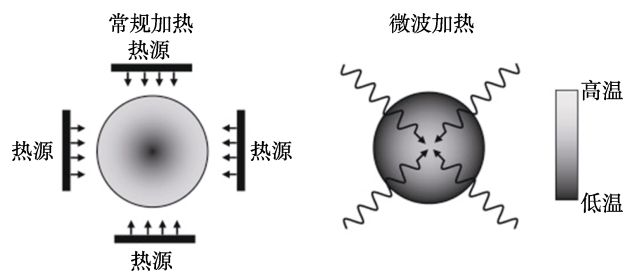


图 4 常规加热方式和微波加热方式的对比^[52]

Fig. 4 Comparison of conventional heating and microwave heating^[52]

LAM 等^[53]将 NaOH 和 KOH 以 1 : 1 的浸渍质量比对果皮进行化学浸渍, 在 550 W 功率下微波炭化 5 min 得到了生物质炭并用于染料吸附, 结果表明, 采用微波辅助炭化技术炭化生物质, 所得产物炭质量分数达 87.0%, 以孔雀绿为目标吸附物, 其吸附量达 28.5 mg/g。相较于常规加热炭化方式, 该方法用时短、节能、且炭化效率更高。OMORIYEKOMWAN 等^[54]在 500 和 600 °C 下微波炭化棕榈壳前驱体制备中空炭纳米纤维, 发现微波产生的电弧可以促进生物质颗粒脱除挥发物, 挥发物进一步固化凝结形成焦油, 焦油不断从生物质颗粒内自挤出, 在通过纳米尺度通道的过程中促进中空炭纳米纤维的形成。

4 生物质磁性炭在水处理领域中的应用

生物质炭的吸附作用与其组成、多级孔结构以及表面官能团种类等有关^[55]。生物质炭的多级微孔结构有利于其对重金属离子的吸附、拦截, 从而降低重金属离子活性及移动性, 其表面的含氧官能团也为重金属离子提供了丰富的结合位点。通常, 木质素含量高的原料(如杨木等木本植物)炭化后大孔增多, 而纤维素含量高的原料(如稻草秸秆等草本植物)炭化后多以微孔为主^[56]。就表面官能团种类而言, 生物质炭表面的羧基、酚羟基、内酯基等含氧官能团呈酸性, 利于负电性有机染料的吸附, 氨基、酰胺基等含氮官能团呈碱性, 利于正电性有机染料的吸附。研究表明, 草本类生物质炭表面含氧官能团含量高于木本类生物质炭^[57-58], 非纤维素类生物质炭相比纤维素类生物质炭具有更多的含氮官能团^[59]。由不同污染物的吸附机制可知, 草本类生物质炭对单层吸附或负电吸附依赖性更高的目标污染物具有更高的吸附选择性。除了生物质炭本身的吸附效能, 通过引入磁性组分制备得到的磁化生

物质炭,一方面可以改善生物质炭材料的孔道结构,对其吸附性能产生协同效应,另一方面,也可使其在外部磁场下实现高效快速固液分离。因此,生物质磁性炭作为一种廉价高效、易被分离回收的吸附剂,在去除废水中的重金属离子、有机染料、废油、药物等方面都具有广阔的应用前景。

4.1 重金属离子

随着工业、农业废水的排放,水体重金属污染已成为全球性的污染问题。水体重金属污染主要是指生物毒性显著的 Hg (II)、Cr (VI)、Pb (II)、Cd (II)、As (V),还包括具有毒性的重金属 Zn (II)、Cu (II)、Co (II)、Ni (II)、V (V) 等^[60]。生物质磁性炭相较于传统吸附剂,因其特殊的孔隙结构、大的比表面积、来源丰富的原料和易于分离的特点,引起了人们的高度关注。其对重金属离子的吸附机制有表面吸附、沉淀作用、络合作用等(图 5)^[61]。

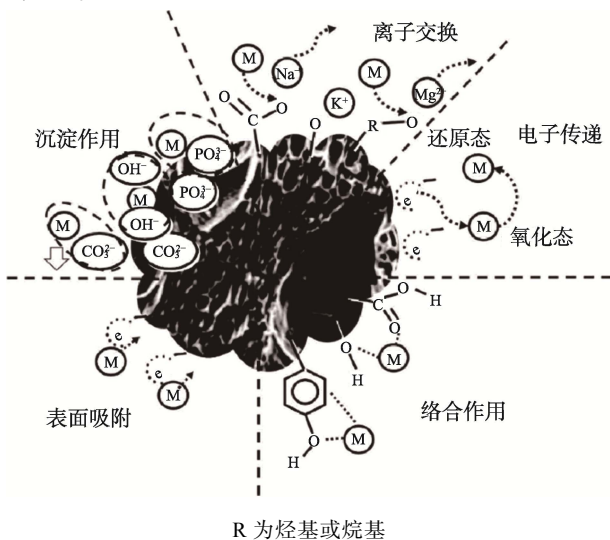


图 5 生物质磁性炭对重金属离子的吸附机制^[61]

Fig. 5 Adsorption mechanism of heavy metal ions by magnetic biochars^[61]

ZHOU 等^[62]以玉米秸秆为原料制备了 Mn-Fe 二元氧化物纳米颗粒负载的生物质磁性炭,发现负载的纳米颗粒提升了生物质炭对两种重金属的吸附效果,磁化前后生物质炭对 Cu(II) 的最大吸附量由 21.7 mg/g 提升至 64.9 mg/g,而对 Cd(II) 的最大吸附量由 28 mg/g 提升至 101 mg/g。YAP 等^[63]利用微波技术,以椰子壳等废弃材料为原料,利用微波技术合成了新型生物质磁性炭,发现当 IR 为 0.5、微波功率为 800 W、微波加热时间由 15 min 延长至 20 min 时,生物质磁性炭对亚甲基蓝的吸附量由 59.23 mg/g 增大至 167.25 mg/g。

与生物质炭相比,负载磁性金属颗粒的生物质磁性炭具有未配位原子和不饱和键,易与重金属离子结合。磁性介质的引入增加了生物质炭表面的官

能团和正电荷^[64],但磁性颗粒可能堵塞生物质炭孔道形成闭孔,损失部分活性比表面积,故未来研究可在充分保留孔道结构的基础上,依据其单层吸附机制及吸附作用力类型,定向构建有效结合位点。

4.2 有机染料

研究表明,生物质磁性炭具有较大的比表面积和多种表面官能团,在染料等有机污染物治理领域同样有广阔的应用前景^[65]。其主要是通过氢键作用、静电作用等去除环境中有机染料(图 6,其中,EDA 为电子受体-供体相互作用)^[66]。

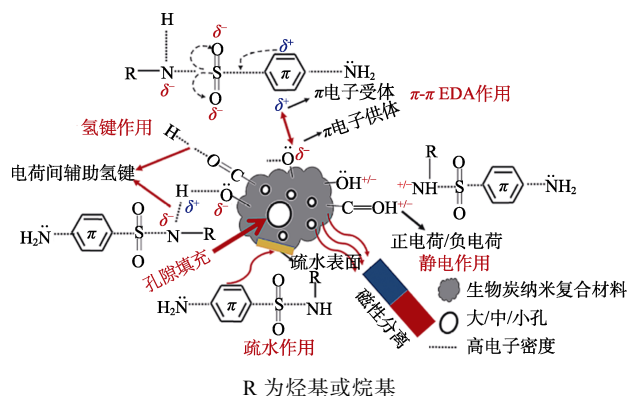


图 6 生物质磁性炭对有机染料的吸附机理^[66]

Fig. 6 Adsorption mechanism of organic dye by magnetic biochars^[66]

SUN 等^[67]发现, Fe₂O₃ 纳米颗粒的引入降低了生物质炭表面的 Zeta 电位,增强了带负电荷的生物质炭与阳离子染料结晶紫之间的静电作用,提高了生物质炭对染料结晶紫的吸附能力,且在生物质炭表面具有均匀的吸附位点,最大吸附量为 349.4 mg/g。在外加磁场下,生物质磁性炭易于从水体中固液分离。GUO 等^[68]采用水热法制备了磁性稻壳生物质炭复合材料,用于去除水溶液中的菲,与原生生物质炭相比,磁改性后的生物质炭比表面积、孔隙度和疏水性均有显著提高,且对菲的吸附速率加快,1 h 内便达到吸附平衡,吸附能力更强,最大吸附量为 97.6 mg/g。

对染料等有机污染物而言,磁性介质的引入可以提升生物质炭表面官能团的丰富度(尤其是含氧官能团),提高材料比表面积并改善其孔隙率和均质分布等结构特性,从而提高材料对有机染料的吸附效能。但其挑战在于染料分子空间构型、构象、官能团荷电状态等本征性质的多样性,对生物质磁性炭的表面官能度、孔隙结构要求各不相同,未来研究需对各吸附作用力贡献程度进行定量,合理设计关键材料特性。

4.3 废油

近年来,石油泄露给水体生物及水体环境造成严重污染与损害。石油的主要成分包含多种烃类(正

构烷烃、支链烷烃、芳烃、脂环烃)及少量其他有机物(硫化物、氮化物、环烷酸类等),其中含有多有毒有机物,如PAHs(多环芳烃)、BTEX(四苯:苯、甲苯、乙苯、二甲苯)和酚类等,其成分相当复杂^[69]。生物质磁性炭主要通过毛细管力和范德华力吸附废油。废油与其他几类污染物的最大区别在于其非极性的分子特性,要求生物质磁性炭具有良好的亲油疏水能力。

邸鑫^[70]以废弃杨木粉为原料,利用聚氨酯湿固化特性在木粉颗粒表面构建微纳米粗糙结构的同时负载 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒,制备得到生物质磁性炭用于油水分离,发现该疏水/亲油材料在磁力搅拌下能够有效分离水包甲苯乳液,处理后溶液油分的质量分数下降97.6%,滤液水的质量分数为99.96%。

铁、钴、镍等磁性介质在炭化过程中具有良好

的催化活化与催化石墨化功能,可有效消除表面官能团与缺陷,并提升石墨化程度,同时磁性介质形成的微纳米结构增加材料的表面粗糙度,进一步赋予其疏水亲油特性^[71-72]。生物质磁性炭吸附废油的挑战在于如何保持炭材料本身丰富的孔隙结构,尤其是微孔、介孔结构,未来研究可重点关注磁性颗粒在炭表面的原位成核、生长过程与机制。

4.4 药物废水

药物废水极大威胁人类赖以生存的环境,对药物废水中四环素、磺胺甲噁唑等药物污染物的处理也渐渐成为一大热点。而廉价、高效、易回收的生物质磁性炭吸附剂无疑给药物废水的处理带来了一种解决思路。以四环素为例,生物质磁性炭吸附药物废水中的药物污染物机制有氢键作用、 π - π 共轭作用、静电相互作用、孔隙填充等(图7)^[73]。

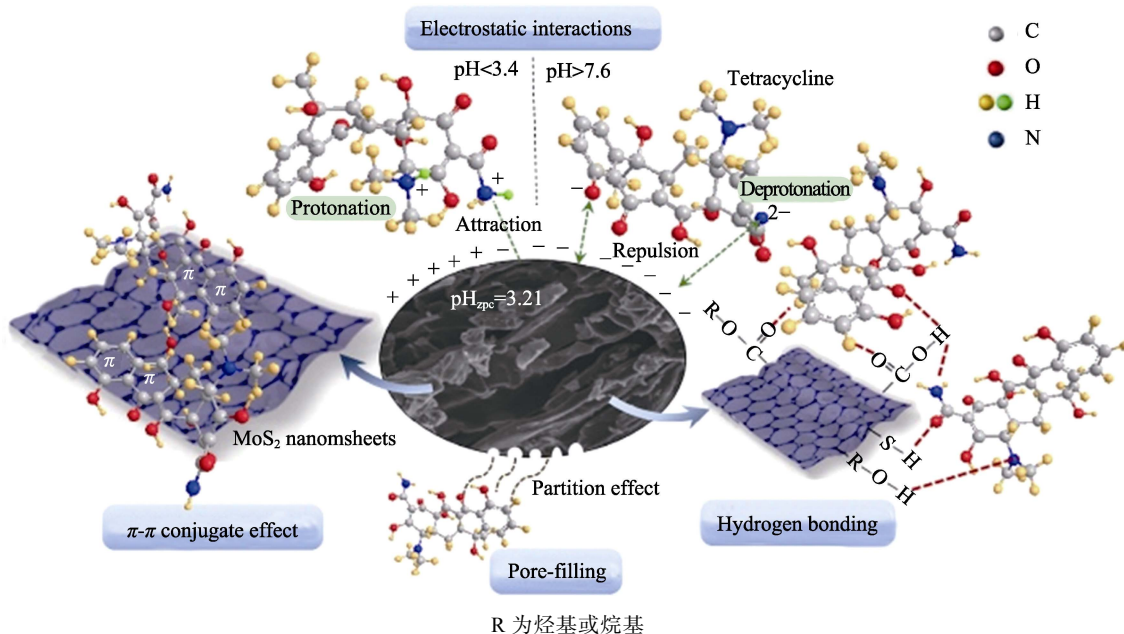


图7 生物质磁性炭吸附四环素机理^[73]

Fig. 7 Adsorption mechanism of tetracycline on magnetic biochars^[73]

SHAN等^[74]以椰子壳、松子壳、核桃壳为生物质炭原料,并与铁氧体进行球磨法物理共混,制得一种吸附材料,其对卡马西平和四环素的最大吸附量分别为62.7、94.2 mg/g。FEBELYN等^[75]采用氧化水解法将 Fe_3O_4 负载到松木屑表面,制备了生物质磁性炭并用于磺胺甲噁唑的吸附,发现该材料对磺胺甲噁唑的吸附主要通过疏水作用,且材料的吸附容量与 Fe_3O_4 的含量呈负相关。这是因为生物质炭上的亲水性 Fe_3O_4 导致其可吸附疏水性药物的位点减少。

生物质磁性炭处理典型药物与处理有机染料在吸附机制、吸附热力学、吸附动力学等方面有诸多共性,未来研究需对吸附剂与吸附质间的关键吸附

作用力进行定量评估,合理设计材料特性。

5 生物质磁性炭吸附热力学与吸附动力学

生物质磁性炭材料的吸附动力学研究可以为研究化学吸附和吸附催化反应机理提供参考,对污染物的去除过程研究具有重要意义。等温条件下,多孔吸附剂的吸附可以分为3个基本过程:吸附质分子在粒子表面的薄液层中扩散、细孔扩散和表面扩散、吸附质分子吸附在细孔内的吸附位上。对于生物质磁性炭等多孔吸附剂,大孔、介孔、微孔之间往往相互连通,吸附质依序逐次扩散至微孔表面。因此,半径大的孔中,表现吸附速度快;半径小的孔中,表现吸附速度慢。微孔内吸附速度由扩散速

度控制，然而相比大孔，微孔提供更多比表面积，吸附容量更大^[76]。

生物质磁性炭吸附过程常用热力学模型有 Langmuir 等温吸附模型和 Freundlich 等温吸附模型。前者是基于固体表面吸附分子的覆盖发生在单层中的假设^[77]，后者是基于吸附发生在非均匀表面且吸附热不均匀分布的假设^[78]，其方程分别为：

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{\rho_e}{q_m} \quad (3)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln \rho_e \quad (4)$$

式中： q_e 为吸附剂的平衡吸附量 (mg/g)； q_m 为吸附剂的最大吸附量 (mg/g)； ρ_e 为吸附平衡时溶液中吸附质的质量浓度 (mg/L)； K_L 为 Langmuir 吸附常数 (L/mg)； $1/n_F$ 是 Freundlich 常数 (无量纲)； K_F 是 Freundlich 等温吸附方程中与吸附强度和吸附容

量相关的常数 [$\text{mg}^{1+n}/(\text{L}^n \cdot \text{g})$]。

描述固-液静态吸附的动力学方程主要有：准一级吸附动力学方程和准二级吸附动力学方程等。前者是基于吸附过程受扩散步骤速率控制的假设^[79]，后者是基于吸附速率由吸附剂表面未被占据空位总数的平方决定的假设^[80]，其方程分别为：

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

式中： q_e 为吸附剂的平衡吸附量 (mg/g)； q_t 为某时刻 t 时的吸附量 (mg/g)； K_1 是准一级吸附平衡常数 (1/min)； K_2 是准二级吸附平衡常数 [$\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$]； t 为吸附时间 (h)。

表 2 和表 3 总结了生物质磁性炭去除水中重金属和有机污染物的最佳吸附热力学模型及动力学模型。

表 2 不同生物质磁性炭对水中重金属的吸附特性

Table 2 Adsorption characteristics of different magnetic biochars for heavy metals in water

重金属	原料	磁性介质	磁化前比 表面积/(m ² /g)	磁化后比 表面积/(m ² /g)	等温线模型	动力学模型	参考文献
Cu(II)、Pb(II)、Zn(II)	玉米秸秆	Fe(0)	1216	603.4	Langmuir	准二级	[13]
Cd(II)、Pb(II)	松树皮	CoFe ₂ O ₄	—	—	Langmuir	准二级	[16]
Cd(II)、Pb(II)	橡木	Fe ₃ O ₄	25.4	8.8	Langmuir-Freundlich	准二级	[23]
Cr(VI)	花生壳	γ-Fe ₂ O ₃	359.8	8.81	Langmuir	—	[51]
Cu(II)、Cd(II)	玉米秸秆	Mn ₂ O ₃	—	—	Langmuir	准二级	[61]
Pb(II)、Cd(II)	椰子壳	Fe-MnO _x	60.9	71.6	Langmuir	准一级	[62]
U(VI)	稻壳	Fe ₃ O ₄	91.8	109.65	Langmuir	准二级	[81]
Cr(VI)	梧桐叶	Fe ₃ O ₄	48.81	56.20	Langmuir	准二级	[82]
Cr(VI)	丝瓜	γ-Fe ₂ O ₃	—	337.35	Freundlich	准二级	[83]
Sb(V)	棕榈纤维	Fe ₃ O ₄	111.2	232.69	Langmuir	准二级	[84]
Cd(II)	棕榈纤维	Fe ₃ O ₄	169.73	112.88	Langmuir	准二级	[85]
As(V)	松木	MnFe ₂ O ₄	360.2	280.0	Langmuir、Freundlich	准二级、Elocich	[86]
Pb(II)	竹杆	γ-Fe ₂ O ₃	37.13	44.21	Langmuir	准二级	[87]
Ag(I)	苹果渣	Fe ₃ O ₄ 、γ-Fe ₂ O ₃	—	102.18	—	准二级	[88]

注：—表示原文献中无相关数据，下同；Elocich 为叶洛维奇方程（用来描述反应速率与时间关系的动力学方程）。

表 3 不同生物质磁性炭对水中有机污染物的吸附特性

Table 3 Adsorption characteristics of different magnetic biochars for organic pollutants in water

有机污染物	原料	磁性介质	磁化前比 表面积/(m ² /g)	磁化后比 表面积/(m ² /g)	等温线模型	动力学模型	参考文献
萘、对硝基甲苯	桔皮	Fe ₃ O ₄	28.1	23.4	Freundlich	—	[15]
三氯乙烯	椰子髓	Fe ₃ O ₄	—	—	—	准一级	[22]
对硝基苯酚	胡萝卜渣	Fe ₃ O ₄	447	435	Freundlich	准二级	[24]
亚甲基蓝	花生壳	γ-Fe ₂ O ₃	—	—	—	准一级	[43]
结晶紫	玉米秸秆	Fe ₃ O ₄	—	—	Langmuir	准二级	[67]
菲	稻壳	Fe ₃ O ₄	52.1	109	Langmuir	准二级	[68]
卡马西平，四环素	椰子、松子、核桃壳	Fe ₃ O ₄	30.9	365	Langmuir	—	[69]
磺胺甲噁唑	松木屑	Fe ₃ O ₄	—	109.65	Redlich-Peterson	准一级、准二级	[70]
4-壬基酚	竹子	Fe ₃ O ₄	—	—	Langmuir-Hinshelwood	准一级	[89]

续表 3

有机污染物	原料	磁性介质	磁化前比 表面积/(m ² /g)	磁化后比 表面积/(m ² /g)	等温线模型	动力学模型	参考文献
氟苯尼考	芦苇茎	γ -Fe ₂ O ₃	58.75	254.6	Langmuir	准二级	[90]
达托霉素	木头	Fe ₃ O ₄	607.076	662.677	Freundlich	—	[91]
环丙沙星	樟脑叶	γ -Fe ₂ O ₃	19	915	Langmuir	准二级	[92]
苯胺、硝基苯	黄杉	Fe ₃ O ₄	663	494	Langmuir、Freundlich	—	[93]
甲硝唑	软枝草	Fe ₃ O ₄	1.1	4.2	Langmuir	准二级	[94]
磷酸酯	水葫芦	Fe ₃ O ₄	—	—	Langmuir-Freundlich	准二级	[95]

注: Redlich-Peterson 为雷德利希-彼得森模型 (3 参数的吸附等温线); Langmuir-Hinshelwood 为朗缪尔-辛谢尔伍德模型 (表示以表面反应为控制步骤, 以两个吸附着的分子进行表面反应的吸附等温线)。

在吸附过程中, 多数重金属吸附属于单层化学吸附, 其等温模型一般符合 Langmuir 等温吸附模型, 动力学则符合准二级吸附动力学方程; 有机化合物可发生均匀与非均匀表面的单层吸附与多层吸附, 其等温模型大多符合 Langmuir 等温吸附模型, 少数符合 Freundlich 等温吸附模型, 动力学大多符合准二级吸附动力学方程。此外, 磁化前材料中, 68% 的比表面积 < 200 m²/g, 32% 的比表面积 > 200 m²/g; 磁化后材料中, 55% 的比表面积 < 200 m²/g, 45% 的比表面积 > 200 m²/g。多数生物质炭材料磁化后比表面积增大, 少数比表面积减小。

6 生物质磁性炭的回收与重复利用

生物质磁性炭具有一定的磁响应性, 在用作水处理吸附剂时可通过磁力作用, 实现与液相简单分离, 并借助常用的吸附剂再生方法如热再生^[96]、微波再生^[97]、生物再生^[98]、溶剂再生^[99]、电化学再生^[100]等实现生物质磁性炭的重复利用。材料的重复利用性也是评价吸附材料吸附性能的一项重要参数。

马俊俊^[101]以花生壳、(NH₄)₃Fe(C₂O₄)₃ 为原料, 合成了生物质磁性炭, 将其用于亚甲基蓝 (MB) 的吸附。为了探究该吸附剂的重复利用性能, 将花生壳与 (NH₄)₃Fe(C₂O₄)₃ 质量比为 5.1 : 1.0 的样品用于处理 MB 废水并进行重复使用测定, 发现在重复使用 7 次后, 其对 MB 的降解效果保持在 85% 以上。

周添红等^[102]以柚子皮、FeCl₃ 为原料, 通过原位组装、高温炭化合成了生物质磁性炭。为了探究该吸附剂的重复利用性能, 样品在被磁性分离后, 用蒸馏水和乙醇依次超声洗涤数次后真空干燥再生。重复处理罗丹明 B (Rh B) 废水, 经过 5 次使用后对 Rh B 的去除率仍可达 85% 以上。

生物质磁性炭既具有传统吸附剂的吸附性能, 又具有较强磁性, 对废水中的重金属、有机染料、废油等有较好的吸附效果。在外加磁场的作用下从水中分离的时间大幅缩短, 有低能耗、可重复利用

的特点, 能够满足工业上对吸附材料的循环利用要求。然而, 随着重复使用次数增多, 吸附能力有所下降, 因此, 吸附失效机制的理清以及再生工艺的有效优化仍需重点关注。

7 结束语与展望

木质纤维素生物质原料来源广泛, 具有绿色、可再生的特点, 在“碳达峰、碳中和”的环境要求与历史背景下, 利用高碳含量的废弃生物质制备炭材料, 不仅避免环境污染, 而且是碳元素循环资源化利用的优良途径。本文综述了生物质磁性炭复合材料的制备方法, 分析了致孔方法、浸渍比率、炭化温度、炭化时间、炭化方式等因素对孔道结构的影响, 并介绍了其在水处理领域的应用。针对该研究领域存在的挑战, 未来可在以下方面展开深入研究: (1) 磁性介质晶型、晶貌、晶面在强化吸附热力学与吸附动力学作用中的机制与效果; (2) 磁性介质与生物质炭的异质界面结合对于提升再生吸附性能与循环使用寿命的内在机制; (3) 生物质磁性炭在真实水化学环境与连续动态吸附工况下的处理效果与稳定性; (4) 磁性介质对有机污染物的吸附与催化降解协同机制。

参考文献:

- [1] AHMAD M, RAJAPAKSHA A U, LIM J E, *et al.* Biochar as adsorbent for contaminant management in soil and water: A review[J]. *Chemosphere*, 2014, 99: 19-33.
- [2] GUAN H T, WANG Q Y, WU X F, *et al.* Biomass derived porous carbon (BPC) and their composites as lightweight and efficient microwave absorption materials[J]. *Composites Part B*, 2021, 207, 108562.
- [3] LYU H H (吕宏虹), GONG Y Y (宫艳艳), TANG J C (唐景春), *et al.* Progress in preparation and application of biochar and its composites[J]. *Journal of Agro-Environment Science (农业环境科学学报)*, 2015, 34(8): 1429-1440.
- [4] WU M S (吴明山), MA J F (马建锋), YANG S M (杨淑敏), *et al.* Research progress of magnetic biochar composites[J]. *Functional Materials (功能材料)*, 2016, 47(7): 7028-7033.
- [5] ZHOU Y (周银), ZHANG P (张平), LI S K (李四坤), *et al.* Research progress of magnetic biochar materials[J]. *Contemporary Chemical*

- Research (当代化工研究), 2018, 11: 4-6.
- [6] GASKIN J W, STEINER C, HARRIS K, *et al.* Effect of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use[J]. Transactions of the ASABE, 2008, 51(6): 2061-2069.
- [7] ZHU C J (朱晨杰), ZHANG H Y (张会岩), XIAO R (肖睿), *et al.* Research progress in catalytic valorization of lignocellulose[J]. Science China Chemistry (中国科学: 化学), 2015, 45(5): 454-478.
- [8] ZHU H L, LUO W, CIESIELSKI P N, *et al.* Wood-derived materials for green electronics, biological devices, and energy applications[J]. Chemical Reviews, 2016, 116(16): 9305-9374.
- [9] KAUR P, VERMA G, SEKHON S S. Biomass derived hierarchical porous carbon materials as oxygen reduction reaction electrocatalysts in fuel cells[J]. Progress in Materials Science, 2019, 102: 1-71.
- [10] LI C Z, ZHAO X C, WANG A Q, *et al.* Catalytic transformation of lignin for the production of chemicals and fuels[J]. Chemical Reviews, 2015, 115(21): 11559-11624.
- [11] CHANDEL A K, SINGH O V, RAO L V. Biotechnological applications of hemicellulosic derived sugars: State-of-the-art[J]. Sustainable Biotechnology, 2010: 63-81.
- [12] SUN Z J (孙振钧). Biomass industry and its developmental trends in China[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (农业工程学报), 2004, 20(5): 1-5.
- [13] YANG F, ZHANG S S, SUN Y Q, *et al.* Fabrication and characterization of hydrophilic corn stalk biochar-supported nanoscale zero-valent iron composites for efficient metal removal[J]. Bioresource Technology, 2018, 265: 490-497.
- [14] ZHANG M, GAO B, VARNOOSFADERANI S, *et al.* Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal[J]. Bioresource Technology, 2013, 130: 457-462.
- [15] CHEN B L, CHEN Z M, LV S F. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(2): 716-723.
- [16] REDDY D H K, LEE S M. Magnetic biochar composite: Facile synthesis, characterization, and application for heavy metal removal[J]. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 454: 96-103.
- [17] XIANG Y J, WU X C, LIU D F, *et al.* Formation of rectangularly shaped Pd/Au bimetallic nanorods: Evidence for competing growth of the Pd shell between the 110 and 100 side facets of Au nanorods[J]. Nano Letters, 2006, 6(10): 2290-2294.
- [18] FERRANDO R, JELLINEK J, JOHNSTON R L. Nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles[J]. Chemical Reviews, 2008, 108(3): 845-910.
- [19] WANG D, LI Y. Bimetallic nanocrystals: Liquid-phase synthesis and catalytic applications[J]. Advanced Materials, 2011, 23(9): 1044-1060.
- [20] JIANG H L, XU Q. Recent progress in synergistic catalysis over heterometallic nanoparticles[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(36): 13705-13725.
- [21] WEI Y, LIU H, LIU S, *et al.* Waste cotton-derived magnetic porous carbon for high-efficiency microwave absorption[J]. Composites Communications, 2018, 9: 70-75.
- [22] SU Y F, CHENG Y L, SHIH Y H. Removal of trichloroethylene by zerovalent iron/activated carbon derived from agricultural wastes[J]. Journal of Environmental Management, 2013, 129: 361-366.
- [23] MOHAN D, KUMAR H, SARSWAT A, *et al.* Cadmium and lead remediation using magnetic oak wood and oak bark fast pyrolysis bio-chars[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 236: 513-528.
- [24] BASTAMI T R, ENTEZARI M H. Activated carbon from carrot dross combined with magnetite nanoparticles for the efficient removal of *p*-nitrophenol from aqueous solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 210: 510-519.
- [25] GONG C H, WANG X X, LIU H J, *et al.* Facile *in situ* synthesis of nickel/cellulose nanocomposites: Mechanisms, properties and perspectives[J]. Cellulose, 2014, 21(6): 4359-4368.
- [26] LI J (李坚), GAN W T (甘文涛). Preparation and multifunctional modification of magnetotactic wood[J]. Journal of Forest and Environment (森林与环境学报), 2017, 37(3): 257-265.
- [27] AHMED M J, THEYDAN S K. Optimization of microwave preparation conditions for activated carbon from *Albizia lebeck* seed pods for methylene blue dye adsorption[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014, 105: 199-208.
- [28] TONG L (童磊). Synthesis and applications of hierarchically porous carbons[D]. Hefei: University of Science and Technology of China (中国科学技术大学), 2020.
- [29] SEVILLA M, MOKAYA R. Energy storage applications of activated carbons: Supercapacitors and hydrogen storage[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(4): 1250-1280.
- [30] AHMADPOUR A, DO D D. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation[J]. Carbon, 1996, 34(4): 471-479.
- [31] CATURLA F, MOLINA-SABIO M, RODRÍGUEZ-REINOSO F. Preparation of activated carbon by chemical activation with ZnCl₂[J]. Pergamon, 1991, 29(7): 999-1007.
- [32] OTOWA T, TANIBATA R, ITOH M. Production and adsorption characteristics of MAXSORB: High-surface-area active carbon[J]. Gas Separation & Purification, 1993, 7(4): 241-245.
- [33] MOLINA-SABIO M, RODRÍGUEZ-REINOSO F, CATURLA F, *et al.* Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid[J]. Carbon, 1995, 33(8): 1105-1113.
- [34] LILLO-RODENAS M A, CAZORLA-AMOROS D, LINARES-SOLANO A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH-An insight into the chemical activation mechanism[J]. Carbon, 2003, 41(2): 267-275.
- [35] LILLO-RODENAS M A, JUAN-JUAN J, CAZORLA-AMOROS D, *et al.* About reactions occurring during chemical activation with hydroxides[J]. Carbon, 2004, 42(7): 1371-1375.
- [36] MOLINA-SABIO M, RODRÍGUEZ-REINOSO F. Role of chemical activation in the development of carbon porosity[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004, 241(1/2/3): 15-25.
- [37] JAGTOYEN M, DERBYSHIRE F. Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation[J]. Carbon, 1998, 36(7): 1085-1097.
- [38] SHUKLA S K, QURAIISHI M A. Cefalexin drug: A new and efficient corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 120(1): 142-147.
- [39] ZHU R X, SHEN J, WEI Y Y, *et al.* Urea-functionalized mesoporous polymeric catalyst: A cooperative effect between support and secondary amine on water-medium Knoevenagel reactions[J]. New Journal of Chemistry, 2011, 35(9): 1861-1866.
- [40] YIN J, ZHANG W, ALHEBSHI N A, *et al.* Synthesis strategies of porous carbon for supercapacitor applications[J]. Small Methods, 2020, 4(3): 1900853.
- [41] THUE P S, LIMA E C, SIELIECHI J M, *et al.* Effects of first-row transition metals and impregnation ratios on the physicochemical properties of microwave-assisted activated carbons from wood biomass[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 486: 163-175.
- [42] MUBARAK N M, KUNDU A, SAHU J N, *et al.* Synthesis of palm oil empty fruit bunch magnetic pyrolytic char impregnating with FeCl₃ by microwave heating technique[J]. Biomass & Bioenergy, 2014, 61: 265-275.
- [43] ZHOU L, MA J, ZHANG H, *et al.* Fabrication of magnetic carbon composites from peanut shells and its application as a heterogeneous Fenton catalyst in removal of methylene blue[J]. Applied Surface Science, 2015, 324: 490-498.
- [44] KANG C Y (康彩艳), LI Q Y (李秋燕), LIU J Y (刘金玉), *et al.* Effect of biochar at different pyrolysis temperatures on the

- adsorption of Cd²⁺[J]. *Industrial Water Treatment (工业水处理)*, 2021, 41(5): 1-9.
- [45] LIU Y, SOHI S P, LIU S, *et al.* Adsorption and reductive degradation of Cr(VI) and TCE by a simply synthesized zero valent iron magnetic biochar[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 235: 276-281.
- [46] CROSS A, SOHI S P. A method for screening the relative long-term stability of biochar[J]. *Global Change Biology Bioenergy*, 2013, 5(2): 215-220.
- [47] YAN S J (闫双娇). Research on the physicochemical properties and stability of biochar pyrolysis at different condition[D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University (沈阳农业大学), 2018.
- [48] WEI S Y (韦思业). Influence of biomass feedstocks and pyrolysis temperatures on physical and chemical properties of biochar[D]. University of Chinese Academy of Sciences (中国科学院大学), 2017.
- [49] BRADSHAW S M, WYK E J, SWARDT J B, *et al.* Microwave heating principles and the application to the regeneration of granular activated carbon[J]. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 1998, 98(4): 201-210.
- [50] OSEPCHUK J M. A history of microwave heating applications[J]. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 1984, 32(9): 1200-1224.
- [51] KUMAR S N, GREKOV D, PRE P, *et al.* Microwave mode of heating in the preparation of porous carbon materials for adsorption and energy storage applications-An overview[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2020, 124, 109743.
- [52] BHATTACHARYA M, BASAK T. A review on the susceptor assisted microwave processing of materials[J]. *Energy*, 2016, 97: 306-238.
- [53] LAM S S, LIEW R K, WONG Y M, *et al.* Microwave-assisted pyrolysis with chemical activation, an innovative method to convert orange peel into activated carbon with improved properties as dye adsorbent[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 162: 1376-1387.
- [54] OMORIYEKOMWAN J E, TAHMASEBI A, ZHANG J, *et al.* Formation of hollow carbon nanofibers on biochar during microwave pyrolysis of palm kernel shell[J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 148: 583-592.
- [55] EI-NAGGAR A, LEE S S, RINKLEBE J, *et al.* Biochar application to low fertility soils: A review of current status and future prospects[J]. *Geoderma*, 2019, 337: 836-554.
- [56] JOSEPH S D, DOWNIE A, MUNROE P, *et al.* Biochar for carbon sequestration, reduction of greenhouse gas emissions and enhancement of soil fertility: A review of the materials science[C]// *Proceedings of the Australian Combustion Symposium*, 2007: 130-133.
- [57] LEE G W, KIDDER M, EVANS B R, *et al.* Characterization of biochars produced from cornstovers for soil amendment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(20): 7970-7974.
- [58] YUAN S (袁帅), ZHAO L X (赵立欣), MENG H B (孟海波), *et al.* Main types, physicochemical properties and research prospects of biochar[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizer (植物营养与肥料学报)*, 2016, 22(5): 1402-1417.
- [59] KOUTCHEIKO S, MONREAL C M, KODAMA H, *et al.* Preparation and characterization of activated carbon derived from the thermo-chemical conversion of chicken manure[J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(13): 2459-2464.
- [60] GE J S (葛俊森), LIANG Q (梁渠). The status of heavy metal pollution in water and treatment[J]. *Jiangsu Chemical Industry (江苏化工)*, 2007, 35(5): 44-46.
- [61] AN M. Mechanism of biochar purification process for heavy metals removal in wastewater[J]. *Water Purification Technology*, 2020, 39(3): 71-81.
- [62] ZHOU Q W, LIAO B H, LIN L N, *et al.* Adsorption of Cu(II) and Cd(II) from aqueous solutions by ferromanganese binary oxide-biochar composites[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 615: 115-122.
- [63] YAP M W, MUBARAK N M, SAHU J N, *et al.* Microwave induced synthesis of magnetic biochar from agricultural biomass for removal of lead and cadmium from wastewater[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 45: 287-295.
- [64] YANG F, ZHANG S S, LI H P, *et al.* Corn straw-derived biochar impregnated with α -FeOOH nanorods for highly effective copper removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 348: 191-201.
- [65] LI X P, WANG C B, ZHANG J G, *et al.* Preparation and application of magnetic biochar in water treatment: A critical review[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 711: 134847.
- [66] DAI W J (代文静), HU J (胡健), WU P (吴攀), *et al.* A review of researches on removal of organic pollutants in the environment by biochar-nanocomposites[J]. *Earth and Environment (地球与环境)*, 2020, 48(3): 395-403.
- [67] SUN P F, HUI C, KHAN R A, *et al.* Efficient removal of crystal violet using Fe₃O₄-coated biochar: The role of the Fe₃O₄ nanoparticles and modeling study their adsorption behavior[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 12638.
- [68] GUO W, WANG S J, WANG Y K, *et al.* Sorptive removal of phenanthrene from aqueous solutions using magnetic and non-magnetic rice husk-derived biochars[J]. *Royal Society Open Science*, 2018, 5(5): 172382.
- [69] OKOH A I, BABALOLA G O, BAKARE M K. Microbial densities and physicochemical quality of some crude oil flow stations' saver pit effluents in the Niger Delta areas of Nigeria[J]. *The Science of the Total Environment*, 1996, 187(2): 73-78.
- [70] DI X (邸鑫). Fabrication of plant fiber-based hydrophobic/lipophilic material and its oil/water separation properties[D]. Harbin: Northeast Forestry University (东北林业大学), 2020.
- [71] ZHU Q (祝青). Fabrication and oil-water separation performance of superhydro-phobic polyurethane (PU) sponges[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology (哈尔滨工业大学), 2014.
- [72] XU L X (许亮鑫). Fabrication of special wettable sponges and their application in oil/water separation[D]. Beijing: Tsinghua University (清华大学), 2016.
- [73] ZENG Z Z, YE S J, WU H P, *et al.* Research on the sustainable efficacy of g-MoS₂ decorated biochar nanocomposites for removing tetracycline hydrochloride from antibiotic-polluted aqueous solution[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 648: 206-217.
- [74] SHAN D, DENG S, ZHAO T, *et al.* Preparation of ultrafine magnetic biochar and activated carbon for pharmaceutical adsorption and subsequent degradation by ball milling[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 305: 156-163.
- [75] FEBELYN R, AJIT K S, WEI G. Synthesis of magnetic biochar from pine sawdust via oxidative hydrolysis of FeCl₂ for the removal sulfamethoxazole from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 321: 1020-1028.
- [76] KNODO S. Science of adsorption[M]. Beijing: Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2006.
- [77] ZHANG L, ZENG Y X, CHENG Z J. Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 214: 579-584.
- [78] RAYMUNDO-PINERO E, AZAIS P, CACCIAGUERRA T, *et al.* KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organization[J]. *Carbon*, 2004, 43(4): 786-795.
- [79] SIYASUKH A, CHIMUPALA Y, TONANON N. Preparation of magnetic hierarchical porous carbon spheres with graphitic features for high methyl orange adsorption capacity[J]. *Carbon*, 2018, 134: 207-221.
- [80] ÖZCAN A S, ÖZCAN A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite[J]. *Journal of Colloid and*

- Interface Science, 2004, 276(1): 39-46.
- [81] LI M X, LIU H B, CHEN T H, *et al.* Synthesis of magnetic biochar composites for enhanced uranium(VI) adsorption[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 651(P1): 1010-1028.
- [82] SHI S Q, YANG J K, LIANG S, *et al.* Enhanced Cr(VI) removal from acidic solutions using biochar modified by Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ particles[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 628/629: 499-508.
- [83] XIAO F F, CHENG J H, CAO W, *et al.* Removal of heavy metals from aqueous solution using chitosan-combined magnetic biochars[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 540: 579-584.
- [84] WANG L, WANG J Y, WANG Z X, *et al.* Synthesis of Ce-doped magnetic biochar for effective Sb(V) removal: Performance and mechanism[J]. *Powder Technology*, 2019, 345: 501-508.
- [85] ZHOU X H, ZHOU J J, LIU Y C, *et al.* Preparation of iminodiacetic acid-modified magnetic biochar by carbonization, magnetization and functional modification for Cd(II) removal in water[J]. *Fuel*, 2018, 233: 469-479.
- [86] WANG S S, GAO B, LI Y C, *et al.* Sorption of arsenate onto magnetic iron-manganese (Fe-Mn) biochar composites[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(83): 67971-67978.
- [87] MOHAN D, SINGH P, SARSWAT A, *et al.* Lead sorptive removal using magnetic and nonmagnetic fast pyrolysis energy cane biochars[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 448: 238-250.
- [88] ZHANG S J, JI Y L, DANG J, *et al.* Magnetic apple pomace biochar: Simple preparation, characterization, and application for enriching Ag(I) in effluents[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 668: 115-123.
- [89] DONG C D, CHEN C W, TSAI M L, *et al.* Degradation of 4-nonylphenol in marine sediments by persulfate over magnetically modified biochars[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 281: 143-148.
- [90] ZHAO H X, LANG Y H. Adsorption behaviors and mechanisms of florfenicol by magnetic functionalized biochar and reed biochar[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, 88: 152-160.
- [91] AI T, JIANG X J, LIU Q Y, *et al.* Daptomycin adsorption on magnetic ultra-fine wood-based biochars from water: Kinetics, isotherms, and mechanism studies[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 273: 8-15.
- [92] HU Y, ZHU Y, ZHANG Y, *et al.* An efficient adsorbent: Simultaneous activated and magnetic ZnO doped biochar derived from camphor leaves for ciprofloxacin adsorption[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 288: 121511.
- [93] DEWAGE N B, LIYANAGE A S, SMITH Q, *et al.* Fast aniline and nitrobenzene remediation from water on magnetized and nonmagnetized Douglas fir biochar[J]. *Chemosphere*, 2019, 225: 943-953.
- [94] ESSANDOH M, WOLGEMUTH D, PITTMAN C U, *et al.* Adsorption of metribuzin from aqueous solution using magnetic and nonmagnetic sustainable low-cost biochar adsorbents[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(5): 4577-4590.
- [95] CAI R, WANG X, JI X H, *et al.* Phosphate reclaim from simulated and real eutrophic water by magnetic biochar derived from water hyacinth[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 187: 212-219.
- [96] HARRIOTT P, CHENG A T Y. Kinetics of spent activated carbon regeneration[J]. *AIChE Journal*, 1988, 34(10): 1656-1662.
- [97] LIM J L, OKADA M. Regeneration of granular activated carbon using ultrasound[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2005, 12(4): 277-282.
- [98] RICE R G, ROBSON C M. Biological activated carbon-enhanced aerobic biological activity in GAC systems[M]. Michigan: Michigan Ann Arbor Science Publishers, 1982.
- [99] COONEY D O, NAGERL A, HINES A L. Solvent regeneration of activated carbon[J]. *Pergamon*, 1983, 17(4): 403-410.
- [100] ZHANG H P. Regeneration of exhausted activated carbon by electrochemical method[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2002, 85(1): 81-85.
- [101] MA J J (马俊俊). Porous magnetic carbon composite materials prepared for removal of methylene blue[D]. Lanzhou: Lanzhou University (兰州大学), 2015.
- [102] ZHOU T H (周添红), ZHANG H W (张洪伟), YANG H (杨浩), *et al.* Preparation and catalytic properties of magnetic porous activated carbon based on grapefruit peel for degradation Rh B[J]. *Journal of Lanzhou Jiaotong University (兰州交通大学学报)*, 2017, 36(6): 28-35.