

尖晶石型双金属修饰生物炭对水中镉的去除

白马, 柴友正, 陈安伟, 袁佳仪, 彭程, 王雪芹

引用本文:

白马, 柴友正, 陈安伟, 袁佳仪, 彭程, 王雪芹. 尖晶石型双金属修饰生物炭对水中镉的去除[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(7): 1544–1554.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1418>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

互花米草生物炭的理化特性及其对镉的吸附效应

仇祯, 周欣彤, 韩卉, 张秋卓

农业环境科学学报. 2018, 37(1): 172–178 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0810>

高铁酸钾/高锰酸钾改性生物炭对 Cd^{2+} 的吸附研究

蒋子暘, 徐敏, 伍钧

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 876–883 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1123>

改性核桃壳生物炭对枯草芽孢杆菌SL-44的吸附

邓子禾, 田飞, 武占省, 陶冶东, 孙琳琳, 杨帆, 李海杰

农业环境科学学报. 2022, 41(2): 387–399 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0583>

生物炭和乙醇改性生物炭对铜的吸附研究

尹英杰, 朱司航, 徐东昊, 楚龙港, 陈冲, 赵晶晶, 商建英

农业环境科学学报. 2017, 36(9): 1877–1883 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0269>

改性棕榈树纤维生物质炭的制备及其对溶液中 Pb^{2+} 的吸附性能分析

温嘉伟, 王辉, 张浩, 姜军

农业环境科学学报. 2021, 40(5): 1088–1096 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1252>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

白马, 柴友正, 陈安伟, 等. 尖晶石型双金属修饰生物炭对水中镉的去除[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(7): 1544–1554.

BAI M, CHAI Y Z, CHEN A W, et al. Removing cadmium from water with spinel bimetal modified biochar[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2022, 41(7): 1544–1554.

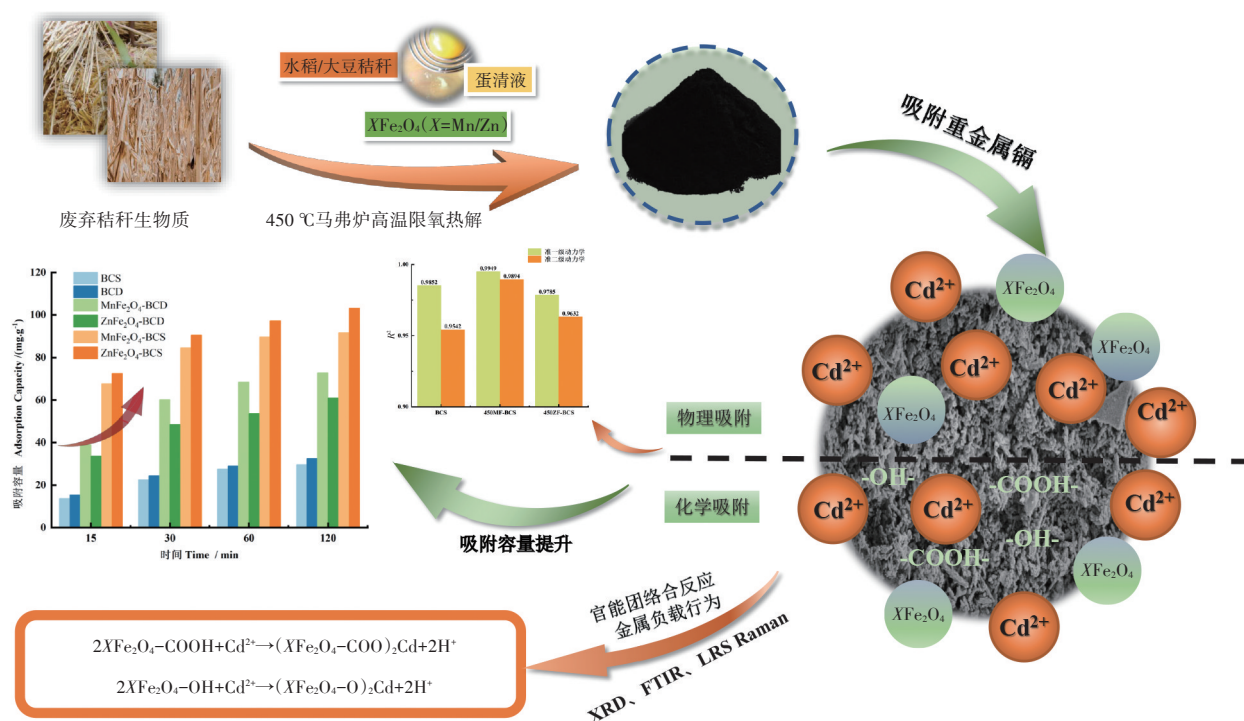


开放科学 OSID

尖晶石型双金属修饰生物炭对水中镉的去除

白马, 柴友正, 陈安伟*, 袁佳仪, 彭程, 王雪芹

(湖南农业大学资源环境学院, 长沙 410128)



摘要: 为实现农林废弃生物质的资源化利用,以弃置水稻、大豆秸秆为基底,采用浸渍-溶胶凝胶法制备了非贵双金属协同含氧官能团修饰生物炭。通过调控热解温度、生物质原料、改性剂投加比例以及蛋清液投加量等制备参数条件,筛选对水中镉具备高效去除能力的改性生物炭。结果表明:热解温度为 450 °C,以铁锰双金属添加,蛋清液投加量为 10 mL 条件下,尖晶石型水稻基铁锰改性生物炭(MF-BCS)相较于未改性生物炭、大豆基铁锰改性生物炭对镉表现出更优的吸附性能,最大吸附容量可提升至 109.2 mg·g⁻¹,吸附平衡时间为 100 min。研究表明,双金属与羟基、羧基官能团的协同修饰显著提高了生物炭的比表面积并增加了吸附点位。改性生物炭吸附镉的过程更符合准一级动力学方程,吸附过程以物理吸附为主,化学络合吸附为辅。

关键词: 秸秆资源化;尖晶石型双金属;官能团;镉污染

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2022)07-1544-11 doi:10.11654/jaes.2021-1418

收稿日期: 2021-12-07 录用日期: 2022-02-09

作者简介: 白马(1996—)男,江苏南京人,硕士研究生,主要研究农林废物资源化及重金属污染治理。E-mail: mabaijon@163.com

*通信作者: 陈安伟 E-mail: A.Chen@hunau.edu.cn

基金项目: 湖南省教育厅优秀青年基金项目(21B0182);国家自然科学基金项目(51879105);湖南省自然科学基金项目(2019JJ40128)

Project supported: The Research Foundation of Education Bureau of Hunan Province, China(21B0182); The National Natural Science Foundation of China (51879105); The Natural Science Foundation of Hunan Province, China(2019JJ40128)

Removing cadmium from water with spinel bimetal modified biochar

BAI Ma, CHAI Youzheng, CHEN Anwei*, YUAN Jiayi, PENG Cheng, WANG Xueqin

(College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

Abstract: To realize resource utilization of agricultural and forestry waste biomass, non-precious bimetal biochar with oxygen-containing functional groups was prepared by the impregnation-sol-gel method with discarded rice and soybean straw as the base. The modified biochar with a high ability to remove cadmium from water was screened by controlling the pyrolysis temperature, biomass raw material, modifier proportion, and egg white liquid dosage. The results showed that when the pyrolysis temperature was 450 °C and the dosage of egg white was 10 mL, compared with unmodified biochar and soy-based biochar, spinel type Fe-Mn rice-based modified biochar(MF-BCS) showed better adsorption capacity for cadmium, with a maximum adsorption capacity of 109.2 mg·g⁻¹ and adsorption equilibrium time of 100 min. Research has shown that the synergistic modification of bimetal with hydroxyl and carboxyl functional groups significantly increased the specific surface area and adsorption sites of biochar. Adsorption process of cadmium by modified biochar was more consistent with the quasi-first-order kinetic equation, which indicates that the adsorption was mainly physical and supplemented by chemical complexation adsorption.

Keywords: straw recycling; spinel bimetal; functional groups; cadmium pollution

我国是农业大国,据统计,我国年可用耕地约1.07亿hm²^[1]。农业生产过程中会产生大量废弃秸秆,我国秸秆年产量为7.6亿~8.2亿t,堆积体量庞大,且以水稻(*Oryza sativa* L.)、小麦(*Triticum aestivum* L.)、玉米(*Zea mays* L.)和大豆(*Glycine max* L.)四大粮食作物占比最高,其中水稻秸秆年产量达到2.08亿t^[2-4]。然而,大量未经有效处理的废弃秸秆弃置或直接焚烧,会造成河道阻塞和生态环境污染^[5-6]。进一步优化农业废弃生物质处置方法,积极响应“双碳战略”号召,规避“先污染后治理”的传统农业生产模式具有重要现实意义^[7-8]。

近年来,基于农业废弃秸秆制备的环境功能型材料因具有原料廉价、来源广、污染物去除效率高等优点,而得到各领域广泛关注^[9]。生物炭属于环境功能型材料,是废弃秸秆在高温缺氧条件下热解成的富碳产物,具有吸附能力强、环境友好等特点,可用于碳源固定^[10]、环境污染修复等^[11-12]。水稻、大豆、甘蔗渣等生物质原料被广泛用于制备生物炭,该生物炭可实现对环境重金属的固定和去除及对有机污染物的降解^[13-15]。除筛选优质生物质原料外,在制备过程中,对生物质原料进行改性引入官能团的方式也被广泛研究。例如,SUN等^[16]改性小麦秸秆时发现,改性后的生物炭芳香族和—COOH增多,比表面积扩大近30倍,对镉的吸附容量提高一倍。BASHIR等^[17]改性秸秆时发现,改性后生物炭的—COOH和—OH等官能团增加,对镉的吸附容量明显增加。由此可见,制备过程中对生物质原料进行改性,引入含氧官能团能够有效提高生物炭对目标污染物的去除能力。铁锰矿物材料比表面积大、表面活性强,对环境中砷、镉等重金属有较强的去除作用,近年来在重金属吸附、固定

领域应用广泛^[18-19],而且掺杂铁锰氧化物被证实能够提升碳材料对污染物的去除能力^[20]。当前研究多以铁氧化物或锰氧化物等一元氧化物对重金属作用为主,但实际环境中以铁锰氧化物形态存在更普遍,因此研究铁锰复合氧化物能够准确地反映实际应用情况^[21]。利用铁锰改性生物质制备生物炭用于吸附重金属,将是一种具有前景的资源利用方式。

本研究以水稻、大豆秸秆为原料,通过混合浸渍,高温热解条件下制备尖晶石型双金属改性生物炭,并添加适量蛋清液,以溶胶-凝胶法引入含氧官能团进一步修饰。研究探讨了制备因素对生物炭去除水中镉的影响,并通过表征对改性生物炭的特性进行了分析,同时对水体中镉的吸附行为与机理进行了研究。本研究旨在资源化利用农林废弃秸秆生物质,通过改性方式制备高性能的环境修复材料用以治理重金属污染,达到“以废治污”的目的,为农林废弃资源增值化利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 尖晶石型改性生物炭的制备及工艺优化

1.1.1 制备过程

收集农田废弃秸秆(水稻、大豆秸秆取自湖南省耘园实验基地),于105 °C条件下干燥8 h,烘干后的秸秆破碎,过40目筛备用。取定量蛋清液(0~20 mL),磁力搅拌15 min至呈半固体状,静置备用。以铁锰摩尔比为2:1,将硝酸铁和硝酸锰溶液混合,得到混合溶液A。分别取含0.015、0.030 mol铁酸锰的混合溶液A投加到装有5 g过筛后秸秆粉末的烧杯中,混合浸渍,得到固液混合浸渍物B。将半固体状的蛋清加入到固液混合浸渍物B中,搅拌均匀,调节

混合液的pH至6,得到固液混合物C。将C进行超声振荡20 min后,于80℃条件下水浴反应至近干。取水浴反应后的产物置于坩埚内,以锡纸密封包裹,于马弗炉中,分别以300、450、600℃条件热解2 h,冷却后取出,研钵磨细,过40目筛,所得的粉末状固体即为铁锰改性生物炭,标记为MF-BCS(水稻基)、MF-BCD(大豆基)。按上述同样方法采用硝酸铁和硝酸锌制备铁锌改性生物炭,并标记为ZF-BCS和ZF-BCD。

1.1.2 材料制备的优化实验

分别设置热解温度、生物质原料、改性剂投加比例以及蛋清液投加量等不同制备参数,不同条件制备的不同类型改性生物炭,采用相应的标记方法加以区分,例如:450MF-BCS 1:1(10),即热解温度为450℃,蛋清液投加量为10 mL的条件下所制备的铁锰改性水稻基生物炭,1:1表示5 g秸秆与含0.015 mol铁酸锰的混合溶液A混合浸渍;1:2表示5 g秸秆与含0.030 mol铁酸锰的混合溶液A混合浸渍。为探究铁锰改性和蛋清液对生物炭的影响,设置两组对照实验,分别为未经任何改性处理的生物炭(BCS)和未经铁锰改性的蛋清添加生物炭(EWL-BCS)。

1.2 材料表征

利用N₂吸附比表面积法以全自动及孔隙比表面积分析仪(BET, 麦克ASAP 2460)测定材料的比表面积及孔体积。通过X射线衍射分析仪(XRD, Rigaku SmartLab SE)分析材料的晶体结构。使用傅里叶红外光谱分析仪(FTIR, PE Spectrum 65型)以KBr压片法进行分析,生物炭样品(2 mg)与光谱纯KBr(100 mg)充分研磨混合并以30 MPa压片,具体测定条件为:波数范围4000~400 cm⁻¹,分辨率4 cm⁻¹,累积扫描20次,间隔1 cm⁻¹。吸附前后溶液镉浓度通过原子火焰吸收仪(TAS-986)测定。进行表征分析的4类样品为450MF-BCS 1:1、450ZF-BCS 1:1、450EWL-BCS以及BCS。

1.3 生物炭对镉的吸附容量

取一定量不同类型生物炭,加入到40 mL初始浓度为100 mg·L⁻¹的CdCl₂溶液中,调节溶液pH至6,置于翻滚机上,以60 r·min⁻¹的速度进行翻滚反应。按不同反应时间,分别取一定量的上清液过0.45 μm滤膜。用原子火焰吸收仪(TAS-986)测定滤液中镉的残留浓度。生物炭对镉的吸附容量按照公式(1)计算。

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

式中:Q为吸附容量,mg·g⁻¹;C₀和C_e分别为镉的初始浓度和平衡浓度,mg·L⁻¹;V为镉废水溶液体积,L;m为吸附剂投加量,g。

1.4 吸附行为分析

为探究改性生物炭对镉的吸附行为,根据上述吸附实验中不同时间的取样数据,利用准一级动力学、准二级动力学模型拟合改性前后生物炭对镉的吸附过程,公式为:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (3)$$

式中:Q_e为吸附平衡时的吸附容量,mg·g⁻¹;Q_t为t时刻的吸附容量,mg·g⁻¹;k₁为准一级动力学吸附速率常数,L·min⁻¹,k₂为准二级动力学吸附速率常数,g·mg⁻¹·min⁻¹;t为吸附反应时间,min。

2 结果与分析

2.1 不同制备条件所得生物炭对镉吸附能力的影响

2.1.1 改性生物炭材料制备正交实验

表1为尖晶石型双金属改性生物炭材料制备的正交实验。生物炭原料(A)为过筛后的*Oryza sativa* L.(BCS)及*Glycine max* L.(BCD)两类秸秆,热解温度(B)设置为300、450、600℃三类,改性剂(C)为尖晶石型铁氧体MnFe₂O₄、ZnFe₂O₄两类,混合浸渍比(D)以常规量和过量两种情况分别进行添加。此项实验数据用以对比不同基础原料科属、不同改性剂投加比、不同制备温度条件下制备的生物炭对镉吸附容量的影响。制备调控因素A、B、C、D对测定指标镉吸附容量均值的影响分别为12.65、4.60、-7.02、14.23,主次顺序为添加比(D)>生物质原料(A)>改性剂(C)>温度(B),同时在优水平条件下制备的生物炭对镉的吸附容量最大,该最佳工艺条件为:原料为水稻秸秆,热解温度450℃,反应时间120 min,改性剂为尖晶石型铁酸锰,改性剂与秸秆混合浸渍比为1:1。

由表1可知,相同金属嵌入条件下,因生物质原料不同,吸附容量差距明显,BCS改性生物炭相较BCD吸附容量更好。由图1可知,MF-BCS、ZF-BCS对镉的吸附容量皆高于MF-BCD、ZF-BCD,在0~60 min内,生物炭对镉的吸附速率较快,100 min后吸附达到平衡状态。由表1可知,改性剂投加比对改性生物炭的吸附容量影响明显,过量投加改性剂降低了生物炭的吸附容量。因制备温度不同,改性生物炭的吸附容量变化明显,MF-BCS吸附容量随温度增加呈现

表1 双金属改性生物炭材料正交实验
Table 1 Orthogonal experiment on preparation of bimetallic modified biochar

序号 Number	秸秆 Straw(A)	温度 Temperature(B)/℃	改性剂 Modifier(C)	添加比 Addition ratio(D)	吸附量 $Q/(mg\cdot g^{-1})$
1	<i>Oryza sativa</i> L.	300	ZnFe ₂ O ₄	1:1	62.61
2	<i>Oryza sativa</i> L.	300	ZnFe ₂ O ₄	1:2	47.81
3	<i>Oryza sativa</i> L.	300	MnFe ₂ O ₄	1:1	100.47
4	<i>Oryza sativa</i> L.	300	MnFe ₂ O ₄	1:2	51.28
5	<i>Oryza sativa</i> L.	450	ZnFe ₂ O ₄	1:1	103.30
6	<i>Oryza sativa</i> L.	450	ZnFe ₂ O ₄	1:2	52.44
7	<i>Oryza sativa</i> L.	450	MnFe ₂ O ₄	1:1	91.71
8	<i>Oryza sativa</i> L.	450	MnFe ₂ O ₄	1:2	72.63
9	<i>Oryza sativa</i> L.	600	ZnFe ₂ O ₄	1:1	73.16
10	<i>Oryza sativa</i> L.	600	ZnFe ₂ O ₄	1:2	54.93
11	<i>Oryza sativa</i> L.	600	MnFe ₂ O ₄	1:1	60.03
12	<i>Oryza sativa</i> L.	600	MnFe ₂ O ₄	1:2	28.16
13	<i>Glycine max</i> L.	300	ZnFe ₂ O ₄	1:1	33.47
14	<i>Glycine max</i> L.	300	ZnFe ₂ O ₄	1:2	72.51
15	<i>Glycine max</i> L.	300	MnFe ₂ O ₄	1:1	66.47
16	<i>Glycine max</i> L.	300	MnFe ₂ O ₄	1:2	68.96
17	<i>Glycine max</i> L.	450	ZnFe ₂ O ₄	1:1	37.59
18	<i>Glycine max</i> L.	450	ZnFe ₂ O ₄	1:2	61.01
19	<i>Glycine max</i> L.	450	MnFe ₂ O ₄	1:1	72.89
20	<i>Glycine max</i> L.	450	MnFe ₂ O ₄	1:2	45.97
21	<i>Glycine max</i> L.	600	ZnFe ₂ O ₄	1:1	35.36
22	<i>Glycine max</i> L.	600	ZnFe ₂ O ₄	1:2	36.57
23	<i>Glycine max</i> L.	600	MnFe ₂ O ₄	1:1	59.17
24	<i>Glycine max</i> L.	600	MnFe ₂ O ₄	1:2	37.24
25	<i>Oryza sativa</i> L.	450	—	—	28.42
26	<i>Glycine max</i> L.	450	—	—	35.49
主从顺序			D>A>C>B		
优水平	<i>Oryza sativa</i> L.	450	MnFe ₂ O ₄	1:1	

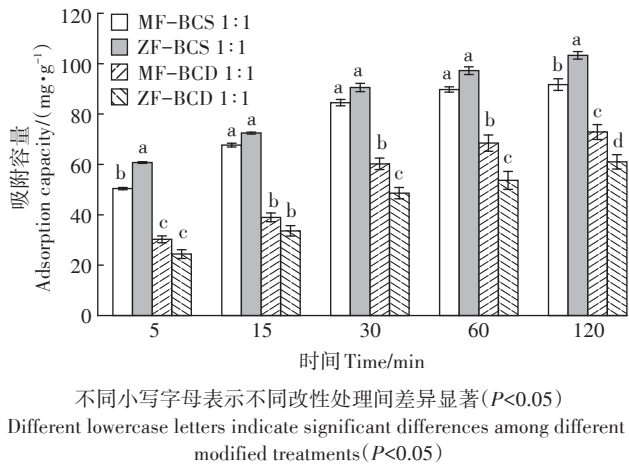


图1 不同双金属改性生物炭对镉吸附随时间变化的影响
Figure 1 Time-course of cadmium adsorption by different bimetallic modified biochars

先上升后降低的趋势,450℃条件下热解制备的改性生物炭的吸附容量最高。结合图表,在参数调控实验数据对比下,筛选了450MF-BCS 1:1、450MF-BCS 1:2、450ZF-BCS 1:1、300ZF-BCD 1:2共4种炭吸附材料进行官能团引入对镉吸附影响的实验,以探究含氧官能团对镉吸附容量的影响。

2.1.2 蛋清液投加量对生物炭吸附镉能力的影响

表2为蛋清液投加对镉吸附影响的单因素实验结果。通过投加蛋清液,引入含氧官能团,根据吸附容量随时间变化的结果(图2)可知,蛋清液对两类改性生物炭的影响呈现分化趋势。如图2a所示,将含氧官能团引入450MF-BCS 1:1和450MF-BCS 1:2后,此类水稻基改性生物炭对镉的吸附能力明显提升,但过量投加铁酸锰较常规量抑制了生物炭吸附性

表2 蛋清液投加量对镉吸附影响实验

Table 2 Effects of egg white dosage on cadmium adsorption

序号 Number	生物炭 Biochar	蛋清液添加量 Addition content of egg white/mL	吸附容量 $Q/(mg \cdot g^{-1})$
1	450MF-BCS 1:1	0	91.71
2	450MF-BCS 1:1	10	109.20
3	450MF-BCS 1:1	20	97.80
4	450MF-BCS 1:2	0	72.63
5	450MF-BCS 1:2	10	96.40
6	450MF-BCS 1:2	20	90.27
7	450ZF-BCS 1:1	0	103.30
8	450ZF-BCS 1:1	10	96.60
9	450ZF-BCS 1:1	20	87.50
10	300ZF-BCD 1:2	0	72.51
11	300ZF-BCD 1:2	10	61.48
12	300ZF-BCD 1:2	20	68.96

能。相应地将含氧官能团引入 450ZF-BCS 1:1 和 300ZF-BCD 1:2 后,改性生物炭对镉的吸附能力随蛋清液投加量的增加而呈现下降趋势(图 2b)。因此,将 450MF-BCS 1:1(10)、450MF-BCS 1:2(10)两种水稻基改性生物炭作为优型生物炭。

2.2 不同制备条件对炭结构的影响

如表 3 所示,BCS、450EWL-BCS、450ZF-BCS 1:1 和 450MF-BCS 1:1 改性生物炭皆为中孔孔径(2~50 nm)。450EWL-BCS 的比表面积、总孔体积与原材料热解后数据相近,无明显变化。双金属嵌入后,450ZF-BCS 1:1 改性生物炭的孔体积从 BCS 的 $0.010\ 1\ m^3 \cdot g^{-1}$ 增加为 $0.022\ 6\ m^3 \cdot g^{-1}$,增加 1.24 倍,比表面积增加 1.27 倍。450MF-BCS 1:1 的比表面积及总孔体积分别为 $39.844\ 2\ m^2 \cdot g^{-1}$ 和 $0.088\ 5\ cm^3 \cdot g^{-1}$,与 BCS 相比,分别增大了 17.64 倍和 7.76 倍。可以看出,经过金属

表3 尖晶石型双金属改性生物炭比表面积及孔径分布

Table 3 Specific surface area and pore size distribution of spinel

bimetallic modified biochar				
生物炭 Biochar	比表面积 Specific surface area/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	总孔体积 Total pore volume/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	微孔体积 Micropore volume/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	平均孔径 Average aperture/nm
BCS	2.137 6	0.010 1	0.003 8	7.094 4
450ZF-BCS 1:1	4.870 2	0.022 6	0.009 0	7.417 0
450MF-BCS 1:1	39.844 2	0.088 5	0.059 8	6.007 0
450EWL-BCS	2.287 8	0.020 5	0.005 7	10.064 1

嵌入后,改性生物炭的孔径结构、比表面积提升明显,理化性质发生了改变。

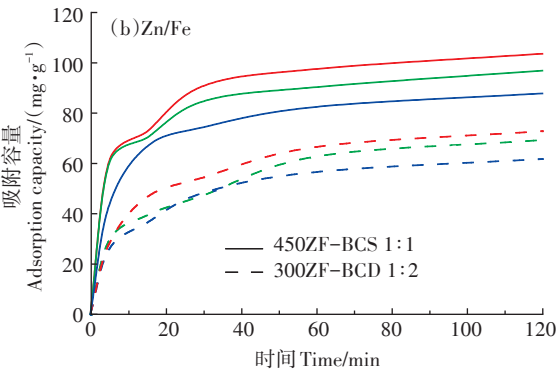
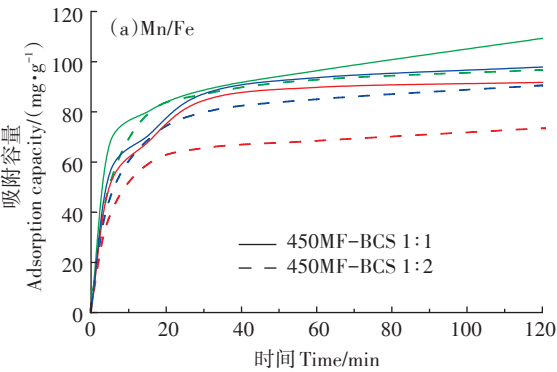
2.3 SEM 电镜扫描分析

图 3 为 BCS、450MF-BCS 1:1 和 450ZF-BCS 1:1 和 450EWL-BCS 改性生物炭的扫描电镜图。由图 3 (A-2)和图 3(D-2)可知,BCS 表面光滑、孔道平整、结构完整无破损,而 450EWL-BCS 炭层表面被均匀覆盖,结构细密完整。如图 3(B-1)和图 3(C-1)所示,450MF-BCS、450ZF-BCS 相比于 BCS 和 450EWL-BCS,改性后的孔道数量呈现上升趋势,孔隙分布细密、不规则,金属氧化物在炭表面的附着促使微孔结构形成,提供了更多的有效吸附位点。综上所述,铁锰双金属改性生物炭相较于未改性、铁锌双金属改性生物炭的孔道数量、孔隙细密程度、类网状结构更为优异。

2.4 光谱分析

2.4.1 XRD 分析

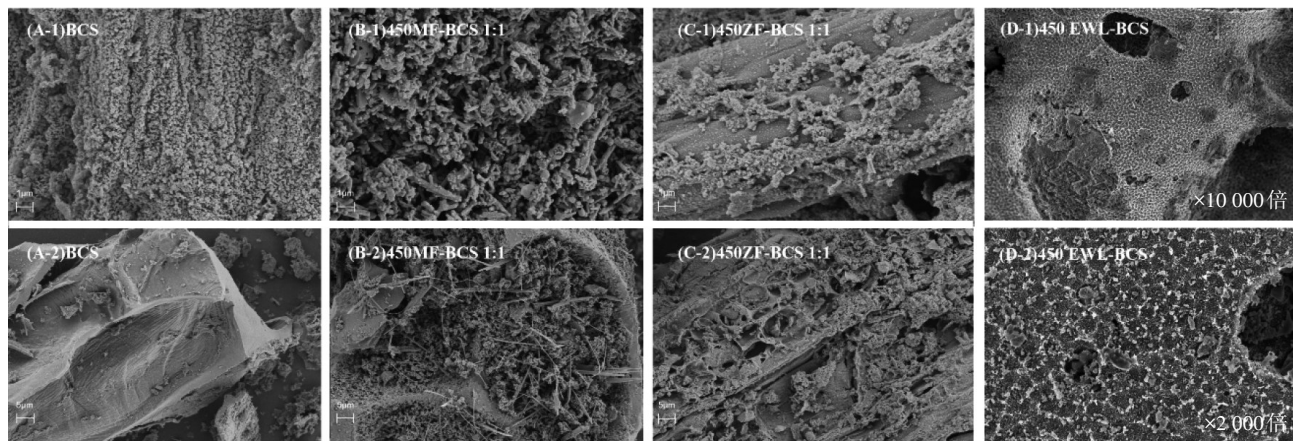
图 4 为 BCS、450MF-BCS 1:1 和 450ZF-BCS 1:1 改性生物炭的广角 XRD 谱图。对比 3 类生物炭材料谱图可知,2 θ 在 20°~30°范围内为碳的出峰区间,经



红色线为不投加蛋清液,绿色线为投加 10 mL 蛋清液,蓝色线为投加 20 mL 蛋清液

图2 蛋清液对双金属改性生物炭吸附量的影响

Figure 2 Effects egg white on the adsorption capacity of bimetallic modified biochar

图3 电镜扫描图($\times 10\,000$ 倍、 $\times 2\,000$ 倍)Figure 3 SEM-EDS patterns($\times 10\,000$ times, $\times 2\,000$ times)

金属改性后,该区间的峰有所降低。由450MF-BCS 1:1的XRD谱图分析可知, 2θ 为 18.008° 、 29.588° 、 34.947° 、 42.379° 、 56.091° 和 61.449° 处分别对应尖晶石型 MnFe_2O_4 (Jacobsite, syn) 的 (111)、(220)、(311)、(400)、(511)和 (440)晶面,与标准衍射谱图(JCPDS, 74-2403)符合且无杂项,此物质中主要结晶相为尖晶石型 MnFe_2O_4 。由450ZF-BCS 1:1的XRD谱图可知, 2θ 为 29.992° 、 35.350° 、 42.897° 、 56.724° 和 62.255° 分别对应尖晶石型结构 ZnFe_2O_4 (Jacobsite, syn) 的 (220)、(311)、(400)、(511)和 (440)晶面,与标准衍射谱图(JCPDS, 22-1012)符合且无杂项,此物质中主要结晶相为尖晶石型 ZnFe_2O_4 。由此证明,实验中经铁锰、铁锌双金属改性所得生物炭为尖晶石改性水稻基生物炭。

2.4.2 FTIR 分析

图5为BCS、450MF-BCS 1:1、450ZF-BCS 1:1和450EWL-BCS改性生物炭的FTIR红外谱图。对比图

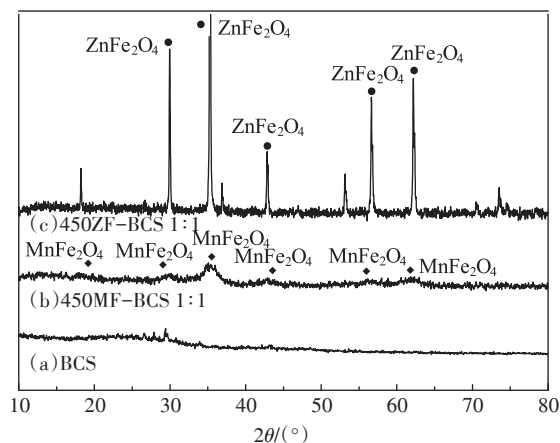


图4 XRD图谱

Figure 4 XRD patterns

5A中3种改性生物炭材料的红外光谱可知, $3\,424\text{ cm}^{-1}$ 处较宽的峰和 $1\,392\text{ cm}^{-1}$ 处的尖峰对应—OH伸缩振动峰, $1\,466\sim 1\,745\text{ cm}^{-1}$ 区间的吸收峰则对应 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动峰, $1\,075\text{ cm}^{-1}$ 附近为 $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 的振动吸收峰。经铁锰改性的生物炭的特征峰强度在 $900\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 区间变弱,可能是因为在改性过程中 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 与炭表面的 $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 反应,经高温煅烧,以双金属氧化物的形式附着于炭层表面。 936 cm^{-1} 处的吸收峰为芳环 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动峰。铁锰改性生物炭的红外谱线中,金属氧化物的特征峰在 $505\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 处,证实锰铁氧化物的存在。 $1\,392\text{ cm}^{-1}$ 处代表 XOH (X为金属二价态)的—OH弯曲振动峰。 545 cm^{-1} 及 581 cm^{-1} 处为 MnFe_2O_4 及 ZnFe_2O_4 中金属—氧的特征振动峰,表明此类金属物质被有效嵌入到炭层表面。

由蛋清液添加后生物炭的红外谱线可知(图5B), $1\,075\text{ cm}^{-1}$ 附近的 $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 振动吸收峰明显增强。 $1\,716\sim 1\,745\text{ cm}^{-1}$ 是炭中羧基的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰。 $1\,392\text{ cm}^{-1}$ 处有一—OH弯曲(面内)振动峰的出现,而相应的 $3\,500\sim 3\,600\text{ cm}^{-1}$ 处的游离—OH及 $3\,424\text{ cm}^{-1}$ 处的一—OH伸缩峰趋向平滑。

2.4.3 Raman 分析

图6为BCS和450EWL-BCS改性生物炭的Raman图谱LRS分析。在 $1\,580\text{ cm}^{-1}$ 处的强共振线,是分子结构中芳香构型平面上 $\text{C}-\text{C}$ 间的振动,由芳香环振动引起的特征峰G峰;在 $1\,350\text{ cm}^{-1}$ 处是大于六环的芳香环结构的特征峰D峰;在 $2\,500\sim 3\,250\text{ cm}^{-1}$ 间出现宽缓的谱带。两类生物炭均有双峰存在,且添加蛋清液后的G峰共振强度降低,D峰有所上升。两类生物炭的D峰与G峰强度区别明显:BCS的强度比较高,比值为1.132;EWL-BCS强度比较低,比值为

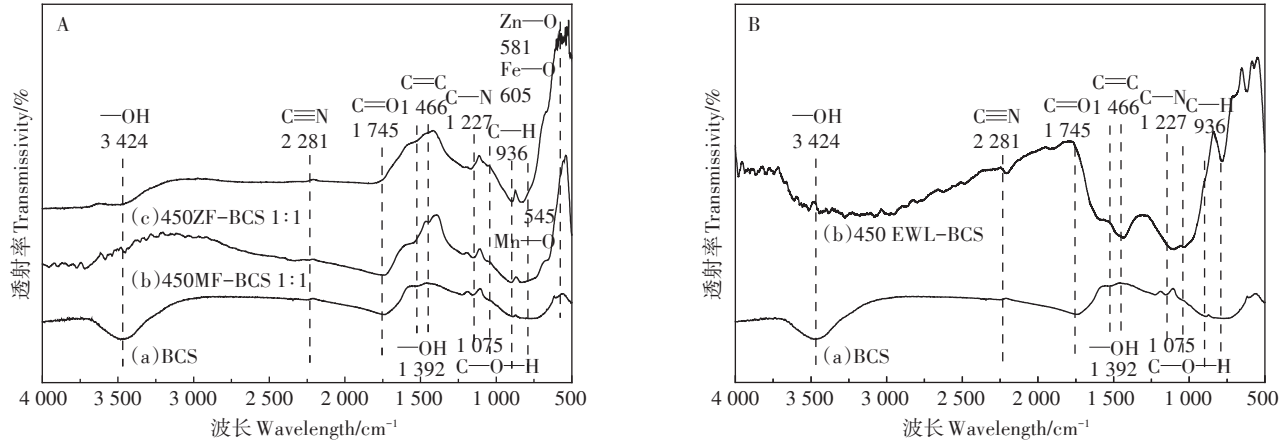


图5 FTIR图谱
Figure 5 FTIR patterns

0.897。

2.5 吸附动力学

表4为BCS、450MF-BCS 1:1和450ZF-BCS 1:1改性生物炭的吸附动力学参数。由表可知,BCS、450MF-BCS 1:1和450ZF-BCS 1:1的准一级动力学方程拟合系数 R^2 分别为0.985 2、0.994 9、0.978 5;准二级动力学方程 R^2 分别为0.954 2、0.989 4、0.963 2, Q_e 表现为450MF-BCS 1:1($107.75\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)>450ZF-BCS 1:1($82.26\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)>BCS($54.38\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)。图7为

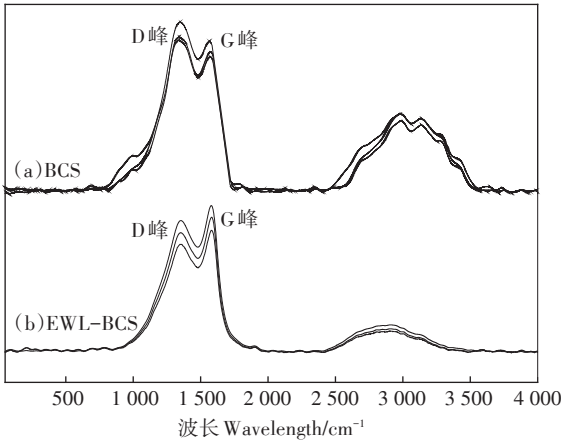


图6 Raman图谱
Figure 6 Raman patterns

450MF-BCS 1:1、450ZF-BCS 1:1改性生物炭及BCS的吸附动力学拟合方程。在0~30 min内,450MF-BCS 1:1、450ZF-BCS 1:1的吸附速率较BCS更快。在30~60 min内,450MF-BCS 1:1和450ZF-BCS 1:1的吸附速率均下降,此时达到吸附缓和点。100~120 min内,吸附容量稳定,基本达到吸附平衡。

450MF-BCS 1:1、450ZF-BCS 1:1型改性生物炭及BCS的动力学方程拟合收敛后,均达到极显著相关($R^2>0.9$),说明此类生物炭的吸附方式包括了物理吸附与化学吸附。但准一级动力学方程的拟合系数较准二级动力学方程精准,说明此类生物炭的吸附方式可以更好地被物理吸附描述。BCS在45 min左右基本达到吸附缓和点,在120 min左右达到饱和点;而450MF-BCS 1:1在30 min内保持最高吸附速率,能够达到 Q_e 的90.42%,远高于450ZF-BCS 1:1和BCS,说明450MF-BCS 1:1的吸附性能最佳。

3 讨论

3.1 双金属及官能团协同嵌入对未改性生物炭孔径结构的影响

3.1.1 理化性质分析

重金属水质污染处理中,重金属吸附主要孔道分

表4 尖晶石型改性生物炭吸附镉的吸附动力学模型参数
Table 4 Parameters of Cd^{2+} adsorption kinetic model of spinel modified biochar

生物炭 Biochar	准一级动力学模型参数 Quasi-first order dynamic model parameter			准二级动力学模型参数 Quasi-second order dynamic model parameter		
	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_1/(\text{L}\cdot\text{min}^{-1})$	R^2	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	R^2
BCS	52.12	0.013	0.985 2	54.38	0.004	0.954 2
450MF-BCS 1:1	95.97	0.061	0.994 9	107.75	0.043	0.989 4
450ZF-BCS 1:1	79.71	0.044	0.978 5	82.26	0.016	0.963 2

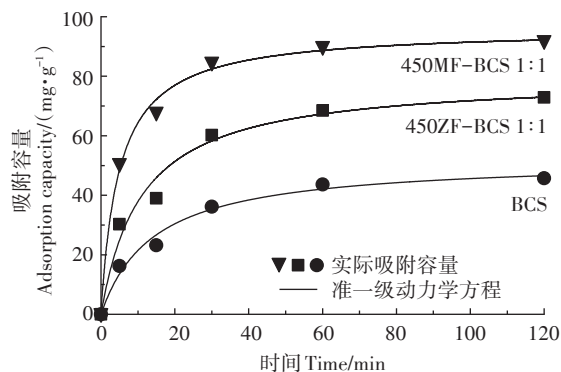


图7 尖晶石型改性生物炭吸附镉的准一级吸附动力学方程
Figure 7 Quasi first order adsorption kinetic equation of Cd^{2+} on spinel embedded carbon

布于中孔(2~50 nm)^[22]。ZF-BCS和MF-BCS两类改性生物炭(6.007 0 nm和7.417 0 nm)皆属于吸附孔道最佳的中孔孔径。经过数据对比可知,MF-BCS改性生物炭比表面积和孔体积相较于BCS分别增大了近20倍和近8倍,达到了 $39.844\ 2\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.088\ 5\ \text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,均高于ZF-BCS、EWL-BCS。经SEM扫描电镜图分析对比可知,金属改性后的生物炭相较于未改性生物炭的孔道数量增多,孔隙分布细密,类网状结构显现,表明多价金属的嫁接对碳材料表面单位面积吸附量有促进作用^[23-25]。热解温度由300℃上升至450℃,炭表面由粗糙且呈块状结构形态变为块状结构破裂和分裂片层结构,有孔道结构趋势出现^[26]。具有高木质素及纤维素含量的生物质在碳化后会塌陷,形成不规则孔隙结构^[27]。

3.1.2 光学谱图分析

分析X射线衍射谱图可知,碳的出峰区间(20°~30°)发生明显变化,即生物炭经金属改性后,该区间的峰有所降低,表明嵌入行为对生物炭结构的有序性造成了破坏^[26]。根据衍射峰的强度和晶体结构对照,MF-BCS、ZF-BCS的特征峰主峰值分别为 34.947° 、 35.350° ,次峰峰差明显,满足峰值对应条件,并符合JCPDS测定标准的对应晶面,主要结晶相为尖晶石型 MnFe_2O_4 、 ZnFe_2O_4 (Jacobsite, syn),根据XRD分析可知,制备过程中金属在未改性生物炭基础上形成了有效嵌入^[28]。

在红外光谱FTIR分析中(图5A), $1\ 466\sim 1\ 745\ \text{cm}^{-1}$ 区间增强的吸收峰对应芳香性的 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动峰, $1\ 075\ \text{cm}^{-1}$ 附近增强的是 $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 的振动吸收峰, $936\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰为芳香环 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动峰,对比BCS的此处峰值可知,经金属改性的

水稻基生物炭在热解过程中形成了芳香环,芳香化程度增加^[29-30]。图5B中, $1\ 716\sim 1\ 745\ \text{cm}^{-1}$ 增强的吸收峰对应 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰,且为羟基存在的形式,按波数由大到小判断,依次为游离羟基、分子间缔合的氢键、酚羟基等; $-\text{OH}$ 弯曲振动峰的出现与伸缩峰的消失,表明蛋清液的添加不仅使含氧官能团增加,而且改变了羟基在生物炭中的存在形式^[31-32]。

拉曼光谱LRS分析中,在 $1\ 580\ \text{cm}^{-1}$ 处的强共振线G峰的强度可用来表征结构 SP^2 杂化键结构的完整程度;在 $1\ 350\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征峰D峰,是由取向度低、结构缺陷多、边缘不饱和碳原子数目多而引起的;在 $2\ 500\sim 3\ 250\ \text{cm}^{-1}$ 间出现宽缓的谱带,这类谱峰特征与碳质材料的光谱特征一致^[33-35]。对比BCS和EWL-BCS可知,蛋清添加后的G峰共振强度降低,D峰有所上升,即结构完整度被破坏,结构缺陷明显增多,生物炭的碳原子数量增加,导致碳化程度提高^[36]。BCS的D峰与G峰强度比值为1.132,高于EWL-BCS的0.897,即EWL-BCS有序度较高,结构中的杂环官能团相对较少,芳香族较多,而BCS有序度较低,结构中杂环官能团较多,芳香族较少^[37]。此类材料的石墨化程度较低,其峰值发生的拉曼位移是其结构因碳化改变及含氧官能团种类和数量变化共同作用的结果^[38-39]。

3.2 尖晶石型改性生物炭的吸附行为分析

3.2.1 物理吸附行为

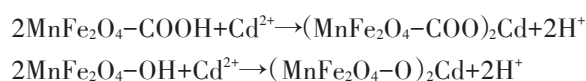
通过动力学吸附模型拟合后发现,准一级和准二级动力学方程的相关系数均达到极显著相关($R^2 > 0.9$)。BCS、450MF-BCS 1:1和450ZF-BCS 1:1改性生物炭的准一级动力学方程 R^2 分别为0.985 2、0.994 9、0.978 5,吸附动力学能够被准一级动力学方程拟合且能更明确地描述,说明吸附过程既存在单分子层吸附,又存在不均匀的表面吸附^[40]。此类改性生物炭的吸附行为以物理吸附为主,化学吸附为辅,其 Q_s 表现为450MF-BCS 1:1($95.97\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)>450ZF-BCS 1:1($79.71\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)>BCS($52.12\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$),即450MF-BCS 1:1的吸附位点要多于450ZF-BCS 1:1,且远多于BCS。

研究表明吸附过程中的扩散并非是吸附进程中唯一控速步骤,该过程还需由表面吸附及颗粒内扩散共同完成^[41]。根据吸附容量随时间变化可知:在0~30 min,450MF-BCS 1:1、450ZF-BCS 1:1的吸附速率较BCS快;30~60 min后吸附速率均下降,此时450MF-BCS 1:1、450ZF-BCS 1:1对镉的吸附主要通过嵌入的表面含氧官能团对镉的络合作用,即吸附行

为非纯物理吸附;60~100 min 阶段,吸附容量的上升速率降低;100 min 后基本达到吸附平衡。可将吸附过程分为快速吸附和缓速吸附两段,初始改性炭表面具有较多吸附位点,吸附位点随着吸附时间逐渐减少,吸附容量从而达到平衡,且表面孔道因吸附物质填充^[42],扩散作用也明显降低,致使镉吸附速率降低并趋于平缓。尖晶石型铁氧体嵌入的水稻基生物炭对镉吸附表现出的更优的吸附效果,体现在吸附速率及吸附容量上,该吸附过程属于自发吸热过程,熵增加。

3.2.2 化学吸附行为

在金属浸渍条件下,通过添加蛋清液引入含氧官能团提升了改性生物炭吸附容量。研究发现,生物炭吸附后—COOH、—OH 特征峰迁移^[43],吸附过程中金属与—OH、—COOH 发生了如下反应:



络合反应在以秸秆基改性生物炭吸附重金属的机制中起重要作用^[44]。表面络合主要是含氧官能团,尤其是羧基和酚羟基与重金属形成络合物^[45-46]。红外光谱分析发现,含氧官能团的引入改变了金属氧化物的振动吸收峰,使得羧基、酚羟基增强^[47]。含氧官能团与金属离子发生络合反应形成金属络合物,有效降低了金属离子的迁移率,进而使得对镉的去除更加稳定^[48-49]。动力学方程经拟合收敛后达到 Chi-Sqr 容差值。准一级方程 R^2 可更好地描述吸附过程。准二级动力学证明表面吸附过程存在孔径填充、配位键衔接等化学反应,其化学反应也限速了整体动力学进程,准一级动力学则反应电子交换等物理作用,即改性生物炭吸附过程受控于物理化学吸附^[50-51]。

3.3 官能团(羧基、羟基)引入对未改性生物炭吸附容量的影响

对比 *Oryza sativa* L. 和 *Zea sativa* L. 两类秸秆在尖晶石型铁氧体嵌入后对镉的吸附容量发现,浸渍法处理后的生物炭拥有更优异的吸附性能。含氧官能团能够提高比表面积和层间距,从而提高了其吸附性能,且羟基官能团作用的强度大于羧基和羰基^[52]。

450MF-BCS 经过外源引入含氧官能团后,对镉的吸附容量得到提升。过量投加蛋清液后,吸附容量有降低趋势,但仍高于 BCS。此类吸附材料表面结构中含匹配特定重金属离子,形成配位键的—COOH、—OH 配位基团,可强化对离子选择吸附性能,具有应用前景^[53]。450ZF-BCS、300ZF-BCD 在蛋清液添加

后,对镉的吸附能力呈现略微下降的趋势。因此,改性生物炭的吸附容量会因原材料品种不同而呈分化趋势。

测定数据组中,ZF-BCS、ZF-BCD 改性生物炭的低通量添加以及 MF-BCS 改性生物炭的高通量添加都会使炭孔径及表面结构嵌入颗粒超出承受限度,造成孔隙堵塞。结构表面吸附位点的减少直接导致吸附速率降低^[54],同时影响镉在炭吸附材料表面的附着能力,因此筛选出 450MF-BCS 1:1(10)型为优生物炭。

4 结论

(1)以农业秸秆为原料,通过浸渍法制备改性生物炭,制备参数的调控在不同程度上影响了其结构和吸附性能。铁锰混合浸渍显著提升吸附能力,适量投加蛋清液可进一步提高吸附能力。

(2)以 MnFe_2O_4 改性剂投加比为 1:1,蛋清液投加量为 10 mL,在 450 °C 热解条件下,制备成的水稻基改性生物炭吸附能力最佳,100 min 内达到吸附平衡,且前 30 min 吸附容量约占饱和吸附容量的 90%,最大吸附量达 109.2 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] 陈紫璇, 陈云浩, 雷添杰. 中国耕地变化及耕地与水资源的匹配研究[J]. 水利水电技术, 2019, 50(2): 69-78. CHEN Z X, CHEN Y H, LEI T J. Study on variation of cultivated land and matching of cultivated land with water resources[J]. *Water Resources and Hydropower Engineering*, 2019, 50(2): 69-78.
- [2] 宋大利, 侯胜鹏, 王秀斌, 等. 中国秸秆养分资源数量及替代化肥潜力[J]. 植物营养与肥料学报, 2018, 24(1): 1-21. SONG D L, HOU S P, WANG X B, et al. Nutrient resource quantity of crop straw and its potential of substituting[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2018, 24(1): 1-21.
- [3] 李林璇, 廖云开, 范世锁, 等. 改性秸秆- Fe_3O_4 复合材料对染料废水中亚甲基蓝的去除研究[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(5): 1130-1141. LI L X, LIAO Y K, FAN S S, et al. Removal of methylene blue in aqueous solution by citric acid-modified rice straw loaded with Fe_3O_4 composite[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(5): 1130-1141.
- [4] 朱德峰, 程式华, 张玉屏, 等. 全球水稻生产现状与制约因素分析[J]. 中国农业科学, 2010, 43(3): 474-479. ZHU D F, CHENG S H, ZHANG Y P, et al. Analysis of status and constraints of rice production in the world[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2010, 43(3): 474-479.
- [5] 左旭, 王红彦, 王亚静, 等. 中国玉米秸秆资源量估算及其自然适宜性评价[J]. 中国农业资源与区划, 2015, 36(6): 5-10, 29. ZUO X, WANG H Y, WANG Y J, et al. Estimation and suitability evaluation of corn straw resources in China[J]. *Chinese Journal of Agricultural Resources and Regional Planning*, 2015, 36(6): 5-10, 29.

- [6] 彭春艳, 罗怀良, 孔静. 中国作物秸秆资源量估算与利用状况研究进展[J]. 中国农业资源与区划, 2014, 35(3): 14–20. PENG C Y, LUO H L, KONG J. Advance in estimation and utilization of crop residues resources in China[J]. *Chinese Journal of Agricultural Resources and Regional Planning*, 2014, 35(3): 14–20.
- [7] 王健, 吴义强, 李贤军, 等. 稻/麦秸秆资源化利用研究现状[J]. 林产工业, 2021, 58(1): 1–5. WANG J, WU Y Q, LI X J, et al. Industry research status of resource utilization for rice and wheat straw[J]. *China Forest Products*, 2021, 58(1): 1–5.
- [8] 郭芳, 王灿, 张诗卉. 中国城市碳达峰趋势的聚类分析[J]. 中国环境管理, 2021, 13(1): 40–48. GUO F, WANG C, ZHANG S H. Cluster analysis of carbon emissions peaking trends in Chinese cities[J]. *China Environmental Management*, 2021, 13(1): 40–48.
- [9] PIGNATELLO J J, MITCH W A, XU W Q. Activity and reactivity of pyrogenic carbonaceous matter toward organic compounds[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(16): 8893–8908.
- [10] RAVI S, SHARRATT B S, LI J, et al. Particulate matter emissions from biochar-amended soils as a potential tradeoff to the negative emission potential[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 35984.
- [11] CHEN S Q, CHEN Y L, JIANG H. Slow pyrolysis magnetization of hydrochar for effective and highly stable removal of tetracycline from aqueous solution[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(11): 3059–3066.
- [12] SHIMABUKU K K, PAIGE J M, LUNA-AGUIREO, et al. Simplified modeling of organic contaminant adsorption by activated carbon and biochar in the presence of dissolved organic matter and other competing adsorbates[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(17): 10031–10040.
- [13] 张雪彦, 金灿, 刘贵峰, 等. 重金属离子吸附材料的研究进展[J]. 生物质化学工程, 2017, 51(1): 51–58. ZHANG X Y, JIN C, LIU G F, et al. Research progress in heavy metal ions adsorption materials[J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2017, 51(1): 51–58.
- [14] JING L, ZHANG X, ALI I, et al. Usage of microbial combination degradation technology for the remediation of uranium contaminated ryegrass[J]. *Environment International*, 2020, 144: 106051.
- [15] FENG Y, MA B, GUO X, et al. Preparation of amino-modified hydroxyapatite and its uranium adsorption properties[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2019, 319: 437–446.
- [16] SUN K J, TANG J C, GONG Y Y, et al. Characterization of potassium hydroxide (KOH) modified hydrochars from different feedstocks for enhanced removal of heavy metals from water[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(21): 16640–16651.
- [17] BASHIR S, ZHU J, FU Q L, et al. Comparing the adsorption mechanism of Cd by rice straw pristine and KOH-modified biochar[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(12): 11875–11883.
- [18] 任丽英, 赵敏, 董玉良, 等. 两种铁氧化物对土壤有效态汞的吸附作用研究[J]. 环境科学学报, 2014, 34(3): 749–753. REN L Y, ZHAO M, DONG Y L, et al. Adsorption effect of two kinds of iron oxides on available Hg in soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(3): 749–753.
- [19] 侯秀, 王祖伟. 铁锰氧化物添加对土壤镉有效态及生物效应的影响[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(11): 2313–2317. HOU X, WANG Z W. Influence of Fe–Mn oxides in its contaminated soil on bio-availability and effective form of Cd[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(11): 2313–2317.
- [20] 常方方, 曲久辉, 刘锐平, 等. 铁锰复合氧化物的制备及其吸附除砷性能[J]. 环境科学学报, 2006, 26(11): 1769–1774. CHANG F F, QU J H, LIU R P, et al. Preparation of Fe–Mn bimetal oxide adsorbent and its adsorption characteristics of arsenic[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26(11): 1769–1774.
- [21] 杜晓丽. 典型含铁锰矿物学和表面化学及对砷的吸附研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2017. DU X L. Mineralogical, surface chemical and arsenic removing characterization of typical ferrous manganese ores[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2017.
- [22] 花昀, 刘杨, 冯彦房, 等. 微生物陈化可提升麦秆水热炭对 Cd²⁺ 吸附性能[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(7): 1613–1622. HUA Y, LIU Y, FENG Y F, et al. Microbial aging can improve the Cd²⁺ adsorption performance of wheat straw hydrochar in aqueous solution[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(7): 1613–1622.
- [23] 高超, 张迪, 石林, 等. 金属离子嫁接三维氧化石墨烯对甲基橙吸附的影响[J]. 环境化学, 2021, 40(6): 1903–1910. GAO C, ZHANG D, SHI L, et al. Research on the adsorption of methyl orange by metal ion grafted on three-dimensional graphene oxide[J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(6): 1903–1910.
- [24] 史月月, 单锐, 袁浩然. 改性稻壳生物炭对水溶液中甲基橙的吸附效果与机制[J]. 环境科学, 2019, 40(6): 2783–2792. SHI Y Y, SHAN R, YUAN H R. Effects and mechanisms of methyl orange removal from aqueous solutions by modified rice shell biochar[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(6): 2783–2792.
- [25] 贾里, 李泽鹏, 郭晋荣, 等. 多元金属定向修饰的改性生物焦微观特性及单质汞脱除性能研究[J]. 环境科学学报, 2021, 41(8): 3100–3111. JIA L, LI Z P, GUO J R, et al. Study on the micro-characteristics and elemental mercury removal performance of biochar doped by multi-metal directional modification[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, 41(8): 3100–3111.
- [26] 胡忠攀, 任金涛, 杨丹丹, 等. 介孔碳作为非金属丙烷脱氢催化剂: 孔道结构和表面性质的影响[J]. 催化学报, 2019, 40(9): 1385–1394. HU Z P, REN J T, YANG D D, et al. Mesoporous carbons as metal-free catalysts for propane dehydrogenation: Effect of the pore structure and surface property[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, 40(9): 1385–1394.
- [27] 邵云, 陈静雯, 王温澎, 等. 四种有机物料对 Pb²⁺ 的吸附特性[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(9): 1858–1867. SHAO Y, CHEN J W, WANG W P, et al. Adsorption of Pb²⁺ by different organic materials in aqueous solution[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(9): 1858–1867.
- [28] 刘振新, 贾高鹏, 田红美, 等. SAPO 系磷铝分子筛的晶化及其复合催化剂对 CO 加氢的影响[J]. 分子催化, 2020, 34(5): 436–445. LIU Z X, JIA G P, TIAN H M, et al. Crystallization of SAPO series silicoaluminophosphate zeolites and effect of their composite catalysts on CO hydrogenation[J]. *Journal of Molecular Catalysis*, 2020, 34(5): 436–445.
- [29] CHEN B L, ZHOU D D, ZHU L Z, et al. Sorption characteristics and mechanisms of organic contaminant to carbonaceous biosorbents in aqueous solution[J]. *Science in China Series B*, 2008, 51(5): 464–472.

- [30] 潘萌娇, 孙皎, 贺强, 等. 热解终温和加热速率对棉秆热解生物炭的影响研究[J]. 河北工业大学学报, 2014, 43(5): 60–66. PAN M J, SUN J, HE Q, et al. The effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of cotton stalk[J]. *Journal of Hebei University of Technology*, 2014, 43(5): 60–66.
- [31] 冯杰, 李文英, 谢克昌. 傅立叶红外光谱法对煤结构的研究[J]. 中国矿业大学学报, 2002, 31(5): 362–366. FENG J, LI W Y, XIE K C. Research on coal structure using FT-IR[J]. *Journal of China University of Mining and Technology*, 2002, 31(5): 362–366.
- [32] 周金梅, 李海燕, 林国栋, 等. 多壁碳纳米管的纯化及其表面含氧基团的表征[J]. 物理化学学报, 2010, 26(11): 3080–3086. ZHOU J M, LI H Y, LIN G D, et al. Purification of multiwalled carbon nanotubes and characterization of their oxygen-containing surface groups[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2010, 26(11): 3080–3086.
- [33] 贺福. 用拉曼光谱研究碳纤维的结构[J]. 高科技纤维与应用, 2005, 30(6): 20–25. HE F. Raman spectroscopy studies on structure of carbon fibers[J]. *High-Tech Fiber & Application*, 2005, 30(6): 20–25.
- [34] 安梅, 潘鑫, 胡修德, 等. 化学链气化过程中 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 载氧体的反应性能及次烟煤的结构演变[J]. 石油学报, 2020, 36(4): 777–783. AN M, PAN X, HU X D, et al. Reaction characteristics and structural evolution of coal with oxygen carriers $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ in chemical-looping gasification process[J]. *Acta Petrolei Sinica* 2020, 36(4): 777–783.
- [35] JEHLIČKA J, URBAN O, POKORNÝ J. Raman spectroscopy of carbon and solid bitumens in sedimentary and metamorphic rocks[J]. *Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2003, 59(10): 2341–2352.
- [36] 周建斌. 竹炭环境效应及作用机理的研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2005. ZHOU J B. Study on the mechanism of action and in environmental protection[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2005.
- [37] 鲍芳, 俞凌杰, 芮晓庆, 等. 页岩中有机质孔隙非均质性的微观结构及电镜-拉曼联用研究[J]. 石油实验地质, 2021, 43(5): 871–879. BAO F, YU L J, RUI X Q, et al. Microstructure and electron microscopic Raman study of pore heterogeneity of organic matter in shale[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2021, 43(5): 871–879.
- [38] 张凤娟, 黄敏, 刘振方. 基于激光拉曼光谱快速无损检测牛油果油的研究[J]. 光散射学报, 2020, 32(3): 288–294. ZHANG F J, HUANG M, LIU Z F. Study on rapid non-destructive testing of avocado oil based on laser Raman spectroscopy[J]. *The Journal of Light Scattering*, 2020, 32(3): 288–294.
- [39] 陈浩伟, 余先纯, 张传艳, 等. 木质素基模板炭的制备及电化学性能[J]. 材料导报, 2021, 35(24): 24164–24171. CHEN H W, YU X C, ZHANG C Y, et al. Preparation of lignin-based template carbon and its electrochemical performance[J]. *Materials Reports*, 2021, 35(24): 24164–24171.
- [40] 马锋锋, 赵保卫, 刁静茹, 等. 磁性生物炭对水体中对硝基苯酚的吸附特性[J]. 中国环境科学, 2019, 39(1): 172–180. MA F F, ZHAO B W, DIAO J R, et al. Adsorption characteristics of *p*-nitrophenol removal by magnetic biochar[J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(1): 172–180.
- [41] ZHAO H, LANG Y. 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.
- [42] 李际会, 王鹏, 庄克章, 等. 氧化铁改性秸秆炭吸附铬(VI)性能研究[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(8): 1991–2001. LI J H, WANG P, ZHUANG K Z, et al. Optimization, characterization and Cr(VI) adsorption properties of iron oxide-coated wheat straw biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(8): 1991–2001.
- [43] 韩剑宏, 郭金越, 张连科, 等. 生物炭/铁酸锰对 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附性能试验[J]. 水资源保护, 2020, 36(2): 63–68. HAN J H, GUO J Y, ZHANG L K, et al. Adsorption test of biochar- MnFe_2O_4 to Zn^{2+} and Cu^{2+} [J]. *Water Resources Protection*, 2020, 36(2): 63–68.
- [44] 韩鲁佳, 李彦霏, 刘贤, 等. 生物炭吸附水体中重金属机理与工艺研究进展[J]. 农业机械学报, 2017, 48(11): 1–11. HAN L J, LI Y F, LIU X, et al. Review of biochar as adsorbent for aqueous heavy metal removal[J]. *Journal of Agricultural Machinery*, 2017, 48(11): 1–11.
- [45] SUN Y, GAO B, YAO Y, et al. Effects of feedstock type, production method, and pyrolysis temperature on biochar and hydrochar properties[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 240: 574–578.
- [46] DONG X, MA L Q, ZHU Y, et al. Mechanistic investigation of mercury sorption by Brazilian pepper biochars of different pyrolytic temperatures based on X-ray photoelectron spectroscopy and flow calorimetry[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(21): 12156–12164.
- [47] LU H, ZHANG W, YANG Y, et al. Relative distribution of Pb^{2+} adsorption mechanisms by sludge-derived biochar[J]. *Water Research*, 2012, 46(3): 854–862.
- [48] 陈乔, 任心豪, 贺飞, 等. 定量分析秸秆和猪粪生物炭对镉的吸附作用[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(3): 668–676. CHEN Q, REN X H, HE F, et al. Quantitative analysis of the adsorption of cadmium on wheat straw and pig manure biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(3): 668–676.
- [49] 王红, 夏雯, 卢平, 等. 生物炭对土壤中重金属铅和锌的吸附特性[J]. 环境科学, 2017, 38(9): 3944–3952. WANG H, XIA W, LU P, et al. Adsorption characteristics of biochar on heavy metals (Pb and Zn) in soil[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(9): 3944–3952.
- [50] LI M, LIU Q, GUO L, et al. Cu(II) removal from aqueous solution by *Spartina alterniflora* derived biochar[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 141: 83–88.
- [51] LIU S, XU W H, LIU Y G, et al. Facile synthesis of Cu(II) impregnated biochar with enhanced adsorption activity for the removal of doxycycline hydrochloride from water[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 592: 546–553.
- [52] LUO D, ZHANG X Q. The effect of oxygen-containing functional groups on the H_2 adsorption of graphene-based nanomaterials: Experiment and theory[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(11): 5668–5679.
- [53] LI S, CHEN Y, PEI X, et al. Water purification: Adsorption over metal-organic frameworks[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2016, 34(2): 175–185.
- [54] DARMOVZALOVA J, BOGHI A, OTTEN W, et al. Uranium diffusion and time-dependent adsorption-desorption in soil: A model and experimental testing of the model[J]. *European Journal of Soil Science*, 2020, 71(2): 215–225.

(责任编辑: 李丹)