

磁性生物炭合成及其对重金属吸附机制的研究进展

周丹丹, 陶欢, 杨万鑫, 刘洋, 马芷萱, 贺环

引用本文:

周丹丹, 陶欢, 杨万鑫, 刘洋, 马芷萱, 贺环. 磁性生物炭合成及其对重金属吸附机制的研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(1): 11-18.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2023-0027>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

生物炭老化及其对重金属吸附的影响机制

吴文卫, 周丹丹

农业环境科学学报. 2019, 38(1): 7-13 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0411>

锰氧化物改性生物炭对水中四环素的强化吸附

赵志伟, 陈晨, 梁志杰, 崔福义

农业环境科学学报. 2021, 40(1): 194-201 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0803>

功能纳米材料在重金属污染水体修复中的应用研究进展

朱丹丹, 周启星

农业环境科学学报. 2018, 37(8): 1551-1564 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1581>

土壤镉和砷污染钝化修复材料及科学计量研究

李英, 朱司航, 商建英, 黄益宗

农业环境科学学报. 2019, 38(9): 2011-2022 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0601>

蚯蚓/改性生物炭对As污染红壤的稳定化效应

苏倩倩, 李莲芳, 朱昌雄, 叶婧, 刘雪, 黄晓雅

农业环境科学学报. 2021, 40(5): 999-1007 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1114>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

周丹丹, 陶欢, 杨万鑫, 等. 磁性生物炭合成及其对重金属吸附机制的研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(1): 11-18.

ZHOU D D, TAO H, YANG W X, et al. Review of synthetic methods for magnetic biochar and its adsorption mechanism for heavy metals [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2024, 43(1): 11-18.



开放科学 OSID

磁性生物炭合成及其对重金属吸附机制的研究进展

周丹丹^{1,2}, 陶欢^{1,2}, 杨万鑫^{1,2}, 刘洋^{1,2}, 马芷萱^{1,2}, 贺环^{1,2}

(1. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明 650500; 2. 云南省土壤固碳与污染控制重点实验室, 昆明 650500)

摘要: 磁性生物炭(Magnetic biochar, MBC)因其磁分离能力和广阔应用前景而受到研究者广泛关注。MBC中碳基结构特征(如形貌、比表面积、官能团等)和铁氧化物形态及分布受多因素影响,如原料来源、热解温度、合成方法等。然而,MBC特性与合成条件的关联性以及MBC对重金属的吸附机制有待进一步研究。本文通过阐述合成条件对MBC特性的影响及其吸附重金属机制,提出关于未来MBC吸附重金属研究的一些科学问题,这将为认识MBC的环境效应提供重要的基础信息。

关键词: 磁性生物炭; 合成条件; 铁氧化物; 重金属; 吸附

中图分类号: TQ424; X505 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2024)01-0011-08 doi:10.11654/jaes.2023-0027

Review of synthetic methods for magnetic biochar and its adsorption mechanism for heavy metals

ZHOU Dandan^{1,2}, TAO Huan^{1,2}, YANG Wanxin^{1,2}, LIU Yang^{1,2}, MA Zhixuan^{1,2}, HE Huan^{1,2}

(1. Faculty of Environmental Science & Engineering, Kunming University of Science & Technology, Kunming 650500, China; 2. Yunnan Key Laboratory of Soil Carbon Sequestration and Pollution Control, Kunming 650500, China)

Abstract: Magnetic biochar(MBC) has garnered considerable research attention due to its magnetic separation capabilities and wide range of applications. The properties of MBC, such as carbon-based structural characteristics (e.g., morphology, specific surface area, functional groups, etc.), as well as the morphology and properties of iron oxide within MBC, are influenced by various factors including raw material source, pyrolysis temperature, and synthesis methods. However, further investigation is needed to establish the relationship between MBC properties and synthesis conditions, as well as to understand the mechanism of heavy metal adsorption by MBC. This study aims to describe the impact of synthesis conditions on the characteristics of MBC and its adsorption mechanism for heavy metals. Moreover, scientific questions pertaining to heavy metal adsorption by MBC are raised, which will contribute to a better understanding of MBC persistence.

Keywords: magnetic biochar; synthesis condition; iron oxide; heavy metal; adsorption

生物炭(Biochar, BC)原料来源较为广泛,如枯枝落叶、稻草秸秆等农林废弃物,鸡鸭粪等畜禽养殖废弃物,以及污泥、生活垃圾等固体废弃物等,其主要组分为木质素、纤维素、半纤维素及矿质元素^[1-2]。BC因具有含碳量丰富、比表面积较高、孔隙结构较为发达

及官能团丰富等特性而在重金属污染修复方面有良好的应用前景^[2],但其仍存在难回收、不可重复利用、易产生二次污染等不足^[3-5]。磁性生物炭(Magnetic biochar, MBC)是在生物质或BC基础上引入磁前体物质(铁盐溶液、天然铁矿物及铁氧化物)得到的一类具

收稿日期: 2023-01-13 录用日期: 2023-05-15

作者简介: 周丹丹(1984—),女,安徽安庆人,博士,副教授,主要从事生物炭环境效应及污染物环境行为研究。E-mail: 01yongheng@163.com

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(41703121); 云南省基础研究计划项目(202301AT070472); 昆明理工大学人才启动项目(KKSY201722006); 昆明理工大学分析测试基金项目(2022M20212107021, 2017T20160029)

Project supported: Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (41703121); Yunnan Fundamental Research Projects (202301AT070472); Personnel Start-up Fund of Kunming University of Science and Technology (KKSY201722006); Analysis and Testing Foundation of Kunming University of Science and Technology (2022M20212107021, 2017T20160029)

有磁性的生物炭^[4,6]。与BC相比,MBC表面官能团更加丰富、孔隙结构更为发达、比表面积更大且具有很强的磁性,这些特性使其能够在吸附重金属的同时借助磁力器械轻松实现固液分离,且MBC重复利用率较高^[4-5]。目前,MBC的研究主要在原料(生物质、磁前体物质或碱性试剂)、热解温度及浸渍比率等合成条件对其比表面积^[7]、磁化性能^[7-8]、铁氧化物形态^[9]等理化性质及其对重金属去除效率^[10]的影响方面。MBC对重金属的吸附贡献主要由碳基结构和铁氧化物组成,但现有研究更多关注碳基结构,如:①发达的孔隙结构、较大的比表面积能够为重金属提供物理吸附位点^[11-12];②较高的阳离子交换量有助于重金属阳离子与MBC表面碱金属/碱土金属离子或酸性含氧官能团质子化的H⁺通过离子交换实现吸附^[13-14];③丰富的含氧官能团可通过络合、离子交换作用吸附重金属等^[3,11-12]。已有研究表明,铁氧化物能够为MBC吸附重金属提供活性位点,但其对MBC吸附重金属的贡献率尚未研究^[11-12]。本文通过研究原料来源、热解温度及合成方法对MBC性质的影响,揭示合成条件对MBC特性及其吸附重金属的影响机制,从而为MBC在重金属污染修复中的应用提供理论指导。同时,本

文在阐述合成因素影响MBC特性的基础之上,综述了MBC吸附重金属机制,并提出MBC固持重金属进一步研究的相关科学问题。

1 合成条件对MBC特性的影响

1.1 原料来源

MBC的合成原料包括生物质、磁前体物质及碱性试剂^[5-6]。

1.1.1 生物质

生物质原料主要是因母源物质(木质素、纤维素、半纤维素及矿质组分)的含量、结构及对铁的亲和性等的不同而对MBC特性造成影响(表1)。目前,生物质来源对MBC性质的影响主要体现在:①磁化性能。Ouyang等^[7]以玉米芯、花生壳制备MBC发现,玉米芯对Fe³⁺的吸附量高于花生壳,又因650℃热解浸渍效果更佳,故磁性玉米芯生物炭负载更多铁氧化物(γ -Fe₂O₃),饱和磁化强度更高(26.20 emu·g⁻¹);②元素含量。Fe离子的吸附量取决于其与木质纤维素含氧官能团的结合,随着木质纤维素总量的增加,含氧官能团以及孔隙结构增多提高了生物质对Fe离子的吸附,即铁的负载量提高^[21]。Yi等^[21]以4种木质纤维素

表1 MBC理化性质

Table 1 Physico-chemical characteristics of MBC

生物质 Biomass	磁前体 Magnetic precursor	热解温度 Pyrolytic temperature/℃	浸渍比率 Impregnation ratio/(g·g ⁻¹)	赋磁方法 Magnetization method	铁氧化物 Iron oxide	比表面积 Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	饱和磁化强度 Saturation magnetization/(emu·g ⁻¹)	参考文献 Reference
麦秆	FeCl ₃ ·6H ₂ O、FeSO ₄ ·7H ₂ O、FeCl ₃ ·6H ₂ O和FeSO ₄ ·7H ₂ O	500	—	两步共沉淀	Fe ³⁺ · γ -Fe ₂ O ₃ ; Fe ²⁺ ·Fe ³⁺ 和Fe ²⁺ ; γ -Fe ₂ O ₃ 、Fe ₃ O ₄	Fe ³⁺ 和Fe ²⁺ :33.73	—	[15]
海带、羊栖菜	FeCl ₃ ·6H ₂ O	500	海带、羊栖菜:FeCl ₃ ·6H ₂ O=2.22、22.20	浸渍-热解	磁性海带生物炭: γ -Fe ₂ O ₃ ; 磁性羊栖菜生物炭:Fe ₃ O ₄	磁性海带生物炭:0.97; 磁性羊栖菜生物炭:63.33	磁性海带生物炭:9.74 (浸渍比率=2.22 g·g ⁻¹); 磁性羊栖菜生物炭:8.64 (浸渍比率=2.22 g·g ⁻¹)	[16]
秸秆	FeCl ₃ ·6H ₂ O、FeSO ₄ ·7H ₂ O	600	(FeCl ₃ ·6H ₂ O+FeSO ₄ ·7H ₂ O): 秸秆=0.375	浸渍-热解、 两步共沉淀	Fe ₃ O ₄	浸渍-热解: 265.67; 两步共沉淀: 118.41	浸渍-热解:4.34; 两步共沉淀:13.96	[17]
藤木屑	FeCl ₃ ·6H ₂ O、FeCl ₂ ·4H ₂ O	600、700、800、900	—	浸渍-热解	600:Fe ₃ O ₄ ; 700、800:Fe ₃ O ₄ 和FeO; 900:Fe ⁰	—	600:20.42; 700:12.26; 800:7.31; 900:18.96	[18]
锯木屑	FeCl ₃ ·6H ₂ O	600	FeCl ₃ ·6H ₂ O:锯屑=0.5、1、1.5、2	浸渍-热解	—	1.5:120.82; 1:116.22; 2:56.33; 0.5:36.09	—	[10]
牛粪	FeCl ₃ ·6H ₂ O	350	—	热解-浸渍	—	19.97	—	[19]
污泥	ZnCl ₂ ·FeCl ₃ ·6H ₂ O、FeSO ₄ ·7H ₂ O	400	—	两步共沉淀	Fe ₃ O ₄	103.35	5.52	[13]
核桃壳粉	FeCl ₃ ·6H ₂ O	500	核桃壳粉:FeCl ₃ ·6H ₂ O=1、2、3、5	浸渍-热解	Fe ₃ O ₄	—	—	[20]

总量不同的生物质(甘蔗渣>稻草>药渣>花生壳)制备MBC,结果表明,MBC中铁含量依次为磁性甘蔗渣生物炭(39.64%)、磁性稻草生物炭(31.08%)、磁性花生壳生物炭(22.33%)、磁性药渣生物炭(20.90%),即木质纤维素总量越高,MBC中的铁含量也较高;③铁氧化物赋存形态。生物质中某些矿物元素会影响MBC中铁氧化物结晶度,如硅酸盐会抑制MBC中氧化铁由低结晶或无定形形态向稳定结晶态转化^[22-23];④铁氧化物分布。Yi等^[21]以甘蔗渣、稻草、花生壳和药渣在600℃制备4种MBC,经SEM表征可知,因木质素含量差异(花生壳>药渣>稻草>甘蔗渣),MBC的碳化程度不同,导致MBC的孔隙结构、氧化铁的分布有所不同。磁性甘蔗渣生物炭的铁氧化物因骨架结构及丰富的孔隙而分布于表面及内部孔隙,具有多孔结构的磁性稻草生物炭中氧化铁则主要分布在表面,而孔隙不明显、呈片状结构的磁性花生壳生物炭和磁性药渣生物炭中氧化铁主要存在于片状结构的两侧;⑤比表面积。Leng等^[24]的研究表明木质纤维素中木质素稳定性最强,富含木质素的生物质热解后表面积及孔隙率更大。如花生壳较甘蔗渣木质素含量更高(40.2%>20.6%),在同一温度热解后,磁性花生壳生物炭比磁性甘蔗渣生物炭具有更大的比表面积($36.791\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ > $29.918\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)^[21];⑥表面官能团。相同热解温度下,木质素含量越高,热解后生物炭的C=O的伸缩振动越强^[25]。如花生壳的木质素含量(40.2%)高于稻草(25.0%),热解后的磁性花生壳生物炭的C=O特征峰明显强于磁性稻草生物炭^[21]。

1.1.2 磁前体物质

铁盐溶液为磁前体物质,其自身不具磁性,需要通过共沉淀或其他过程方可成为磁性材料。目前,磁前体物质对MBC的影响主要体现为:①磁化性能。 Fe(II) 在浸渍生物质时部分进入内部孔隙结构而 Fe(III) 大部分留存于碳基表面,故 Fe(II) 为磁前体所得的MBC磁化性能更强、铁氧化物更加牢固^[26];②铁氧化物形态。麦秆与3种磁前体溶液 $[\text{Fe(III)}]$ 、 $[\text{Fe(II)}]$ 、 $[\text{Fe(III)}]/[\text{Fe(II)}]$ 热解得到MBC(依次记作MBC1、MBC2、MBC3),结果表明MBC1所负载的铁氧化物为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,MBC2、MBC3因 Fe(II) 将部分 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 还原为 Fe_3O_4 ,铁氧化物主要为 Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[15];③孔隙结构。 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe(NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 分别作为磁前体物质制备MBC时,随着热解温度升高, $\text{Fe(NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为磁前体物质所制备的MBC微孔孔体积减小、平均孔径增大, $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 则相反^[27];④表面形貌。如以

FeSO_4 为铁源时,其易水解并在MBC表面发生聚集,导致MBC形貌不规则。而乙酰丙酮基能够通过与铁发生螯合反应生成乙酰丙酮铁 $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$,减少 FeSO_4 的团聚现象,使MBC表面形貌不规则程度降低^[17]。

1.1.3 碱性试剂

碱性试剂有助于铁盐粒子的沉淀并促进铁氧化物晶体生长^[28-29]。不同的碱性试剂主要会影响铁氧化物晶面的形成,如NaOH为碱试剂制备的磁性木屑生物炭, Fe_3O_4 晶面类型有(531)和(662),而 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为碱试剂制备的磁性木屑生物炭, Fe_3O_4 晶面类型则有(422)和(511)^[30-31]。

1.2 热解温度

热解温度对MBC性质的影响主要体现在5个方面。①热解温度影响还原性气体(CO 、 H_2 等)产量,进而改变MBC中的铁赋存形态^[6,32]。如Hu等^[18]以藤木屑、 $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料,采用浸渍法和限氧氧化法在600~900℃制得MBC,结果表明,随着热解温度的升高,高温缺氧条件下 CO 、 C 等还原性物质将高价态 Fe 逐渐还原为 Fe^0 ,铁赋存形态依次为 Fe_3O_4 (600℃)、 Fe_3O_4 和 FeO (700、800℃)、 Fe^0 ($\alpha\text{-Fe}^0$ 、 $\gamma\text{-Fe}^0$,900℃);②增加MBC饱和磁化强度。不同赋存形态的铁氧化物饱和磁化强度依次为 Fe^0 ($136.2\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$)> Fe_3O_4 ($92\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$)> $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($76\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$),同一铁氧化物形态随温度升高其粒径变小,更容易发生团聚提高其磁性^[11,33-34]。如1200℃制备的磁性竹生物炭负载的铁氧化物为纳米级 Fe^0 ,因粒径小发生聚集成微米级颗粒 Fe^0 ,故其饱和磁化强度较1000℃的MBC有所提高^[18,35];③随着温度升高,MBC中 C 、 H 、 O 以 H_2O 、 C_xH_y 、 CO 等形式损失。如随热解温度的升高,磁性浒苔生物炭 C 含量、 H 含量及 H/C 原子比降低,而 O 含量及 O/C 原子比增加,这是由于高温时生物质中有机组分分解及 C 参与铁氧化物的还原所致^[36-37];④热解温度升高加速有机小分子和未转化的生物质成分的释放,从而促进MBC碳基结构发育。如热解温度升高,生物质中碳基大分子结合键断裂、孔隙发育完善。即使铁氧化物存在会堵塞MBC部分孔隙,但因其自身具有较大的比表面积(如 Fe_3O_4 纳米颗粒比表面积约 $80\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)仍能使MBC的孔体积和比表面积增加^[37-38];⑤生物质在热解过程中的脱氢、脱氧及碳重组、缩合过程导致MBC表面官能团随热解温度升高而发生变化^[32,39]。如热解温度从400℃升至600℃,磁性麦秆生物炭的脱氧、脱氢作用加剧, phO-H 、脂肪族 C-H 、 -C=O- 、 C-O-C 及 C=C

的峰强度减弱,而芳香族C—H的峰强度因单环芳烃发生聚合过程而增强^[30,39]。

1.3 赋磁方法

MBC 赋磁方法主要有浸渍法、共沉淀法、水热法、球磨法等^[5],实验室常采用共沉淀法和浸渍法^[32]。共沉淀法是将生物质与磁前体溶液充分混合接触,再通过碱性试剂调节 pH 至铁完全沉淀得到前体物质,取一定量前体物质样品置于无氧或缺氧热解炉环境中热解,冷却出炉后得到 MBC,或将生物质先在限氧环境热解得到 BC,再将 BC 与磁前体溶液混匀,加入碱性试剂调节混合液 pH 至铁完全沉淀,离心、干燥后得到 MBC(图 1)^[6,40-41]。浸渍法则是将生物质与磁前体溶液混匀,离心并干燥得到前体物质,取一定量前体物质样品置于无氧或缺氧热解炉环境中热解,冷却出炉后得到 MBC,或将生物质先在限氧环境热解得到 BC,再将 BC 与磁前体溶液混匀,离心并干燥制得 MBC(图 1)^[32,41]。不同磁化顺序制备 MBC 时发现,“先赋磁后热解”相较于“先热解后赋磁”的碳热还原程度更充分,更利于铁氧化物由高价态还原为低价态,进而提高 MBC 磁化性能^[11,18,33-34]。

现有研究表明,赋磁方法对 MBC 性质的影响主要体现在 3 个方面。首先,磁化顺序通过碳热还原程度控制铁氧化物形态。先赋磁后热解方法因碳热还原程度更高,更易负载低价态铁氧化物^[18]。如 Hu 等^[18]利用藤木屑、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料,限氧条件下采用浸渍-热解法和热解-浸渍法制得

MBC,研究结果显示,以浸渍-热解法 700 °C 制得的 MBC 负载的铁氧化物因碳热还原过程更充分, Fe_3O_4 部分被还原为 FeO ,而热解-浸渍法上铁氧化物仅为 Fe_3O_4 。这是由于藤木屑相较于藤木屑炭自身分级多孔结构更利于铁离子渗入内部孔隙,进而促进 Fe_3O_4 及其他氧化物的碳热还原过程所致。其次是磁化性能。如与浸渍-热解法所制备的 MBC 相比(饱和磁化强度 $18.9 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$),热解-浸渍法在 900 °C 所负载的 $\alpha\text{-Fe}^0$ 颗粒因分布不均而导致粒径更大,从而使其磁性也更强(饱和磁化强度为 $27.1 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$)^[18]。最后是比表面积及孔隙结构。秸秆经热解-浸渍法、浸渍-热解法、一步共沉淀法及两步共沉淀法制备 MBC(分别将所得 MBC 命名为 B-E、S-E、S-C、B-C),因还原性气体产生及金属离子的交换作用,MBC 促生更多孔隙结构,4 种炭的表面形貌、比表面积差异显著。B-C 的表面是一个完整的壳,而 S-C 呈现出一定的层叠,S-E 的表面像一朵不规则的花,而 B-E 更规整,比表面积则呈现 $\text{B-E} > \text{S-E} > \text{S-C} > \text{B-C}$ 的规律^[38]。

1.4 浸渍比率

浸渍比率是指生物质(或 BC)与磁前体的质量比,它是影响 MBC 磁化性能的关键因素之一^[4,21]。浸渍比率对 MBC 的性质影响主要体现在 4 个方面。① 元素含量。磁前体溶液中铁离子含量越高,MBC 的载铁量越高^[42]。Son 等^[16]将不同浸渍比率(2.22、22.20 $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)的海带废料、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,通过浸渍-热解法制得磁性海带生物炭,其结果表明随着 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 质

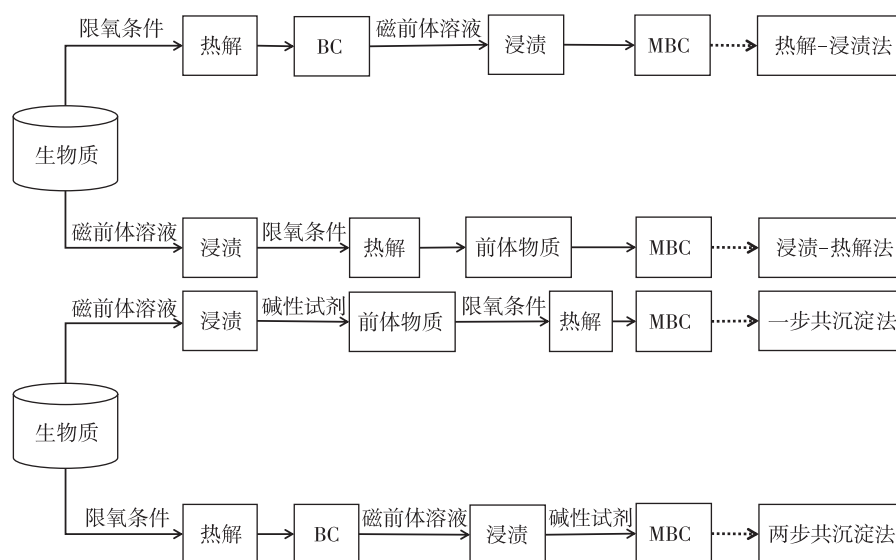


图 1 常见的 MBC 赋磁方法

Figure 1 Common magnetization methods for MBC

量增加,磁性海带生物炭的载铁量由 $8.85 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 升至 $38.93 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (以 Fe 计);②表面官能团。 FeCl_3 含量增加有助于 MBC 表面富氧官能团(如 $\text{C}=\text{O}$)的生成^[10]。③饱和磁化强度。当浸渍比率为 $15.7 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,磁前体中铁质量较低,导致 MBC 中铁氧化物结晶度低、颗粒粒径超小而具有较弱的磁性($2.5 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$),当浸渍比率为 5.1 、 $2.7 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,随着浸渍时铁含量的增加, MBC 表现出超顺磁行为(6.0 、 $15.0 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$)^[42];④孔隙结构。随着铁浸渍量的增加, MBC 孔隙体积呈现出先增大后减小的总体趋势^[10,42]。如浸渍比率在 $0.5 \sim 1.5 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,铁对碳基脱水过程的催化作用使 MBC 孔隙增大,从而使 MBC 比表面积、孔体积随浸渍比率增大而增大。浸渍比率为 $2 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 时磁性最强,但铁氧化物负载过量,在碳基表面聚集导致比表面积、孔体积严重下降($56.33 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.13 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$),即浸渍时铁含量过高会导致更多的铁氧化物堵塞孔隙,对 MBC 的比表面积、孔体积造成不利影响^[10,42]。

2 MBC对重金属的吸附机制

MBC 吸附重金属的机理主要包括络合作用、物理吸附(如静电引力)、表面沉淀作用、化学键作用(如阳离子- π 键作用)、氧化还原作用及离子交换^[5,42]。MBC 中铁氧化物吸附重金属的机制受重金属类型(阴离子型、阳离子型)、赋存状态(Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe^0 等)等因素影响(表 2 和图 2)。

(1)静电引力。静电引力主要借助于 MBC 表面与重金属粒子之间的带电差异性,其强度受酸碱度(pH)及零电位点(pH_{pzc})影响。当 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ 时,酸性含氧官能团质子化,阴离子型重金属离子与带正电的官能团之间存在静电引力,而 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ 时,含氧官能团去质子化,阳离子型重金属离子与带负电的官能团相

互吸引^[4]。 $\text{pH}=7 < \text{pH}_{\text{pzc}}$ 时,带正电的碳基、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为阴离子型重金属 As 提供吸附位点,借助静电引力实现表面吸附^[8]。

(2)络合作用。络合作用主要借助于 MBC 表面含氧官能团和铁氧化物(如 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4),它们能够为重金属吸附提供诸多的表面结合位点,与重金属形成络合物或螯合物^[4,49-51]。Yin 等^[50]将柚子皮、高铁酸钾共热解制备吸附 Cr(VI)的 MBC,研究结果表明,含氧官能团及 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为 Cr(III)(Cr^{3+})提供吸附位点并形成络合物,Cr(VI)(HCrO_4^-)则通过氢键与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、含氧官能团(如 $\text{Fe}-\text{O}$)进行配位。此外, Fe_3O_4 亦通过静电吸附及其表面 $-\text{OH}$ 提供的结合位点吸附 As(III),并在 Fe_3O_4 表面形成 B 型三元表面络合物以促进 MBC 对 Cd(II)的吸附^[52]。

(3)沉淀作用。沉淀作用主要借助于 MBC 释放的 OH^- 提高了反应环境的 pH,同时 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 等阴离子的存在有助于重金属离子形成难溶物^[4]。Wang 等^[51]利用芽孢杆菌合成新型磁性生物炭对水溶液中 Cd(II)进行去除,研究表明小尺寸($<100 \text{ nm}$)的 Fe_3O_4 可通过水解成羟基铁而与 Cd(II)形成沉淀物。

(4)离子交换作用。离子交换主要是酸性含氧官能团去质子化所释放的 H^+ 、 Fe^{2+} 及碱金属离子与重金属离子之间的置换^[4,49]。Zhang 等^[14]合成 EDTA 和壳聚糖双功能化 MBC 同时去除甲基橙、Cd(II)和 Zn(II),其结果表明,Fe(II)与 Cd(II)/Zn(II)发生离子交换而使 Fe_3O_4 中 Fe^{2+} 的占比下降。

(5)氧化还原作用。氧化还原通过 MBC 上负载的还原性铁(如 Fe^0)、无定形碳等还原性物质,改变重金属价态并降低其毒性和移动性^[11,49]。如 ZVI 和 Fe(II)可通过电子转移参与 Cr(VI)吸附过程,并将部分 Cr(VI)还原成 Cr(III)(Cr_2O_3 和 Cr_2FeO_4)^[12]。

表 2 铁氧化物在重金属去除中的应用

Table 2 Removal of heavy metals by iron oxides

重金属 Heavy metal	铁氧化物赋存形态 Presence of iron oxide	吸附机理 Adsorption mechanism	参考文献 Reference
Cr(VI)、Hg、 U(VI)	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、ZVI、 Fe_3O_4	氧化还原作用:①ZVI、Fe(II)还原部分 Cr(VI)为 Cr_2O_3 、 Cr_2FeO_4 ;② Fe_3O_4 作为电子受体(活性吸附/氧化位点),促进 Hg^0 电子转移;③Fe(II)向 Fe(III)的转化, Fe_3O_4 还原部分 U(VI)	[10, 12, 26]
Cd(II)	Fe_3O_4	静电引力作用:带正电的 Fe_3O_4 通过静电引力吸附 Cd(II),形成表面复合物 Cd- Fe_3O_4	[43]
Cr(VI)、Cd-Zn	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4	离子交换作用:① CrO_4^{2-} 与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的亲合力高于一 OH,与一 OH 交换实现吸附;②Fe(II)与 Cd(II)/Zn(II)发生阳离子交换,含量降低	[12, 14]
As(V)、As(III)、 Cd(II)	Fe_3O_4	络合作用:①As(V)、As(III)与内部 Fe_3O_4 形成内球络合物;② Fe_3O_4 的 Fe 2p 结合能发生显著移动,即 Cd(II)和铁之间发生了配位反应	[44-45]
Pb-Cd、U(VI)、 Cr(VI)	Fe_3O_4	沉淀作用:① Fe_3O_4 表面的一 OH 与 Pb、Cd 生成沉淀物;② Fe_3O_4 表面的一 OH 与 U(VI)形成络合物;③Fe(II)还原部分 Cr(VI)后,在酸性条件下, Cr^{3+} 取代 Fe^{3+} ,以沉淀物 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的形式吸附在 MBC 表面,或直接与 Fe(III)和 Fe(II)发生共沉淀	[46-48]

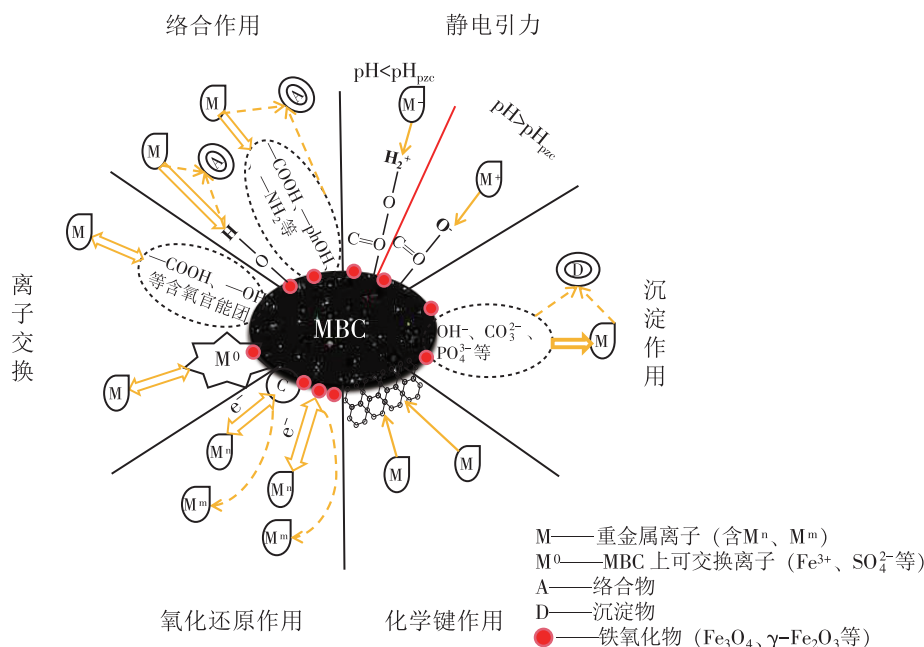


图2 MBC吸附重金属机制的示意图

Figure 2 Schematic graph of metal adsorption on MBC

(6)阳离子- π 键作用。阳离子- π 键作用是阳离子型重金属空缺的d轨道为 π 电子提供位置,形成紧密结构^[43]。Tian等^[53]采用共热解制备磁性污泥生物炭去除水体Cd(II),通过对比吸附前后磁性污泥生物炭X射线光电子能谱发现, π 键中的共轭电子与 Cd^{2+} 的空轨道形成紧密的Cd- π 结构。

3 结论与展望

生物质原料由于组分含量差异而对铁的吸附能力不同,从而影响MBC磁化性能、载铁量、铁氧化物赋存形态等特性。磁前体种类则是控制MBC上所负载的铁种类,通常Fe(III)为铁源时易负载 $\gamma-Fe_2O_3$ 或 Fe_3O_4 ,Fe(II)易负载 $\gamma-Fe_2O_3$ 、 Fe_3O_4 ,Fe(II)/Fe(III)则主要负载 Fe_3O_4 。碱性试剂调控铁氧化物晶面的吸附位点数量进而影响吸附容量。热解温度能够显著改变铁的赋存形态,随着温度的升高,铁的赋存形式主要有 $Fe_2O_3(\alpha-Fe_2O_3, \gamma-Fe_2O_3)$ 、 Fe_3O_4 、 FeO 和 $Fe^0(\alpha-Fe^0, \gamma-Fe^0)$ 。浸渍-热解法较热解-浸渍法的碳热还原程度更充分,共沉淀法较浸渍法负载铁氧化物更稳定可控,因此不同赋磁方法制备的MBC上铁氧化物的赋存状态、磁化性能等不同。浸渍比率通过控制生物质(或BC)吸附铁源总量,提高(或降低)MBC载铁量、磁化性能等。MBC去除重金属的作用机理主要包括静电作用、离子交换作用、络合作用、沉淀作用、阳离子- π 键作用及氧化还原作用,其中铁氧化物主

要参与沉淀作用、离子交换作用、络合作用及氧化还原作用。

尽管有关MBC特性及其对重金属固持机制的研究已取得一些重要科学进展,但仍有一些关键问题尚待解决,需开展以下两个方面的研究:

(1)现有研究重点在单一合成条件(母源物质、热解温度或合成方法)对MBC特性影响,但该过程对铁氧化物形态及晶面类型的作用机制有待进一步研究。因而,需进一步明确母源物质、热解温度或合成方法对MBC中铁氧化物形态及晶面类型的影响机制,进一步通过调控合成条件设计高效率去除重金属的MBC。

(2)从重金属污染修复效果及其长效性角度出发,MBC固持重金属应关注MBC稳性,但现有研究重点主要是MBC对重金属吸附行为。因此需进一步明确MBC在环境中的稳定性及其对重金属的吸附-解吸行为影响机制。

参考文献:

- [1] AHMAD M, RAJAPAKSHA A U, LIM J E, et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review[J]. *Chemosphere*, 2014, 99: 19-33.
- [2] TAN X, LIU Y, ZENG G, et al. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions[J]. *Chemosphere*, 2015, 125: 70-85.
- [3] CUI B, CHEN Z, WANG F, et al. Facile synthesis of magnetic biochar

- derived from burley tobacco stems towards enhanced Cr(VI) removal: performance and mechanism[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(4):678.
- [4] LI X, WANG C, ZHANG J, et al. Preparation and application of magnetic biochar in water treatment: a critical review[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 711:134847.
- [5] YI Y, HUANG Z, LU B, et al. Magnetic biochar for environmental remediation: a review[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 298:122468.
- [6] FENG Z, YUAN R, WANG F, et al. Preparation of magnetic biochar and its application in catalytic degradation of organic pollutants: a review[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 765:142673.
- [7] OUYANG X, HAN Y T, CAO X, et al. Magnetic biochar combining adsorption and separation recycle for removal of chromium in aqueous solution[J]. *Water Science and Technology*, 2017, 75(5):1177–1184.
- [8] WANG S S, GAO B, ZIMMERMAN A R, et al. Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pinewood and natural hematite[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 175:391–395.
- [9] ZHANG M, LIN K, ZHONG Y C, et al. Functionalizing biochar by co-pyrolysis shaddock peel with red mud for removing acid orange 7 from water[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 299:118893.
- [10] YANG J P, ZHAO Y C, MA S M, et al. Mercury removal by magnetic biochar derived from simultaneous activation and magnetization of sawdust[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(21):12040–12047.
- [11] YANG F, JIANG Y T, DAI M, et al. Active biochar-supported iron oxides for Cr(VI) removal from groundwater: kinetics, stability and the key role of FeO in electron-transfer mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424:127542.
- [12] LIU Y Y, SOHI S P, LIU S Y, 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.
- [13] IFTHIKAR J, WANG J, WANG Q L, et al. Highly efficient lead distribution by magnetic sewage sludge biochar: sorption mechanisms and bench applications[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 238:399–406.
- [14] ZHANG H, LI R H, ZHANG Z Q. A versatile EDTA and chitosan bi-functionalized magnetic bamboo biochar for simultaneous removal of methyl orange and heavy metals from complex wastewater[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 293:118517.
- [15] 吴卫蔚, 毛磊, 胡慧兰, 等. 不同铁改性剂对磁性麦秆生物炭吸附 Cr(VI)的影响[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(2):90–98. WU W W, MAO L, HU H L, et al. Effect of Fe-bearing modifying agents on adsorption performance of magnetic straw-derived biochars for Cr(VI) [J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2022(2):90–98.
- [16] SON E B, POO K M, CHANG J S, et al. Heavy metal removal from aqueous solutions using engineered magnetic biochars derived from waste marine macro-algal biomass[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 615:161–168.
- [17] 韩伟豪, 宫玉梅, 张辰, 等. 不同铁源制备磁性中空介孔硅铁复合微球及应用[J]. 复合材料学报, 2020, 37(5):1123–1129. HAN W H, GONG Y M, ZHANG C, et al. Preparation and application of magnetic hollow mesoporous SiO₂-Fe₃O₄ microspheres from different Fe sources[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2020, 37(5):1123–1129.
- [18] HU X H, XU J Y, WU M S, et al. Effects of biomass pre-pyrolysis and pyrolysis temperature on magnetic biochar properties[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, 127:196–202.
- [19] 陈艺杰, 吴伟健, 李高洋, 等. 改性生物炭对农田土壤铬形态分布和酶活性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(2):313–324. CHEN Y J, WU W J, LI G Y, et al. Effects of modified biochar on Cr speciation and enzyme activity in farmland soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(2):313–324.
- [20] WU Z, ZHENG Q, ZHANG Y B, et al. Phosphorus recovery from waste-activated sludge through vivianite crystallization enhanced by magnetic biochar[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 392:136294.
- [21] YI Y Q, TU G Q, ZHAO D Y, et al. Biomass waste components significantly influence the removal of Cr(VI) using magnetic biochar derived from four types of feedstocks and steel pickling waste liquor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360:212–220.
- [22] CHU J H, KANG J K, PARK S J, et al. Enhanced sonocatalytic degradation of bisphenol A with a magnetically recoverable biochar composite using rice husk and rice bran as substrate[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4):105284.
- [23] ZENG L. A method for preparing silica-containing iron(III) oxide adsorbents for arsenic removal[J]. *Water Research*, 2003, 37(18):4351–4358.
- [24] LENG L J, XIONG Q, YANG L H, et al. An overview on engineering the surface area and porosity of biochar[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 763:144204.
- [25] RAINER J, VERENA M, DORIS R, et al. Biochar surface functional groups as affected by biomass feedstock, biochar composition and pyrolysis temperature[J]. *Carbon Resources Conversion*, 2021, 4:36–46.
- [26] LIAO J, XIONG T, DING L, et al. Effective separation of uranium(VI) from wastewater using a magnetic carbon as a recyclable adsorbent[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 282:120140.
- [27] 柯杭, 张芳, 李广贺, 等. 铁源对碳热合成磁性碳质吸附剂的影响[J]. 环境工程学报, 2017, 11(9):4917–4922. KE H, ZHANG F, LI G H, et al. Influence of iron precursor in carbothermal synthesis of magnetic carbonaceous adsorbents[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(9):4917–4922.
- [28] WU S Y, XIONG W, LI H. Insights into the Fe oxidation state of sphere-like Fe₂O₃ nanoparticles for simultaneous Pb²⁺ and Cu²⁺ detection[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 934:167863.
- [29] PIRBAZARI A E, SABERIKHAH E, KOZANI S S H. Fe₃O₄-wheat straw: preparation, characterization and its application for methylene blue adsorption[J]. *Water Resources and Industry*, 2014, 7:23–37.
- [30] 郭晓慧, 康康, 王雅君, 等. 麦秸与木屑热解制备磁性生物炭基材料理化性质研究[J]. 农业机械学报, 2018, 49(8):293–300. GUO X H, KANG K, WANG Y J, et al. Comparison of physicochemical properties of magnetic biochar-based composites prepared by pyrolysis of wheat straw and sawdust[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2018, 49(8):293–300.

- [31] WU J T, HUANG R, ZHOU Q Q, et al. Magnetic biochar reduces phosphorus uptake by *Phragmites australis* during heavy metal remediation[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 758: 143643.
- [32] XIAO B, JIA J L, WANG W R, et al. A review on magnetic biochar for the removal of heavy metals from contaminated soils: preparation, application, and microbial response[J]. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 2023: 100254.
- [33] AL-MUSAWI T J, MAHVI A H, KHATIBI A D, et al. Effective adsorption of ciprofloxacin antibiotic using powdered activated carbon magnetized by iron (III) oxide magnetic nanoparticles[J]. *Journal of Porous Materials*, 2021, 28(3): 835–852.
- [34] WANG Z, WU X Q, LUO S X, et al. Shell biomass material supported nano-zero valent iron to remove Pb^{2+} and Cd^{2+} in water[J]. *Royal Society Open Science*, 2020, 7(10): 201192.
- [35] 吴明山. 竹基磁性生物炭复合材料的制备与表征[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2016. WU M S. Synthesis and characterization of the magnetic biochar composites derived from bamboo[D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2016.
- [36] ZHANG J, LIU J, LIU R L. Effects of pyrolysis temperature and heating time on biochar obtained from the pyrolysis of straw and lignosulfonate[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 176: 288–291.
- [37] WANG Y, YANG Q X, CHEN J C, et al. Adsorption behavior of $Cr(VI)$ by magnetically modified *Enteromorpha prolifera* based biochar and the toxicity analysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 395: 122658.
- [38] 万霞, 梅昌良, 何俐臻, 等. 磁性生物炭的制备、表征及对磷的吸附特性[J]. 安全与环境学报, 2017, 17(3): 1069–1075. WAN X, MEI C G, HE L Z, et al. On the synthesis, characterization and phosphate removal of the biocharbased magnetic composites[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2017, 17(3): 1069–1075.
- [39] 杨倩, 张杨, 赖明阳, 等. 不同热解温度下制备的磁性生物炭对罗丹明B的吸附性能[J]. 应用化学, 2023, 40(2): 288–298. YANG Q, ZHANG Y, LAI M Y, et al. Adsorption performance of rhodamine B on magnetic biochar prepared at different pyrolysis temperatures[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2023, 40(2): 288–298.
- [40] CHEN Y, SHI J, DU Q, et al. Antibiotic removal by agricultural waste biochars with different forms of iron oxide[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(25): 14143–14153.
- [41] YANG B, FENG Y F, YU Y L, et al. Lanthanum ferrite nanoparticles modification onto biochar: derivation from four different methods and high performance for phosphate adsorption[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(21): 22010–22020.
- [42] ZHOU L C, MA J 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.
- [43] FU H C, MA S L, XU S J, et al. Hierarchically porous magnetic biochar as an efficient amendment for cadmium in water and soil: performance and mechanism[J]. *Chemosphere*, 2021, 281: 130990.
- [44] PENG Y R, AZEEM M, LI R H, et al. Zirconium hydroxide nanoparticle encapsulated magnetic biochar composite derived from rice residue: application for $As(III)$ and $As(V)$ polluted water purification[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 423: 127081.
- [45] KHAN Z H, GAO M L, QIU W W, et al. Mechanisms for cadmium adsorption by magnetic biochar composites in an aqueous solution[J]. *Chemosphere*, 2020, 246: 125701.
- [46] DIAO Y Z, ZHOU L, JI M Y, et al. Immobilization of Cd and Pb in soil facilitated by magnetic biochar: metal speciation and microbial community evolution[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(47): 71871–71881.
- [47] LINGAMDINNE L P, CHOI J S, ANGARU G K R, et al. Magnetic-watermelon rinds biochar for uranium-contaminated water treatment using an electromagnetic semi-batch column with removal mechanistic investigations[J]. *Chemosphere*, 2022, 286: 131776.
- [48] HOANG L P, VAN H T, NGUYEN L H, et al. Removal of $Cr(VI)$ from aqueous solution using magnetic modified biochar derived from raw corncob[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(47): 18663–18672.
- [49] QU J H, SHI J J, WANG Y H, et al. Applications of functionalized magnetic biochar in environmental remediation: a review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 434: 128841.
- [50] YIN Z B, XU S, LIU S, et al. A novel magnetic biochar prepared by K_2FeO_4 -promoted oxidative pyrolysis of pomelo peel for adsorption of hexavalent chromium[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 300: 122680.
- [51] WANG L, LI Z T, WANG Y, et al. Performance and mechanisms for remediation of $Cd(II)$ and $As(III)$ co-contamination by magnetic biochar-microbe biochemical composite: competition and synergy effects[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 750: 141672.
- [52] WU J Z, HUANG D, LIU X M, et al. Remediation of $As(III)$ and $Cd(II)$ co-contamination and its mechanism in aqueous systems by a novel calcium-based magnetic biochar[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 348: 10–19.
- [53] TIAN J Y, GUO K X, SUN Y C, et al. Solvent-free synthesis of magnetic sewage sludge-derived biochar for heavy metal removal from wastewater[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2023, 20(1): 155.

(责任编辑:李丹)