

# 生物炭纳米复合材料去除环境中有机污染物研究进展

代文静<sup>1,3</sup>, 胡健<sup>2,\*</sup>, 吴攀<sup>1</sup>, 刘涛泽<sup>3</sup>, 卢然<sup>4</sup>

(1. 贵州大学 资源与环境工程学院, 贵阳 550025; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085;

3. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081; 4. 生态环境部环境规划院, 北京 100012)

**摘要:** 近年来, 生物炭在环境修复、固碳、土壤改良等方面的得到广泛应用, 与纳米材料联合制备的新型生物炭纳米复合材料使原生生物炭的比表面积、孔隙结构、官能团、催化降解能力等方面都有了较大改善, 具有更好的可持续性和高效性, 对环境中有机污染物具有良好的去除能力。本文介绍了生物炭纳米复合材料的不同制备工艺, 重点阐述了生物炭纳米复合材料对不同环境介质中有机污染物的去除机理及应用, 为后续生物炭纳米复合材料在环境修复应用的工程化和商业化提供理论依据和技术参考。

**关键词:** 生物炭纳米复合材料; 有机污染物; 吸附机理; 应用

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2020)03-0395-09 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2020.48.042

生物炭是果皮<sup>[1-2]</sup>、秸秆<sup>[3-4]</sup>、污泥<sup>[5]</sup>、动物羽毛或骨头<sup>[6-8]</sup>等生物质在无氧或缺氧条件下热解炭化, 大部分非碳或非灰分物质挥发后, 碳原子经不规则形式排列形成的固体副产物<sup>[9]</sup>。生物炭具有巨大比表面积, 丰富的孔隙结构, 芳香化程度高, 化学性质稳定, 难以被微生物分解<sup>[10]</sup>。施用于土壤中还可提高土壤肥力和土壤修复能力, 增加土壤中碳储量以减少碳排放, 维持土壤中的生物群落和调节细菌活性的特点, 并可有效去除水体、土壤或沉积物中的污染物, 被广泛应用于环境保护和农业生产<sup>[11-13]</sup>。其成本低廉、原料广泛、环境友好, 具有巨大的经济和环境效益。已有研究表明, 将生物炭与纳米材料联合制备成持续高效的复合材料, 其具有较大比表面积、丰富的孔隙结构和官能团、表面活性位点多和易分离等优点。在环境中性质稳定, 对有机污染物的吸附效果优于原生生物炭<sup>[14]</sup>, 可同时作为催化剂和吸附剂氧化降解有机污染物<sup>[15]</sup>。

根据在生物炭表面和微孔处形成的不同活性纳米颗粒的性质, 可将生物炭纳米复合材料分为纳米金属氧化物生物炭复合材料、磁性生物炭复合材

料、功能纳米颗粒生物炭复合材料<sup>[16]</sup>。生物炭纳米复合材料可作为吸附材料<sup>[17-19]</sup>、催化材料<sup>[15, 20]</sup>、电化学器件<sup>[21-23]</sup>等, 未来在多科学领域的研究和工程应用具有重大实践意义。本文总结了生物炭纳米复合材料的主要制备方式, 吸附过程中的四种主要吸附机理, 重点描述了生物炭纳米复合材料用于去除环境中有机污染物的研究现状, 并分析了生物炭纳米复合材料在环境治理领域的研究需求和应用实践, 为促进生物炭纳米复合材料在各领域的创新设计, 生物质废弃物的处理处置提供有效途径。

## 1 生物炭纳米复合材料的制备方式

生物炭纳米复合材料的制备方式分为生物质预处理和生物炭后处理过程, 通过化学活化法将生物质或生物炭与不同改性剂, 如  $ZnCl_2$ 、 $MgCl_2$ 、 $AlCl_3$ 、 $FeCl_2/FeCl_3$ 、壳聚糖、海藻酸钠、石墨烯和碳纳米管等, 共同混合浸渍后, 通过不同的热化学过程分解产生生物炭, 如慢速热解、水热炭化 (Hydrothermal Carbonization, HTC)、气化、闪蒸、焙烧等。其中, 慢速热解和 HTC 是制备生物炭纳米复合材料较为广泛的两种热解方式, 图 1 总结了生物炭纳米

收稿日期: 2019-07-16 改回日期: 2019-11-06

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFC1800306)、国家自然科学基金面上项目 (91644104)。

第一作者简介: 代文静 (1993-) 女, 硕士研究生, 主要研究方向为生物炭材料的制备及应用。E-mail: daiwenjing0825@126.com

\* 通讯作者: 胡健 (1978-) 女, 博士, 副研究员, 研究方向为环境中有机污染物地表地球化学行为研究。E-mail: hujian@vip.skleg.cn.

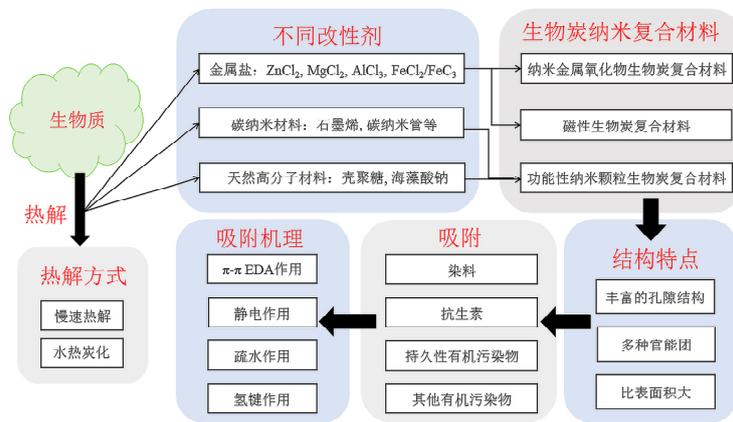


图1 生物炭纳米复合材料的制备及分类

Fig.1 Preparation and classification of biochar nanocomposites

复合材料的制备方式及其分类方式。

1.1 缓慢热解

热解根据停留时间和温度分为快速、中速、慢速热解三种类型。慢速热解是制备生物炭最常用的热解方式之一,热解温度一般在 200~900 °C,热解过程一般需要几个小时甚至几天的时间<sup>[24]</sup>。研究表明,不同生物质原料和热解条件会影响生物炭的表面性质和孔隙结构分布,对环境中有有机污染物的吸附能力亦会不同。热解温度是影响生物炭材料结构和性质主要因素之一。随着热解温度的升高,生物质中的有机质完全碳化,灰分含量增加,比表面积增大,孔隙减小,纳米孔逐渐形成<sup>[25-27]</sup>。但生物炭中碳含量增加,氧含量降低,致使表面极性基团减少,疏水性增加。活性官能团种类和数量的减少导致生物炭表面主要吸附位点的减少,减弱了

与有机污染物之间的相互作用<sup>[28]</sup>。

1.2 水热炭化

HTC 通常是指生物质在 180~300 °C 的溶液中炭化 30 min~16 h,产生 36%~72% 生物炭的过程<sup>[29-30]</sup>。与慢速热解相比,HTC 能耗更低。HTC 产生的生物炭表面不规则、含氧量高、酸性基团较多,对污染物具有良好的吸附能力。然而,HTC 制备的生物炭易于被生物降解,在环境中较不稳定。因此,大多学者将慢速热解和 HTC 两种热解方式联合制备生物炭,既增加了生物炭表面的含氧官能团的数量和种类,又增加了生物炭在环境中的稳定性。Rattanachueskul 等<sup>[31]</sup>将生物质原料在 230 °C 低温下,通过一个简单的 HTC 工艺,随后在 400 °C 下经过 1 h 的慢速热解制备磁性纳米复合材料,该磁性材料具有良好的孔隙结构、机械稳定性和磁

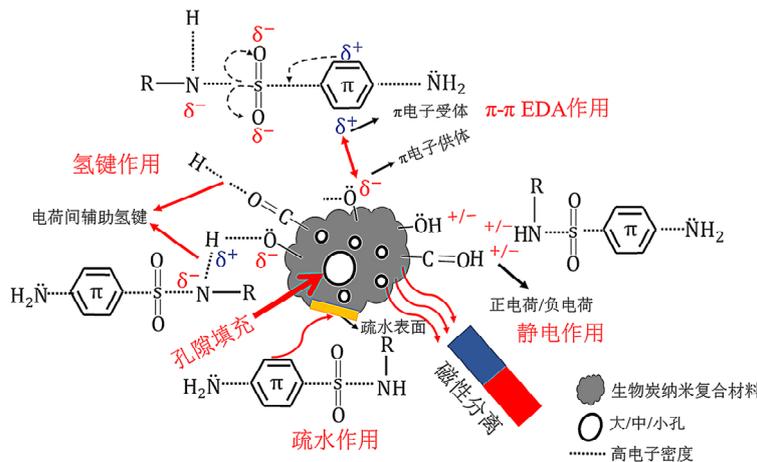


图2 生物炭纳米复合材料去除环境中有机污染物主要吸附机理(据文献[16,33])

Fig.2 The main sorption mechanisms of biochar nanocomposites to remove organic pollutants

性。HTC 工艺在生物炭表面产生了多种富电子基团(含氧基团),并与  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  与紧密结合,提供了活性吸附点位。

## 2 生物炭纳米复合材料吸附去除有机污染物的吸附机理

生物炭纳米复合材料对有机污染物的吸附机理与污染物本身的性质和吸附材料表面结构性质、外部环境条件密切相关<sup>[32]</sup>。图2总结了生物炭纳米复合材料与有机污染物相互作用的主要吸附机理,包括  $\pi$ - $\pi$  电子供体-受体作用(Electron Donor Acceptor, EDA)、静电作用、氢键作用、疏水作用等。

### 2.1 $\pi$ - $\pi$ 电子供体-受体作用机理

$\pi$ - $\pi$  EDA 作用是一种特殊的、非共价键的吸引力,主要存在于电子供体物质和电子受体物质之间。电子由供体物质能量最高的分子轨道即最高占有轨道,转移到受体能量最低的分子轨道即最低未占轨道<sup>[34]</sup>。如磺胺类抗生素和多环芳烃这类含多苯环的有机污染物,由于2个芳香环的  $\pi$  系统产生电子缺陷的结构性质,可作为强电子受体。生物炭纳米复合材料表面上含氧或含氮基团由于含孤电子对,具有高电负性,可作为强电子供体,可发生强烈的  $\pi$ - $\pi$  EDA 作用。在低 pH 条件下,生物炭纳米复合材料表面的含氧基团和有机分子发生质子化作用使其带正电荷,  $\pi$ - $\pi$  EDA 作用发生在质子化的有机分子和供电子的苯环之间,这种类型的  $\pi$ - $\pi$  EDA 作用被称为  $\pi^+$ - $\pi$  EDA 作用<sup>[33]</sup>。 $\pi$ - $\pi$  电子供体-受体作用(Electron Acceptor Acceptor,  $\pi$ - $\pi$  EAA)发生在生物炭纳米复合材料表面,被质子化羧基基团或带正电荷的苯环之间,但由于电性相同,电荷排斥,在吸附过程中极不稳定<sup>[35]</sup>。

### 2.2 静电作用机理

静电作用是生物炭纳米复合材料与有机分子之间通过官能团得失电子后形成带电基团,若两者之间带电性相同,表现为静电排斥,反之则为静电吸引。溶液 pH 直接影响生物炭表面的电荷性质,及有机分子的电离程度和形态。当溶液 pH 大于纳米复合材料的零电荷点时( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ),复合材料表面的含氧基团发生去质子化作用带负电荷,促进了生物炭与阳离子染料之间的静电作用<sup>[36]</sup>。金属阳离子的存在也会影响生物炭纳米复合材料与有机分子之间的静电作用。金属离子在水中的离子形态不同,如  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  可能会占据生物炭表面单独的吸附

位点<sup>[37-38]</sup>。 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  在溶液  $\text{pH}>6$  时以氢氧化物的离子态存在,改变了生物炭与有机污染物之间的阳离子桥键和静电吸引,增强了对有机污染物的吸附<sup>[39]</sup>。

### 2.3 氢键作用机理

氢键作用是一种特殊的分子间或分子内的相互作用,氢原子与电负性大的原子之间以共价键结合。Ahmed 等<sup>[40]</sup>以废金属为原料制备了纳米零价铁生物炭(nZVI-4BC)。由于氯霉素 pKa 值(5.5)高于复合材料表面的 pKa 值(3.0~5.0),且表面含有氢键供体和受体基团( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NO}_2$ ),  $-\text{COOH}$  和  $-\text{OH}$  能与氧、氮原子间形成电荷间辅助氢键。氢键作用在 nZVI-4BC 对氯霉素的吸附起重要作用。

### 2.4 疏水作用机理

疏水作用是生物炭纳米复合材料疏水表面与非极性分子(疏水基团)之间一种非共价的作用,或有机分子中存在极性基团(亲水基团)时,与亲水性生物炭纳米复合材料之间存在相互吸引的作用。如 Afzal 等<sup>[41]</sup>研究了生物炭-壳聚糖水凝胶对环丙沙星的吸附,由于水凝胶中含有较多的水分子,且表面存在  $-\text{OH}$  和  $-\text{COOH}$  等亲水基团,具有较强的亲水性,能与环丙沙星分子之间发生疏水作用。生物炭纳米复合材料表面的疏水、亲水性是材料本身的性质,但可通过改性得到不同的疏水、亲水表面。

## 3 生物炭纳米复合材料在有机环境污染治理中的应用

### 3.1 生物炭纳米复合材料在水体污染治理中的应用

近年来,许多科学家致力于生物炭纳米复合材料去除水溶液中有机污染物的研究。染料在水体中化学性质稳定、生物可利用性低、毒性大,不能直接采用传统的生物处理方法,吸附法被认为是高效经济的染料废水预处理方法。Zhang 和 Lu<sup>[42]</sup>采用溶胶-凝胶法将  $\text{TiO}_2$  负载至椰壳生物炭上制备成  $\text{TiO}_2/\text{BC}$  复合材料。在紫外高压氙灯的光催化作用下,复合材料对活性艳蓝(Reactive Brilliant Blue, KN-R, 蒽醌类染料)的脱色率在 80 min 内达到 81.09%。在强酸( $\text{pH}=1$ )或强碱( $\text{pH}=11$ )条件时,脱色率分别为 99.7%和 96.9%。吸附机理主要是两者之间发生  $\pi$ - $\pi$  EDA 作用和氢键作用,且在反应前 60 min 以光催化产生超氧基和羟基自由的氧化降解为主。

抗生素主要存在于水体和土壤/沉积物中,在环境中不易被生物降解,通过复杂的转化和生物积累持续循环,即便在较低水平上,也会引起毒性作用和耐药菌株的潜在生长<sup>[43-44]</sup>。Reguyal等<sup>[45]</sup>利用位点能量分布分析了磁性生物炭表面位点能量分布对磺胺甲恶唑(Sulfamethoxazole, SMX)吸附性能的影响。Redlich-Peterson吸附等温线模型能较好地描述各吸附剂表面SMX的吸附行为。随着生物炭中 $Fe_3O_4$ 的逐渐增加,磁性生物炭表面低吸附位点的能量降低,生物炭的疏水表面被纳米 $Fe_3O_4$ 颗粒堵塞导致SMX的吸附位能降低,减少了SMX与吸附剂之间的疏水作用,导致SMX可利用的吸附位点减少。生物炭纳米复合材料对有机染料和抗生素具有很强的吸附能力,在吸附处理水体中的有机染料和抗生素具有广阔的应用前景。

### 3.1.1 纳米金属氧化物生物炭复合材料去除水体中有机污染物的应用

纳米金属氧化物生物炭复合材料在废水中有有机污染的吸附处理越来越受到重视。Liu等<sup>[46]</sup>合成了含Cu生物炭材料,该复合材料对盐酸西环素的吸附能力较原生生物炭提高了2倍。FT-IR图谱中显示,在 $1100\text{ cm}^{-1}$ 处出现Cu-OH的新峰,表明在吸附后在生物炭上形成 $Cu(OH)_2$ 的表面络合物,在溶液 $pH=8.0$ 时,对盐酸西环素的吸附效率最高,生物炭表面的正电荷与负电荷达到最大电荷值,静电作用可能是控制吸附过程的主要机制。

纳米金属氧化物生物炭复合材料附着在生物炭表面或内部的某些纳米金属氧化物或氢氧化物颗粒具有光催化能力,如 $TiO_2$ 、MgO和ZnO等。当紫外光照射4h后,亚甲基蓝(Methylene Blue, MB)分子可被 $TiO_2$ /MgO/ZnO/生物炭(BC-TMZ)完全吸附分解成小分子有机物,最大去除能力可达 $114.5\text{ mg/g}$ 。经连续试验4次后,仍可在紫外光照射下完全去除溶液中的MB,具有良好的可重用性<sup>[47]</sup>。Lu等<sup>[48]</sup>比较了 $TiO_2$ 、生物炭单一吸附剂,以及 $TiO_2$ -生物炭复合材料对亚甲基橙(Methylene Orange, MO)的脱色效率。在紫外光照下,单一生物炭对MO的脱色能力较差,脱色率仅为3.43%,MO分子和中间体难以降解。单一 $TiO_2$ 表现出比单一生物炭更好的催化降解性能。 $TiO_2$ 生物炭复合材料对MO的脱色率随生物炭与钛的总比重的增加而增加,最高可达96.88%。通过XRD和XPS对 $TiO_2$ 生物炭复合材料的表征分析,制备的 $TiO_2$ 为锐钛矿晶

体,具有较高的光催化活性,由于 $TiO_2$ 和生物炭之间的相互作用,生物炭作为转换光电子的通道以防止空穴电子对的再结合,对光催化氧化效率具有促进作用。随着生物炭与钛的总比重达到一定量,过量的生物炭堵塞通道,使光电子未能到达催化剂表面,MO脱色率降低至66.11%。Zhang等<sup>[49]</sup>采用溶胶-凝胶法制备了 $TiO_2$ 生物炭( $TiO_2$ -BC)复合材料,用于去除溶液中SMX。在光照条件下,SMX通过羟基化作用、S-N键断裂、异恶唑环开环等一系列反应降解为一些中间体,降低了其生物毒性。经过多个连续的光催化循环, $TiO_2$ -BC也能表现出稳定的光催化活性。掺杂Zn元素可阻碍光生电子和空穴的结合,有效防止 $TiO_2$ 颗粒的团聚,且对SMX的去除率是未掺杂Zn元素 $TiO_2$ -BC的1.37倍<sup>[50]</sup>。有研究报道,将稀土元素作为浸渍元素引入生物炭中,可提高复合材料的热稳定性和化学稳定性,这类吸附剂具有特殊的介孔结构,对亲水性的抗生素有很强的化学亲和力<sup>[51]</sup>。

### 3.1.2 磁性生物炭复合材料去除水体中有机污染物的应用

研究表明,磁性生物炭具有较大的比表面积( $S_{BET}=890\text{ m}^2/\text{g}$ ),含多种表面官能团<sup>[52]</sup>, $Fe_2O_3$ 纳米颗粒的引入降低了生物炭表面的Zeta电位,增强了带负电荷的生物炭与阳离子染料结晶紫(Crystal Violet, CV)之间的静电作用,提高了生物炭对CV的吸附能力,且在生物炭表面具有均匀的吸附位点,最大吸附量为 $349.4\text{ mg/g}$ <sup>[33]</sup>。在外加磁场下,磁性纳米生物炭易于从水体中固液分离。

Chen等<sup>[53]</sup>将活性生物炭浸渍于 $FeCl_3$ 中,在还原气氛下 $Fe(III)$ 转化为 $Fe_3O_4$ 、 $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ 和 $Fe^0$ 负载于活性生物炭上,制备的磁性生物炭用于去除水溶液中的四环素。存在于孔隙和表面的含铁纳米颗粒未显著破坏生物炭的孔隙结构,总孔体积和平均孔径保持不变。从 $N_2$ 吸附脱附等温线和拉曼光谱图谱显示,该磁性生物炭具有巨大的比表面积( $S_{BET}=1710.3\text{ m}^2/\text{g}$ )和良好的微孔结构,石墨化程度较大。四环素与石墨层之间存在强烈的 $\pi-\pi$ EDA作用,与生物炭表面官能团之间可能存在氢键作用,吸附容量达 $423.7\text{ mg/g}$ 。热解磁化过程中的石墨化作用增强了生物炭热稳定性,对环境pH变化影响较小,具有较强的磁性,便于回收利用。

Guo等<sup>[54]</sup>采用水热法制备了磁性稻壳生物炭复合材料,用于去除水溶液中的菲(Phenanthrene,

Phe)。与原生生物炭相比,磁改性后的生物炭比表面积、孔隙度和疏水性均有显著提高,且对Phe的吸附速率加快,1.0 h内达到吸附平衡,吸附能力更强,最大吸附量为97.6 mg/g。复合材料对Phe的吸附机理以 $\pi$ - $\pi$ 共轭作用为主。

### 3.1.3 功能性纳米颗粒生物炭复合材料去除水体中有机污染物的应用

单一功能性纳米颗粒纳米材料成本巨大,若与现有的生物炭技术联合制备新型的纳米复合材料能有效提高生物炭的性能,并仍能保持较低的成本<sup>[55]</sup>。功能性纳米颗粒,如石墨化氮化碳( $g-C_3N_4$ )和纳米零价铁(nZVI)催化氧化还原的性质,可同时吸附和降解有机污染物。Pi等<sup>[56]</sup>制备的石墨化氮化碳( $g-C_3N_4$ )生物炭复合材料对MB有良好的吸附性能和足够的催化位点,脱色率可达91%。 $g-C_3N_4$ 附着或包裹在生物炭表面,孔隙分布均匀。MB的吸附速率和吸附量随着生物炭含量增加而增加。吸附机理以 $\pi$ - $\pi$ EDA作用和静电作用为主。当溶液pH值为3~12时,复合材料表面呈现负电荷,有利于阳离子染料的吸附。纳米零价铁生物炭复合材料具有良好的阳离子可交换能力。Ahmad等<sup>[57]</sup>制备的纳米零价铁生物炭复合材料(nZVI-DBC)阳离子交换量可达 $72.55 \pm 3.95$  col/kg ( $S_{BET} = 220.92$  m<sup>2</sup>/g),对四环素的最大吸附量为89.05 mg/g。四环素在生物炭上的吸附是以孔隙扩散、 $\pi$ - $\pi$ EDA作用和表面物理吸附为主。溶液pH和吸附剂的疏水性对四环素的吸附影响较大,且溶液pH与四环素的吸附呈显著的负相关。

除用纳米材料作为包覆材料外,多种金属盐溶液经化学共沉淀法也可制备功能性纳米生物炭复合材料。MgAl层状双氢氧化物(Layered Double Hydroxide, LDH)生物炭复合材料是通过离子交换将带负电的物质引入层状区域以中和生物质原料或生物炭层中的正电荷<sup>[58-59]</sup>。Mg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>在碱性条件下以沉淀的形式涂覆在生物质原料或生物炭外表面上。复合材料的孔隙结构和表面特征与Mg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>的投加量有关,随着Mg<sup>2+</sup>/Al<sup>3+</sup>摩尔比增大,LDH纳米金属粒子堵塞了生物炭的孔隙,孔径减小,比表面积增大<sup>[8]</sup>。该复合材料表面具有多种活性官能团,为有机分子提供了均匀能量分布的单层活性吸附位点<sup>[36]</sup>。

综上所述,不同生物炭纳米复合材料对有机污染物的去除具有不同特点。目前研究主要是在实

验室内模拟的静态间歇性实验,在复杂的自然水体中和动态模拟等方面的研究还比较缺乏。

### 3.2 生物炭纳米复合材料在土壤/沉积物中的应用

目前,生物炭纳米复合材料在土壤/沉积物中的研究较少。Tao等<sup>[60]</sup>采用化学沉淀法在玉米秸秆上制备了铁基生物炭(FeMBC),FeMBC与鲁氏不动杆菌DMS32复合材料(BFeMBC)能有效加快土壤中除草剂阿特拉津的降解速度。FeMBC可促进细菌生物膜的形成,并通过氢键作用与阿特拉津的芳香环相互作用,有利于微生物捕获土壤中的阿特拉津。研究表明,生物炭表面官能团的电子传递及铁在生物炭上的氧化还原对微生物群落有显著影响,BFeMB能有效提高受阿特拉津污染土壤中微生物群落的多样性,且稀有菌丰度的增加对稳定营养循环具有一定作用,从而促进微生物的活性和污染物的降解能力。除用于单一有机污染外,纳米金属氧化物生物炭复合材料还可应用于对抗生素和重金属复合污染的沉积物原位修复。Tao等<sup>[61]</sup>用MgCl<sub>2</sub>改性的生物炭(BCM)对SMX和Cd污染的沉积物进行修复。沉积物中BCM的添加为SMX提供了许多非均质的吸附位点,且沉积物中大量的官能团(如脂类和芳香类)可通过氢键和共价键在内的多种机制对SMX发生吸附。随着Cd<sup>2+</sup>的加入,沉积物中SMX的吸附量明显增加,原因是金属离子与有机污染物之间发生络合作用,金属离子水化层的形成,静电作用及阳离子桥键等多种机制影响沉积物对SMX的吸附,且SMX与Cd<sup>2+</sup>的络合可提高SMX的疏水性,并降低了带负电荷的沉积物与SMX之间的静电斥力。因此,沉积物中添加合适浓度Cd<sup>2+</sup>可改善BCM对沉积物中SMX修复,可降低SMX对植物的毒害作用。

Wu等<sup>[62]</sup>研究了负载Ni/Fe纳米颗粒生物炭材料对土壤-植物系统中多溴二苯醚积累和迁移的影响。研究发现,Ni/Fe纳米颗粒生物炭材料可降低土壤中低浓度多溴二苯醚的吸收和迁移,改善了土壤的理化性质,并提高土壤肥力,有利于植物的生长。Oleszczuk和Koltowski<sup>[63]</sup>研究了nZVI与生物炭分别修复受PAHs污染的土壤。研究表明,nZVI的剂量对污染土壤中总PAHs和游离PAHs的含量无明显变化。nZVI与生物炭共同施用能显著降低污染土壤中总PAHs和游离PAHs的含量,通过氧化还原作用促进PAHs的降解,降低PAHs在土壤中的半衰期和生物毒性。Li等<sup>[64]</sup>采用液相还原法制

备生物炭负载 nZVI 和过硫酸盐,并通过间歇实验研究了不同因素对堆放电子垃圾周边土壤中十溴联苯醚(Decabromodiphenyl ether, BDE209)降解效率的影响。结果表明,当溶液 pH 为 3,反应温度为 40 °C 条件下,土壤中 BDE209 可在 240 min 内去除 82.06%。

Dong 等<sup>[65]</sup>采用化学沉淀法合成了含 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、过硫酸盐(Persulfate, PS)的生物炭复合材料(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-BB/PS),研究了反应参数(初始 pH, PS 浓度, 催化剂计量)对降解效率的影响。研究表明,在 PS 浓度为 1.7×10<sup>-5</sup> mol/L, 催化剂浓度为 3.33 g/L, 初始 pH 为 3.0 时,降解效率最大达到 86%。可能存在的机制主要是 Fe<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup>之间由于氧化还原作用,生物炭表面上含氧官能团作为电子转移的介质,且 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒作为催化剂,促进了 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-BB/PS 系统中的产生,有效降解和矿化海洋沉积物中的 PAHs。

尽管生物炭纳米复合材料具有比表面积、孔隙结构等优点,但在长期修复和复杂土壤环境下,生

物炭纳米复合材料与土壤微生物、土壤有机质和土壤矿物之间的相互作用可能会造成金属氧化物纳米颗粒的潜在释放<sup>[66-68]</sup>。因此,需进一步提高生物炭纳米复合材料在环境中的稳定性,减少毒性纳米颗粒的释放,促进纳米材料有益部分的应用。在实际应用前,明确生物炭纳米复合材料与环境介质的物理化学作用及潜在生态毒性,尽量减少生物炭纳米复合材料对生态系统和人类健康的危害<sup>[16]</sup>。

## 4 结论与展望

生物炭纳米复合材料较大的比表面积和丰富的孔径结构、多种官能团和表面电荷便于有机污染物在其表面的吸附,有利于环境中有机污染物的去除。在复杂的外界环境条件下,多种因素都会对吸附材料的去除效果产生不利影响。增强生物炭材料的吸附能力和稳定性,减少有毒纳米金属颗粒的释放,仍是今后生物炭纳米材料在有机污染物修复方面的主要研究方向。此外,还需克服社会经济约束和环境公共卫生风险等难题。

## 参 考 文 献

- [1] Gupta H. Removal of Phenanthrene from water using activated carbon developed from orange rind [J]. *International Journal of Scientific Research in Environmental Sciences*, 2015, 3: 248-255.
- [2] Nasrullah A, Saad B, Bhat A H, et al. Mangosteen peel waste as a sustainable precursor for high surface area mesoporous activated carbon: Characterization and application for methylene blue removal [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 211: 1190-1200.
- [3] Sun P, Hui C, Azim Khan R, et al. Efficient removal of crystal violet using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-coated biochar: the role of the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and modeling study their adsorption behavior [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(1): 12638.
- [4] Zhang C, Lai C, Zeng G, et al. Efficacy of carbonaceous nanocomposites for sorbing ionizable antibiotic sulfamethazine from aqueous solution [J]. *Water Research*, 2016, 95: 103-112.
- [5] Li R, Liang W, Wang J J, et al. Facilitative capture of As(V), Pb(II) and methylene blue from aqueous solutions with MgO hybrid sponge-like carbonaceous composite derived from sugarcane leafy trash [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 212: 77-87.
- [6] Li H, Hu J, Meng Y, et al. An investigation into the rapid removal of tetracycline using multilayered graphene-phase biochar derived from waste chicken feather [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 603-604: 39-48.
- [7] Oladipo A A, Ifebajo A O. Highly efficient magnetic chicken bone biochar for removal of tetracycline and fluorescent dye from wastewater: Two-stage adsorber analysis [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 209: 9-16.
- [8] Meili L, Lins P V, Zanta C L P S, et al. MgAl-LDH/Biochar composites for methylene blue removal by adsorption [J]. *Applied Clay Science*, 2019, 168: 11-20.
- [9] Sohi S P, Krull E, Lopez C E, et al. A review of biochar and its use and function in soil [J]. *Advances in Agronomy*, 2010, 105: 47-82.
- [10] Zhu X, Li C, Li J, et al. Thermal treatment of biochar in the air/nitrogen atmosphere for developed mesoporosity and enhanced adsorption to tetracycline [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 263: 475-482.
- [11] Lehmann J, Gaunt J, Rondon M. Biochar sequestration in terrestrial ecosystems—A review [J]. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 2006, 11(2): 403-427.
- [12] Lehmann J. A handful of carbon [J]. *Nature*, 2007, 447(7141): 143-144.
- [13] Roberts K G, Gloy B A, Joseph S, et al. Life cycle assessment of biochar systems: Estimating the energetic, economic, and climate change potential [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(2): 827-833.
- [14] Liu S, Xu W, Liu Y, 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.
- [15] Devi P, Saroha A K. Simultaneous adsorption and dechlorination of pentachlorophenol from effluent by Ni-ZVI magnetic biochar composites syn-

- thesized from paper mill sludge[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 271: 195–203.
- [16] Tan X, Liu Y, Gu Y, et al. Biochar-based nano-composites for the decontamination of wastewater: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 212: 318–333.
- [17] Li H, Hu J, Wang X, et al. Development of a bio-inspired photo-recyclable feather carbon adsorbent towards removal of amoxicillin residue in aqueous solutions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 373: 1380–1388.
- [18] Cunha G da C, dos Santos B T, Alves J R, et al. Applications of magnetic hybrid adsorbent derived from waste biomass for the removal of metal ions and reduction of 4-nitrophenol[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 213: 236–246.
- [19] Zhang M, Gao B, Yao Y, et al. Phosphate removal ability of biochar/MgAl-LDH ultra-fine composites prepared by liquid-phase deposition[J]. *Chemosphere*, 2013, 92( 8): 1042–1047.
- [20] Kastner J R, Mani S, Juneja A. Catalytic decomposition of tar using iron supported biochar[J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 130: 31–37.
- [21] Paravannoor A. One-pot synthesis of biochar wrapped Ni/NiO nanobrick composites for supercapacitor applications [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 823: 656–662.
- [22] Nan W, Zhao Y, Ding Y, et al. Mechanically flexible electrospun carbon nanofiber mats derived from biochar and polyacrylonitrile[J]. *Materials Letters*, 2017, 205: 206–210.
- [23] Oliveira P R, Kalinke C, Mangrich A S, et al. Copper hexacyanoferrate nanoparticles supported on biochar for amperometric determination of isoniazid[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 285: 373–380.
- [24] Lehmann J and Joseph S. *Biochar for Environmental Management*[M]. New York: Routledge, 2015.
- [25] Ahmad M, Lee S S, Dou X, et al. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 118: 536–544.
- [26] Ahmad M, Lee S S, Rajapaksha A U, et al. Trichloroethylene adsorption by pine needle biochars produced at various pyrolysis temperatures[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 143: 615–622.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] Rillig M C, Wagner M, Salem M, et al. Material derived from hydrothermal carbonization: Effects on plant growth and arbuscular mycorrhiza[J]. *Applied Soil Ecology*, 2010, 45( 3): 238–242.
- [30] Xiao L P, Shi Z J, Xu F, et al. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 118, 619–623.
- [31] Rattanachueskul N, Saning A, Kaowphong S, et al. Magnetic carbon composites with a hierarchical structure for adsorption of tetracycline, prepared from sugarcane bagasse via hydrothermal carbonization coupled with simple heat treatment process[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 226: 164–172.
- [32] Inyang M, Dickenson E. The potential role of biochar in the removal of organic and microbial contaminants from potable and reuse water: A review [J]. *Chemosphere*, 2015, 134: 232–240.
- [33] Ahmed M B, Zhou J L, Ngo H H, et al. Single and competitive sorption properties and mechanism of functionalized biochar for removing sulfonamide antibiotics from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 311: 348–358.
- [34] 王宁, 侯艳伟, 彭静静, 等. 生物炭吸附有机污染物的研究进展[J]. *环境化学*, 2012, 31( 3): 287–295.
- [35] Teixidó M, Pignatello J J, Beltrán J L, et al. Speciation of the ionizable antibiotic sulfamethazine on black carbon ( biochar) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45( 23): 10020–10027.
- [36] Tan X, Liu Y, Gu Y, et al. Biochar pyrolyzed from MgAl-layered double hydroxides pre-coated ramie biomass ( *Boehmeria nivea* ( L.) Gaud.: Characterization and application for crystal violet removal[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 184( 1): 85–93.
- [37] Zhang D, Pan B, Wu M, et al. Adsorption of sulfamethoxazole on functionalized carbon nanotubes as affected by cations and anions[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159( 10): 2616–2621.
- [38] Zhang Z, Sun K, Gao B, et al. Adsorption of tetracycline on soil and sediment: Effects of pH and the presence of Cu( II) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190( 1–3): 856–862.
- [39] Pei Z, Yang S, Li L, et al. Effects of copper and aluminum on the adsorption of sulfathiazole and tylosin on peat and soil[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 184: 579–585.
- [40] Ahmed M B, Zhou J L, Ngo H H, et al. Nano-Fe<sub>0</sub> immobilized onto functionalized biochar gaining excellent stability during sorption and reduction of chloramphenicol via transforming to reusable magnetic composite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 322: 571–581.
- [41] Afzal M Z, Sun X F, Liu J, et al. Enhancement of ciprofloxacin sorption on chitosan/biochar hydrogel beads[J]. *Science of The Total Environment*, 2018, 639: 560–569.
- [42] Zhang S and Lu X. Treatment of wastewater containing Reactive Brilliant Blue KN-R using TiO<sub>2</sub>/BC composite as heterogeneous photocatalyst and adsorbent[J]. *Chemosphere*, 2018, 206: 777–783.
- [43] Ben Y, Fu C, Hu M, et al. Human health risk assessment of antibiotic resistance associated with antibiotic residues in the environment: A review

- [J]. *Environmental Research*, 2018, 169: 483–493.
- [44] Kuppusamy S, Kakarla D, Venkateswarlu K, et al. Veterinary antibiotics ( VAs) contamination as a global agro-ecological issue: A critical view [J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2018, 257: 47–59.
- [45] Reguyal F, Sarmah A K. Site energy distribution analysis and influence of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles on sulfamethoxazole sorption in aqueous solution by magnetic pine sawdust biochar [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 233, 510–519.
- [46] Liu S, Xu W, Liu Y, 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.
- [47] Zhai S, Li M, Wang D, et al. In situ loading metal oxide particles on bio-chars: Reusable materials for efficient removal of methylene blue from wastewater [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 220: 460–474.
- [48] Lu L, Shan R, Shi Y, et al. A novel  $\text{TiO}_2$ /biochar composite catalysts for photocatalytic degradation of methyl orange [J]. *Chemosphere*, 2019, 222, 391–398.
- [49] Zhang H, Wang Z, Li R, et al.  $\text{TiO}_2$  supported on reed straw biochar as an adsorptive and photocatalytic composite for the efficient degradation of sulfamethoxazole in aqueous matrices [J]. *Chemosphere*, 2017, 185, 351–360.
- [50] Xie X, Li S, Zhang H, et al. Promoting charge separation of biochar-based Zn- $\text{TiO}_2$ /pBC in the presence of ZnO for efficient sulfamethoxazole photodegradation under visible light irradiation [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 659, 529–539.
- [51] Yi S, Sun Y, Hu X, et al. Porous nano-cerium oxide wood chip biochar composites for aqueous levofloxacin removal and sorption mechanism insights [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 25( 26) : 25629–25637.
- [52] Mubarak N M, Kundu A, Sahu J N, et al. Synthesis of palm oil empty fruit bunch magnetic pyrolytic char impregnating with  $\text{FeCl}_3$  by microwave heating technique [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2014, 61: 265–275.
- [53] 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*, 2011, 50( 11) : 3059–3066.
- [54] Guo W, Wang S, Wang Y, 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.
- [55] Wang S, Sun H, Ang H M, et al. Adsorptive remediation of environmental pollutants using novel graphene-based nanomaterials [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 226: 336–347.
- [56] Pi L, Jiang R, Zhou W, et al. g- $\text{C}_3\text{N}_4$  Modified biochar as an adsorptive and photocatalytic material for decontamination of aqueous organic pollutants [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 358: 231–239.
- [57] Ahmad M, Usman A R A, Rafique M I, et al. Engineered biochar composites with zeolite, silica, and nano-zerovalent iron for the efficient scavenging of chlortetracycline from aqueous solutions [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26( 15) : 15136–15152.
- [58] Guo X, Yin P, Yang H. Superb adsorption of organic dyes from aqueous solution on hierarchically porous composites constructed by ZnAl-LDH/ $\text{Al}(\text{OH})_3$  nanosheets [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 259: 123–133.
- [59] Kuznetsova A, Domingues P M, Silva T, et al. Antimicrobial activity of 2-mercaptobenzothiazole released from environmentally friendly nanostructured layered double hydroxides [J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2017, 122( 5) : 1207–1218.
- [60] Tao Y, Hu S, Han S, et al. Efficient removal of atrazine by iron-modified biochar loaded *Acinetobacter lwoffii* DNS32 [J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 682: 59–69.
- [61] Tao Q, Li B, Li Q, et al. Simultaneous remediation of sediments contaminated with sulfamethoxazole and cadmium using magnesium-modified biochar derived from *Thalia dealbata* [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 659: 1448–1456.
- [62] Wu J, Yi Y, Fang Z, et al. Effects of biochar on phytotoxicity and translocation of polybrominated diphenyl ethers in Ni/Fe bimetallic nanoparticle-treated soil [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 25( 3) : 2570–2579.
- [63] Oleszczuk P, Kołtowski M. Effect of co-application of nano-zero valent iron and biochar on the total and freely dissolved polycyclic aromatic hydrocarbons removal and toxicity of contaminated soils [J]. *Chemosphere*, 2017, 168: 1467–1476.
- [64] Li H, Zhu F, He S. The degradation of decabromodiphenyl ether in the e-waste site by biochar supported nanoscale zero-valent iron/persulfate [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 183: 109540.
- [65] Dong C D, Chen C W, Hung C M. Synthesis of magnetic biochar from bamboo biomass to activate persulfate for the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 245, 188–195.
- [66] Zhang X, Zhou Y, Xu T, et al. Toxic effects of CuO, ZnO and  $\text{TiO}_2$  nanoparticles in environmental concentration on the nitrogen removal, microbial activity and community of Anammox process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 332, 42–48.
- [67] Aruoja V, Dubourguier H C, Kasemets K, et al. Toxicity of nanoparticles of CuO, ZnO and  $\text{TiO}_2$  to microalgae *Pseudokirchneriella subcapitata* [J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407( 4) : 1461–1468.
- [68] Dasari T P, Pathakoti K, Hwang H M. Determination of the mechanism of photoinduced toxicity of selected metal oxide nanoparticles ( ZnO,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{TiO}_2$ ) to *E. coli* bacteria [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25( 5) : 882–888.

## A Review of Researches on Removal of Organic Pollutants in the Environment by Biochar-nanocomposites

DAI Wenjing<sup>1,3</sup>, HU Jian<sup>2</sup>, WU Pan<sup>1</sup>, LIU Taoze<sup>3</sup>, LU Ran<sup>4</sup>

- ( 1. College of Resource and Environmental Engineer , Guizhou University , Guiyang 550025 , China;  
2. Research Center for Eco-Environmental Sciences , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100085 , China;  
3. State Key Laboratory of Environment Geochemistry , Institute of Geochemistry , Chinese Academy of Sciences ,  
Guiyang 550081 , China; 4. Chinese Academy for Environmental Planning , Beijing 100012 , China)

**Abstract:** Biochar has been widely used in environmental remediation , carbon sequestration , soil modification and etc. in recent years. Compared to the primary biochar , biochar nanocomposites , which are made from biochar and nanomaterials , have greatly improved surface area , pore structure , functional groups and ability of catalytic degradation , so they are more sustainable and efficient on removing organic pollutants. This paper introduces different preparation processes of biochar nanocomposites systematically and emphasizes the mechanism and application of biochar nanocomposites in the removal of organic pollutants in different environmental media. This work may provide some theoretical and technical supports for the engineering and commercialization of biochar nanocomposites in the field of environmental remediation in the future.

**Key words:** biochar nanocomposites; organic pollutants; adsorption mechanism; application