

化学改性生物炭介导水中新污染物去除的研究进展

李希婷^{1,2}, 董浩然^{1,2,*}

(1. 湖南大学 环境科学与工程学院, 湖南 长沙 410082; 2. 环境生物与控制

教育部重点实验室(湖南大学), 湖南 长沙 410082)

摘要:新污染物是一类浓度相对较低但毒性很高的污染物,可以在生物体内富集,并通过食物链转移到人体,对环境生态和人体健康都构成很大威胁。此外,新污染物在环境中的危害具有潜在性、隐蔽性和持久性,因此选择适当的方法对新污染物进行风险管控具有重要的现实意义。在我国推行“双碳行动”的大背景下,人们对生物炭吸附去除新污染物产生了广泛的研究兴趣。然而,需要注意的是,原始生物炭在许多应用中存在局限性,例如吸附能力弱、选择性差、化学稳定性较低等。因此,有必要对生物炭进行改性,以提高其在水污染处理中的应用。目前,生物炭改性方法中,化学改性是最为广泛应用的一种方法。本文介绍了三种常见的化学改性方法,包括酸改性、碱改性以及金属盐/氧化物改性,并阐述它们提高生物炭物理化学性能的机制。此外,还分析了化学改性生物炭介导新污染物去除的增效机制,主要涉及吸附和高级氧化过程。总结了近五年来化学改性生物炭对药品及个人护理产品(PPCPs)、内分泌干扰物(EDCs)、全氟化合物(PFCs)和微塑料(MPs)等典型新污染物去除方面的研究进展。最后,本文提出了化学改性生物炭介导新污染物去除的未来探索方向,旨在为水中新污染物的绿色高效去除提供参考。

关键词:化学改性;生物炭;新污染物;吸附;高级氧化

中图分类号:X705

文献标识码:A

Advances in the removal of emerging contaminants from water mediated by chemically modified biochar

LI Xiting^{1,2}, DONG Haoran^{1,2,*}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. Key Laboratory of Environmental Biology and Pollution Control (Hunan University), Ministry of Education, Changsha 410082, China)

Abstract: Emerging contaminants are pollutants with relatively low concentration but high toxicity. They can be enriched in living organisms and transferred to the human body through the food chain, posing a significant threat to environmental ecology and human health. Additionally, the harm caused by emerging contaminants in the environment is latent, hidden and persistent. Therefore, it is of great practical significance to choose appropriate methods to control the risk of emerging contaminants. In the context of "double carbon action", biochar adsorption for emerging contaminants removal has aroused extensive research interest. However, it should be noted that the original biochar has limitations in many applications, such as weak adsorption capacity, poor selectivity, and low chemical stability. Therefore, it is necessary to modify biochar to improve its application in water treatment. Currently, chemical modification of biochar is the most widely used method of modification. This paper introduces three commonly used chemical modification methods of biochar: acid modification, alkali modification and metal salt/oxide modification. The mechanisms by which these methods enhance the physical and

收稿日期:2023-08-21

DOI:10.20078/j.eep.20230806

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52122011);湖南省科技创新计划资助(2021RC3050)

作者简介:李希婷(2002—),女,江西上饶人,研究生,研究方向为环境纳米材料的研发及地下水污染修复。E-mail:lxt2002@hnu.edu.cn

通讯作者:董浩然(1984—),男,内蒙古赤峰人,教授,研究方向为环境纳米材料的研发及地下水污染修复。E-mail:dongh@hnu.edu.cn

chemical properties of biochar are also discussed. Furthermore, the synergistic mechanism of chemically modified biochar mediated removal of emerging contaminants is analyzed, primarily involving adsorption and advanced oxidation processes. The research progress of chemically modified biochar in the removal of typical emerging contaminants such as PPCPs, EDCs, PFCs and MPs in the past five years is summarized. Finally, this paper proposes future research directions for the chemically modified biochar mediated removal of emerging contaminants to provide a reference for the green and efficient removal of emerging contaminants from water.

Keywords: Chemical modification; Biochar; Emerging contaminants; Adsorption; Advanced oxidation

0 引言

新污染物是指经常存在于环境中,对生态环境和人体健康存在较大风险,但尚未纳入管理或现有管理措施不足的一系列天然或人工合成的有毒有害物质^[1]。目前,受到国内外广泛关注的典型新污染物主要包括药品和个人护理产品(PPCPs)、内分泌干扰物(EDCs)、全氟化合物(PFCs)和微塑料(MPs)等,这些污染物通常因其部分或不完全生物降解性而对生态环境和人体健康产生负面影响^[2]。例如,EDCs通过仿造、抑制和改变激素损害人体内分泌系统,此外还可通过动物饮食积累严重破坏食物链,从而影响生态系统平衡^[3]。党中央、国务院高度重视新污染物风险管控和污染治理,习近平总书记多次就新污染物治理作出重要指示。2018年5月,习近平总书记在全国生态环境保护大会上提出,对新污染物治理开展专项研究和前瞻研究。2022年5月,国务院办公厅印发《关于新污染物治理行动方案的通知》,明确了我国新污染物治理的总体思路。2023年3月,我国开始施行《重点管控新污染物清单(2023年版)》,加大了对新污染物的管控力度。由于新污染物的危害具有潜在性、隐蔽性和持久性等特性^[4],我国一再出台相关政策来控制管理其环境风险。因此,寻找绿色清洁的去除技术来实现新污染物的高效去除迫在眉睫。

2020年9月,习近平总书记在第七十五届联合国大会上提出“双碳目标”,即“中国的二氧化碳排放力争于2030年前达到峰值,2060年前实现碳中和”。“双碳目标”的实现依赖于可再生能源的大规模发展,而生物质是最重要的可再生能源之一,其构成以农业废弃物、畜禽粪便和林业废弃物为主。推进绿色环保且储量丰富的生物质材料资源化利用是实现“双碳目标”的重要技术途径^[5]。生物炭是生物质废弃物资源化最重要的产

物之一,其富含表面官能团,且具有高孔隙率、高比表面积、高吸附性能、物理化学性质可调节等特性,广泛应用于水中新污染物的去除。然而,原始生物炭在许多应用中存在一定的局限性,如吸附能力较弱、选择性差、化学稳定性较低等^[6],因此可通过一系列方法对原始生物炭进行改性。生物炭改性最常见的方法有物理法、生物法和化学法,其中化学法最为常用,在新污染物去除中得到了广泛的应用。

针对化学改性生物炭介导新污染物去除的研究进展,本文首先介绍了酸改性、碱改性以及金属盐/氧化物改性等三种最为常用的生物炭化学改性方法及其增强生物炭物理化学性能的机制。此外,还分析了化学改性生物炭在吸附和高级氧化过程中介导新污染物去除的增效机制。随后总结了近五年来化学改性生物炭对PPCPs、EDCs、PFCs和MPs等典型新污染物去除的研究进展。最后,本文还提出了化学改性生物炭介导新污染物去除的未来发展方向,以期为水中新污染物的绿色高效去除提供参考。

1 生物炭化学改性方法

生物炭是一种由废弃生物质材料经高温热解、气化、烘焙或水热炭化过程得到的含碳材料^[7],其中高温热解是较为常用的制备方法。为提高原始生物炭的物理化学性能以适应不同应用需求,研究人员通过在生物炭的表面引入不同的官能团或化学物质,以改变其性质和功能^[8]。如图1所示,在对生物炭进行各种化学改性的过程中,其物理化学性质发生改变,主要体现在两个方面:一方面是原始生物炭的比表面积和总孔隙率发生变化,另一方面是其元素组成和表面官能团的改变。化学改性为生物炭赋予了更多的功能和更大的应用潜力,使其在环境污染治理、水处理、储能等领域发挥重要的作用。不同的化学改性方

法对生物炭性能的影响存在一定的差异,目前应用较多的化学改性方法主要是酸、碱以及金属盐/氧化物改性。

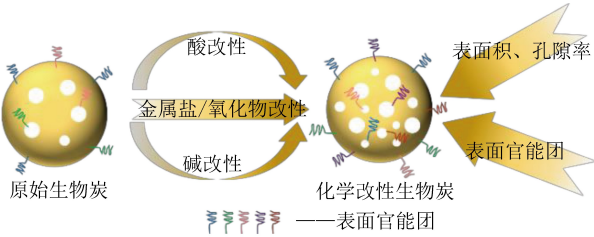


图1 化学改性改善生物炭物理化学性质

Fig. 1 Chemical modification to improve physicochemical properties of biochar

1.1 酸改性

生物炭的酸改性主要是指在一定温度下,将生物炭浸泡在酸溶液中,浸泡和搅拌一定时间,随后进行洗涤和干燥,必要时再次进行热解,以获得所需的改性生物炭。通过调节反应条件,如温度、酸浓度和浸泡时间等,可以调控酸改性程度和生物炭性能。目前常用的生物炭酸活化试剂有 H_3PO_4 、 HNO_3 、 HCl 、 HF 等,其通过去除杂质以及在生物炭表面引入酸性官能团^[9],从而改善生物炭的物理化学性能。酸改性可以增大生物炭的比表面积和孔隙率,并且由于表面官能团的增加而增强生物炭复合结构的稳定性^[10]。CHU 等^[10]研究发现,原始松木锯屑生物炭的表面积和总孔容分别为 $411 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.18 \text{ cm}^3/\text{g}$,而经过磷酸改性后表面积和总孔容分别增加至 $1\ 627 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.87 \text{ cm}^3/\text{g}$,且经过磷酸改性后,生物炭表面磷的含量显著增高,有机磷酸酯桥通过磷酸根的交联保护碳骨架免于微孔塌陷,提高生物炭复合材料的稳定性。除此之外,酸改性还能提高生物炭的亲水性。LUIZA 等^[11]利用 20% 硝酸溶液对生物炭进行改性,并通过水滴渗透时间评估改性前后生物炭的润湿性,研究发现与未改性生物炭相比,硝酸改性后的生物炭润湿性增加了 4.75 倍。酸改性生物炭在环境污染治理领域发挥着重要的作用,应用前景广阔,但仍面临着一些挑战,例如选择性有限,故在实际应用中需要根据具体的污染物类型和水体特性选择合适的酸活化试剂改性生物炭材料。

1.2 碱改性

碱改性中使用较多的试剂主要有 KOH 、 $NaOH$ 和 $NH_3 \cdot H_2O$ 。对于固体试剂,通常有两种活化方式可供选择,一种是将生物炭或生物炭前体物质直接与碱试剂物理混合再进行热解,另一种方

法与酸活化类似,即将生物炭或生物炭前体物质浸泡于碱溶液中,再进行洗涤、干燥和热解。研究表明,通过物理混合方式对生物炭进行活化一般比溶液浸渍方式取得的活化效果好^[12]。碱改性可以增加生物炭的比表面积、总孔容和含氧官能团的数量,从而促进污染物的吸附或降解去除,同时碱试剂可以与生物炭表面官能团发生反应,产生表面正电荷,增强对废水中带负电物质的吸附^[13]。此外,经过碱试剂对生物质进行预处理后,改性生物炭的亲水性降低,使其能够通过疏水相互作用吸附污染物^[14]。ZHANG 等^[15]以稻壳生物质废弃物为原料,利用 $NaOH$ 改性制备了稻壳衍生生物炭,比表面积和孔隙体积与原始生物炭相比分别增长了 85.6 倍和 4.44 倍,对雌激素也具有更高的吸附能力,这主要归因于其较高的比表面积和优异的疏水性。值得注意的是,使用 $NH_3 \cdot H_2O$ 对生物炭改性,能够在生物炭结构中引入额外的含氮官能团,使生物炭富含氮元素,促进其高吸附和高催化转化/降解能力,并丰富其性能^[16-17]。

1.3 金属盐/氧化物改性

除了酸碱改性生物炭以外,金属盐和金属氧化物也常被用于生物炭改性。金属盐和金属氧化物的修饰会影响生物炭的结构和表面化学性质,且部分磁性金属的修饰有利于生物炭材料的回收利用。目前常用的金属盐改性剂主要有碳酸氢盐、碳酸盐、磷酸盐和氯化物等,而金属氧化物中涉及到的金属主要包括铁、锰、镁、铝和锌等^[18]。ZHANG 等^[19]将干燥的木薯乙醇污泥 (CES) 浸渍于 $NaHCO_3$ 溶液并剧烈搅拌 2 h,干燥后经高温热解及酸洗制备得到改性生物炭。由于静电引力、氢键、 $\pi-\pi$ 相互作用和孔隙填充等作用, $NaHCO_3$ 改性生物炭对四环素的吸附能力 (154.45 mg/g) 大大高于原始生物炭对四环素的吸附能力 (34.04 mg/g)。QIN 等^[20]利用 $Fe(NO_3)_3$ 和 $ZnCl_2$ 共同改性杨树生物炭,研究表明在杨树生物质热解过程中, $Fe(NO_3)_3$ 和 $ZnCl_2$ 在生物炭上复合形成 Fe_3O_4 和 ZnO ,形成有价值的生物炭基磁性光催化剂,制得的改性杨树生物炭对环丙沙星可达到 92.02% 的降解去除率,并且由于该改性生物炭具有磁性,在外加磁场作用下可回收再利用。除了上述常见金属盐/氧化物外, K_2FeO_4 也逐渐引起人们关注,该试剂集 K 的活化性质和 Fe 物种的催化性质于一体^[21],值得进一步研究。

2 化学改性生物炭在不同反应过程中介导新污染物去除的增效机制

目前生物炭主要在吸附和高级氧化过程中介导新污染物去除,其效率通常取决于生物炭改性后的物理化学性质,下面主要介绍化学改性生物炭在吸附和高级氧化过程中介导新污染物去除的增效机制。

2.1 吸附

改性生物炭是新污染物修复中常用的吸附剂,其对新污染物的吸附过程通常涉及多种相互作用,如图 2 所示,主要包括 $\pi-\pi$ 键相互作用、氢键相互作用、静电作用、疏水作用和孔隙填充等^[22],在生物炭吸附污染物的实际过程中,以上各机制通常并不是单独起作用,而是共同起联合作用^[23]。生物炭与污染物之间的相互作用与生物炭表面性质密切相关,比表面积和孔隙分布是影响生物炭表面吸附的重要因素,经过化学改性后,新增的微孔可以促进某些污染物的物理吸附,而中孔有助于污染物扩散,从而加速吸附动力学^[8]。经过碱改性的生物炭表面可产生正电荷,有利于增强其与带负电有机分子之间的静电引力从而增强吸附反应^[13]。此外,化学改性生物炭表面含有不同的官能团,官能团是决定有机化合物化学性质的原子或原子团,如酮基和羧基等,它们可以作为电子供体,从而通过与芳香族化合物形成 $\pi-\pi$ 相互作用来增强芳香族化合物的吸附^[8]。有些官能团之间还可以相互反应从而形成氢键,而氢键具有很强的键能,不易分离,从而增强吸附作用。

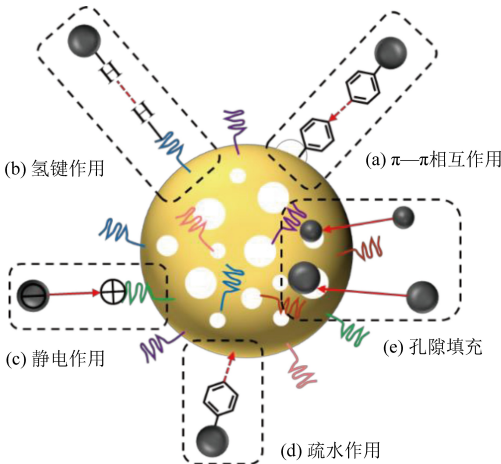


图 2 化学改性生物炭吸附新污染物机制

Fig. 2 Adsorption mechanism of emerging contaminants by chemically modified biochar

2.2 高级氧化

2.2.1 类 Fenton 氧化

类 Fenton 氧化是由其它化学物质代替 Fe^{2+} 催化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 并对污染物进行氧化降解的过程^[24]。生物炭可以形成环境持久性自由基,而环境持久性自由基可以直接激活 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ ^[25],从而降解污染物,如图 3(a)是改性生物炭在类芬顿氧化过程中介导新污染物去除的机制示意图。HUANG 等^[26]研究表明,当生物炭的比表面积和孔隙率得到提高,或表面碱性官能团增多时,有利于类 Fenton 反应的进行。生物炭的催化能力可能取决于电子密度的移动,经过化学改性后生物炭具有更大的比表面积和微孔结构,有利于促进电子转移,从而增强催化作用。此外,碱性官能团会在生物炭表面表现出很强的正电荷,从而使电子传递效果大大提高^[26]。化学改性生物炭除了直接催化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 外,还可以作为催化剂的支撑材料介导 H_2O_2 的活化。催化剂粒子广泛分布在化学改性生物炭上,可提高反应活性,生物炭还可以保护催化剂颗粒免遭钝化,使催化反应高效进行^[27-28]。

2.2.2 过硫酸盐氧化

过硫酸盐氧化一般是指通过催化剂活化过硫酸盐产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 等物质从而氧化降解污染物^[29]。生物炭经过功能化改性后,具有更加丰富的活性位点,如持久性自由基(PFRs)、含氧官能团(OFGs)、表面缺陷、杂原子、金属离子、氧空位、石墨化碳等^[30],从而大大增强原始生物炭对于过硫酸盐的催化性能,其在过硫酸盐氧化过程中介导新污染物去除的机制如图 3(b)所示。不同的改性方法通常会导致生物炭不同的表面性质和电子密度。因此化学改性方法可以通过影响生物炭的理化性质影响其催化能力。例如,在生物炭的氮掺杂中,氮种组成的不同会导致生物炭催化稳定性的不同,石墨型氮比吡啶型和吡咯型氮表现出更好的催化潜力和抗性^[31]。

2.2.3 光催化氧化

图 3(c)是化学改性生物炭在光催化氧化过程中介导新污染物去除的机制示意图。在光催化氧化过程中,生物炭可以减少电子-空穴对的快速重组^[32],并将污染物捕集在其表面,因而常被用于负载光催化剂,提高其催化效率。改性生物炭负载光催化剂后,其催化活性和催化效率均能得到大幅提升,主要原因有以下几点^[33]:第一,化学

改性后的生物炭具有丰富的表面官能团和大量可用孔隙,使纳米光催化剂均匀地分散在生物炭表面,增大了光催化剂的表面积和活性位点数;第二,当光催化剂与非晶生物炭杂化时,纳米材料的反应性可以通过电子传递而增加;第三,由于改性生物炭表面的醌基具有氧化还原活性,使其有助于储存电子;第四,改性生物炭与光催化剂进行杂化后,可以增强光催化中的电荷分离,从而延长光催化剂的作用时间;第五,光催化剂通过与改性生物炭杂化来减小其带隙。

2.2.4 电化学氧化

电 Fenton 工艺是一种电化学高级氧化过程,其在酸性条件下通过氧的双电子还原在阴极产生

H_2O_2 ,随后在 Fe^{2+} 催化下产生 $\cdot OH$ 用于氧化降解污染物。化学改性生物炭表面高度的石墨化、高孔隙率以及丰富的含氧官能团能够有效促进电子传递,在电 Fenton 氧化工艺中表现出优异的阴极性能^[27],其对新污染物的降解过程如图 3 (d) 所示。FDEZ SANROMÁN 等^[34] 研究表明,在电 Fenton 工艺中,阴极活性位点与水中活性氧的接触是氧还原反应和生成 H_2O_2 的主要限制步骤。化学改性生物炭在电 Fenton 工艺中介导新污染物去除的增效机制主要在于其表面丰富的含氧官能团和高比表面积^[35]。含氧官能团提高了生物炭的亲水性,可促进阴极与溶解氧的接触^[27],有利于生成 H_2O_2 ,从而促进电 Fenton 反应高效进行。

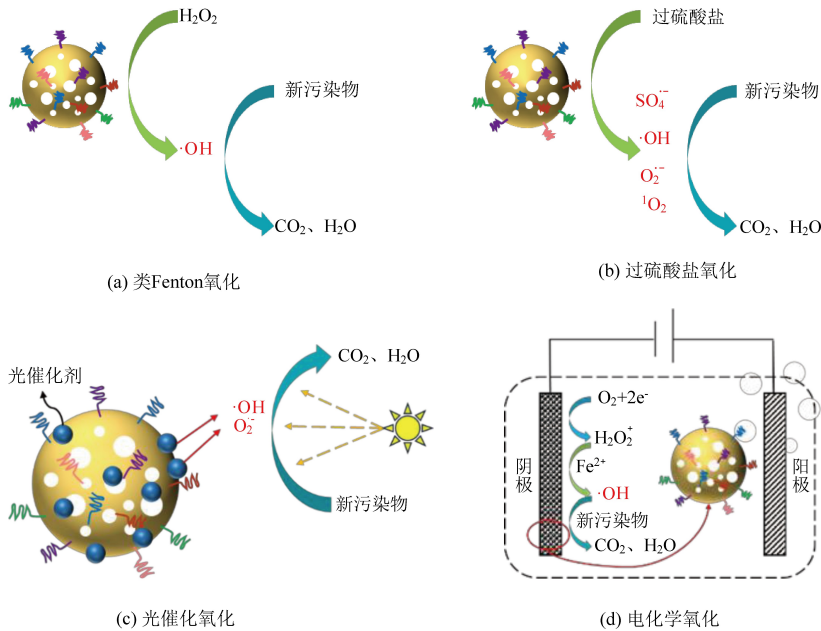


图 3 化学改性生物炭通过高级氧化介导新污染物去除的机制

Fig. 3 Mechanism of chemically modified biochar mediating the removal of emerging contaminants through advanced oxidation

3 化学改性生物炭介导新污染物去除的研究进展

化学改性生物炭已参与多种新污染物的去除,主要包括 PPCPs、EDCs、PFCs 和 MPs。表 1 按照新污染物类别和具体种类、生物炭改性试剂、改性生物炭所起作用以及处理效果总结了近五年来国内外化学改性生物炭介导新污染物去除的部分研究进展。

3.1 药品和个人护理产品 (PPCPs)

PPCPs 主要包括两类物品,即药品和个人护理产品,其包含内容十分广泛,药品包括止痛药、

消炎药、杀菌剂等各种人类及兽用医药,个人护理产品包括防晒霜、洗发水、化妆品等^[3]。由于 PPCPs 在环境中广泛分布,对环境生态及人体健康造成较大影响,近年来受到研究人员的广泛关注。NIE 等^[36]以米曲霉-铜绿微囊藻 (AOMA) 絮体为原料,采用热解法制备生物炭,并用 1 mol/L HCl 和 1 mol/L NaOH 溶液对其进行改性,用于吸附盐酸四环素 (TC)。结果表明,HCl 改性生物炭具有更大的比表面积 ($SBET = 338.6 \text{ m}^2/\text{g}$),介孔和微孔结构也更为丰富,更多的导电吸附官能团 (羟基、羧基和酰胺基团) 为 TC 的吸附提供了更多的吸附位点,实现了 96.66% 的 TC 去除率,并且

表 1 化学改性生物炭介导水中新污染物去除的研究进展

Table 1 Research progress of the removal of emerging contaminants from water mediated by chemically modified biochar

污染物类别	新污染物	生物炭改性试剂	改性生物炭作用	处理效果	参考文献
PPCPs	盐酸四环素 (TC)	HCl 溶液	吸附	TC 去除率 96.66%	[36]
	磺胺嘧啶 (SDZ)	氨水溶液	吸附、催化活化过二硫酸盐 (PDS)	SDZ 去除率 96.5%	[37]
	四环素 (TC)、诺氟沙星 (NOR)、氯霉素 (CAP)	KOH 固体	吸附、负载光催化剂 K-gC ₃ N ₄	ACB-K-gC ₃ N ₄ 对 TC、NOR 和 CAP 的降解率分别达到 90.94%、83.62% 和 82.42%	[38]
EDCs	林丹 (γ -HCH)	KH ₂ PO ₄ 溶液	负载 nZVI 活化过硫酸盐 (PS)	nZVI@P-BC/PS 体系对 γ -HCH 的降解率在 1 h 内可达 100%	[39]
	17 β -雌二醇 (E2)	K ₂ FeO ₄ 溶液	负载 nZVI 活化 PS	nZVI/PGBC 体系可通过活化 PS 在 45 min 内完全去除 E2	[40]
PFCs	全氟羧酸 (PFCAs)	KOH 溶液	吸附	长链 PFCAs 在 30 min 内的去除率超过 90%	[41]
	全氟和多氟烷基物质 (PFAs)	FeCl ₃ /FeSO ₄ /NaOH 溶液	吸附	Fe ₃ O ₄ /BC 可使 PFAs 浓度由 1 μ g/L 降低至 50~190 ng/L	[42]
MPs	老化聚酰胺微塑料 (PA)	Fe (NO ₃) ₃ /FeSO ₄ /NaOH 溶液	吸附	老化 PA 去除率 97%	[43]
	聚苯乙烯微塑料	Fe (NO ₃) ₃ /Mg (NO ₃) ₂ 溶液; Fe (NO ₃) ₃ /Zn(NO ₃) ₂ 溶液	吸附	Mg-MBC 和 Zn-MBC 对聚苯乙烯微塑料的去除效率分别为 98.75% 和 99.46%	[44]
复合污染	双酚 A (BPA)、邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)、磺胺甲恶唑 (SMX)	ZnCl ₂ 固体	作为电芬顿工艺的阴极	BPA、DMP、SMX 在 30 min 内的降解率均达到 100%	[45]
	双酚 A (BPA)、四环素 (TC)、氧氟沙星 (OFL)	NaOH 溶液	吸附	复合污染的去除率 95% 以上	[46]
	磺胺甲恶唑 (SMX)、双酚 A (BPA)	FeCl ₃ 溶液	吸附	将 SMX 的去除率从 73.86% 提高到 94.06%	[47]

在较宽的 pH 范围内均表现出良好的吸附效果,同时具有优异的抗离子干扰能力。除了直接用作吸附剂对 PPCPs 进行吸附去除以外,化学改性生物炭还可以用作催化剂,促进氧化降解反应的高效进行。例如,WANG 等^[37]通过热解玉米芯生物质和不同比例的尿素制备得到氮掺杂生物炭 (NBC),NBC 对过二硫酸盐 (PDS) 活化降解磺胺嘧啶 (SDZ) 表现出优异的催化性能,在 1 h 实现了 96.5% 的去除率。生物炭结构中的边缘氮化被证明是 PDS 活化的原因,边缘氮构型 (吡啶 N 和吡咯 N) 的结合成功打破了原始生物炭电子的惰性特性,因此在碳层边界处产生静电势的极值点,从而形成低电子密度区域和高电子密度区域。PDS 的还原发生在富电子的 N 掺杂剂上,SDZ 的氧化则发生在相邻的缺电子 C 原子周围。WANG

等^[38]将光催化剂 K-gC₃N₄ 负载于 KOH 活化后的生物炭 (ACB) 上,对四环素 (TC)、诺氟沙星 (NOR) 和氯霉素 (CAP) 进行光降解,结果发现,与 K-gC₃N₄ 相比,ACB-K-gC₃N₄ 具有更大的比表面积、更丰富的官能团、合适的带隙 (2.29 eV) 和更宽的可见光吸收 (~716 nm),且 ACB-K-gC₃N₄ 对三种污染物的去除效率均优于 K-gC₃N₄。

3.2 内分泌干扰物 (EDCs)

EDCs 目前主要由多卤化物、酚类化合物以及邻苯二甲酸二丁酯、农药和激素组成,具有高度持久性、毒性、生物累积性,并且可以长距离迁移,对动物及人类的内分泌系统产生较大威胁^[48]。HUANG 等^[39]在不同的热解温度 (700、800、900 $^{\circ}$ C) 下将干燥木浆与 KH₂PO₄ 以不同质量比 (1、2、4) 在去离子水中混合搅拌 4 h,随后干燥热解制备得到

木浆衍生的 P 改性生物炭,将其用于负载纳米级零价铁(nZVI),复合材料用作过硫酸盐(PS)活化降解林丹(γ -HCH)的催化剂。P 掺杂处理显著提高了生物炭的比表面积、疏水性和吸附能力。表征发现复合材料中的 nZVI 颗粒由内到外具有丰富的纳米裂纹特征,其主要形成机制为额外的静电应力和持续产生的 P 掺杂生物炭成核位点。复合材料表现出极高的催化活性,降解动力学过程显示 nZVI@P-BC/PS 体系对 γ -HCH 的降解率在 1 h 内可达 100%,降解速率是未掺杂 P 体系的 10.5 倍。电子自旋共振和自由基猝灭实验表明 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 是主要活性物种。此外, nZVI@P-BC 中独特的纳米裂纹 nZVI、高吸附容量和丰富的 P 位点增强了活性物种的生成并介导了额外的直接表面电子转移,使催化降解效率进一步增强。DING 等^[40]通过木片生物质和 K_2FeO_4 的同步热解实现生物炭的孔隙化、石墨化和铁掺杂,然后将铁掺杂石墨化生物炭还原合成多孔石墨化生物炭负载纳米级零价铁((nZVI)/PGBC),实验表明, nZVI/PGBC 可通过活化过硫酸钠在 45 min 内完全去除 17 β -雌二醇(E2)。

3.3 全氟化合物(PFCs)

PFCs 是指分子结构中烷基链上的氢原子全部被氟原子取代的人造化合物,其结构中不存在的大量碳氟键使其化学性质非常稳定^[49],目前已有较多研究对如何有效控制 PFCs 污染进行了探索,生物炭材料由于其独特的结构与性能引起人们广泛关注。有研究表明,通过调节温度,熔融碱可以分解椰壳中的木质素和其他杂质,实现生物炭材料有序孔结构的调控^[50]。例如,ZHOU 等^[41]以椰壳为原料,通过熔融碱处理得到了一种 3D 分层微孔生物炭(HMB),附加改性使原始生物炭的比表面积和孔隙结构都得到较大改善,对全氟辛酸(PFOA)的吸附容量达到 1 269 mg/g,并且在回收实验中表现出高稳定性,具有实用价值。RODRIGO 等^[42]利用 FeCl_3 、 FeSO_4 以及 NaOH 之间的共沉淀作用在生物炭表面合成了 Fe_3O_4 颗粒,得到磁性生物炭($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BC}$)。实验证明,在较低的 PFAs 浓度(1 $\mu\text{g}/\text{L}$)下, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BC}$ 可以有效吸附 PFAs,将其浓度降低至 50~190 ng/L,该水平接近美国国家环境保护局(EPA)建议的饮用水限值(70 ng/L)。

3.4 微塑料(MPs)

随着生物地球化学过程的进行,塑料废物可

以缓慢降解成大量的微小塑料,微塑料中含有大量添加剂,可能通过老化过程进入水生环境并威胁水生生态系统,也可通过食物链进入人体,威胁人类健康^[51],因此,对水环境中的微塑料进行风险控制十分必要。化学改性生物炭多用于对水中微塑料的吸附,目前已有相关研究。LI 等^[43]在不同实验条件下评估了磁性玉米芯生物炭(MCCBC)对不同老化时间的大型聚酰胺(PA)微塑料的去除效果,发现在低离子强度的中性水中, MCCBC 对老化 PA 的去除效果可达 97%,吸附过程是络合、疏水相互作用和静电相互作用的共同结果。WANG 等^[44]提出了有效的镁/锌改性磁性生物炭吸附剂用于去除微塑料,镁改性磁性生物炭(Mg-MBC)和锌改性磁性生物炭(Zn-MBC)对水溶液中的聚苯乙烯微球(1 μm , 100 mg/mL)的去除效率为分别为 98.75%和 99.46%。根据各类表征分析,微塑料和生物炭之间的静电相互作用和化学键相互作用使得吸附反应高效进行。

3.5 复合污染

在实际水体中,各类新污染物通常并不是独立存在,而是以复合污染的形式存在,因此对各类新污染物的复合体系进行研究具有较高的实际意义。LUO 等^[45]利用一种简单的自牺牲模板路线合成含氧、氮掺杂剂的多孔生物炭电催化剂,其具有 1 875 cm^2/g 的高电活性表面积,同时表现出优异的电导率和离子导率、较高的 H_2O_2 选择性(92%),并加速 Fe^{2+} 的再生,从而实现高效的 $\cdot\text{OH}$ 积累,进而提高电芬顿工艺的效率。在 30 min 内,该催化剂对双酚 A(BPA)、邻苯二甲酸二甲酯(DMP)和磺胺甲恶唑(SMX)三种典型污染物均实现 100%的降解。JIN 等^[47]证明,对来自城市污泥的生物炭进行 FeCl_3 改性可增强磺胺甲恶唑(SMX)和双酚 A(BPA)的吸附。研究表明,用 FeCl_3 溶液对生物炭改性导致其比表面积、含氧官能团、疏水性和芳香性均显著提高,具有更大的吸附优势,可将 SMX 的去除率从 73.86% 提高到 94.06%。经证实,当 $\text{pH}=7$ 时,SMX 和 BPA 的吸附主要涉及孔隙填充、疏水效应、 $\pi-\pi$ 电子供体-受体相互作用和氢键作用。此外,静电力、表面配位和离子交换也被证明与 SMX 和 BPA 的吸附有关。在共吸附体系中,BPA 更具竞争优势,这主要归因于其优越的疏水性、电荷特性和分子直径。

4 总结与展望

本文对生物炭的化学改性及其在吸附和高级

氧化过程中的增效机制进行了相关讨论,同时总结了化学改性生物炭在介导新污染物去除方面的最新进展。生物炭的化学改性一方面使其比表面积和孔隙分布发生变化,另一方面元素组成和表面官能团也会有一定改变,这两者的共同作用使改性生物炭在吸附和高级氧化过程中以不同的机制实现效率的提升。在介导新污染物去除方面,化学改性生物炭对于 PPCPs、EDCs、PFCs 和 MPs 均有相关应用,但目前主要应用于吸附和高级氧化过程。

化学改性生物炭在介导新污染物去除方面具有较高的应用前景,但还需要进一步研究以下内容:(1)制备条件创新与优化:针对不同类型的污染物,进一步创新和优化化学改性方法及制备参数,以提高生物炭性能和污染物去除效率;(2)工程应用和扩展:化学改性生物炭的研究在实验室规模已经取得了许多进展,但将其应用于实际工程中仍是一个挑战,未来可以关注如何在大规模、复杂的水处理系统中有效应用化学改性生物炭去除污染物;(3)环境风险评估:化学改性生物炭的应用也可能对环境造成一定影响,如产生副产物和改变水质等,未来的研究可以开展更深入的环境风险评估,以确保该技术的环境友好性和可持续性。

参考文献 (References):

[1] MORIN CRINI N, LICHTFOUSE E, FOURMENTIN M, et al. Removal of emerging contaminants from wastewater using advanced treatments. A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2022, 20(2): 1333–1375.

[2] BILAL M, ADEEL M, RASHEED T, et al. Emerging contaminants of high concern and their enzyme-assisted biodegradation –A review [J]. *Environment International*, 2019, 124: 336–353.

[3] KHAN S, NAUSHAD M, GOVARTHANAN M, et al. Emerging contaminants of high concern for the environment: Current trends and future research[J]. *Environmental Research*, 2022, 207: 112609.

[4] 生态环境部. 国务院办公厅关于印发新污染物治理行动方案的通知 [EB/OL]. (2022-05-24) [2023-08-08]. https://www.mee.gov.cn/zcwj/gwywj/202205/t0220524_983032.shtml.

[5] 张浩轩, 李龙, 董浩然. 固定化微生物技术修复重金属污染土壤的研究进展[J]. *能源环境保护*, 2023, 37(2): 147–155.

ZHANG Haoxuan, LI Long, DONG Haoran. Research progress of immobilized microbial technology in remediation of heavy metal contaminated soil[J]. *Energy Environmental Protection*, 2023, 37(2): 147–155.

[6] WANG J, WANG S. Preparation, modification and environmental application of biochar: A review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 227: 1002–1022.

[7] VARMA AK, THAKUR LS, SHANKAR R, et al. Pyrolysis of wood sawdust: Effects of process parameters on products yield and characterization of products[J]. *Waste Management*, 2019, 89: 224–235.

[8] MONGA D, SHETTI NP, BASU S, et al. Engineered biochar: A way forward to environmental remediation [J]. *Fuel*, 2022, 311: 122510.

[9] 邱彪, 唐恒军, 唐建, 等. 磁性生物炭对水体中重金属的吸附效能及机理研究进展[J]. *能源环境保护*, 2022, 36(5): 38–45.

QIU Biao, TANG Hengjun, TAN Jian, et al. Research progress on adsorption efficiency and mechanism of magnetic biochar for heavy metal in water [J]. *Energy Environmental Protection*, 2022, 36(5): 38–45.

[10] CHU G, ZHAO J, HUANG Y, et al. Phosphoric acid pretreatment enhances the specific surface areas of biochars by generation of micropores[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 240: 1–9.

[11] USEVI ĆIŪT Ē L, BALTR ĒNAIT ĒGEDIEN Ē E, BALTR ĒNAS P. Hydrophilicity enhancement of low-temperature lignocellulosic biochar modified by physical-chemical techniques [J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2021, 23(5): 1838–1854.

[12] PIETRZAK R, NOWICKI P, KAZMIERCZAK J, et al. Comparison of the effects of different chemical activation methods on properties of carbonaceous adsorbents obtained from cherry stones [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2014, 92(6): 1187–1191.

[13] AHMED MB, ZHOU JL, NGO HH, et al. Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 214: 836–851.

[14] QIU B, SHAO Q, SHI J, et al. Application of biochar for the adsorption of organic pollutants from wastewater: Modification strategies, mechanisms and challenges [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 300: 121925.

[15] ZHANG P, LIU S, TAN X, et al. Microwave-assisted chemical modification method for surface regulation of biochar and its application for estrogen removal[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2019, 128: 329–341.

[16] EL NEMR MA, ABDELMONEM NM, ISMAIL IMA, et al. Ozone and ammonium hydroxide modification of biochar prepared from pisum sativum peels improves the adsorption of copper (II) from an aqueous medium[J]. *Environmental Processes*, 2020, 7(3): 973–1007.

[17] BAŞER B, YOUSAF B, YETIS U, et al. Formation of nitrogen functionalities in biochar materials and their role in the mitigation of hazardous emerging organic pollutants from wastewater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 416: 126131.

- [18] 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.
- [19] ZHANG Z, LI Y, DING L, et al. Novel sodium bicarbonate activation of cassava ethanol sludge derived biochar for removing tetracycline from aqueous solution: Performance assessment and mechanism insight[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 330: 124949.
- [20] QIN X, CHENG S, XING B, et al. Preparation of pyrolysis products by catalytic pyrolysis of poplar: Application of biochar in antibiotic wastewater treatment [J]. *Chemosphere*, 2023, 338: 139519.
- [21] LENG L, XIONG Q, YANG L, et al. An overview on engineering the surface area and porosity of biochar[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 763: 144204.
- [22] CHENG N, WANG B, WU P, et al. Adsorption of emerging contaminants from water and wastewater by modified biochar: A review[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 273: 116448.
- [23] 袁中帮, 张天宇, 许飞龙, 等. 生物炭去除土壤重金属研究进展 [J]. *能源环境保护*, 2021, 35(3): 1–6.
YUAN Zhongbang, ZHANG Tianyu, XU Feilong, et al. Research progress of heavy metals removal in soil by biochar[J]. *Energy Environmental Protection*, 2021, 35(3): 1–6.
- [24] FU W, YI J, CHENG M, et al. When bimetallic oxides and their complexes meet Fenton-like process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424: 127419.
- [25] FANG G, GAO J, LIU C, et al. Key role of persistent free radicals in hydrogen peroxide activation by biochar: Implications to organic contaminant degradation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(3): 1902–1910.
- [26] HUANG D, WANG Y, ZHANG C, et al. Influence of morphological and chemical features of biochar on hydrogen peroxide activation: Implications on sulfamethazine degradation [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(77): 73186–73196.
- [27] NIDHEESH PV, GOPINATH A, RANJITH N, et al. Potential role of biochar in advanced oxidation processes: A sustainable approach [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405: 126582.
- [28] MAO Q, ZHOU Y, YANG Y, et al. Experimental and theoretical aspects of biochar-supported nanoscale zero-valent iron activating H₂O₂ for ciprofloxacin removal from aqueous solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 380: 120848.
- [29] 祖丽呼玛尔·木沙江, 赵静, 肖鹏飞. 金属基纳米材料在过硫酸盐高级氧化工艺中的应用进展[J]. *材料导报*, 2023, 37(4): 194–201.
ZULHUMAR Musajan, ZHAO Jing, XIAO Pengfei. Application progress of metal nanomaterials in persulfate-based advanced oxidation process[J]. *Materials Reports*, 2023, 37(4): 194–201.
- [30] LI M, LI P, ZHOU Q, et al. A mini review on persulfate activation by sustainable biochar for the removal of antibiotics[J]. *Materials*, 2022, 15(17): 5832.
- [31] WAN Z, SUN Y, TSANG DCW, et al. Customised fabrication of nitrogen-doped biochar for environmental and energy applications [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 401: 126136.
- [32] KIM JR, KAN E. Heterogeneous photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in water using a biochar-supported TiO₂ photocatalyst[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 180: 94–101.
- [33] AHMARUZZAMAN Md. Biochar based nanocomposites for photocatalytic degradation of emerging organic pollutants from water and wastewater[J]. *Materials Research Bulletin*, 2021, 140: 111262.
- [34] FDEZ SANROMÁN A, ACEVEDO GARCÍA V, PAZOS M, et al. Iron-doped cathodes for electro-Fenton implementation: Application for pymetrozine degradation [J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 338: 135768.
- [35] DENG F, OLVERA VARGAS H, GARCIA RODRIGUEZ O, et al. Waste-wood-derived biochar cathode and its application in electro-Fenton for sulfathiazole treatment at alkaline pH with pyrophosphate electrolyte[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 377: 249–258.
- [36] NIE Y, ZHAO C, ZHOU Z, et al. Hydrochloric acid-modified fungi-microalgae biochar for adsorption of tetracycline hydrochloride: Performance and mechanism[J]. *Bioresource Technology*, 2023, 383: 129224.
- [37] WANG H, GUO W, LIU B, et al. Edge-nitrogenated biochar for efficient peroxydisulfate activation: An electron transfer mechanism[J]. *Water Research*, 2019, 160: 405–414.
- [38] WANG T, ZHENG J, CAI J, et al. Visible-light-driven photocatalytic degradation of dye and antibiotics by activated biochar composited with K⁺ doped g-C₃N₄: Effects, mechanisms, actual wastewater treatment and disinfection[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 839: 155955.
- [39] HUANG P, ZHANG P, WANG C, et al. P-doped biochar regulates nZVI nanocracks formation for superefficient persulfate activation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 450: 130999.
- [40] DING J, XU W, LIU S, et al. Activation of persulfate by nanoscale zero-valent iron loaded porous graphitized biochar for the removal of 17β-estradiol: Synthesis, performance and mechanism [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 588: 776–786.
- [41] ZHOU Y, XU M, HUANG D, et al. Modulating hierarchically microporous biochar via molten alkali treatment for efficient adsorption removal of perfluorinated carboxylic acids from wastewater[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 757: 143719.
- [42] RODRIGO PM, NAVARATHNA C, PHAM MTH, et al. Batch and fixed bed sorption of low to moderate concentrations of aqueous per- and poly-fluoroalkyl substances (PFAS) on Douglas fir biochar and its Fe₃O₄ hybrids[J]. *Chemosphere*, 2022, 308: 136155.
- [43] LI J, CHEN X, YU S, et al. Removal of pristine and aged mi-

- croplastics from water by magnetic biochar: Adsorption and magnetization[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 875: 162647.
- [44] WANG J, SUN C, HUANG QX, et al. Adsorption and thermal degradation of microplastics from aqueous solutions by Mg/Zn modified magnetic biochars [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 419: 126486.
- [45] LUO Z, LIU M, TANG D, et al. High H₂O₂ selectivity and enhanced Fe²⁺ regeneration toward an effective electro-Fenton process based on a self-doped porous biochar cathode[J]. *Applied Catalysis B; Environmental*, 2022, 315: 121523.
- [46] TANG Y, LI Y, ZHAN L, et al. Removal of emerging contaminants (bisphenol A and antibiotics) from kitchen wastewater by alkali-modified biochar[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 805: 150158.
- [47] JIN R, ZHAO C, SONG Y, et al. Competitive adsorption of sulfamethoxazole and bisphenol A on magnetic biochar: Mechanism and site energy distribution [J]. *Environmental Pollution*, 2023, 329: 121662.
- [48] LI L, ZOU D, XIAO Z, et al. Biochar as a sorbent for emerging contaminants enables improvements in waste management and sustainable resource use [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 210: 1324–1342.
- [49] 朱广举, 朱志良. 基于生物炭的高级氧化技术去除水中化学品类新污染物研究进展[J]. *化学通报*, 2023, 86(7): 807–814.
ZHU Guangju, ZHU Zhiliang. Research progress in biochar-based advanced oxidation processes to remove chemical emerging contaminants in water [J]. *Chemistry*, 2023, 86(7): 807–814.
- [50] DENG S, NIE Y, DU Z, et al. Enhanced adsorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate by bamboo-derived granular activated carbon[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 282: 150–157.
- [51] DONG M, HE L, JIANG M, et al. Biochar for the removal of emerging pollutants from aquatic systems: A review[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2023, 20(3): 1679.