

陈松, 段炼, 张济本, 等. 生物质衍生碳材料去除水环境中新污染物研究进展[J]. 净水技术, 2024, 43(10): 29-39.

CHEN S, DUAN L, ZHANG J B, et al. Research progress of biomass-derived carbon materials for emerging pollutants removal in water environment[J]. Water Purification Technology, 2024, 43(10): 29-39.

## 生物质衍生碳材料去除水环境中新污染物研究进展

陈松<sup>1</sup>, 段炼<sup>2</sup>, 张济本<sup>1</sup>, 张伟<sup>3,\*</sup>

(1. 郑州市城区河道事务中心, 河南郑州 450000; 2. 河南省科学技术情报中心, 河南郑州 450000; 3. 郑州大学生态与环境学院, 河南郑州 450000)

**摘要** 水体中新污染物具有环境持久性、易累积性等特点, 对人体和环境存在潜在的生态风险。随着新污染物的频繁检出, 实现对新污染物的高效治理引起广泛关注。生物质衍生碳材料由于成本低廉、比表面积较大、孔隙率较高和吸附性能优异的特性, 逐渐成为去除水体新污染物的重要选择。文章对由生物质(植物躯体、甲壳类动物外壳及污泥等)构建生物碳材料过程进行了系统综述, 从吸附和催化两个方面分析了不同生物质衍生碳材料去除新污染物的作用机制。阐述了生物质衍生碳材料的应用局限性, 并从提升生物碳材料对新污染物的选择性去除和循环回用 2 个方面对生物质衍生碳材料领域进行了展望。

**关键词** 生物质 制备 生物质衍生碳材料 水环境 新污染物

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2024)10-0029-11

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.10.004

## Research Progress of Biomass-Derived Carbon Materials for Emerging Pollutants Removal in Water Environment

CHEN Song<sup>1</sup>, DUAN Lian<sup>2</sup>, ZHANG Jiben<sup>1</sup>, ZHANG Wei<sup>3,\*</sup>

(1. Zhengzhou Urban River Affairs Center, Zhengzhou 450000, China;

2. The Scientific & Technological Information Center of Henan, Zhengzhou 450000, China;

3. School of Ecology and Environment, Zhengzhou University, Zhengzhou 450000, China)

**Abstract** Emerging pollutants in water bodies exhibit environmental persistence, easy accumulation, and pose potential ecological risks to humans and environment. With the frequent detection of emerging pollutants, the realization of efficient treatment of emerging pollutants has attracted wide attention. Biomass-derived carbon materials offer a promising solution for the removal of emerging pollutants due to their low cost, large specific surface area, high porosity, and excellent adsorption performance. Consequently, they are increasingly being recognized as superior options for removing emerging pollutants from water bodies. This paper systematically reviews the construction of biochar carbon materials from various biomass sources such as plant bodies, crustacean shells, and sludge. Additionally, it analyzes the mechanisms by which different biomass-derived carbon materials remove emerging pollutants, focusing on adsorption and catalysis. The paper also outlines the limitations of applying biomass-derived carbon materials in pollutant removal. Furthermore, the future research direction of biomass-derived carbon materials is discussed, highlighting two key aspects, enhancing the selective removal performance of emerging pollutants and exploring methods for the recycling of these materials.

**Keywords** biomass preparation biomass-derived carbon materials water environment emerging pollutants

水环境中污染物种类复杂、组成差异较大, 不仅有传统污染物的存在, 新污染物在水环境中的广泛、

[收稿日期] 2023-09-02

[基金项目] 教育部“春晖计划”国际合作科研项目(HZKY20220278); 河南省国际科技合作项目(242102521018)

[作者简介] 陈松(1969—), 女, 高级工程师, 主要从事城市河流截污、污染治理、水质改善及滨河环境保护等工作。

[通信作者] 张伟, 男, 副教授, 主要从事水体新污染物界面监测及修复的工作, E-mail: zhangwei\_zzu@163.com。

持续存在也引起了广泛重视<sup>[1]</sup>,尤其《中共中央关于制定国民经济和社会发展第十四个五年规划和二〇三五远景目标的建议》中明确提出了“持续改善环境质量,重视新污染物治理”。近日,在国务院办公厅印发的《新污染物治理行动方案》中,明确提出“到2025年,有毒有害化学物质环境风险管理法规制度体系和管理机制逐步建立健全,新污染物治理能力明显增强”<sup>[2]</sup>。

水环境中的新污染物种类繁多,且具有环境持久性、易累积性等特点,且易通过食物链的循环进入生物体内或人体内,对人体器官或功能造成损害,也易造成抗药性基因的生成等问题<sup>[2]</sup>。纳入《新污染物治理行动方案》的管控新污染物主要有持久性有机污染物、内分泌干扰物、抗生素等。如何采取高效、绿色可行的方法或手段实现水体中新污染物的治理具有重要意义。之前部分学者研究尝试采用人工湿地<sup>[3]</sup>、活性污泥<sup>[4]</sup>、化学沉淀<sup>[5]</sup>、电凝聚<sup>[5-6]</sup>和厌氧床反应器<sup>[6]</sup>等方法去除水体环境中的新污染物,但普遍存在成本较高、污染物降解效率较低等问

题,距离实现新污染物的高效去除仍有一定距离。吸附方法在水环境污染处理方面较为成熟,选取和构建适宜、高效的吸附剂材料对于去除水体中的新污染物具有重要意义。生物质衍生碳材料一般由自然界或农牧业生产过程中的生物质热解制备,具有较大比表面积、赋存一定空隙结构等特点<sup>[7]</sup>,理论上可作为去除水体中新污染物的选择。文章重点对生物质构建生物碳材料过程进行综述,并系统分析了生物碳材料去除新污染物中部分持久性有机污染物和抗生素的机理。

## 1 基于生物质构建生物碳材料过程分析

诸多学者由不同生物质原料直接制备生物碳材料,根据不同的生物质原料可形成不同结构差异明显的生物碳结构,根据原料的差异需要添加相应化学药剂或增加碳化过程实现生物碳材料的高效制备。

### 1.1 植物躯体或残渣制备生物碳材料

学者从不同生物质材料制备生物碳材料过程如图1所示。

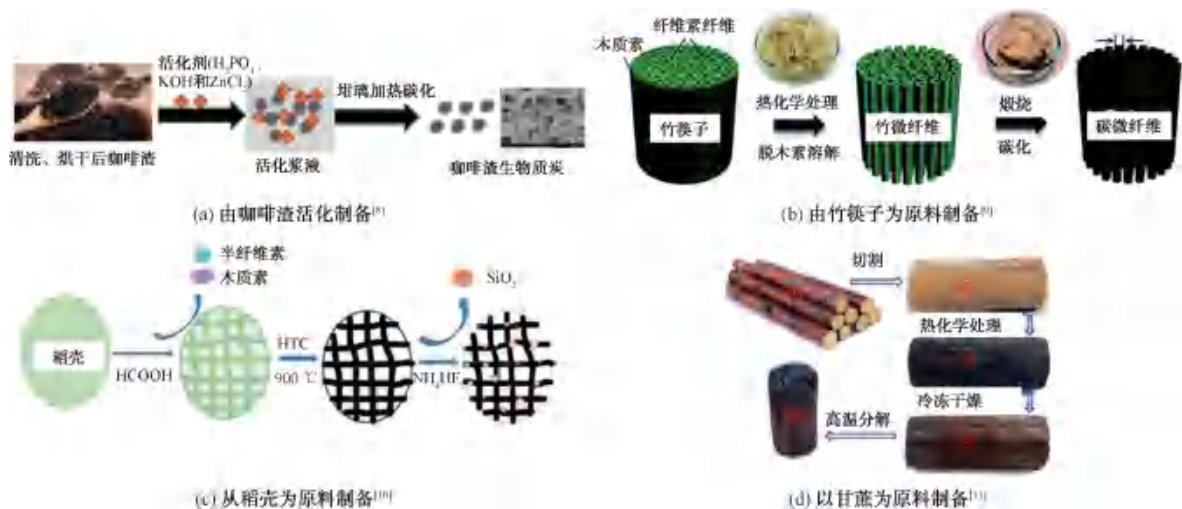


图1 从不同生物质制备获得生物碳材料

Fig. 1 Preparation of Biochar Materials from Various Biomass Sources

部分学者研究通过植物躯体(包括植物果壳、茎或根)或残渣直接制备生物碳。侯嫔等<sup>[8]</sup>将咖啡渣进行清洗、烘干操作后,加入磷酸、氢氧化钾及氯化锌等化学药剂对咖啡渣进行活化反应,随后将混合浆料置于坩埚内进行加热碳化,可制备得到咖啡渣生物碳,具有较为丰富的空隙结构。Jiang等<sup>[9]</sup>通过热化学处理,溶解木质素从竹筷子制备得到竹微纤维,并进一步通过煅烧、碳化得到碳微纤维产品。

Wang等<sup>[10]</sup>首先通过使用甲酸去除稻壳中的半纤维素和木质素,以形成交叉纤维素网脉,通过进一步水解碳化形成水热碳材料,最终通过煅烧制备得碳材料。Li等<sup>[11]</sup>对甘蔗中的内部成分进行热化学处理,甘蔗内部的微观结构和形状变化较小、颜色由黄色变为黑色,后经冷冻干燥进一步去除其中水分,最后经800 °C下的高温分解制得气凝胶状碳材料。而微波热解有助于甘蔗生物碳产生更多缺陷C/O原

子和表面活性中心,进而有利于对污染物的去除。罗冰等<sup>[12]</sup>将小麦秸秆样品与水混合放入磨具,通过挤压作用成秸秆颗粒,将秸秆颗粒在马弗炉中进行热处理制备得到秸秆生物炭产品。Chen 等<sup>[13]</sup>首先将杜仲外皮置于 105 °C 下进行干燥处理,后使用氢氧化钾溶液浸泡溶出杜仲木质素,经硫酸、甲醛和亚硫酸钾处理将磺酸钾修饰在杜仲木质素表面,磺酸钾在热解过程中促进生物炭表面孔隙的形成,采用冷冻干燥去除其中水分,研磨成粉末放入 700 °C 管式炉中(氮气环境,流速设置为 150 mL/min,升温速率设置为 10 °C/min)热解 140 min,去离子水去除样品表面酸性物质,最终干燥制备得磺酸钾杜仲木

质素。Zhang 等<sup>[14]</sup>将玉米秸秆洗净、风干和研磨处理后,于 600 °C 下热解 3 h,筛分出 40~100 目的秸秆生物炭,去离子水去除杂质,干燥后放入行星磨机中(转速设置为 300 r/min)研磨 3 h 得到秸秆生物炭,球磨过程显著增大生物炭的表面积并形成孔隙网络,研磨过程中加入过氧化氢和氨水改性剂进一步增强这一过程。综上,对植物壳或渣的处理主要通过化学药剂活化后的热处理实现,也可直接通过热处理制备生物炭产品。

### 1.2 甲壳类动物外壳制备生物炭材料

研究可使用不同甲壳类动物外壳来制备生物炭材料,其过程如图 2 所示。

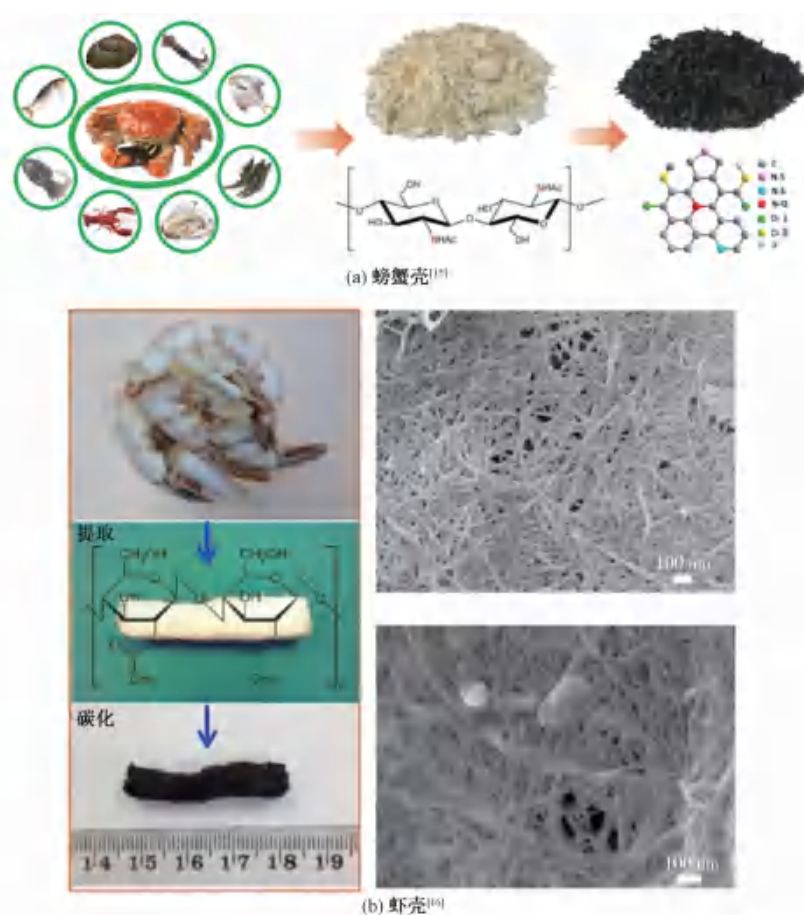


图 2 从不同甲壳类动物外壳制备生物炭材料

Fig. 2 Preparation of Biochar Materials from Shells of Different Crustaceans

甲壳类动物外壳中含有较丰富的甲壳素组分,甲壳素中的 N-乙酰基含有大量氮元素,在热解过程中可形成具有氮掺杂的生物炭材料,具有较强的去除污染物的能力<sup>[15-17]</sup>。Hao 等<sup>[15]</sup>通过直接裂解壳类动物甲壳素的方法制备氮掺杂的非晶碳纳米纤维

[图 2(a)],将含有甲壳素的样品置于氮气气氛中从室温预热至 300 °C (升温速率设置为 1 °C/min),以稳定其前驱体结构,后将制备好的前驱体在管式炉中(氮气环境)碳化 2 h,制备得到碳化甲壳素生物炭材料。Li 等<sup>[16]</sup>将虾壳清洗、干燥后磨成细粉,

先后经氢氧化钾和盐酸去除外壳中的蛋白质及矿物组分,过滤冲洗操作后所得粉末进一步经氢氧化钾处理去除残留蛋白质组分,使用亚氯酸钠溶液除去粉末中的颜料组分,中间产品经冷冻干燥法制得甲壳素气凝胶,最终在氩气气氛下煅烧制得掺氮的生物碳材料[图 2(b)]。Yu 等<sup>[17]</sup>通过热解法处理虾壳以获得催化剂。首先,虾壳经洗涤、干燥、粉碎、过筛等工序形成粉末样品;随后,粉末样品在管式炉中(氮气环境,升温速率设置为 5 °C/min)热解 2 h,虾

壳原本厚重的结构转变为光滑的晶片层状结构(石墨化程度提升),相对完整的材料表面出现了均匀分布的大孔矩阵,且孔隙通道将层状结构相连接,形成了丰富的微观结构。最终,在室温下用盐酸浸泡洗涤粉末样品将碳化的不稳定结构和杂质去除,干燥后制得分层多孔生物碳材料。

### 1.3 污泥或有机质渣制备生物碳材料

部分学者研究可使用污泥或过程相关成分来制备生物碳材料,如图 3 所示。

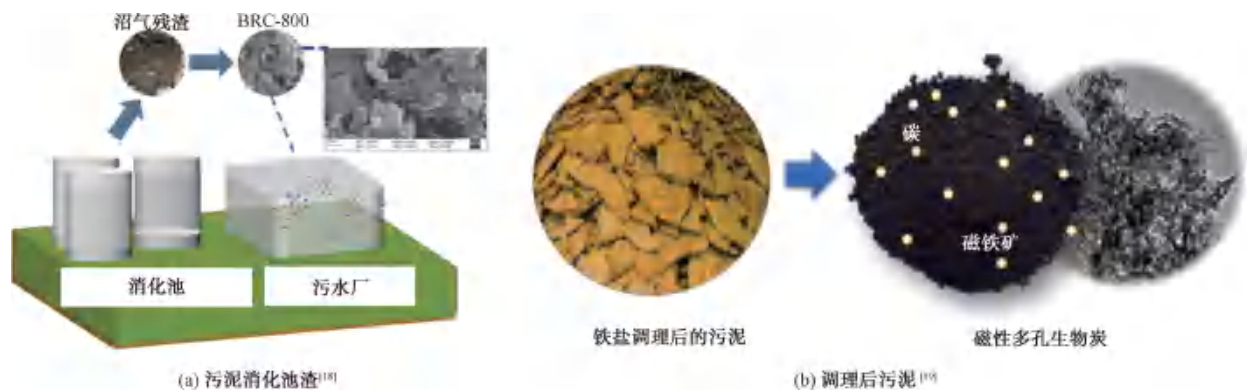


图 3 由污泥制备生物碳材料

Fig. 3 Preparation of Biochar Materials from Sludge

理论上,含有机质的废弃物均可作为生物碳的制备来源。部分研究从污水处理厂污泥、消化池渣等有机废弃物中通过控制氛围热解过程制备生物碳材料。Cui 等<sup>[18]</sup>将厌氧消化污泥进行干燥脱水后,置于管式炉(氮气环境)中高温热解 2 h,热解温度分别调控为 600、700 °C 和 800 °C,制备得到具有一定结构差异的生物碳材料[图 3(a)]。Wang 等<sup>[20]</sup>

以氯化铁调理后的污泥为研究对象,基于 10% HNO<sub>3</sub> 为介质的微波消解实现污泥中无机组分的溶解,消解后污泥与氢氧化钾搅拌实现 pH 调节,经干燥、氮气氛围热解后制备获得生物碳产品[图 3(b)]。也有研究<sup>[19]</sup>通过水热处理等方法实现生物碳的制备。通过对不同原材料和方法制备生物碳材料的信息汇总如表 1 所示。

表 1 不同原材料、方法制备生物碳主要过程

Tab. 1 Primary Processes for Biochar Preparation from Different Raw Materials and Methods

原材料	制备方法	反应温度/°C	改性剂	参考文献
咖啡渣	马弗炉碳化	300	磷酸、氢氧化钾和氯化锌	[8]
竹筷子	水热处理+管式炉热解	800	氢氧化钾	[9]
稻壳	水热处理+马弗炉煅烧	900	甲酸、氟化氢铵和二氧化硅	[10]
甘蔗外皮	水热处理+管式炉热解	800	-	[11]
小麦秸秆	马弗炉碳化	400	-	[12]
玉米秸秆	管式炉热解+行星球磨机研磨	600	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 和氨水	[14]
杜仲外皮	管式炉热解	700	硫酸、甲醛和亚硫酸钾	[13]
甲壳素	管式炉两段式热解	900	-	[15]
虾壳	管式炉热解	900	盐酸、氢氧化钾和亚氯酸钠	[16]
虾壳	管式炉热解	800	盐酸	[17]
厌氧消化污泥	管式炉热解	800	-	[18]
活性污泥	水热处理+管式炉热解	800	-	[19]

综上所述,植物躯体或残渣制备生物碳材料,往往孔径不多,一般需要使用化学药剂对其进行活化反应,或通过热处理或碱处理将纤维素和半纤维素去除,以扩大生物碳材料表面积;甲壳类动物外壳为原材料制备生物碳材料,需要提前去除其蛋白质成分和矿物质成分;而由污泥或有机质渣制备的生物碳材料往往不需要过多的前处理措施。

## 2 生物碳材料去除污染物机制研究

生物质衍生碳材料具有来源广泛、制备过程简单、成本较易控制等特点,其对水环境中污染物的去

除主要通过界面吸附、高级氧化等过程得以实现。本部分重点对生物碳去除水体中新污染物机制进行综述和讨论。

### 2.1 生物碳材料吸附水体新污染物

国内外学者对生物质衍生碳材料吸附去除水体中新污染物过程及机制进行了系统研究,其吸附过程主要受包括孔隙填充、范德华力、氢键作用、 $\pi$ - $\pi$  作用及静电相互作用等控制。不同生物碳材料吸附去除水体中新污染物过程与机理如图 4 所示。

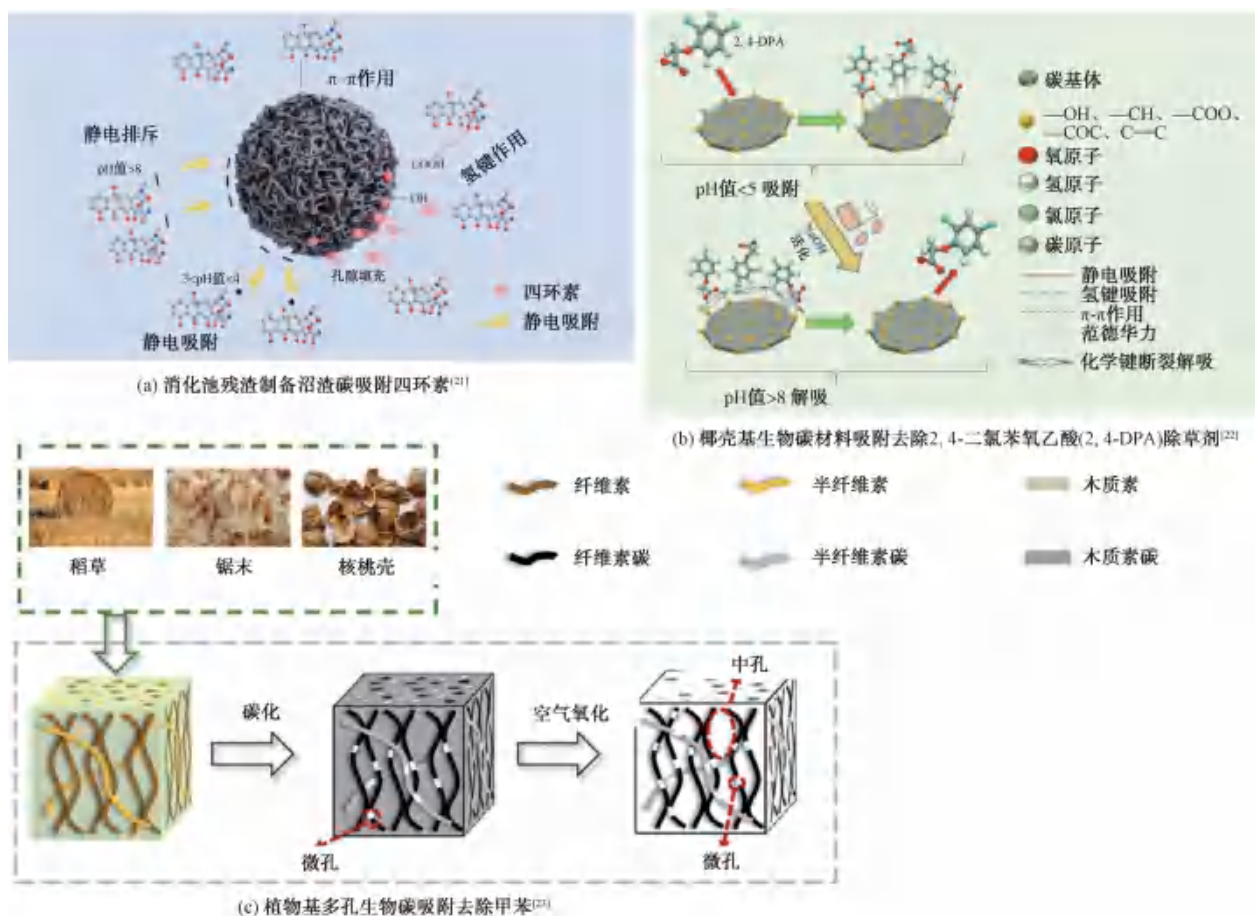


图 4 不同生物碳材料吸附去除水体中新污染物

Fig. 4 Adsorption of Emerging Contaminants by Different Biochar Materials in Water Environment

Sheng 等<sup>[21]</sup>通过将厌氧消化污泥经解热脱水、氮气氛围高温(设置一定温度)热解后制得的生物碳进行柠檬酸改性,获得改性后生物碳材料,改性后生物碳材料比表面积明显增加,在水体中对四环素的吸附容量达 58.25 mg/g。生物碳材料对四环素的吸附主要受孔隙填充效应、氢键、 $\pi$ - $\pi$  相互作用及静电相互作用控制。Liu 等<sup>[24]</sup>通过氢氧化钠对制药

污泥进行活化,获得多孔结构的生物碳材料。研究中发现经氢氧化钠活化后的生物碳材料可以实现较宽的 pH 内对四环素的吸附,并且证明了生物碳材料对四环素同时存在化学吸附和物理吸附两种作用,并阐明吸附过程是由氢键、 $\pi$ - $\pi$  共轭相互作用和孔隙填充效应所控制。Prasannamedha 等<sup>[25]</sup>阐明氢氧化钠通过还原氧化反应分离甘蔗渣生物碳中的石

墨层。经氢氧化钠活化后的甘蔗渣中纤维素和木质素分解为小分子葡萄糖,促进高温处理过程中的相关化学反应,产生更多的 H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 和 CO,气体与生物碳相互作用促进微孔的形成。甘蔗渣生物碳表面官能团与磺胺甲恶唑之间会发生电子共享或交换,通过化学吸附结合在一起。Rambabu 等<sup>[22]</sup>通过制备椰壳基生物碳材料吸附去除废水中 2,4-DPA 除草剂污染物,2,4-DPA 在生物碳材料基体上的吸附主要受静电相互作用、 $\pi$ - $\pi$  相互作用、氢键和弱范德华力控制,在酸性(pH 值<5)水环境中 2,4-DPA 去质子化,与呈现正电性的生物碳材料存在较强的静电吸附,而污染物中的芳香碳与生物碳材料表面的石墨相碳存在  $\pi$ - $\pi$  相互作用,污染物中末端氢则会与生物碳表面的富氧官能团发生氢键作用。Gan 等<sup>[23]</sup>分别从稻草、柏木锯末和核桃壳这 3 种不同木质纤维素含量的生物质制备多孔生物碳材料。首先将生物质原料进行高温碳化处理,后经空气氧化操作去除木质素。其中,经过空气氧化处理的核桃壳生物碳对甲苯的吸附去除能力高达 132.9 mg/g,吸附性能的提升主要得益于生物碳中空隙体积的增加和孔径结构的改变,有利于甲苯在生物碳表面的扩散和传质,其中微孔的作用尤为关键。Mei 等<sup>[26]</sup>使用铁盐和尿素对稻草进行改性,制得稻草生物碳、氮改性稻草生物碳、铁改性稻草生物碳和铁-氮改性稻草生物碳。稻草生物碳和氮改性稻草生物碳对四

环素的吸附机制主要是孔隙填充效应和  $\pi$ - $\pi$  堆积相互作用,其次是氢键和静电相互作用。随着铁的掺杂,铁-氮改性稻草生物碳的吸附机制转变为孔隙填充效应、氢键作用和表面复合,其次是  $\pi$ - $\pi$  堆积相互作用。这种转变说明生物碳表面不同元素的官能团决定了吸附四环素的主要作用机制。Zeng 等<sup>[27]</sup>表明铁的活化拓宽催化剂的孔隙,显著提高催化剂的表面积,也增强了催化剂的高芳香化程度使其具备更低的极性,为生物碳与磺胺甲恶唑之间的  $\pi$ - $\pi$  给体-受体相互作用提供了更多的电子供体位点。Xu 等<sup>[28]</sup>研究中发现金属掺杂导致石墨碳结构被破坏,出现碳缺陷。剩余的石墨烯结构通过  $\pi$ - $\pi$  相互作用吸附四环素,碳缺陷处的金属锰通过金属复合吸附四环素。氢氧化钾与生物碳表面含氧官能团反应,产生还原性气体,使得生物碳表面的亲水性增加,进而增强了氢键对四环素的吸附贡献。两者协同作用使得小麦秸秆生物碳出现不规则的、碎片化的、分层的多孔结构。这种多孔结构有利于孔隙填充对四环素的去除作用。Ma 等<sup>[29]</sup>发现铁和锌掺杂生物碳上的含氧官能团(如 C=O 和磁性 Fe-O)可以通过表面络合作用捕获四环素和环丙沙星。生物碳表面的羟基和羰基基团与四环素和环丙沙星的氟、氮和含氧基团之间形成氢键将其吸附。此外,生物碳中的石墨结构通过  $\pi$ - $\pi$  共轭吸附四环素和环丙沙星。不同生物碳对新污染物吸附结果对比如表 2 所示。

表 2 不同生物碳对水体中新污染物吸附结果对比

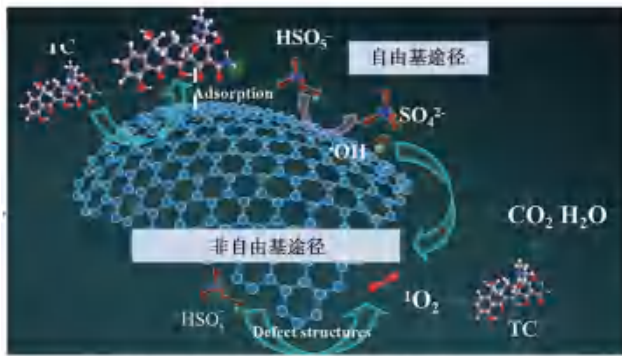
Tab. 2 Comparison of Emerging Contaminants Adsorption by Different Biochar Materials in Water Environment

原材料	改性方式	新污染物	污染物质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	吸附容量/(mg·g <sup>-1</sup> )	去除率	参考文献
厌氧消化污泥	柠檬酸修饰	四环素(抗生素)	80	58.25	96.8%	[21]
制药污泥	氢氧化钠活化	四环素(抗生素)	200	379.78	-	[24]
污泥	铁和锌改性	四环素(抗生素)	200	82.2	82.2%	[29]
		环丙沙星(抗生素)	500	35.3	91.2%	[29]
杜仲外皮	磺酸钾修饰	盐酸四环素(抗生素)	300	944.3	>80.0%	[13]
稻草	铁和尿素改性	四环素(抗生素)	50	156	95.0%	[26]
食物残渣和植物边角料	-	四环素(抗生素)	100	9.45	-	[30]
小麦秸秆	高锰酸钾和氢氧化钾	四环素(抗生素)	200	584.19	100.0%	[28]
纤维素	氮改性	阿特拉津(抗生素)	20	103.59	89.5%	[31]
椰壳	氢氧化钾侵蚀	2,4-DPA(内分泌干扰物)	100	50.25	98.6%	[22]
核桃壳	空气氧化	甲苯(持久性有机污染物)	200	132.9	>91.0%	[23]
柏木锯末				96.8	-	[23]
稻草				46.1	-	[23]
甘蔗渣	氢氧化钠活化	磺胺甲恶唑(抗生素)	50	400	99.4%	[25]
百慕大草	铁活化	磺胺甲恶唑(抗生素)	100	253	-	[27]

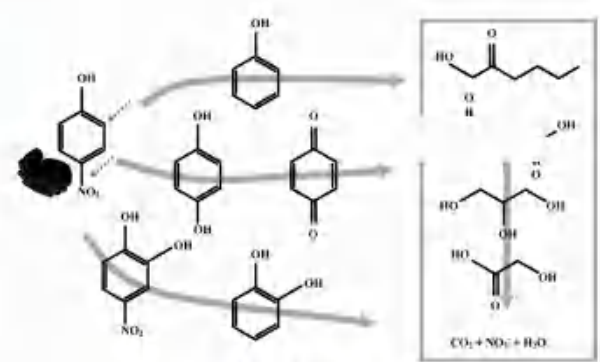
## 2.2 生物碳催化降解去除水体新污染物

生物质衍生碳材料具有良好的孔洞结构及表面活性位点,在高级氧化体系中可充当较为理想的活化剂,实现过氧单硫酸盐(PMS)体系及芬顿体系的

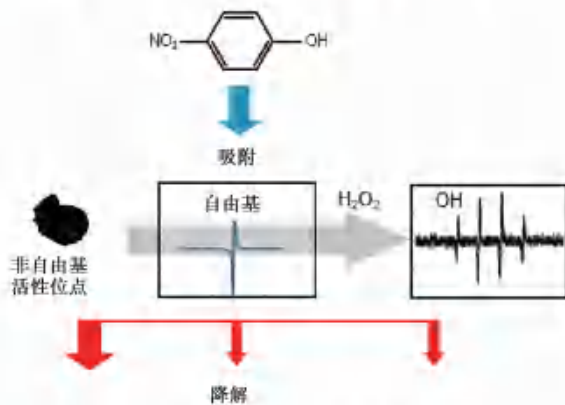
高效活化。而对于新污染物的降解过程则主要可分为自由基途径和非自由基途径两种。不同生物碳材料活化高级氧化体系降解去除水体中新污染物过程与机理如图 5 所示。



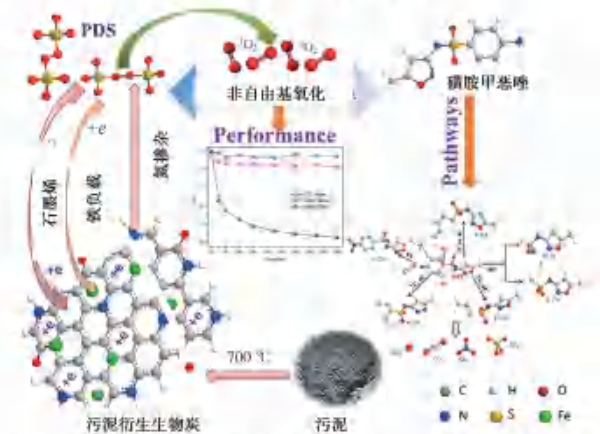
(a) 消化池残渣制备沼渣碳PMS体系降解去除四环素<sup>[18]</sup>



(b) 生物碳降解对硝基苯酚<sup>[21]</sup>



(c) 木质素和纤维素碳降解对硝基苯酚<sup>[21]</sup>



(d) 污泥衍生生物炭活化过氧化二硫酸盐 (PDS) 体系降解磺胺甲恶唑<sup>[24]</sup>

图 5 不同生物碳材料活化高级氧化体系降解去除水体中新污染物

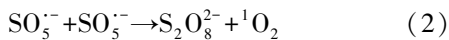
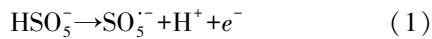
Fig. 5 Removal of Emerging Contaminants in Water Environment by Activated AOPs of Different Biochar Materials

Cui 等<sup>[18]</sup> 基于厌氧消化污泥热解制备生物碳材料,研究其活化 PMS 降解水体中四环素机制,其去除率可达 97.9%,主要归因于该生物碳材料具有丰富的孔隙和缺陷结构,有助于加速电子转移能力。生物碳材料中缺陷结构(包括曲率、边缘缺陷和空位)将向 PMS 提供电子,通过 PMS 的亲核反应生成活化产生非自由基-单线态氧( $^1O_2$ ) [式(1)和式(2)]。与生物碳材料活化 PMS 产生自由基(羟基自由基或硫酸根自由基)相比, $^1O_2$  是降解四环素的主要路径,这也表明了非自由基路径在高级氧化体系降解四环素的重要地位。Yang 等<sup>[32]</sup> 研究表明,在热解制备生物碳材料过程中,热解制备的部分生物碳表面会封存一定电子,形成持久性自由基,该自由基可参与对硝基苯酚的降解过程,在此基础上该团队又研究采用在特定环

境下老化后的木质素碳和纤维素碳对硝基苯酚(PNP)进行降解去除,表明 PNP 与碳的直接反应中占有较大比重,碳中的非自由基位点是与 PNP 直接反应的主要位点<sup>[33]</sup>。Yin 等<sup>[34]</sup> 分析了污泥衍生生物炭活化 PDS 降解去除磺胺甲恶唑的机制,污泥衍生生物炭中氮缺陷位点和铁原子可充当活化 PDS 降解 SMX 的活性位点,较自由基(羟基自由基或硫酸根自由基)途径,非自由基( $^1O_2$ )途径成为降解磺胺甲恶唑的主要路径。Li 等<sup>[35]</sup> 探究铁/锰改性的生物炭活化  $H_2O_2$  去除环丙沙星的降解机制。铁和锰与  $H_2O_2$  的氧原子结合,通过分子内电子转移实现  $H_2O_2$  的活化。同时,生物炭表面通过单电子转移产生羟基自由基和超氧阴离子,两者共同降解环丙沙星。不同生物炭活化降解新污染物的对比如表 3 所示。

表3 不同生物碳活化降解新污染物的对比  
 Tab. 3 Comparison of Degradation of Emerging Pollutants Activated by Different Biochar

原材料	催化剂剂量/ (mg·L <sup>-1</sup> )	氧化剂	氧化剂剂量	新污染物	污染物质量浓 度/(mg·L <sup>-1</sup> )	降解时 间/min	去除率	参考 文献
厌氧消化污泥	1 000	PMS	1 229.52(4 mmol/L)	四环素(抗生素)	40	90	97.9%	[18]
百香果	400	PMS	300 mg/L	四环素(抗生素)	20	120	90.9%	[36]
柚子皮	100	PMS	1 000 mg/L	四环素(抗生素)	50	60	86.2%	[37]
白菜	50	PMS	307.38(1 mmol/L)	四环素(抗生素)	30	60	73.0%	[38]
荷叶	100	PMS	150 mg/L	左氧氟沙星(抗生素)	5	16	98.9%	[39]
榕树枝	750	PMS	614.76(2 mmol/L)	甲硝唑(抗生素)	10	60	97.5%	[40]
豆渣	100	PDS	1 351.6(5 mmol/L)	双酚A(内分泌干扰物)	80	90	100.0%	[41]
虾壳	200	PDS	500 mg/L	2,4-二氯苯酚(内分泌干扰物)	100	120	98.0%	[17]
污水污泥	2 000	PDS	405.48(1.5 mmol/L)	磺胺甲恶唑(抗生素)	10	180	94.6%	[34]
竹子	200	PDS	540.64(1.5 mmol/L)	磺胺嘧啶(抗生素)	20	40	89.61%	[42]
松针	200	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	68 mg/L	环丙沙星(抗生素)	10	90	92.8%	[35]
小麦秸秆	200	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34(1 mmol/L)	四环素(抗生素)	20	60	92.0%	[43]
辣椒杆	500	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 700.5(50 mmol/L)	四环素(抗生素)	20	300	88.4%	[44]
花椒秸秆	200	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	680.2(20 mmol/L)	四环素(抗生素)	20	120	92.5%	[45]
紫花苜蓿	100	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	四环素(抗生素)	20	90	97.7%	[46]



击性行为破坏,造成催化剂的失活。

### 3.2 研究展望

由以上综述可知,生物碳材料的制备来源较为广泛,植物躯体、甲壳类动物外壳、污泥等组分均较容易获得,因而在原材料选取方面不存在限制。若要进一步提升生物质衍生碳材料去除水体中新污染物领域的应用,需进一步在以下两个方面实现理论和技术的突破。

(1)提升生物碳材料对新污染物的选择去除性能。目前,生物碳材料去除水体中新污染物过程选择性不强,对于不同类型的新污染物无法进行高效、选择性去除,不利于提升新污染物的去除效率。并且存在攻击催化剂本身,造成催化剂失活的现象,可进一步通过表面改性、引入特征官能团及强化碳材料结构设计等路径提升其对新污染物的选择去除属性。

(2)强化提升生物碳材料循环使用及回收性能。除污泥及少数生物质含有磁性金属元素(铁等),大多数基于生物质制备的生物碳材料不易于与水体实现高效分离,回收效率较低,可通过引入磁性金属元素提升其回收性能。或者将催化剂制备成为器件材料,将微纳级材料负载于宏观材料表面,实

## 3 结论

### 3.1 局限性和不足

生物碳材料通过吸附去除新污染物和催化降解新污染物。两种不同的方法实现将水体中新污染物的去除,各具优势和劣势。

通过吸附去除新污染物时,一般采用碱活化、金属掺杂和有机物修饰等方法将生物碳结构转变为更多孔隙和更微孔径结构。基于吸附剂比表面积的提升实现对新污染物的快速去除。碱活化的过程中,产生碱性废液,带来二次污染风险;金属掺杂会出现金属离子在吸附过程中浸出的潜在风险;有机物修饰的再生问题难以解决。而其共性问题则是如何简单高效实现吸附剂的再生,如何实现不损害吸附性能的同时恢复吸附剂的活性。

在通过催化降解方法去除新污染物时,一般通过多金属掺杂和高度石墨化增强催化剂的电子传输能力,有效实现电子在氧化剂和污染物之间的传输,将新污染物快速去除。多金属掺杂虽然可能延长了催化剂的使用寿命,但活性金属的流失不可避免;材料的高度石墨化在氧化过程中被自由基非目标的攻



现高效的固液分离。同时,如何强化生物碳材料的结构和官能团稳定性,以实现其多次重复回用,也亟待研究。

### 参考文献

- [ 1 ] 刘宝印, 荀斌, 黄宝荣, 等. 我国水环境中新污染物空间分布特征分析[J]. 环境保护, 2021, 49(10): 25-30.  
LIU B Y, XUN B, HUANG B R, et al. Characterization of spatial distribution of new pollutants in China's water environment [J]. Environmental Protection, 2021, 49(10): 25-30.
- [ 2 ] 国务院办公厅. 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]. (2022-05-04) [2023-09-03]. [https://www.mee.gov.cn/zcwj/gwywj/202205/t20220524\\_983032.shtml](https://www.mee.gov.cn/zcwj/gwywj/202205/t20220524_983032.shtml).  
General Office of the State Council of the People's Republic of China. Notice of the General Office of the State Council on issuing the *Action Plan for the Treatment of Emerging Pollutants* [EB/OL]. (2022-05-04) [2023-09-03]. [https://www.mee.gov.cn/zcwj/gwywj/202205/t20220524\\_983032.shtml](https://www.mee.gov.cn/zcwj/gwywj/202205/t20220524_983032.shtml).
- [ 3 ] WU H, WANG R, YAN P, et al. Constructed wetlands for pollution control [J]. Nature Reviews Earth & Environment, 2023, 4(4): 218-34.
- [ 4 ] SHUKLA R, AHAMMAD S Z. Performance assessment of a modified trickling filter and conventional activated sludge process along with tertiary treatment in removing emerging pollutants from urban sewage [J]. Science of the Total Environment, 2023, 858: 159833. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.159833.
- [ 5 ] AN B, XU D, GENG R, et al. The pretreatment effects of various target pollutant in real coal gasification gray water by coupling pulse electrocoagulation with chemical precipitation methods [J]. Chemosphere, 2023, 311: 136898. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.136898.
- [ 6 ] CHEN B, WEI G R, ZHANG T, et al. Flow drag force contributes high bio-treatment efficiency in a circulating fluidized bed reactor: Mechanism of selective separation of functional decayed sludge[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 454: 140448. DOI: 10.1016/j.cej.2022.140448.
- [ 7 ] HE H, ZHANG R, ZHANG P, et al. Functional carbon from nature: Biomass-derived carbon materials and the recent progress of their applications [J]. Advanced Science, 2023, 10(16): 2205557.
- [ 8 ] 侯斌, 李佳兴, 张春晖, 等. 咖啡渣生物质炭的制备及其对矿井水中氟离子的去除研究[J]. 矿业科学学报, 2021, 6(6): 746-754.  
HOU B, LI J X, ZHANG C H, et al. Preparation of biomass charcoal from coffee grounds and its removal of fluoride ions from mine water[J]. Journal of Mining Science, 2021, 6(6): 746-754.
- [ 9 ] JIANG J, ZHU J, AI W, et al. Evolution of disposable bamboo chopsticks into uniform carbon fibers: A smart strategy to fabricate sustainable anodes for Li-ion batteries [J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(8): 2670-2679.
- [ 10 ] WANG L, SCHNEPP Z, TITIRICI M M. Rice husk-derived carbon anodes for lithium ion batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(17): 5269-5273.
- [ 11 ] LI Y Q, SAMAD Y A, POLYCHRONOPOULOU K, et al. Lightweight and highly conductive aerogel-like carbon from sugarcane with superior mechanical and EMI shielding properties [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3(7). DOI:10.1021/acsuschemeng.5b00340.
- [ 12 ] 罗冰, 陈国树, 季英杰. 小麦秸秆制备生物质成型炭及性能研究[J]. 农业科技与信息, 2022(8): 45-49,56.  
LUO B, CHEN G S, JI Y J. Preparation and performance of biomass molding charcoal from wheat straw [J]. Agricultural Science-Technology and Information, 2022(8): 45-49,56.
- [ 13 ] CHEN Y, LIU J, ZENG Q, et al. Preparation of *Eucommia ulmoides* lignin-based high-performance biochar containing sulfonic group: Synergistic pyrolysis mechanism and tetracycline hydrochloride adsorption [J]. Bioresource Technology, 2021, 329: 124856. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.124856.
- [ 14 ] ZHANG X, MIAO X, XIANG W, et al. Ball milling biochar with ammonia hydroxide or hydrogen peroxide enhances its adsorption of phenyl volatile organic compounds (VOCs) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 403: 123540. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123540.
- [ 15 ] HAO R, YANG Y, WANG H, et al. Direct chitin conversion to N-doped amorphous carbon nanofibers for high-performing full sodium-ion batteries [J]. Nano Energy, 2018, 45: 220-228. DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.12.042.
- [ 16 ] LI Y, ZHANG H, LIU P, et al. Self-supported bimodal-pore structured nitrogen-doped carbon fiber aerogel as electrocatalyst for oxygen reduction reaction [J]. Electrochemistry Communications, 2015, 51: 6-10. DOI: 10.1016/j.elecom.2014.11.020.
- [ 17 ] YU J, TANG L, PANG Y, et al. Hierarchical porous biochar from shrimp shell for persulfate activation: A two-electron transfer path and key impact factors [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 260: 118160. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.118160.
- [ 18 ] CUI Q, ZHANG W, CHAI S, et al. The potential of green biochar generated from biogas residue as a heterogeneous persulfate activator and its non-radical degradation pathways: Adsorption and degradation of tetracycline [J]. Environmental Research, 2022, 204: 112335. DOI: 10.1016/j.envres.2021.112335.
- [ 19 ] HU W, TONG W, LI Y, et al. Hydrothermal route-enabled synthesis of sludge-derived carbon with oxygen functional groups for bisphenol A degradation through activation of

- peroxymonosulfate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 388: 121801. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121801.
- [20] WANG X, GU L, ZHOU P, et al. Pyrolytic temperature dependent conversion of sewage sludge to carbon catalyst and their performance in persulfate degradation of 2-Naphthol[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 324: 203–215. DOI: 10.1016/j.cej.2017.04.101.
- [21] SHENG X, WANG J, CUI Q, et al. A feasible biochar derived from biogas residue and its application in the efficient adsorption of tetracycline from an aqueous solution [J]. *Environmental Research*, 2022, 207: 112175. DOI: 10.1016/j.envres.2021.112175.
- [22] RAMBABU K, ALYAMMAHI J, BHARATH G, et al. Nano-activated carbon derived from date palm coir waste for efficient sequestration of noxious 2, 4 - dichlorophenoxyacetic acid herbicide [J]. *Chemosphere*, 2021, 282: 131103. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131103.
- [23] GAN F, CHENG B, JIN Z, et al. Hierarchical porous biochar from plant-based biomass through selectively removing lignin carbon from biochar for enhanced removal of toluene [J]. *Chemosphere*, 2021, 279: 130514. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.130514.
- [24] LIU H, XU G, LI G. Preparation of porous biochar based on pharmaceutical sludge activated by NaOH and its application in the adsorption of tetracycline[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 587: 271–278. DOI: 10.1016/j.jcis.2020.12.014.
- [25] PRASANMATHA G, KUMAR P S, MEHALA R, et al. Enhanced adsorptive removal of sulfamethoxazole from water using biochar derived from hydrothermal carbonization of sugarcane bagasse [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 407: 124825. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124825.
- [26] MEI Y, XU J, ZHANG Y, et al. Effect of Fe-N modification on the properties of biochars and their adsorption behavior on tetracycline removal from aqueous solution [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 325: 124732. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.124732.
- [27] ZENG S, CHOI Y K, KAN E. Iron-activated bermudagrass-derived biochar for adsorption of aqueous sulfamethoxazole: Effects of iron impregnation ratio on biochar properties, adsorption, and regeneration [J]. *Science of The Total Environment*, 2021, 750: 141691. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.141691.
- [28] XU J, ZHANG Y, LI B, et al. Improved adsorption properties of tetracycline on KOH/KMnO<sub>4</sub> modified biochar derived from wheat straw[J]. *Chemosphere*, 2022, 296: 133981. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.133981.
- [29] MA Y F, LI M, LI P, et al. Hydrothermal synthesis of magnetic sludge biochar for tetracycline and ciprofloxacin adsorptive removal [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 319: 124199. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.124199.
- [30] HOSLETT J, GHAZAL H, KATSOU E, et al. The removal of tetracycline from water using biochar produced from agricultural discarded material[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 751: 141755. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.141755.
- [31] CHENG Y, WANG B, SHEN J, et al. Preparation of novel N-doped biochar and its high adsorption capacity for atrazine based on  $\pi$ - $\pi$  electron donor-acceptor interaction [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 432: 128757. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.128757.
- [32] YANG J, PAN B, LI H, et al. Degradation of p-nitrophenol on Biochars: Role of persistent free radicals [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(2): 694–700.
- [33] YANG J, PIGNATELLO J J, PAN B, et al. Degradation of p-Nitrophenol by lignin and cellulose chars: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - Mediated Reaction and direct reaction with the Char [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(16): 8972–80.
- [34] YIN R, GUO W, WANG H, et al. Singlet oxygen-dominated peroxydisulfate activation by sludge-derived biochar for sulfamethoxazole degradation through a nonradical oxidation pathway: Performance and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 357: 589–599. DOI: 10.1016/j.cej.2018.09.184.
- [35] LI L, LIU S, CHENG M, et al. Improving the Fenton-like catalytic performance of MnO<sub>x</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/biochar using reducing agents: A comparative study [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 406: 124333. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124333.
- [36] HU Y, CHEN D, ZHANG R, et al. Singlet oxygen-dominated activation of peroxydisulfate by passion fruit shell derived biochar for catalytic degradation of tetracycline through a non-radical oxidation pathway [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 419: 126495. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126495.
- [37] HAN S, XIAO P. Catalytic degradation of tetracycline using peroxydisulfate activated by cobalt and iron co-loaded pomelo peel biochar nanocomposite: Characterization, performance and reaction mechanism [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 287: 120533. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.120533.
- [38] GUO Y, YAN L, LI X, et al. Goethite/biochar-activated peroxydisulfate enhances tetracycline degradation: Inherent roles of radical and non-radical processes [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 783: 147102. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.147102.
- [39] YAN J, GONG L, CHAI S, et al. ZIF-67 loaded lotus leaf-derived biochar for efficient peroxydisulfate activation for sustained levofloxacin degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 458: 141456. DOI: 10.1016/j.cej.2023.141456.

- [40] XIAO K, LIANG F, LIANG J, et al. Magnetic bimetallic Fe, Ce-embedded N-enriched porous biochar for peroxymonosulfate activation in metronidazole degradation: Applications, mechanism insight and toxicity evaluation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 134387. DOI: 10.1016/j.cej.2021.134387.
- [41] CAI S, ZHANG Q, WANG Z, et al. Pyrrolic N-rich biochar without exogenous nitrogen doping as a functional material for bisphenol A removal: Performance and mechanism [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 291: 120093. DOI: 10.1016/j.apcatb.2021.120093.
- [42] MA D, YANG Y, LIU B, et al. Zero-valent iron and biochar composite with high specific surface area via  $K_2FeO_4$  fabrication enhances sulfadiazine removal by persulfate activation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 408: 127992. DOI: 10.1016/j.cej.2020.127992.
- [43] LI X, JIA Y, ZHANG J, et al. Efficient removal of tetracycline by  $H_2O_2$  activated with iron-doped biochar: Performance, mechanism, and degradation pathways [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2022, 33(4): 2105–2110.
- [44] XIN S, LIU G, MA X, et al. High efficiency heterogeneous Fenton-like catalyst biochar modified  $CuFeO_2$  for the degradation of tetracycline: Economical synthesis, catalytic performance and mechanism [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 280: 119386. DOI: 10.1016/j.apcatb.2020.119386.
- [45] XIN S, MA B, LIU G, et al. Enhanced heterogeneous photo-Fenton-like degradation of tetracycline over  $CuFeO_2$ /biochar catalyst through accelerating electron transfer under visible light [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 285: 112093. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.112093.
- [46] XIN S, HUO S, ZHANG C, et al. Coupling nitrogen/oxygen self-doped biomass porous carbon cathode catalyst with  $CuFeO_2$ /biochar particle catalyst for the heterogeneous visible-light driven photo-electro-Fenton degradation of tetracycline [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 305: 121024. DOI: 10.1016/j.apcatb.2021.121024.

(上接第 28 页)

- [52] DING J, SU G, ZHOU Y, et al. Construction of Bi/BiOI/BiOCl Z-scheme photocatalyst with enhanced tetracycline removal under visible light [J]. *Environmental Pollution*, 2024, 341: 122942. DOI: 10.1016/j.envpol.2023.122942.
- [53] GUO Y, SHI W, ZHU Y, et al. Enhanced photoactivity and oxidizing ability simultaneously via internal electric field and valence band position by crystal structure of bismuth oxyiodide [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 262: 118262. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.118262.
- [54] LIU J, HUANG L, LI Y, et al. Construction of oxygen vacancy assisted Z-scheme  $BiO_{2-x}/BiOBr$  heterojunction for LED light pollutants degradation and bacteria inactivation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 600: 344–357. DOI: 10.1016/j.jcis.2021.04.143.
- [55] ZHANG X, LI T, GUAN X, et al. Theoretical insights into effective electron transfer and migration behavior for  $CO_2$  reduction on the  $BiOBr(001)$  surfaces [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, 24(4): 2032–2039.
- [56] MIAO Z, ZHANG Y, WANG N, et al.  $BiOBr/Bi_2S_3$  heterojunction with S-scheme structure and oxygen defects: In-situ construction and photocatalytic behavior for reduction of  $CO_2$  with  $H_2O$  [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 620: 407–418. DOI: 10.1016/j.jcis.2022.04.035.
- [57] GUAN C, HOU T, NIE W, et al. Enhanced photocatalytic reduction of  $CO_2$  on  $BiOBr$  under synergistic effect of Zn doping and induced oxygen vacancy generation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 633: 177–188. DOI: 10.1016/j.jcis.2022.11.106.
- [58] YE L, JIN X, LIU C, et al. Thickness-ultrathin and bismuth-rich strategies for  $BiOBr$  to enhance photoreduction of  $CO_2$  into solar fuels [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 187: 281–290. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.01.044.
- [59] HOJAMBERDIEV M, ZHU G, LI S, et al.  $Er^{3+}$ -doping induced formation of orthorhombic/monoclinic  $Bi_5O_7I$  heterostructure with enhanced visible-light photocatalytic activity for removal of contaminants [J]. *Materials Research Bulletin*, 2019, 123: 110701. DOI: 10.1016/j.materresbull.2019.110701.
- [60] YANG Y, ZHANG C, LAI C, et al.  $BiOX$  ( $X = Cl, Br, I$ ) photocatalytic nanomaterials: Applications for fuels and environmental management [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2018, 254: 76–93. DOI: 10.1016/j.cis.2018.03.004.
- [61] LONG Z Q, ZHANG G M, DU H B, et al. Preparation and application of  $BiOBr-Bi_2S_3$  heterojunctions for efficient photocatalytic removal of  $Cr(VI)$  [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 407: 124394. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124394.
- [62] HUSSAIN M B, KHAN M S, LOUSSALA H M, et al. The synthesis of a  $BiOCl_xBr_{1-x}$  nanostructure photocatalyst with high surface area for the enhanced visible-light photocatalytic reduction of  $Cr(VI)$  [J]. *RSC Advances*, 2020, 10(8): 4763–4771.
- [63] LIU G L, WU J X, ZHANG M L, et al. Construction of  $TiO_2/BiOI_{1-x}$  Z-scheme heterojunction with iodine vacancy for enhancing photocatalytic oxidation of elemental mercury [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6): 106652. DOI: 10.1016/j.jece.2021.106652.