

引用格式: 周啸厉, 杨兴, 陆扣萍, 等. 不同铁基改性生物质炭对砷(Ⅲ)的吸附效果及机制[J]. 浙江农林大学学报, 2026, 43(1): 153–165. ZHOU Xiaoli, YANG Xing, LU Kouping, *et al.* Adsorption effect and mechanism of different iron-based modified biochar on As(Ⅲ)[J]. *Journal of Zhejiang A&F University*, 2026, 43(1): 153–165.

不同铁基改性生物质炭对砷(Ⅲ)的吸附效果及机制

周啸厉¹, 杨兴², 陆扣萍¹, 吴家森¹, 唐志远³, 李晓飞⁴, 王海龙^{1,4}

(1. 浙江农林大学 环境与资源学院/碳中和学院, 浙江 杭州 311300; 2. 海南大学 生态与环境学院, 海南 海口 570228; 3. 广东顺控绿美生态产业发展有限公司, 广东 佛山 528300; 4. 佛山大学 环境与化工学院, 广东 佛山 528000)

摘要: 【目的】探究铁基改性提升生物质炭对砷[As(Ⅲ)]吸附固定能力的潜力与机制, 构建有效的固碳控砷体系。【方法】以大宗园林废弃物细叶榕 *Ficus microcarpa* 修剪的枝条为生物质炭原材料, 采用批量吸附实验并结合扫描电子显微镜-能量色散光谱(SEM-EDS)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X射线衍射(XRD)及X射线光电子能谱(XPS)等技术手段, 系统研究了原始生物质炭(FMB)、氯化铁改性生物质炭(FC-FMB)、硫酸铁改性生物质炭(FS-FMB)和聚合硫酸铁改性生物质炭(PFS-FMB)的结构性质及其对水溶液中As(Ⅲ)的吸附性能和作用机制。【结果】铁基改性有效提升了生物质炭的比表面积, 增幅达3.36–4.22倍, 且改性生物质炭表面富含更多官能团, 铁氧化物成功负载在生物质炭表面。pH为5时, PFS-FMB对As(Ⅲ)的去除率最高, 达到91.16%, 高于其他类型生物质炭。As(Ⅲ)的吸附过程符合Elovich动力学模型和Langmuir等温吸附模型。4种生物质炭对As(Ⅲ)的最大吸附容量从大到小依次为: PFS-FMB (13.53 mg·g⁻¹)、FS-FMB (6.36 mg·g⁻¹)、FC-FMB (3.11 mg·g⁻¹)、FMB (1.29 mg·g⁻¹)。铁基改性生物质炭对As(Ⅲ)以化学吸附为主, 通过表面络合形式实现, 吸附机制为砷氧阴离子与铁氧化物的配位作用以及表面羟基官能团的络合作用。【结论】铁基改性生物质炭是一种高效的As吸附剂, 其中PFS-FMB展现出最佳的吸附性能。图9表3参50

关键词: 铁基改性生物质炭; 砷[As(Ⅲ)]; 吸附机制; 聚合硫酸铁

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 2095-0756(2026)01-0153-13

Adsorption effect and mechanism of different iron-based modified biochar on As(Ⅲ)

ZHOU Xiaoli¹, YANG Xing², LU Kouping¹, WU Jiasen¹, TANG Zhiyuan³, LI Xiaofei⁴, WANG Hailong^{1,4}

(1. College of Environment and Resources/College of Carbon Neutrality, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, Zhejiang, China; 2. School of Ecology and Environment, Hainan University, Haikou 570228, Hainan, China; 3. Guangdong Shunkong Lümei Ecological Industry Development Co., Ltd., Foshan 528300, Guangdong, China; 4. School of Environment and Chemical Engineering, Foshan University, Foshan 528000, Guangdong, China)

Abstract: [Objective] The study aims to explore the potential and mechanisms of iron-based modification in enhancing the adsorption and immobilization capacity of biochar for As(Ⅲ), and construct an effective carbon sequestration and arsenic control system. [Method] The common garden waste *Ficus microcarpa* stems and leaves was used as the raw material for making biochar. Batch adsorption experiments were conducted in combination with various analytical techniques, such as scanning electron microscopy-energy-dispersive spectroscopy (SEM-EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The structural properties of the raw biochar (FMB), ferric chloride-modified

收稿日期: 2025-01-22; 修回日期: 2025-05-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22276031)

作者简介: 周啸厉 (ORCID: 0009-0003-0862-0028), 从事农业废弃物资源化利用研究。E-mail: 15168680561@163.com。通信作者: 王海龙 (ORCID: 0000-0002-6107-5095), 教授, 博士, 从事生物质炭的环境功能和土壤修复研究。E-mail: hailong.wang@fosu.edu.cn

biochar (FC-FMB), ferric sulfate-modified biochar (FS-FMB), and polymerized ferric sulfate-modified biochar (PFS-FMB) were systematically investigated, along with their adsorption performance and mechanisms for As(III) in aqueous solutions. [Result] Iron-based modification effectively increased the specific surface area of biochar by 3.36 to 4.22 times. Moreover, the modified biochar surfaces were enriched with more functional groups, and iron oxides were successfully loaded onto the biochar surface. At the pH value of 5, PFS-FMB achieved the highest removal rate of As(III), reaching 91.16%, which was significantly higher than that of other biochar types. Adsorption kinetics analysis showed that the adsorption process of As(III) followed the Elovich kinetic model, while the adsorption isotherms fitted well with the Langmuir isotherm model. The maximum adsorption capacities of 4 kinds of biochars for As(III) from high to low were PFS-FMB ($13.53 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$), FS-FMB ($6.36 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$), FC-FMB ($3.11 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$), FMB ($1.29 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$). The adsorption of As(III) by iron-based modified biochar was mainly chemical adsorption, which achieved through surface complexation. The adsorption mechanism involved the coordination between arsenite anions and iron oxides, as well as the complexation of surface hydroxyl functional groups. [Conclusion] Iron-based modified biochar is an efficient arsenic adsorbent, among which PFS-FMB demonstrated the best adsorption performance. [Ch, 9 fig. 3 tab. 50 ref.]

Key words: iron-based modified biochar; As(III); adsorption mechanism; polymerized ferric sulfate

砷(As)作为剧毒且致癌的类金属元素,可通过食物链富集,对环境、食品安全和人体健康产生负面影响^[1-3]。根据2014年《全国土壤污染状况调查公报》,As已成为中国农业土壤中普遍存在的污染物。化肥、农药的不合理使用以及矿山开采和金属冶炼活动,导致含As固体废物和废水排放增加,加剧了As污染,并恶化了土壤和水体的As污染状况^[4]。鉴于其毒性,开发有效的As污染治理技术成为全球关注焦点。As在环境中主要以砷酸盐和亚砷酸盐形式存在^[5],相较于传统的沉淀、膜过滤和离子交换等治理方法,吸附技术因其高效、低成本和操作简便,被认为是一种极具潜力的As污染治理手段,值得深入研究和应用^[6]。

生物质炭是一种通过在缺氧条件下热解废弃生物质所制备的富含碳的固态材料,具有较大的比表面积和丰富的官能团,对重金属(类金属)表现出高效的吸附能力^[7],因而在重金属污染治理领域展现出巨大的应用潜力。作为南方典型园林植物,细叶榕 *Ficus microcarpa* 修剪产生的枝条常因处理不当被焚烧或填埋,造成资源浪费和环境污染。为了实现细叶榕枝条的高值化利用,已有学者将其制备成生物质炭用于重金属吸附处理,并取得了较好的效果^[8]。然而,As主要以含氧阴离子形式存在,而生物质炭表面通常带负电荷,这种电荷特性限制了其对As的吸附效果^[9]。因此,需通过功能化改性提升生物质炭对As的吸附和修复能力。

生物质炭改性的目的是拓展其应用范围并提升性能^[10]。含铁材料改性的生物质炭不仅能有效吸附地下水 and 土壤中的As^[11],还可促使三价砷[As(III)]氧化为更易吸附及更稳定的五价砷[As(V)]^[12]。有研究表明:pH小于6.5时,生物质炭负载四氧化三铁(Fe_3O_4)对As的去除效率比原始生物质炭提高近40倍^[13]。戴志楠等^[14]使用氯化铁(FeCl_3)对生物质炭进行改性,降低了原始生物质炭的pH,显著降低了土壤中有价态As及水稻 *Oryza sativa* 植株中As的含量。王慧戈等^[15]研究发现:pH为4.0~8.0时,硫铁改性生物质炭对砷铅复合污染土壤中As的稳定化效率大于75%,远远优于原始生物质炭。现有研究显示:铁基改性生物质炭对As吸附性能卓越, FeCl_3 和硫酸铁 $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$ 已被广泛用于其制备,并在重金属治理中成效显著。聚合硫酸铁(polymerized ferric sulfate, PFS)作为高效无机高分子混凝剂,在水处理领域表现优异^[16],但用于制备铁基改性生物质炭的研究较少。因此,本研究以细叶榕枝条为原料,分别用 FeCl_3 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和PFS制备原始及铁基改性生物质炭,通过表征和静态吸附实验剖析As吸附影响因素与机理,筛选最佳改性材料,旨在为铁基改性细叶榕生物质炭治理As污染提供理论依据,推动环境修复技术发展。

1 材料与方 法

1.1 材料

细叶榕修剪枝条收集于广东省佛山市某公园,经切碎处理后 85 ℃ 烘干备用。硝酸(HNO₃)、氢氧化钠(NaOH)、FeCl₃、Fe₂(SO₄)₃、PFS、亚砷酸钠(NaAsO₂)、硝酸钠(NaNO₃)均为分析纯,购自阿拉丁试剂(上海)有限公司,实验用水均为超纯水。

1.2 原始及改性生物质炭的制备

将烘干后的细叶榕枝条碎片放入小型炭化设备(ECO-8-10),以 20 ℃·min⁻¹的速率升温至 500 ℃ 后,在限氧条件下热解 2 h,制得细叶榕生物质炭(FMB),生物质炭经研磨后过 2 mm 不锈钢筛备用。改性生物质炭的制备:采用浸渍热解法对细叶榕修剪枝条进行前处理,即将碎屑按照炭铁质量比 20:1 分别浸泡于 FeCl₃、Fe₂(SO₄)₃、PFS 溶液中,充分搅拌后在 105 ℃ 下烘干至恒量。将处理后的生物质置于同一炭化设备中,同样以 20 ℃·min⁻¹的速率升温至 500 ℃,在限氧条件下热解 2 h,制得氯化铁改性生物质炭(FC-FMB)、硫酸铁改性生物质炭(FS-FMB)、聚合硫酸铁改性生物质炭(PFS-FMB),经研磨后过 2 mm 不锈钢筛备用。

1.3 生物质炭的理化性质及表征

测定生物质炭的 pH、灰分及碳(C)和氮(N)等元素,其中元素以质量分数的形式表示。生物质炭比表面积采用比表面积分析仪(Tristar II 3020)测定。通过傅里叶红外光谱仪(FTIR, NICOLET iS20)分析生物质炭表面官能团,获得生物质炭表面官能团种类。X 射线衍射分析(XRD)利用 X 射线衍射仪(D8advance)进行。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo ESCALAB 250XI)分析生物质炭表面元素组成及化学状态,其中表征分析的吸附后材料是在吸附实验中确定的最佳吸附条件下重新制备的生物质炭。生物质炭的表面形貌特征通过扫描电子显微镜(SEM, Sigma 300)分析。生物质炭中总铁质量分数使用硝酸-氢氟酸-高氯酸三酸消解法进行消解,并通过电感耦合等离子体质谱法测定。

1.4 吸附实验

使用 0.01 mol·L⁻¹的 NaNO₃ 溶液作为背景电解质以保持储备液浓度的稳定。As(Ⅲ)具有较高的毒性和较强的迁移性,通常比 As(V) 更具危害性,因此选用亚砷酸盐作为 As(Ⅲ)的来源,以探究改性生物质炭对 As(Ⅲ)的吸附性能。生物质炭与溶液的质量体积比采用最佳比例:2.5 g·L⁻¹[17]。

1.4.1 pH 对吸附效果的影响 分别称取 0.05 g FMB、FC-FMB、FS-FMB、PFS-FMB 置于 50 mL 离心管,加入 20 mL 质量浓度为 40 mg·L⁻¹(以 As 计),初始 pH 分别为 2、3、4、5、6、7、8、9、10 的 NaAsO₂ 溶液(采用 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 或 0.1 mol·L⁻¹ HNO₃ 调节溶液 pH),置于恒温振荡箱中,在恒温 25 ℃ 及 220 r·min⁻¹ 条件下振荡 24 h。然后在 4 000 r·min⁻¹ 条件下离心 10 min,取上清液过 0.45 μm 滤膜(PES)后,利用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, PerkinElmer 8300)测定 As 质量浓度。

1.4.2 吸附动力学实验 分别称取 0.05 g FMB、FC-FMB、FS-FMB、PFS-FMB 置于 50 mL 离心管中,加入 20 mL 质量浓度为 60 mg·L⁻¹的 NaAsO₂ 溶液(pH 为 5)。将离心管放入恒温振荡箱中,在 25 ℃、220 r·min⁻¹ 条件下振荡 5、15、30、60、120、240、360、480、720、1 440 min。振荡后取出,4 000 r·min⁻¹ 条件下离心 10 min,上清液过 0.45 μm 滤膜,稀释后利用 ICP-OES 测定 As 质量浓度。

计算不同时刻生物质炭 As 吸附量,通过准一级动力学模型、准二级动力学模型[18]以及 Elovich 模型[19]进行动力学拟合,研究生物质炭及改性生物质炭材料对 As 的吸附动力学。

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-k_1 t}); \quad (1)$$

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

式(1)为准一级动力学模型,式(2)为准二级动力学模型。 Q_t 为 t 时刻生物质炭的吸附量(mg·g⁻¹); Q_e 为生物质炭的平衡吸附量(mg·g⁻¹); k_1 为准一级动力学方程的吸附速率常数(min⁻¹); k_2 为准二级动力学方程的吸附速率常数(g·mg⁻¹·min⁻¹)。

Elovich 模型被广泛应用于描述水溶液污染物的吸附过程, 该模型的假设是吸附剂表面具有高度的不均匀性。其方程式为: $Q_t = \alpha + \beta \ln t$ 。其中, α 为初始 Elovich 吸附速率 ($\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$); β 为与化学吸附活化能和表面覆盖率有关的 Elovich 解吸常数 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$)。

1.4.3 吸附等温线实验 称取 0.05 g 生物质炭样品于 50 mL 离心管中, 分别加入 20 mL 质量浓度为 5、10、20、40、60、80、120 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaAsO_2 溶液 (pH 为 5), 在 25 $^{\circ}\text{C}$, 220 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下振荡 24 h 后取出, 4 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下离心 10 min, 上清液过 0.45 μm 滤膜, ICP-OES 测定 As 质量浓度, 并采用 Langmuir 和 Freundlich 模型进行拟合。

Langmuir 模型反映了单分子层吸附剂单位吸附量与溶液中离子浓度的关系^[20], 方程式为: $Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ 。其中: Q_e 为生物质炭的平衡吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); Q_m 为 As 的最大吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); K_L 为吸附常数 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$); C_e 为吸附平衡时的溶液中 As 质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。

Freundlich 模型是基于多相吸附表面或表面支撑的活性位点具有不同表面能的猜想建立的经验表达式^[21], 其方程式为: $Q_e = K_F C_e^N$ 。其中, Q_e 为生物质炭的平衡吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); K_F 为吸附系数 ($\text{mg}^{1-N} \cdot \text{L}^N \cdot \text{g}^{-1}$); C_e 为吸附平衡时的溶液中 As 质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); N 为吸附强度的常数。

1.4.4 数据处理 每处理设置 3 个重复, 最终结果以平均值表示。运用 Excel、Origin Pro 2021、SPSS 19.0、Jade 6 等软件对数据进行处理与分析。

2 结果与分析

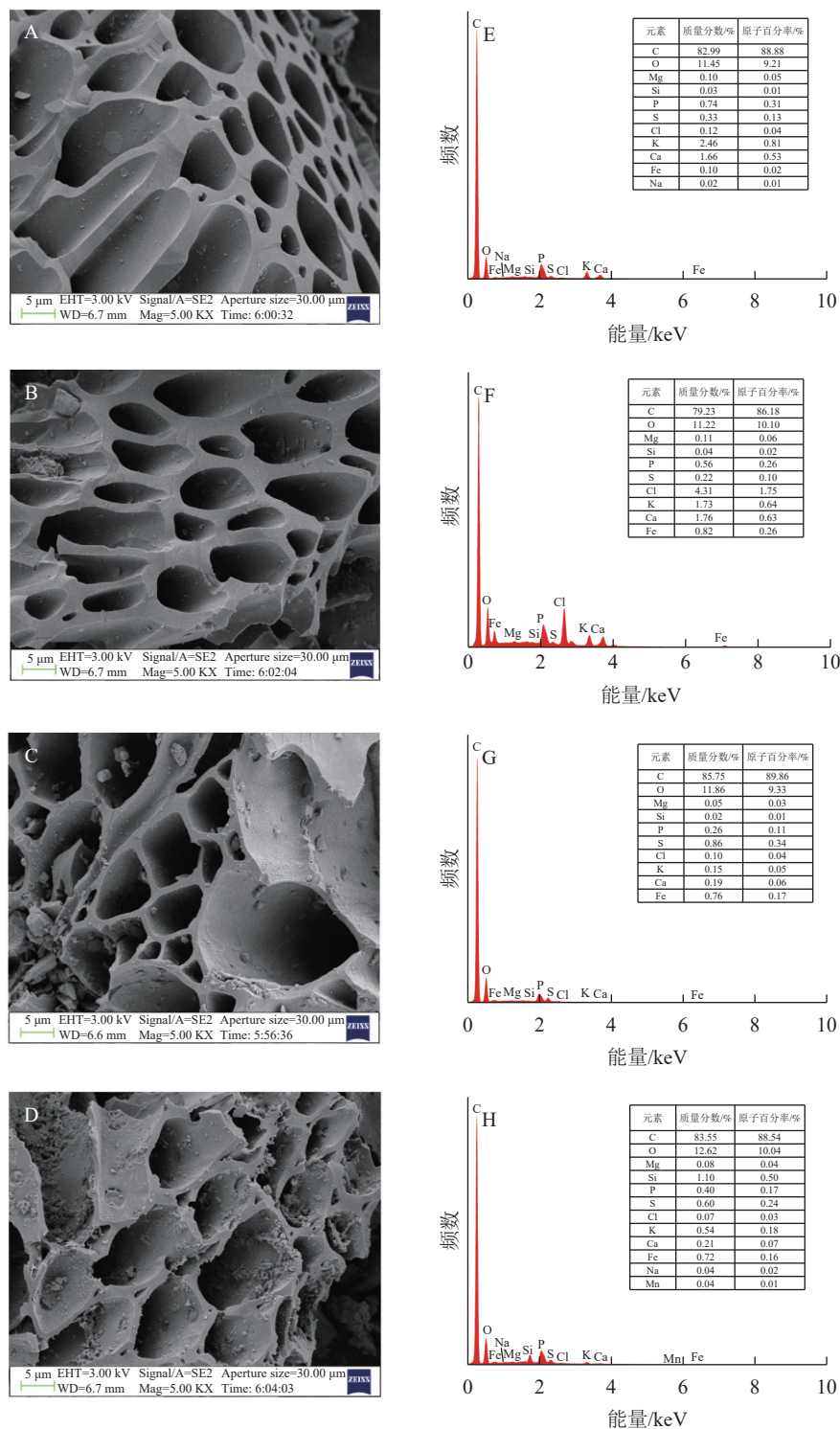
2.1 原始及铁改性生物质炭表征

如图 1A~D 所示: 生物质炭均呈现出规则排列的管状微观结构, 这一特性可归因于低温热解过程中部分碳骨架得以保留, 从而维持了原始生物质中的导管结构^[8]。经过铁基改性后的生物质炭表面粗糙度增加, 且在其微孔结构和管状通道中观察到大量颗粒状物质。这是由于在加热条件下, 酸性环境对生物质炭表面产生了腐蚀作用, 使其表面变得粗糙, 而这些颗粒状物质主要由铁 (Fe) 构成的细小颗粒组成。EDS 半定量分析结果 (图 1E~H) 表明: FC-FMB 表面的 Fe 和氯 (Cl) 质量分数明显增加, 而 FS-FMB 和 PFS-FMB 表面的 Fe 和硫 (S) 质量分数也得到增加。上述结果表明, FeCl_3 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 PFS 3 种改性材料均成功负载于生物质炭表面。

生物质炭的理化性质表明 (表 1): 铁基改性极大提升了生物质炭的比表面积。其中, 以 PFS-FMB 比表面积提升最为明显, 相比 FMB 增加了 422.38%。已有研究表明: 在酸性环境中, 生物质炭的孔隙结构和表面特性会发生极大改变^[22]。低温制备的生物质炭保留了生物质的碳骨架, 但酸处理会侵蚀其表面微粒。在加热过程中, 酸与炭的相互作用导致大量气体释放, 这一过程进一步增加了生物质炭的比表面积^[23]。比表面积的增加有助于提高物理吸附效率, 而孔隙结构的优化则促进了重金属离子向生物质炭内部的渗透, 并与内部的活性位点及官能团发生化学反应, 从而增强了生物质炭对重金属离子的化学吸附效能。此外, 原始生物质炭的 pH 高达 10.07, 这可能是由于在热解过程中酸性官能团的分解以及碱性矿物的析出, 使得生物质炭表现出较强的碱性^[24]。经过铁基改性后, FC-FMB、FS-FMB、PFS-FMB 的 pH 分别降低至 4.72、5.35 和 5.46, 这可能是由于改性后生物质炭表面的三价铁 $[\text{Fe}(\text{III})]$ 经过水解作用产生大量氢离子, 导致生物质炭的 pH 降低^[25]。铁基改性生物质炭的灰分质量分数均高于原始生物质炭, 这可能是因为铁基化合物与生物质炭发生反应, 形成了铁氧化物, 进而增加了生物质炭的灰分^[26]。铁基改性生物质炭总铁质量分数的增加进一步验证了铁材料在生物质炭表面的成功负载。

XRD 分析结果如图 2A 所示: 细叶榕枝条生物质炭的主要晶体结构为方解石 (CaCO_3)。在铁基改性生物质炭的衍射图谱中, 于 25 $^{\circ}$ ~45 $^{\circ}$ 处均观察到铁氧化物的特征衍射峰。FC-FMB 图谱中出现了氯化亚铁 (FeCl_2) 的特征衍射峰, 而 FS-FMB 和 PFS-FMB 图谱中则显示出 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的特征衍射峰。这些特征衍射峰表明, 铁基改性材料已成功负载于生物质炭表面。

图 2B 表明: 生物质炭在改性前后的红外特征峰位置基本保持一致, 但峰强存在明显差异。在 3 430 cm^{-1} 附近观察到的宽峰主要归因于羟基 ($-\text{OH}$) 的伸缩振动^[27]。1 400~1 600 cm^{-1} 附近的特征峰则



A. FMB-SEM; B. FC-FMB-SEM; C. FS-FMB-SEM; D. PFS-FMB-SEM; E. FMB-EDS; F. FC-FMB-EDS; G. FS-FMB-EDS; H. PFS-FMB-EDS。

图 1 改性前后生物质炭的扫描电镜形貌及能谱表征

Figure 1 SEM morphology and EDS characterization of biochars before and after modification

主要由羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 的伸缩振动引起, 同时包含共轭双键 ($\text{C}=\text{C}$) 的伸缩振动^[28]。与 FMB 相比, 铁基改性生物质炭在 1413 cm^{-1} 附近的峰强度有所降低, 这可能是由于生物质炭在改性过程中发生二次裂解, 导致部分含氧官能团的丢失^[29]。此外, FS-FMB 和 PFS-FMB 在 1117 cm^{-1} 处的峰强度较高, 这主要是由于硫酸根 (SO_4^{2-}) 在此波数附近具有强烈的红外振动吸收峰^[30], 这一结果与 XRD 分析中检测到的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 物相一致。PFS-FMB 的各个官能团特征峰均较高, 这不仅表明其表面含有丰富的官能团, 还可能与铁负载过程中引入的高浓度硫酸根对含碳官能团的保护作用有关^[31-32]。此外, 在 614 cm^{-1} 附近的

吸收峰表明了 Fe—O 官能团的存在^[33], 进一步证实了铁基材料已成功负载于生物质炭表面。

XPS 分析结果显示 (图 3): 生物质炭在结合能 284.8 eV 处检测到 C 1s 峰, 在 532.03 eV 处检测到 O 1s 峰。对于铁基改性生物质炭, FC-FMB 在 200.58 eV 处出现了 Cl 2p 峰, 而 FS-FMB 和 PFS-FMB 则在 163.34 eV 处检测到 S 2p 峰。此外, 3 种铁基改性生物质炭均在 710.87 eV 处共同出现了 Fe 2p 峰。这些特征峰的出现表明, 不同改性生物质炭的表面已成功负载了相应的基团, 进一步证实了铁基材料及其他改性元素在生物质炭表面的引入。

2.2 pH 对生物质炭吸附 As(Ⅲ) 的影响

由图 4 可知: 当 pH 低于 5 时, 4 种生物质炭对 As(Ⅲ) 的去除率均随 pH 升高而增加, 并在 pH 为 5 时达到最大去除率。然而, 当 pH 高于 5 时, 去除率呈下降趋势。与 FMB 相比, 铁基改性生物质炭在不同 pH 下对 As(Ⅲ) 的去除率均有明显提升, 其中 PFS-FMB 的提升最为明显, 在 pH 为 5 时去除率最高, 达到 91.16%。在 pH 低于 5 时, 吸附效果较差, 这可能与溶液中较高的 Fe(Ⅲ) 或 Fe(Ⅱ) 浓度有关。这些 Fe(Ⅲ) 或 Fe(Ⅱ) 可能与 As(Ⅲ) 在生物质炭表面的活性位点发生竞争吸附, 从而减少了 As(Ⅲ) 的有效吸附位点^[34]。当溶液 pH 高于 5 时, 生物质炭表面负电荷增加, 增强了与含砷阴离子之间的静电排斥作用, 从而抑制了 As(Ⅲ) 的吸附。PFS-FMB 对 As(Ⅲ) 的去除率最高, 主要归因于其表面含有丰富的羧基 (—COOH) 和羟基 (—OH) 等官能团, 这些官能团能够与 As(Ⅲ) 形成稳定的络合物, 从而增强吸附能力。此外, PFS-FMB 的比表面积和孔隙结构得到了明显优化, 进一步增强了其吸附能力。相比之下, FC-FMB 的去除率最低, 原因在于其改性过程中, Fe 主要以 FeCl₃ 形式存在, 在热解过程中, 形成的含

表 1 生物质炭的基本理化性质

生物质炭	pH	灰分质 量分数/ (g·kg ⁻¹)	碳质量 分数/ (g·kg ⁻¹)	氢质量 分数/ (g·kg ⁻¹)	总铁质 量分数/ (g·kg ⁻¹)	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)
FMB	10.07	216.03	685.01	27.94	7.89	19.44
FC-FMB	4.72	387.24	435.28	23.58	48.62	84.79
FS-FMB	5.35	421.59	428.45	15.82	41.38	96.01
PFS-FMB	5.46	486.32	380.93	18.44	42.17	101.55

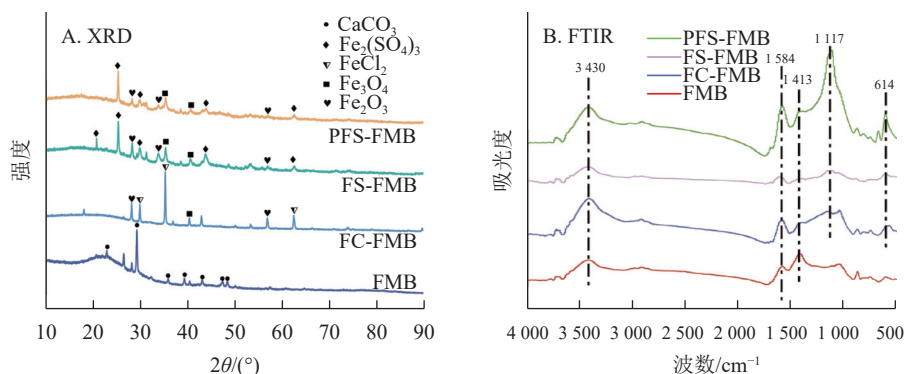


图 2 生物质炭的 X 射线衍射分析 (XRD) 图谱和傅里叶红外光谱 (FTIR) 图

Figure 2 X-ray diffraction analysis (XRD) pattern and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) pattern of biochars

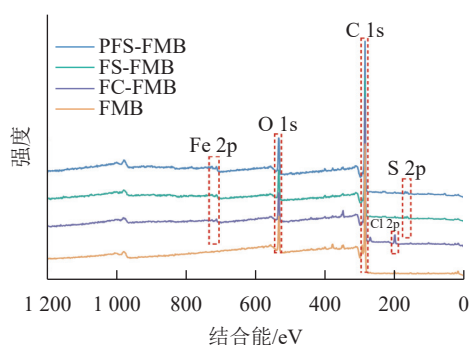


图 3 生物质炭的 X 射线光电子能谱分析

Figure 3 X-ray photoelectron spectroscopy analysis of biochars

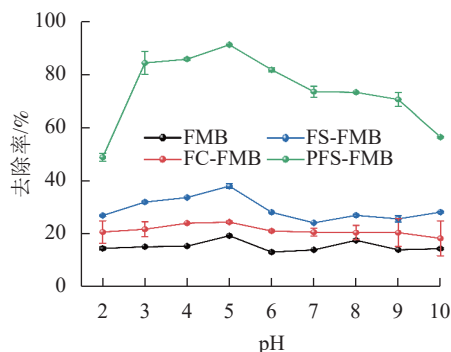


图 4 pH 对不同生物质炭去除 As(Ⅲ) 的影响

Figure 4 Effect of pH on the removal of As(Ⅲ) by different biochars

氧官能团数量和种类不如另外 2 种改性生物质炭丰富。同时, FC-FMB 的比表面积和孔隙结构相对较小, 吸附位点有限, 这些因素共同导致了其对 As(Ⅲ) 的吸附能力较弱。

2.3 生物质炭对 As(Ⅲ) 的吸附动力学

图 5 表明: 生物质炭对 As(Ⅲ) 的吸附过程可分为快速吸附阶段和吸附平衡阶段。除 PFS-FMB 外, 其余生物质炭在前 240 min 处于快速吸附阶段, 吸附量随时间增长明显增加, 并在 240~480 min 逐渐达到吸附平衡。PFS-FMB 的快速吸附阶段则持续至 480 min, 并在此后保持匀速吸附, 直至达到吸附平衡。在吸附初始阶段, 生物质炭表面丰富的孔隙结构和官能团为 As(Ⅲ) 提供了大量吸附位点, 同时溶液中较高的 As(Ⅲ) 初始浓度为吸附反应的快速进行提供了动力学优势。随着吸附过程的推进, 生物质炭表面的吸附位点逐渐被 As(Ⅲ) 占据, 吸附能力趋于饱和。当达到吸附平衡时, 生物质炭对 As(Ⅲ) 的吸附量不再明显增加^[35]。PFS-FMB 在快速吸附阶段持续时间较长, 这主要归因于其较大的比表面积和丰富的表面孔隙通道, 使得 As(Ⅲ) 能够在更长时间内持续占据吸附位点, 从而延长了快速吸附阶段。

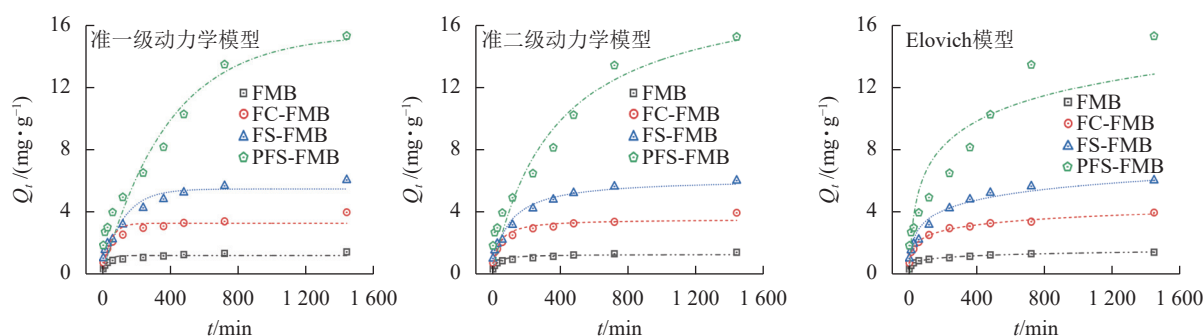


图 5 生物质炭对 As(Ⅲ) 的吸附动力学曲线

Figure 5 Adsorption kinetic profile of As(Ⅲ) on biochars

生物质炭及其改性生物质炭对 As(Ⅲ) 的吸附过程涉及固相和液相的复杂反应机制。由表 2 可知: 准二级动力学模型和 Elovich 模型的决定系数 (R^2) 明显高于准一级动力学方程, 这表明吸附过程主要受化学吸附机制的控制^[36-37]。其中, Elovich 模型不仅能够较好地描述 4 种生物质炭在溶液中的扩散行为, 还能揭示其他动力学方程可能忽略的数据不规则性, 这一结果反映了吸附过程可能涉及不同活性位点的吸附^[23], 表明生物质炭吸附 As(Ⅲ) 的过程中, 活化能的变化较大。因此, 可以推断生物质炭对 As(Ⅲ) 的吸附是非均相的扩散-吸附过程^[38]。

表 2 改性前后生物质炭吸附 As(Ⅲ) 的动力学模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters of the kinetic models for the adsorption of As(Ⅲ) by biochar before and after modification

生物质炭	准一级动力学模型			准二级动力学模型			Elovich 动力学模型		
	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	R^2	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	R^2	$\alpha/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$\beta/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2
FMB	1.204	0.034	0.786	1.297	0.036 00	0.912	0.308	5.366	0.994
FC-FMB	3.256	0.022	0.825	3.548	0.008 00	0.925	0.432	1.811	0.993
FS-FMB	5.462	0.008	0.892	6.159	0.001 90	0.945	0.313	1.015	0.955
PFS-FMB	15.384	0.003	0.903	18.826	0.000 15	0.919	0.085	0.222	0.939

2.4 生物质炭对 As(Ⅲ) 的等温吸附

从图 6 和表 3 可以看出: 4 种生物质炭对 As(Ⅲ) 的吸附量均随着初始浓度的增加而迅速上升, 并最终趋于平衡。Langmuir 模型的拟合度优于 Freundlich 模型, 表明生物质炭对 As(Ⅲ) 的吸附过程更符合单分子层吸附机制^[39], 且吸附位点在生物质炭表面分布均匀^[40]。Langmuir 模型的拟合结果显示: FMB 对 As(Ⅲ) 的饱和吸附量为 $1.290 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 而 FC-FMB、FS-FMB、PFS-FMB 的饱和吸附量分别提高至 3.111、6.357 和 $13.527 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这一结果表明: 改性生物质炭极大增强了对 As(Ⅲ) 的吸附性能。特别是

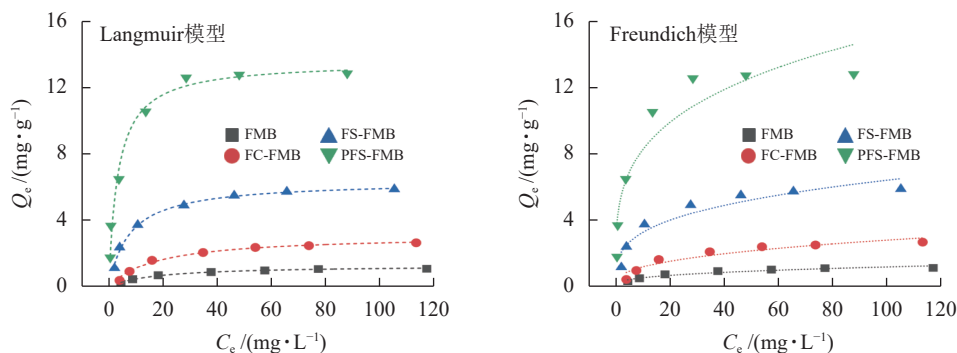


图6 生物质炭对As(Ⅲ)的等温吸附曲线

Figure 6 Isothermal adsorption curves of As(Ⅲ) on biochar

表3 改性前后生物质炭对As(Ⅲ)等温吸附模型的拟合参数

Table 3 Fitting parameters of isothermal adsorption model of As(Ⅲ) by biochars before and after modification

生物质炭	Langmuir模型			Freundlich模型		
	$Q_m/(mg \cdot g^{-1})$	K_L	R^2	$K_F/(mg^{1-N} \cdot L^N \cdot kg^{-1})$	N	R^2
FMB	1.290	0.059	0.983	0.215	0.364	0.888
FC-FMB	3.111	0.057	0.985	0.478	0.382	0.892
FS-FMB	6.357	0.130	0.993	1.639	0.296	0.889
PFS-FMB	13.527	0.293	0.982	4.486	0.264	0.878

经过硫铁改性处理的生物质炭在吸附能力上提升更为明显,其中以PFS-FMB的效果最为突出,其饱和吸附量分别是FMB和FC-FMB的10.49和4.35倍。

2.5 改性生物质炭的吸附机制

生物质炭吸附As(Ⅲ)后的FTIR分析结果显示(图7A):As(Ⅲ)吸附后,—OH吸收带出现了轻微位移,C—O吸收带在 $1\,078\text{ cm}^{-1}$ 处以及Fe—O吸收带在 596 cm^{-1} 处的强度有所降低。此外,铁基改性生物质炭在 796 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰,该峰归因于As—O—Fe键的振动^[41]。这些变化表明:在吸附过程中,生物质炭表面的含氧官能团参与了吸附反应,且Fe—O键的结构发生了变化。As—O—Fe键的形成解释了Fe—O峰的位移现象,并进一步证实了内层络合物的生成^[42]。PFS-FMB在 796 cm^{-1} 处吸收峰强度最大,这与其表现出对As(Ⅲ)的最佳吸附性能相一致。此外,C=O振动带在 $1\,415\text{ cm}^{-1}$ 处的变化表明:吸附质可能在生物质炭表面的芳香族化合物上发生了亲电取代反应^[43]。这些结果表明:铁基改性生物质炭对As(Ⅲ)的吸附过程不仅涉及表面络合反应,还可能包括生物质炭表面官能团与As(Ⅲ)之间的化学键合。

生物质炭吸附As(Ⅲ)后的XRD图谱(图7B)与原始图谱(图2A)相比,改性生物质炭在吸附As(Ⅲ)后均形成了新的矿物相。由于对As(Ⅲ)的吸附能力较弱,FMB在吸附As(Ⅲ)后未检测到明显的

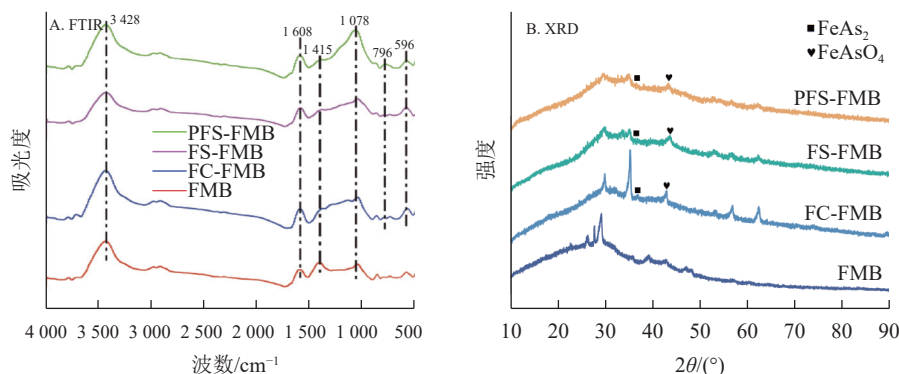


图7 生物质炭吸附As(Ⅲ)后的FTIR光谱和XRD衍射图谱

Figure 7 FTIR spectra and XRD patterns of biochars after As(Ⅲ) adsorption

含砷化合物特征峰。相比之下,铁基改性生物质炭在吸附 As(Ⅲ) 后表现出明显的矿物相变化。首先,检测到了斜方砷铁矿 (FeAs_2) 的存在,这表明共沉淀生成不溶性物质是铁基改性生物质炭去除 As(Ⅲ) 的重要机制之一。此外,检测到的 FeAsO_4 矿物相进一步证实了 Fe 与 As(Ⅲ) 反应生成了低迁移性物质。这一结果表明:铁基改性生物质炭能够通过将 As(Ⅲ) 氧化为毒性较低的 As(V),从而实现对 As(Ⅲ) 的高效去除^[44]。

由图 8 可知:As(Ⅲ) 主要通过静电作用和共沉淀作用在生物质炭表面形成吸附^[34]。XPS 图谱中清

晰可见 C、O、Fe 和 As 的特征峰,其中吸附后新出现的 As 3d 峰表明 As 已成功吸附于生物质炭表面。此外,铁基改性生物质炭的 Fe 2p 峰向更高结合能方向移动,这可能是由于 As—O—Fe 结构的形成^[45],与吸附后的 FTIR 分析结果一致。图 9A~B 中的 O 1s 光谱解卷积结果显示了 530.24、531.99 和 533.76 eV 3 个特征峰,分别对应金属—O、C=O 和金属—O—H 结构^[46]。吸附前生物质炭的 O 1s 解卷积结果显示: C=O 峰的强度高于其他 2 种含氧结构,表明生物质炭表面以 C=O 结构为主。吸附后, O 存在于金属—O—H 结构的比例明显降低,表明 Fe—O—H 结构在 As 的吸附过程中发挥了重要作用。同时, Fe—O 结构的比例增加,可能是由于形成了 Fe—O—As 结构^[47]。

综上所述,生物质炭吸附后,2 个配体原子同时与 2 个中心金属离子形成配位键,结合 FTIR 分析中内层络合物的形成,推断 As(Ⅲ) 与生物质炭之间的结合主要通过双齿双核内球络合机制实现^[45]。PFS-FMB 的 Fe—O—H 结构比例最高,其次是 FS-FMB,FC-FMB 最低(图 9A)。由于 Fe—O—H 结构在 As 的吸附过程中发挥重要作用,其比例的差异直接影响了改性生物质炭对 As(Ⅲ) 的吸附能力。这与 PFS-FMB 对 As(Ⅲ) 的吸附量最大,而 FC-FMB 的吸附量在三者中最低的实验结果一致。

XPS 分析显示(图 9C):生物质炭表面的 As(V) 比例从大到小依次为: PFS-FMB、FS-FMB、FC-FMB。结合先前的吸附实验结果,可以发现随着吸附量的增加,生物质炭表面的 As(V) 比例也随之增加,表明改性生物质炭主要通过氧化 As(Ⅲ) 实现吸附。Fe 2p 谱的解卷积结果显示: Fe(Ⅱ) 和 Fe(Ⅲ) 在改性生物质炭表面共存(图 9D~E)。吸附后, Fe(Ⅱ) 的峰面积增大,而 Fe(Ⅲ) 的峰面积相应减少,表明可能发生了氧化还原反应。改性生物质炭在吸附和氧化 As(Ⅲ) 过程中扮演多重角色,不仅含有能够吸附和固定砷酸盐阴离子的活性基团,还能产生持久自由基和超氧自由基。此外,生物质炭还可以作为 Fe(Ⅲ) 向 Fe(Ⅱ) 提供或传递电子的媒介^[48-50],研究表明,反应的可能顺序是 As(Ⅲ) 首先与 Fe(Ⅲ)—O—H 通过静电吸引结合形成 Fe(Ⅲ)—O—H—As(Ⅲ) 结构。同时,改性生物质炭表面的一部分 Fe(Ⅲ) 获得生物质炭转移的电子生成 Fe(Ⅱ),释放含氧自由基到水相中,使 As(Ⅲ) 与含氧自由基反应生成 Fe(Ⅱ)—O—H—As(V) 结构^[45]。将改性生物质炭吸附前后的 Fe(Ⅱ) 和 Fe(Ⅲ) 峰面积进行对比,发现变化最大的是 PFS-FMB,其次是 FS-FMB,变化最小的是 FC-FMB。这一结果与生物质炭的吸附量呈正相关,进一步证明改性生物质炭是通过氧化 As(Ⅲ) 实现吸附的。同时, PFS-FMB 拥有最大的 Fe(Ⅱ) 和 Fe(Ⅲ) 峰面积变化,也证实了 PFS-FMB 是吸附 As(Ⅲ) 的最佳改性生物质炭。

3 结论

与 FMB 相比,改性后生物质炭的铁质量分数均明显增加,其比表面积增大了 3.36~4.22 倍,含氧官能团的数量也有所增加。溶液 pH 为 5 时,改性生物质炭对 As(Ⅲ) 的吸附效果最佳。Elovich 动力学模型和 Langmuir 等温吸附方程能有效描述生物质炭对 As(Ⅲ) 的吸附行为,对 As(Ⅲ) 的最大吸附容量从大到小依次为 PFS-FMB、FS-FMB、FC-FMB、FMB。铁基改性生物质炭对 As(Ⅲ) 的吸附方式是以化学吸附为主的表面络合形式,主要吸附机制为砷阴离子与铁氧化物的内圈配位效应以及表面羟基官能团的络合作用,其中 PFS-FMB 对 As(Ⅲ) 的吸附效果最好。

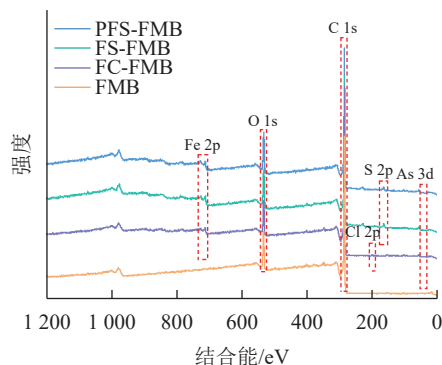
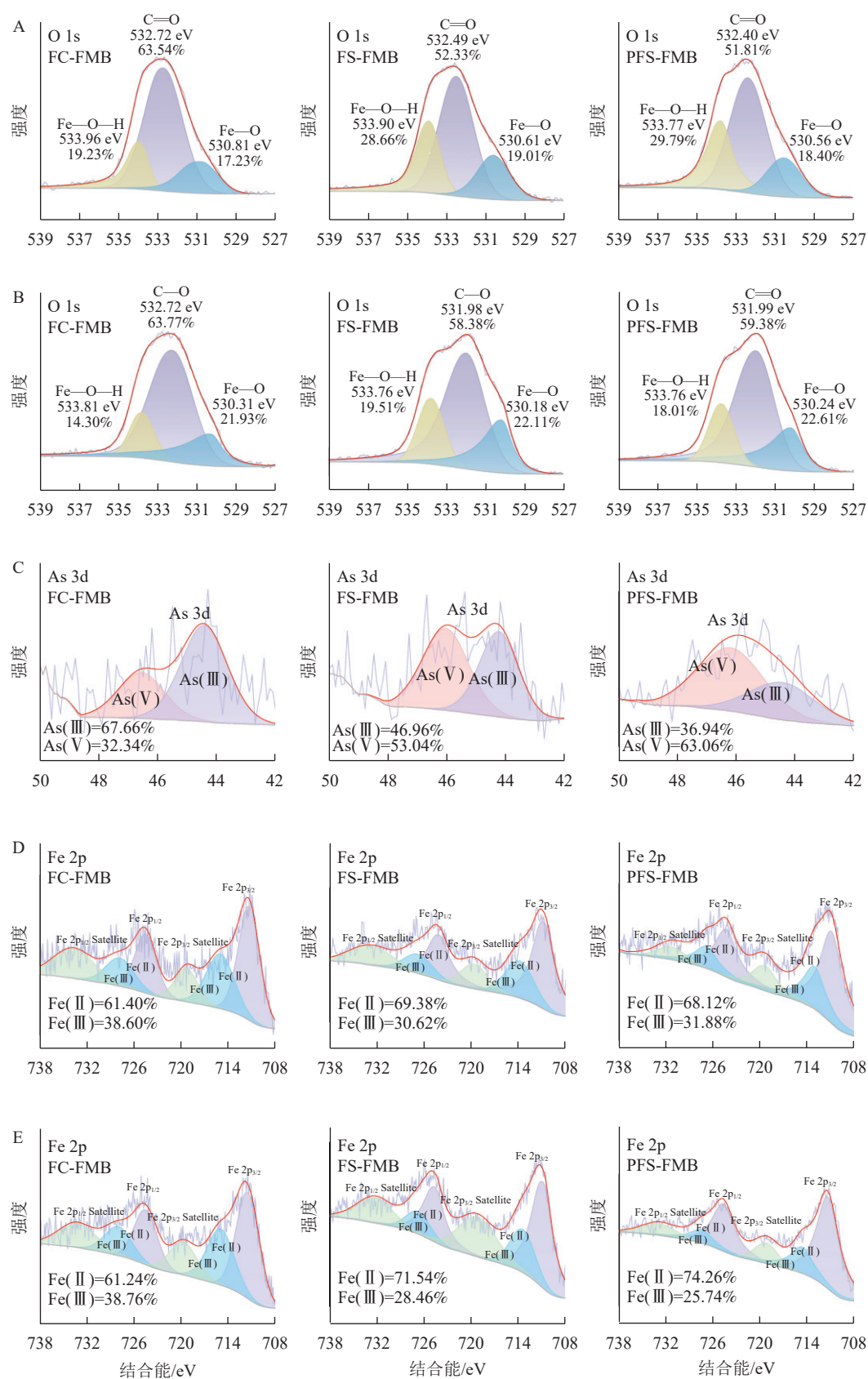


图 8 生物质炭吸附 As(Ⅲ) 后的 XPS 图谱

Figure 8 XPS analysis of biochars after As(Ⅲ) adsorption



A. 吸附前O 1s图谱; B. 吸附后O 1s图谱; C. 吸附后As 3d图谱; D. 吸附前Fe 2p图谱; E. 吸附后Fe 2p图谱。

图9 生物质炭吸附As(III)前后的XPS(Fe 2p、O 1s、As 3d)图谱

Figure 9 XPS (Fe 2p, O 1s, As 3d) spectrum of biochars before and after As(III) adsorption

4 参考文献

- [1] ZHANG Liankai, QIN Xiaoqun, TANG Jiansheng, *et al.* Review of arsenic geochemical characteristics and its significance on arsenic pollution studies in karst groundwater, Southwest China[J]. *Applied Geochemistry*, 2017, **77**: 80–88. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2016.05.014.
- [2] 戈子轩, 吴同亮, 王霞, 等. 国内外土壤砷的环境标准比较[J]. *农业环境科学学报*, 2024, **43**(11): 2455–2471. GE Zixuan, WU Tongliang, WANG Xia, *et al.* Comparison of domestic and international soil environmental standards for arsenic[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2024, **43**(11): 2455–2471. DOI: 10.11654/jaes.2023-1095.
- [3] RAJU N J. Arsenic in the geo-environment: a review of sources, geochemical processes, toxicity and removal technologies[J]. *Environmental Research*, 2022, **203**: 111782. DOI: 10.1016/j.envres.2021.111782.
- [4] 潘崇双. 生物炭对砷污染土壤中青稞生长及砷积累的影响[J]. *农业与技术*, 2024, **44**(7): 14–19. PAN Chongshuang. Effects of biochar on growth and arsenic accumulation of highland barley in arsenic contaminated soil[J]. *Agriculture and Technology*, 2024, **44**(7): 14–19. DOI: 10.19754/j.nyyjs.20240415003.
- [5] 薛喜枚, 朱永官. 土壤中砷的生物转化及砷与抗生素抗性的关联[J]. *土壤学报*, 2019, **56**(4): 763–772. XUE Ximei, ZHU Yongguan. Arsenic biotransformation in soils and its relationship with antibiotic resistance[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2019, **56**(4): 763–772. DOI: 10.11766/trxb201904290228.
- [6] 平森文, 朱政, 盛又聪, 等. 生物炭去除土壤中重金属效果主要影响因素的研究进展[J]. *现代农业科技*, 2019(12): 153–155, 160. PING Senwen, ZHU Zheng, SHENG Youcong, *et al.* Research progress on main factors affecting removal of heavy metals in soil by biochar[J]. *Modern Agricultural Science and Technology*, 2019(12): 153–155, 160. DOI: 10.3969/j.issn.1007-5739.2019.12.101.
- [7] YANG Xing, SHAHEEN S M, WANG Jianxu, *et al.* Elucidating the redox-driven dynamic interactions between arsenic and iron-impregnated biochar in a paddy soil using geochemical and spectroscopic techniques[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, **422**: 126808. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126808.
- [8] 顾绍茹, 杨兴, 陈翰博, 等. 小龙虾壳炭和细叶榕枝条炭对土壤养分及镉和铅生物有效性的影响[J]. *浙江农林大学学报*, 2023, **40**(1): 176–187. GU Shaoru, YANG Xing, CHEN Hanbo, *et al.* Effects of biochar from *Procambarus clarkii* shells and *Ficus microcarpa* branches on soil nutrients and bioavailability of Cd and Pb[J]. *Journal of Zhejiang A&F University*, 2023, **40**(1): 176–187. DOI: 10.11833/j.issn.2095-0756.20220182.
- [9] YANG Xing, HINZMANN M, PAN He, *et al.* Pig carcass-derived biochar caused contradictory effects on arsenic mobilization in a contaminated paddy soil under fluctuating controlled redox conditions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, **421**: 126647. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126647.
- [10] 张倩茹, 冀琳宇, 高程程, 等. 改性生物炭的制备及其在环境修复中的应用[J]. *农业环境科学学报*, 2021, **40**(5): 913–925. ZHANG Qianru, JI Linyu, GAO Chengcheng, *et al.* Preparation of modified biochar and its application in environmental remediation[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, **40**(5): 913–925. DOI: 10.11654/jaes.2020-1253.
- [11] BAKSHI S, BANIK C, RATHKE S J, *et al.* Arsenic sorption on zero-valent iron-biochar complexes[J]. *Water Research*, 2018, **137**: 153–163. DOI: 10.1016/j.watres.2018.03.021.
- [12] ZHANG Feng, WANG Xin, JI Xionghui, *et al.* Efficient arsenate removal by magnetite-modified water hyacinth biochar[J]. *Environmental Pollution*, 2016, **216**: 575–583. DOI: 10.1016/j.envpol.2016.06.013.
- [13] 樊建新, 秦亮, 段婷, 等. Fe₃O₄ 改性生物质炭对 As 的吸附特征研究[J]. *重庆交通大学学报(自然科学版)*, 2021, **40**(10): 111–118. FAN Jianxin, QIN Liang, DUAN Ting, *et al.* Sorption characteristics of Fe₃O₄ modified biochar on arsenic[J]. *Journal of Chongqing Jiaotong University (Natural Science)*, 2021, **40**(10): 111–118. DOI: 10.3969/j.issn.1674-0696.2021.10.13.
- [14] 戴志楠, 温尔刚, 陈翰博, 等. 施用原始及铁改性生物质炭对土壤吸附砷(V)的影响[J]. *浙江农林大学学报*, 2021, **38**(2): 346–354. DAI Zhinan, WEN Ergang, CHEN Hanbo, *et al.* Effect of raw and iron-modified biochar on the sorption of As(V) by soils[J]. *Journal of Zhejiang A&F University*, 2021, **38**(2): 346–354. DOI: 10.11833/j.issn.2095-0756.20200392.
- [15] 王戈慧. 硫铁改性生物炭同步修复土壤砷铅污染的稳定化效果及作用机制[D]. 上海: 华东理工大学, 2022. WANG Gehui. *Simultaneous Immobilization and Mechanisms of Arsenic and Lead in Soils by Sulfur/iron Modified Biochar*[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2022. DOI: 10.27148/d.cnki.ghagu.2022.000002.
- [16] 陈延强. 聚合硫酸铁的制备工艺优化及其在水处理中的应用效果研究[J]. *化纤与纺织技术*, 2024, **53**(10): 92–94. CHEN Yanqiang. Optimization of preparation process of polymeric ferric sulfate and its application effect in water treatment[J]. *Chemical Fiber & Textile Technology*, 2024, **53**(10): 92–94. DOI: 10.3969/j.issn.1672-500X.2024.10.030.
- [17] 王晓霞, 杨涛, 肖璐睿, 等. 稻草秸秆生物质炭对重金属 Cd²⁺的吸附性能研究[J]. *环境科学学报*, 2021, **41**(7): 2691–2699. WANG Xiaoxia, YANG Tao, XIAO Lurui, *et al.* Study on the adsorption performance of rice straw biomass charcoal to heavy metal Cd²⁺[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, **41**(7): 2691–2699. DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2020.

0487.

- [18] 马林峰, 欧爱彤, 李志远, 等. Na_2S 改性生物炭高效吸附重金属离子: 制备及吸附机理[J]. *化工学报*, 2024, **75**(7): 2594–2603. MA Linfeng, OU Aitong, LI Zhiyuan, *et al.* High-efficiency adsorption of heavy metal ions by Na_2S modified biochar: preparation and adsorption mechanism[J]. *CIESC Journal*, 2024, **75**(7): 2594–2603. DOI: [10.11949/0438-1157.20240098](https://doi.org/10.11949/0438-1157.20240098).
- [19] DEBORD J, HAREL M, BOLLINGER J-C, *et al.* The Elovich isotherm equation: back to the roots and new developments[J]. *Chemical Engineering Science*, 2022, **262**: 118012. DOI: [10.1016/j.ces.2022.118012](https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.118012).
- [20] SALVESTRINI S, IOVINO P, CAPASSO S. Comments on “Re-evaluation of the century-old Langmuir isotherm for modeling adsorption phenomena in solution”[J]. *Chemical Physics*, 2019, **517**: 270–271. DOI: [10.1016/j.chemphys.2018.10.005](https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2018.10.005).
- [21] VIGDOROWITSCH M, PCHELINTSEV A, TSYGANKOVA L, *et al.* Freundlich isotherm: an adsorption model complete framework[J]. *Applied Sciences-Basel*, 2021, **11**(17): 8078. DOI: [10.3390/app11178078](https://doi.org/10.3390/app11178078).
- [22] PENG Hongbo, GAO Peng, CHU Gang, *et al.* Enhanced adsorption of $\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Cd}(\text{II})$ by phosphoric acid-modified biochars[J]. *Environmental Pollution*, 2017, **229**: 846–853. DOI: [10.1016/j.envpol.2017.07.004](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.07.004).
- [23] ZHOU Yaoyu, LIU Xiaocheng, XIANG Yujia, *et al.* Modification of biochar derived from sawdust and its application in removal of tetracycline and copper from aqueous solution: adsorption mechanism and modelling[J]. *Bioresource Technology*, 2017, **245**: 266–273. DOI: [10.1016/j.biortech.2017.08.178](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.178).
- [24] PARK J H, WANG J J, KIM S H, *et al.* Cadmium adsorption characteristics of biochars derived using various pine tree residues and pyrolysis temperatures[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, **553**: 298–307. DOI: [10.1016/j.jcis.2019.06.032](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.06.032).
- [25] 胡志新, 时萌, 孙菁, 等. 改性芦苇生物质炭对水中硝态氮的吸附特性[J]. *江苏农业科学*, 2018, **46**(24): 359–362. HU Zhixin, SHI Meng, SUN Jing, *et al.* Adsorption characteristics of modified reed biomass carbon for nitrate nitrogen in water[J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2018, **46**(24): 359–362. DOI: [10.15889/j.issn.1002-1302.2018.24.092](https://doi.org/10.15889/j.issn.1002-1302.2018.24.092).
- [26] 计海洋, 汪玉琰, 刘玉学, 等. 生物炭及改性生物炭的制备与应用研究进展[J]. *核农学报*, 2018, **32**(11): 2281–2287. JI Haiyang, WANG Yuying, LIU Yuxue, *et al.* Advance in preparation and application of biochar and modified biochar research[J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2018, **32**(11): 2281–2287. DOI: [10.11869/j.issn.100-8551.2018.11.2281](https://doi.org/10.11869/j.issn.100-8551.2018.11.2281).
- [27] 李蕊宁, 王兆炜, 郭家磊, 等. 酸碱改性生物炭对水中磺胺噻唑的吸附性能研究[J]. *环境科学学报*, 2017, **37**(11): 4119–4128. LI Ruining, WANG Zhaowei, GUO Jialei, *et al.* Adsorption characteristics of sulfathiazole in aqueous solution by acid/alkali modified biochars[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, **37**(11): 4119–4128. DOI: [10.13671/j.hjkxxb.2017.0155](https://doi.org/10.13671/j.hjkxxb.2017.0155).
- [28] 彭章, 龚香宜, 熊武芳, 等. 改性生物炭对萘的吸附效果与机理[J]. *生态与农村环境学报*, 2021, **37**(8): 1080–1088. PENG Zhang, GONG Xiangyi, XIONG Wufang, *et al.* Effect and the mechanism of modified biochar on adsorption of naphthalene[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2021, **37**(8): 1080–1088. DOI: [10.19741/j.issn.1673-4831.2020.1020](https://doi.org/10.19741/j.issn.1673-4831.2020.1020).
- [29] 杨兴, 黄化刚, 王玲, 等. 烟秆生物质炭热解温度优化及理化性质分析[J]. *浙江大学学报(农业与生命科学版)*, 2016, **42**(2): 245–255. YANG Xing, HUANG Huagang, WANG Ling, *et al.* Pyrolysis temperature optimization of biochar from tobacco stalk and its physicochemical characterization[J]. *Journal of Zhejiang University (Agriculture and Life Sciences)*, 2016, **42**(2): 245–255. DOI: [10.3785/j.issn.1008-9209.2015.09.101](https://doi.org/10.3785/j.issn.1008-9209.2015.09.101).
- [30] 郭莹娟, 薛娟琴, 张桀, 等. 质子化改性壳聚糖吸附硫酸根行为及其光谱分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, **34**(1): 78–81. GUO Yingjuan, XUE Juanqin, ZHANG Jie, *et al.* Adsorption behaviors of protonation modified chitosan and the analysis of spectra[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, **34**(1): 78–81. DOI: [10.3964/j.issn.1000-0593\(2014\)01-0078-04](https://doi.org/10.3964/j.issn.1000-0593(2014)01-0078-04).
- [31] NGOC Q B V, CHOI M S, KIM W J. A simple quantitative estimate of the number of functional groups on the surfaces of single-walled carbon nanotubes[J]. *RSC Advances*, 2016, **6**(8): 6451–6458. DOI: [10.1039/C5RA24345A](https://doi.org/10.1039/C5RA24345A).
- [32] 孙建财, 周丹丹, 王薇, 等. 生物炭改性及其对污染物吸附与降解行为的研究进展[J]. *环境化学*, 2021, **40**(5): 1503–1513. SUN Jiancai, ZHOU Dandan, WANG Wei, *et al.* Research progress on modification of biochar and its adsorption and degradation behavior[J]. *Environmental Chemistry*, 2021, **40**(5): 1503–1513. DOI: [10.7524/j.issn.0254-6108.2020102106](https://doi.org/10.7524/j.issn.0254-6108.2020102106).
- [33] BIAN Hao, WAN Jiang, MUHAMMAD T, *et al.* Computational study and optimization experiment of nZVI modified by anionic and cationic polymer for $\text{Cr}(\text{VI})$ stabilization in soil: kinetics and response surface methodology (RSM)[J]. *Environmental Pollution*, 2021, **276**: 116745. DOI: [10.1016/j.envpol.2021.116745](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116745).
- [34] YANG Dong, WANG Lu, LI Zhangtao, *et al.* Simultaneous adsorption of $\text{Cd}(\text{II})$ and $\text{As}(\text{III})$ by a novel biochar-supported

- nanoscale zero-valent iron in aqueous systems[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **708**: 134823. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2019.134823](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134823).
- [35] LIAN Fei, SONG Zhengguo, LIU Zhongqi, *et al.* Mechanistic understanding of tetracycline sorption on waste tire powder and its chars as affected by Cu^{2+} and pH[J]. *Environmental Pollution*, 2013, **178**: 264–270. DOI: [10.1016/j.envpol.2013.03.014](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.03.014).
- [36] 李坤权, 王艳锦, 杨美蓉, 等. 多胺功能化介孔炭对 Pb(Ⅱ) 的吸附动力学与机制[J]. *环境科学*, 2014, **35**(8): 3198–3205. LI Kunquan, WANG Yanjin, YANG Meirong, *et al.* Adsorption kinetics and mechanism of lead(Ⅱ) on polyamine-functionalized mesoporous activated carbon[J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(8): 3198–3205. DOI: [10.13227/j.hjxx.2014.08.051](https://doi.org/10.13227/j.hjxx.2014.08.051).
- [37] KATIYAR R, PATEL A K, NGUYEN T B, *et al.* Adsorption of copper (Ⅱ) in aqueous solution using biochars derived from *Ascophyllum nodosum* seaweed[J]. *Bioresource Technology*, 2021, **328**: 124829. DOI: [10.1016/j.biortech.2021.124829](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124829).
- [38] 张苏明, 张建强, 周凯, 等. 铁基改性椰壳生物炭对砷的吸附效果及机制研究[J]. *生态环境学报*, 2021, **30**(7): 1503–1512. ZHANG Suming, ZHANG Jianqiang, ZHOU Kai, *et al.* Adsorption effect and mechanism of iron-based modified coconut shell biochar to arsenic[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2021, **30**(7): 1503–1512. DOI: [10.16258/j.cnki.1674-5906.2021.07.019](https://doi.org/10.16258/j.cnki.1674-5906.2021.07.019).
- [39] 贾田, 吴道明, 蔡景行, 等. 废弃农用地膜与辣椒秸秆共混热解制备生物炭及其对含 Cd(Ⅱ) 废水的处理[J]. *广东化工*, 2024, **51**(13): 8–11. JIA Tian, WU Daoming, CAI Jinghang, *et al.* Preparation of biochar from co-pyrolysis of waste mulching film and chili straw and its treatment capability toward Cd(Ⅱ)-containing wastewater[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2024, **51**(13): 8–11. DOI: [10.3969/j.issn.1007-1865.2024.013.003](https://doi.org/10.3969/j.issn.1007-1865.2024.013.003).
- [40] JUNG K W, HWANG M J, JEONG T U, *et al.* A novel approach for preparation of modified-biochar derived from marine macroalgae: dual purpose electro-modification for improvement of surface area and metal impregnation[J]. *Bioresource Technology*, 2015, **191**: 342–345. DOI: [10.1016/j.biortech.2015.05.052](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.052).
- [41] MAKRESKI P, STEFOV S, PEJOV L, *et al.* Theoretical and experimental study of the vibrational spectra of (para) symple site and hörnesite[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, **144**: 155–162. DOI: [10.1016/j.saa.2015.01.108](https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.01.108).
- [42] OUMA I L A, NAIDOO E B, OFOMAJA A E. Thermodynamic, kinetic and spectroscopic investigation of arsenite adsorption mechanism on pine cone-magnetite composite[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, **6**(4): 5409–5419. DOI: [10.1016/j.jece.2018.08.035](https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.08.035).
- [43] WU Jizi, HUANG Dan, LIU Xingmei, *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. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2018.01.011](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.01.011).
- [44] 熊静, 郭丽莉, 李书鹏, 等. 镉砷污染土壤钝化剂配方优化及效果研究[J]. *农业环境科学学报*, 2019, **38**(8): 1909–1918. XIONG Jing, GUO Lili, LI Shupeng, *et al.* Optimizing the formulation and stabilization effects of an amendment for cadmium and arsenic contaminated soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, **38**(8): 1909–1918. DOI: [10.11654/jaes.2019-0629](https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0629).
- [45] HUANG Yifan, GAO Minling, DENG Yingxuan, *et al.* Efficient oxidation and adsorption of As(Ⅲ) and As(V) in water using a Fenton-like reagent, (ferrihydrite)-loaded biochar[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **715**: 136957. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2020.136957](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136957).
- [46] ZHANG Shujuan, LI Xiaoyan, CHEN J P. An XPS study for mechanisms of arsenate adsorption onto a magnetite-doped activated carbon fiber[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, **343**(1): 232–238. DOI: [10.1016/j.jcis.2009.11.001](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.11.001).
- [47] FRAU F, ADDARI D, ATZEI D, *et al.* Influence of major anions on As(V) adsorption by synthetic 2-line ferrihydrite. kinetic investigation and XPS study of the competitive effect of bicarbonate[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2010, **205**(1/4): 25–41. DOI: [10.1007/s11270-009-0054-4](https://doi.org/10.1007/s11270-009-0054-4).
- [48] KAPPLER A, WUESTNER M L, RUECKER A, *et al.* Biochar as an electron shuttle between bacteria and Fe(Ⅲ) minerals[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2014, **1**(8): 339–344. DOI: [10.1021/ez5002209](https://doi.org/10.1021/ez5002209).
- [49] QIN Yaxin, ZHANG Lizhi, AN Taicheng. Hydrothermal carbon-mediated Fenton-like reaction mechanism in the degradation of alachlor: direct electron transfer from hydrothermal carbon to Fe(Ⅲ)[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**(20): 17116–17125. DOI: [10.1021/acsami.7b03310](https://doi.org/10.1021/acsami.7b03310).
- [50] XU Xiaoyun, HUANG Huang, ZHANG Yue, *et al.* Biochar as both electron donor and electron shuttle for the reduction transformation of Cr(VI) during its sorption[J]. *Environmental Pollution*, 2019, **244**: 423–430. DOI: [10.1016/j.envpol.2018.10.068](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.10.068).