

DOI:10.12171/j.1000-1522.20240273

## 膨化预处理提升软木生物炭的染料 吸附性能及其作用机制

李承禹<sup>1</sup> 方佳颖<sup>1</sup> 王启航<sup>2</sup> 曾令顺<sup>1</sup> 母军<sup>1</sup>

(1. 木质材料科学与应用教育部重点实验室, 北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083;

2. 清华大学环境学院环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084)

**摘要:**【目的】生物炭在处理染料废水方面具有巨大的应用潜力。为制备具有高效染料吸附性能的吸附剂, 同时提升生物质资源的综合利用, 采用膨化预处理软木制备生物炭。【方法】采用水煮法和微波法对软木进行膨化预处理, 然后置于管式炉内 550 °C 热解 60 min 得到软木生物炭, 利用 SEM、FTIR 和 BET 分析软木生物炭的微观结构和化学特性, 通过批量吸附实验研究软木生物炭对亚甲基蓝(MB)和刚果红(CR)两种阴离子染料的吸附性能, 并联合动力学、等温线、热力学模型拟合以及结构表征解析吸附机理。【结果】微波膨化预处理得到的软木生物炭(MBC-90)表现出更加粗糙的表面和丰富的微孔和介孔, 同时伴随着—OH 官能团的减少和芳香性结构的增强, 这使得 MBC-90 更适合吸附小分子染料 MB; 而水煮膨化预处理得到的软木生物炭(WBC-90)具有更大的孔隙和不规则的孔壁结构, 并保留了更多的—OH 官能团, 这使得 WBC-90 更适合吸附大分子染料 CR。MBC-90 对 MB 的最大吸附容量达到 193.63 mg/g, WBC-90 对 CR 的最大吸附容量达到 203.55 mg/g, 均优于未膨化软木生物炭对 MB(129.18 mg/g)和 CR(121.44 mg/g)的最大吸附容量。MBC-90 对 MB 和 WBC-90 对 CR 的吸附表现出优异的 pH 适应性, 在 pH 为 2~10 的范围内保持较高的吸附容量。在经过 5 次吸附-脱附实验后, MBC-90 对 MB(95.43 mg/g)和 WBC-90 对 CR(138.17 mg/g)仍具有良好的吸附稳定性和再生性能。吸附过程符合准一级动力学模型和 Langmuir 等温线模型, 表明吸附过程以物理吸附为主导, 并在生物炭表面形成单分子层覆盖。热力学分析进一步证实了吸附过程为自发进行的吸热反应, 且膨化处理显著提高了吸附的自发性。综合分析表明, 软木生物炭对染料分子的吸附机理涉及多重作用力, 包括静电引力、氢键相互作用、 $\pi$ - $\pi$  堆积效应以及孔隙填充。【结论】本研究通过微波和水煮膨化预处理提升了软木生物炭的染料吸附性能。除此之外, 制备的软木生物炭还具有好的 pH 适应性和循环利用性能, 有望应用于工业废水处理, 拓展生物质资源的综合利用途径。

**关键词:** 废水处理; 染料; 吸附剂; 软木生物炭; 膨化预处理; 动力学; 吸附等温线

中图分类号: TQ424.3 文献标志码: A 文章编号: 1000-1522(2025)02-0163-12

引文格式: 李承禹, 方佳颖, 王启航, 等. 膨化预处理提升软木生物炭的染料吸附性能及其作用机制 [J]. 北京林业大学学报, 2025, 47(2): 163-174. Li Chengyu, Fang Jiaying, Wang Qihang, et al. Expansion pretreatment enhancing dye adsorption performance of cork biochar and its mechanism [J]. Journal of Beijing Forestry University, 2025, 47(2): 163-174.

## Expansion pretreatment enhancing dye adsorption performance of cork biochar and its mechanism

Li Chengyu<sup>1</sup> Fang Jiaying<sup>1</sup> Wang Qihang<sup>2</sup> Zeng Lingshun<sup>1</sup> Mu Jun<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Wooden Material Science and Application of Ministry of Education, School of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China;

2. Center for Water and Ecology, Tsinghua University, State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

收稿日期: 2024-08-26 修回日期: 2024-10-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(32371794), 国家资助博士后研究人员计划(GZB20240367)。

第一作者: 李承禹, 博士生。主要研究方向: 生物基炭材料。Email: Lcy20000404@163.com 地址: 100083 北京市海淀区清华东路 35 号北京林业大学材料科学与技术学院。

责任作者: 母军, 教授, 博士生导师。主要研究方向: 木质生物质材料利用。Email: mujun@bjfu.edu.cn 地址: 同上。

本刊网址: <http://j.bjfu.edu.cn>; <http://journal.bjfu.edu.cn>

**Abstract:** [Objective] Biochar demonstrates significant potential for dye wastewater treatment. To prepare adsorbent with high dye adsorption performance and enhance the comprehensive utilization of biomass resources, biochar was prepared by expansion pretreatment of cork. [Method] Cork was subjected to expansion pretreatment using water-boiling and microwave methods, followed by pyrolysis in a tubular furnace at 550 °C for 60 min to produce cork biochar. The microstructure and chemical properties of cork biochar were characterized using SEM, FTIR, and BET analyses. Batch adsorption experiments were conducted to evaluate the adsorption performance of cork biochar for methylene blue (MB) and Congo red (CR), two cationic and anionic dyes. The adsorption mechanisms were elucidated through kinetic, isotherm, and thermodynamic model fitting, combined with structural characterization. [Result] The cork biochar obtained through microwave expansion pretreatment (MBC-90) exhibited a rougher surface with abundant micropores and mesopores, alongside a reduction in —OH functional groups and an enhancement of aromatic structures. These characteristics made MBC-90 more suitable for adsorbing small dye molecules MB. In contrast, the cork biochar produced via water-boiling expansion pretreatment (WBC-90) displayed larger pores and irregular pore wall structures, while retaining more —OH functional groups, making it better suited for adsorbing larger dye molecules CR. The maximum adsorption capacity of MBC-90 for MB reached 193.63 mg/g and that of WBC-90 for CR reached 203.55 mg/g, which were better than the maximum adsorption capacity of unexpanded cork biochar for MB (129.18 mg/g) and CR (121.44 mg/g). The adsorption of MBC-90 on MB and WBC-90 on CR showed excellent pH adaptability, maintaining high adsorption capacity in pH range of 2–10. After five adsorption-desorption experiments, the adsorption stability and regeneration performance of MBC-90 on MB (95.43 mg/g) and WBC-90 on CR (138.17 mg/g) remained good. The adsorption process followed a pseudo-first-order kinetic model and a Langmuir isotherm model, indicating that the adsorption process was dominated by physical adsorption, with monolayer coverage forming on the biochar surface. Thermodynamic analysis further confirmed that the adsorption was a spontaneous, endothermic reaction, and the expansion pretreatment significantly enhanced the spontaneity of adsorption process. Overall, the comprehensive analysis revealed that the adsorption mechanism of cork biochar for dye molecules involved multiple interactions, including electrostatic attraction, hydrogen bonding,  $\pi$ - $\pi$  stacking and pore filling. [Conclusion] The dye adsorption performances of cork biochar are improved by microwave and boiled expansion pretreatment. In addition, the prepared cork biochar also exhibits good pH adaptability and recycling performance, which is expected to be applied to industrial wastewater treatment and will expand the comprehensive utilization of biomass resources.

**Key words:** wastewater treatment; dyes; adsorbents; cork biochar; expansion pretreatment; kinetics; adsorption isotherms

工业化进程的快速推进导致染料废水排放量激增,已成为当前水体污染的主要来源之一,对水生态系统和人类健康构成严重威胁。据统计,全球每年约生产 80 万 t 染料,其中 10%~15% 作为废水排放到水环境中<sup>[1]</sup>。染料分子结构复杂、稳定性高,难以自然降解,且具有显著的生物毒性、致癌性和致突变性<sup>[2]</sup>。其中,亚甲基蓝和刚果红作为典型的阴阳离子染料,广泛应用于纺织、印刷和造纸等行业,在废水处理中尤为引人注目。亚甲基蓝作为一种常见的阳离子染料,长期高浓度接触可能引发呼吸系统问题;而刚果红作为一种广泛应用的阴离子染料,是潜在的致癌物质,可能诱发过敏反应并对水生生物造成长期不利影响<sup>[3]</sup>。鉴于染料废水污染对生态环境和

公众健康的潜在风险,开发高效、经济的染料废水处理技术迫在眉睫。当前处理染料废水的方法主要包括膜分离<sup>[4]</sup>、吸附<sup>[5]</sup>、高级氧化<sup>[6]</sup>和生物处理法<sup>[7]</sup>,其中吸附技术因操作简便、成本低廉、处理效率高等优势备受关注。在众多吸附剂中,生物炭凭借其操作简便、可调节的表面理化性质、稳定性好等优势,在染料废水处理领域展现出巨大的应用潜力<sup>[8]</sup>。

栓皮栎(*Quercus variabilis*)软木,作为一种具有独特细胞结构的天然多孔材料,在去除环境污染物方面表现出巨大的应用潜力。软木具有天然的蜂窝状多孔结构,由大量微小的中空细胞构成,而细胞腔内充满空气<sup>[9]</sup>。这种结构特征赋予软木极低的密度和高度的孔隙率,为制备高比表面积的生物炭提供

了天然基础。然而, 原始软木的孔径分布相对单一, 主要集中在大孔范围, 这限制了其对小分子污染物的吸附能力<sup>[10]</sup>。为了进一步优化软木的结构特性, 充分发挥其作为吸附材料前驱体的潜力, 引入预处理步骤十分必要。其中, 膨化预处理因其能有效改善原料的孔隙结构而受到重视。膨化处理可通过物理或化学方法破坏软木的细胞壁结构, 增加其内部孔隙, 从而提高最终生物炭产品的比表面积和吸附容量<sup>[11]</sup>。水煮膨化和微波膨化作为两种典型的物理膨化方法, 具有操作简单、环境友好的优势。在高温水介质中, 软木细胞壁的完整性受到破坏, 细胞壁变薄松弛, 形成大量微裂隙, 从而增加了整体孔隙率和比表面积。同时, 一些可溶性杂质如单宁、蜡质等被溶解去除, 暴露出更多的活性吸附位点<sup>[12]</sup>。而微波膨化则通过快速加热产生内部压力差, 软木细胞内的水分子被快速转化为高压水蒸气, 这些水蒸气在细胞壁的约束下迅速膨胀, 对细胞壁产生剥离、破裂的作用, 形成更多的微细裂缝和孔隙。同时, 水蒸气的膨胀作用也导致细胞壁层间发生分层解离<sup>[13]</sup>。这些膨化预处理后制备的软木生物炭不仅保留了软木的原有优势, 还具有更发达的孔隙结构和更大的比表面积, 有望成为处理染料废水的高效吸附剂。综上所述, 膨化预处理对软木基生物炭的微观结构和吸附性能具有显著影响, 不同膨化方法通过改变生物炭的孔隙结构和表面化学性质来提高其吸附性能。然而, 对于不同种类染料废水的处理效果, 仍需进一步的系统研究来深入分析膨化预处理软木基生物炭的具体表现和作用机制。

为制备具有高效染料吸附性能的生物炭, 本研究拟采用水煮膨化和微波膨化两种方法预处理软木粒, 炭化后获得软木生物炭; 通过表征软木生物炭的微观结构、化学性质, 评估不同膨化预处理的染料吸附性能, 并进一步探讨其吸附机理。本研究旨在探究膨化处理与软木生物炭吸附性能的关系, 为开发高效软木生物炭吸附剂提供理论依据和技术支持。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材 料

栓皮栎软木粒, 由山东省乐得仕软木发展有限公司提供, 其含水率约为 6%。将原料放入烧杯中, 加入蒸馏水清洗以去除表面杂质, 然后置于鼓风干燥箱中 80 °C 干燥 12 h。亚甲基蓝(MB, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>ClS)及刚果红(CR, C<sub>32</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>)购自国药控股化学试剂有限公司, HCl 购自北京现代东方科技发展有限公司, NaOH 购自成都艾科达化学试剂有限公司, 乙醇购自天津市鼎盛鑫化工有限公司, 所选药品均

为分析纯。

### 1.2 样品准备

#### 1.2.1 软木膨化预处理

将干燥后的软木粒分为 3 组: 第一组作为对照组, 不进行膨化处理; 第二组采用微波法膨化, 将软木样品放入微波加热器(950 W)中处理 90 s 后取出; 第三组采用水煮法对软木进行膨化, 将软木粒样品置于 100 °C 水浴锅中蒸煮 90 min, 膨化处理结束后在 80 °C 烘箱中干燥。所有样品经膨化处理后进行粉碎与筛分, 取 250 ~ 400 μm 软木粉备用。

#### 1.2.2 软木生物炭的制备

将 4 g 软木粉样品置于石英舟中, 随后将其转移至真空/气氛管式炉(SK-G05123K, 中国)内。在持续的 N<sub>2</sub> 流(流速 100 mL/min)环境下, 以 10 °C/min 的升温速率从室温加热至 550 °C, 并在该温度下恒温保持 60 min。待炉温自然冷却至室温后, 取出固体产物并进行洗涤, 直至 pH 值达到中性。随后, 将样品干燥并通过 100 目筛网筛分, 得到粉末状样品并保存, 以备后续实验。对不同处理方式获得的样品进行编号, 如未经膨化处理的对照组记为 BC, 微波法膨化制备的样品记为 MBC-90, 水煮法膨化制备的样品记为 WBC-90。

### 1.3 性能表征

#### 1.3.1 吸附性能

将染料(MB 或 CR)溶于蒸馏水制备特定浓度的 MB/CR 溶液。将 10 mg 的软木生物炭和 20 mL 200 mg/L 的 MB/CR 溶液加入 100 mL 锥形瓶中, 然后在恒温水浴摇床上(SHA-B, 中国)以 18.85 r/s 的旋转速度进行振荡吸附。当反应体系到达预定时间后, 对溶液进行过滤, 并利用紫外-可见分光光度计(TU-1901, 中国)测试溶液中染料的残留浓度, 每个条件重复 3 次。本研究考察了吸附剂种类、吸附时间(5 ~ 300 min)、染料溶液初始质量浓度(10 ~ 400 mg/L)、温度(25 ~ 45 °C)以及 pH 值(2 ~ 10)对吸附性能的影响。软木生物炭吸附剂对染料的吸附容量( $q_e$ )的计算公式<sup>[14]</sup>为

$$q_e = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

式中:  $C_0$  为污染物初始质量浓度, mg/L;  $C_t$  为  $t$  时刻溶液中污染物的质量浓度, mg/L;  $V$  为溶液体积, L;  $m$  为吸附剂质量, g。

#### 1.3.2 吸附模型

采用准一级动力学模型和准二级动力学模型对吸附时间与染料吸附容量的数据进行拟合分析。具体计算公式<sup>[15]</sup>为

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

式中:  $q_e$  为达到吸附平衡时生物炭对污染物的吸附容量, mg/g;  $q_t$  为  $t$  (min) 时刻生物炭对污染物的吸附容量, mg/g;  $k_1$  为准一级动力学模型速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $k_2$  为准二级动力学模型速率常数,  $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

采用 Langmuir 吸附等温线模型和 Freundlich 吸附等温线模型对染料初始浓度与吸附容量的数据进行拟合分析。具体计算公式<sup>[16]</sup>为

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (4)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e \quad (5)$$

式中:  $C_e$  为吸附平衡时溶液中污染物的浓度, mg/L;  $q_m$  为 Langmuir 模型计算得到的污染物的理论最大吸附容量, mg/g;  $K_L$  为 Langmuir 吸附常数, L/mg;  $K_F$  为 Freundlich 吸附常数,  $\text{mg}^{1-1/n_F} \cdot \text{L}^{1/n_F} / \text{g}$ ;  $n_F$  为吸附强度系数。

为解析有机染料在软木生物炭上吸附的自发性和热力学行为, 对各项热力学参数进行计算, 计算公式<sup>[17]</sup>为

$$\ln K_c = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (6)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (7)$$

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (8)$$

式中:  $R$  为气体常数,  $\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ ;  $K_c$  为热力学平衡常数;  $T$  为温度, K;  $\Delta G$  为吉布斯自由能变化,  $\text{kJ}/\text{mol}$ ;  $\Delta S$  为熵变,  $\text{kJ}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ ;  $\Delta H$  为焓变,  $\text{kJ}/\text{mol}$ 。

### 1.3.3 循环再生性能

为评估软木生物炭的循环再生性能, 采用乙醇脱附法进行再生实验。吸附实验完成后, 将负载染料的软木生物炭样品浸入无水乙醇中, 并在超声下进行 120 min 的解吸处理。随后, 使用蒸馏水对再生后的生物炭进行多次冲洗, 以彻底去除残留溶剂。洗涤后的样品置于 80 °C 鼓风干燥箱中进行干燥处理, 再次进行下一轮吸附-解吸实验, 共循环 4 次。软木生物炭对染料去除率( $R$ , %) 计算公式<sup>[14]</sup>为

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (9)$$

### 1.3.4 化学结构

采用 FTIR 光谱仪 (Spectrum 100D, 中国) 对软木生物炭样品的化学结构进行分析。光谱测量范围为 400 ~ 4 000  $\text{cm}^{-1}$ , 分辨率为 4  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描次数为 32 次。

### 1.3.5 微观形貌

采用扫描电子显微镜 (Regulus 8100, 日本) 对软木生物炭样品的微观形貌特征进行分析。样品经真空镀金后于加速电压为 5 keV 的条件下进行观察。

### 1.3.6 比表面积和孔隙结构

采用全自动气体吸附分析仪 (Quantachrome Autosorb IQ 型, 美国) 对软木生物炭样品的比表面积及孔隙结构进行分析。测试前, 样品在 100 °C 下真空脱气 12 h, 然后在液氮 -196 °C 下进行测试。样品的比表面积通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法计算, 总孔隙体积由最接近饱和压力的相对压力下的最大吸附量计算, 平均孔隙由 DR 方程给出的特征结合能计算。

### 1.3.7 表面化学成分

X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo Scientific K-Alpha, 美国) 用于表征软木生物炭样品吸附前后表面化学成分的变化。测试在常规真空条件下进行, 激发源为铝  $K\alpha$  辐射, 扫描束尺寸为 400  $\mu\text{m}$ 。

### 1.3.8 零电荷点

首先, 使用 0.5 mol/L 的 HCl 和 NaOH 溶液将 50 mL 0.1 mol/L 的 NaCl 溶液调节至所需的初始 pH 值 ( $\text{pH}_{\text{initial}}$ ), pH 值为 2 ~ 10。然后, 将 25 mg 软木生物炭投加到溶液中, 恒温振荡 48 h 后再次测量溶液 pH 值 ( $\text{pH}_{\text{final}}$ ), 并使用  $\Delta\text{pH}$  ( $\text{pH}_{\text{final}}$  和  $\text{pH}_{\text{initial}}$  的差值) 和  $\text{pH}_{\text{initial}}$  作图。  $\Delta\text{pH} = 0$  时所对应的 pH 值即为该软木生物炭的零电荷点。

## 2 结果与分析

### 2.1 软木生物炭的表面形貌、化学结构和孔隙结构

图 1a 显示 BC 结构较为紧密和规整, 孔隙数量较少, 且其壁厚介于 0.89 ~ 1.20  $\mu\text{m}$ 。微波膨化的 MBC-90 表面粗糙度增大, 出现更多的突起和凹陷, 壁厚在 1.10 ~ 2.80  $\mu\text{m}$  范围内 (图 1b)。微波预处理使软木内部水分快速汽化, 细胞膨胀并破裂, 薄壁组织破碎, 这些孔隙在碳化后的软木炭中得以保留以及进一步发展, 显著增加了孔隙数量, 并提高吸附性能<sup>[18]</sup>。相较于 BC, 水煮膨化的 WBC-90 的 SEM 图 (图 1c) 显示孔隙结构增强, 孔壁更加破裂且不规则, 厚度介于 0.81 ~ 0.72  $\mu\text{m}$ ; 表面变得更加粗糙, 不规则的碎片和细小结构增多, 这种结构变化提供了更丰富的吸附位点和更高效的吸附通道。图 1d 和图 1e 分别显示了吸附 MB 后的 MBC-90 (即 MBC-90-MB) 和吸附 CR 后的 WBC-90 (即 WBC-90-CR)。从图中可以看出, 这些吸附后的材料依然保持了原有的蜂窝状结构, 表面孔壁完好无损, 表明在吸附过程中, 孔壁结构保持了足够的稳定性。这种结构的

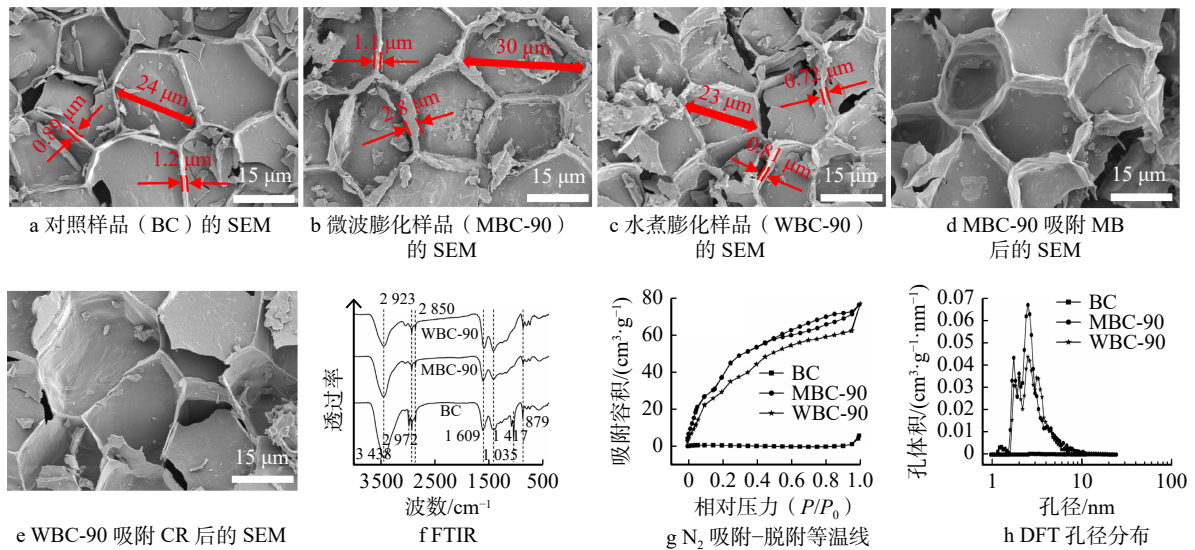


图1 软木生物炭样品性能表征

Fig. 1 Characterization of cork biochar sample performance

稳定性不仅有助于维持材料的高吸附性能,还确保了其良好的循环利用性能。

波数  $3428$  和  $2972\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰对应于一OH 和  $-\text{CH}_3$  中 C—H 的伸缩振动,而波数  $2923$  和  $2850\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰对应于一 $\text{CH}_2$  中 C—H 的伸缩振动<sup>[19-20]</sup>。波数  $1609$  和  $1417\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰对应于芳环中 C=C 的拉伸振动和 C—H 的变形振动。波数  $1035\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰对应为多糖,而波数  $879\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰对应于芳香族化合物中 C—H 的弯曲振动<sup>[21]</sup>。经过微波预处理后再进行炭化的 MBC-90 在  $3428\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰强度减弱,这是由于微波辐射可能会导致一些羟基官能团因脱水反应或其他热化学反应而减少。而 WBC-90 的一OH 基团伸缩振动峰仍然明显,但其强度介于 BC 和 MBC-90 之间,表明水煮预处理保留了很多一OH 基团。膨化预处理软木生物炭在  $2972\text{ cm}^{-1}$  处的峰消失,表明微波膨化和水煮膨化能够促进软木生物炭上的甲基通过去甲基化而脱除,导致芳香性增强,形成了更加稳定的碳骨架结构。此外, MBC-90 具有更强的 C=C 芳香环伸缩振动峰,表明微波预处理可能增强了芳香性结构的比例。同时,多糖对应的吸收峰( $1035\text{ cm}^{-1}$ )消失,也说明膨化预处理可以去除软木较不稳定的有机组分,从而形成相对稳定的芳香族结构。综上,微波膨化预处理使

生物炭 O—H 基团减少的同时增强芳香性结构,而 WBC-90 则保留住了大部分 O—H 基团(图 1f)。

根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)分类标准, MBC-90 表现出 I 型和 IV 型的混合等温线特征,并具有 H4 型滞回环。其等温曲线在  $P/P_0 < 0.1$  的低相对压力区迅速上升,这说明其细胞结构中存在大量微孔,在中相对压力区的滞回环表明介孔的存在<sup>[19]</sup>。WBC-90 的吸附等温线展示出 I 型等温线特征,具有大量的微孔,吸附容量也显著高于 BC,但略低于 MBC-90。而未膨化处理的软木生物炭表现出典型的 II 型等温线,表明其可能属于无孔型或较少微孔的材料(图 1g)。

BC 具有极低的孔隙体积,这种结构限制了其在吸附应用中的效果。水煮膨化和微波膨化对  $1\sim 2\text{ nm}$  范围内的微孔体积及  $2\sim 4\text{ nm}$  范围内的介孔体积的增长都有一定作用,其中,微波膨化作用极其明显,使软木生物炭的微孔结构更加丰富(图 1h)。BC 的比表面积低于  $5\text{ m}^2/\text{g}$ ,且总孔体积低于  $0.010\text{ m}^3/\text{g}$ (表 1),这说明其比表面积主要依赖于外表面,不存在有效的内部孔隙结构,与上述  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线(图 1g)的分析结果一致。根据两者的平均孔径可判断, WBC-90 和 MBC-90 均属于典型的介孔结构,这表明两种膨化方法不仅有效增强了微孔的形成,还促进了介孔的发育。MBC-90 的比表面积为

表 1 BC、MBC-90 和 WBC-90 的比表面积和孔隙特性

Tab. 1 Specific surface area and pore properties of BC, MBC-90 and WBC-90

样品	比表面积/( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	微孔比表面积/( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	介孔/大孔比表面积/( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	总孔体积/( $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ )	平均孔径/nm
BC	4.74	0.13	4.61	0.0097	8.23
MBC-90	169.60	71.91	97.69	0.1185	2.80
WBC-90	145.61	57.52	88.09	0.1193	3.28

169.60 m<sup>2</sup>/g, 其中微孔比表面积达到 71.91 m<sup>2</sup>/g, 这说明微波膨化显著增加了微孔的数量和分布。微波膨化通过增大细胞空间而形成良好的内部孔隙结构, 从而大幅提升材料的整体比表面积。相比之下, WBC-90 的比表面积为 145.61 m<sup>2</sup>/g, 略低于 MBC-90, 但其总孔体积更大(表 1)。这是由于水煮膨化过程有效去除了软木中的杂质, 促进形成了更大的孔隙空间。

## 2.2 软木生物炭对染料的吸附性能

相较于 BC, 膨化预处理的软木生物炭具有更加优越的吸附性能, 这可能是由于微波辐射产生的动能或长时间的水煮使软木细胞膨胀, 并促进了生物炭孔隙的开放, 从而形成了染料运输的良好通道。对于 MB 的吸附, 未经膨化处理的 BC 吸附容量为 120.1 mg/g, MBC-90 和 WBC-90 的吸附容量分别为 165.4 和 128.4 mg/g。在对 CR 的吸附实验中, 未经膨化处理的 BC 吸附容量是 112.0 mg/g, MBC-90 和 WBC-90 的吸附容量分别为 118.8 和 163.3 mg/g(图 2)。上述结果表明微波膨化的 MBC-90 对 MB 具有更好的吸附容量, 而水煮膨化制备的 WBC-90 更适合吸附 CR。MB 分子较小(分子量为 319.8), MBC-90 在微波膨化预处理后形成了更加丰富的微孔和介孔, 这些小孔隙为 MB 分子提供了理想的吸附位点, 同时其表面高芳香性结构通过  $\pi$ - $\pi$  堆积作用增强了对 MB 的吸附能力。相比之下, CR 分子较大(分子量为 696.7), 更适合在 WBC-90 的介孔结构中扩散和吸附。WBC-90 的较大孔隙为 CR 提供了足够的吸附空间, 同时其表面保留的极性 O—H 基团通过氢键和静电引力与 CR 分子相互作用, 进一步增强了吸附效果。

生物炭对有机染料的吸附容量在最开始的 5 min 内迅速增加, 15 min 时可达到总吸附容量的 80%~90%, 120 min 时可达到吸附平衡(图 3a, b)。第一阶

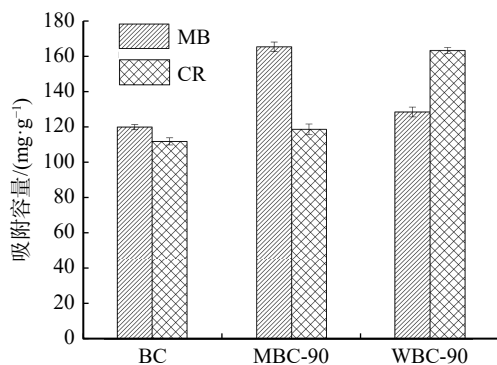


图2 不同膨化预处理的软木生物炭对亚甲基蓝(MB)和刚果红(CR)的吸附容量

Fig. 2 Adsorption capacity of methylene blue (MB) and Congo red (CR) by cork biochar pretreated by different expansion pretreatments

段吸附速度较快是因为生物炭上有大量的空余吸附位点, 使得染料分子易于迅速吸附。随着这些吸附位点被 MB 或 CR 占据, 吸附过程逐渐趋于平衡状态<sup>[22]</sup>。

随着初始溶液质量浓度的增加, 软木生物炭对两种有机染料的吸附容量均快速增加, 随后趋近于饱和状态(图 3c, d)。该结果表明, 高初始溶液质量浓度显著促进了生物炭对有机染料的吸附, 这是由于染料分子的传输和吸附固定过程中高浓度提供了更强的驱动力, 使 MB 和 CR 更容易进入软木生物炭的内部孔隙<sup>[23]</sup>。同时, 膨化预处理产生的更多孔隙增加了软木生物炭的吸附位点, 促使软木生物炭达到更高的吸附容量。然而, 生物炭表面的吸附位点是有限的, 因此生物炭对 MB 或 CR 的吸附容量最终都会随着溶液质量浓度的继续升高而趋于饱和。

当温度由 25 °C 升高至 45 °C 时, MBC-90 对 MB 的吸附容量由 162.71 mg/g 增加至 214.52 mg/g, WBC-90 对 CR 的吸附容量由 163.26 mg/g 增加至 215.40 mg/g(图 3e, f)。以上结果说明, 软木生物炭对 MB 或 CR 的吸附是吸热过程, 温度的升高有利于反应正向进行, 从而实现吸附性能的提高。此外, 温度的升高还可以加快染料分子的迁移速率, 从而促进软木生物炭上主要吸附受体位点与染料分子之间的相互作用<sup>[24]</sup>。

## 2.3 软木生物炭的吸附模型

### 2.3.1 吸附动力学

采用准一级动力学模型和准二级动力学模型解析 MB 和 CR 在软木生物炭上的吸附动力学行为。BC、WBC-90 和 MBC-90 对于 MB 和 CR 的准一级和准二级动力学模型拟合决定系数( $R^2$ )均很高, 这表明软木生物炭对于 MB 和 CR 的吸附过程受物理吸附和化学吸附共同影响。其中, BC 吸附 MB 和 CR 的准二级动力学模型  $R^2$  更高, 分别为 0.995 和 0.979, 而 MBC-90 和 WBC-90 吸附 MB 和 CR 的准一级动力学模型拟合  $R^2$  更高, 分别为 0.997、0.992、0.984 和 0.993(图 4, 表 2)。这些结果表明, 不同样品对 MB 和 CR 的吸附机制有所不同。对于 BC 而言, 化学吸附是主要的限速步骤。而对于 WBC-90 和 MBC-90, 物理吸附如静电引力和孔隙填充, 可能在吸附过程中发挥更重要的作用<sup>[25]</sup>。

### 2.3.2 吸附等温线

采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型解析不同浓度下软木生物炭和 MB、CR 之间的互作关系。分析拟合  $R^2$  可知, BC、MBC-90 和 WBC-90 对 MB 的吸附更符合 Langmuir 吸附等温线,  $R^2$  分别为 0.951、0.962 和 0.970; 同样 BC、MBC-90 和 WBC-90 对 CR 的吸附也符合 Langmuir 吸附等温线模

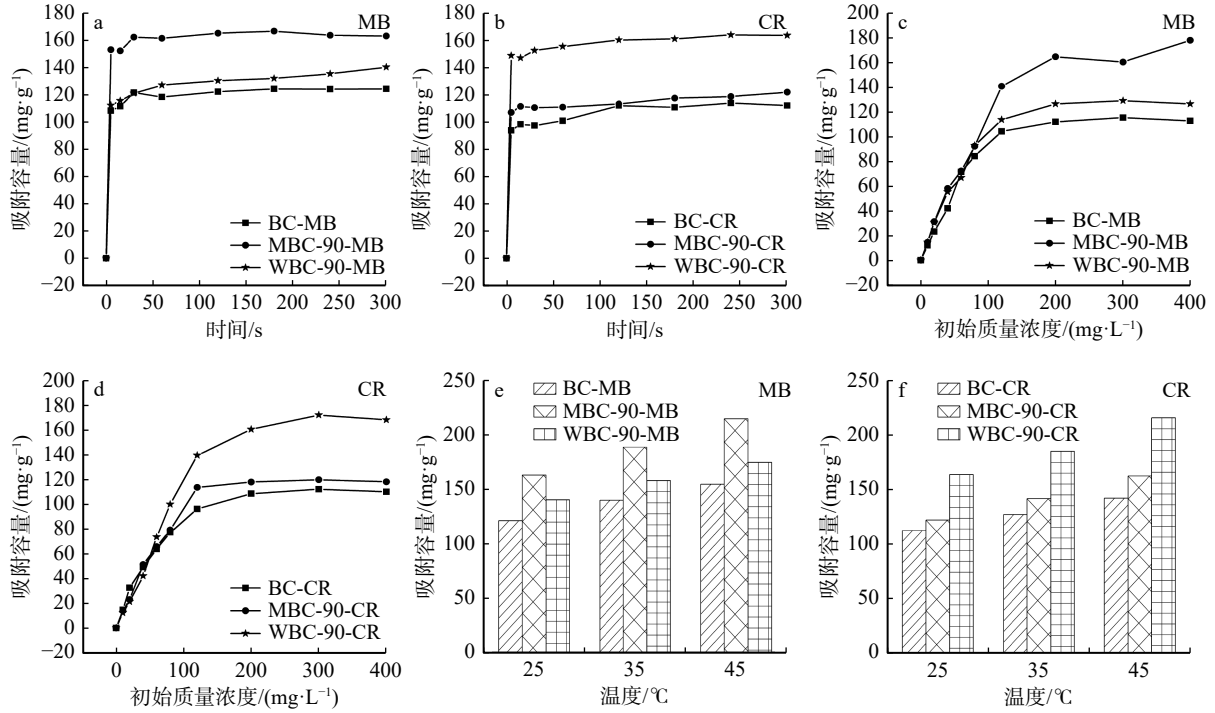


图 3 吸附时间、初始质量浓度和温度对软木生物炭吸附 MB 或 CR 的影响

Fig. 3 Effects of adsorption time, initial mass concentration and temperature on MB or CR adsorption by cork biochar

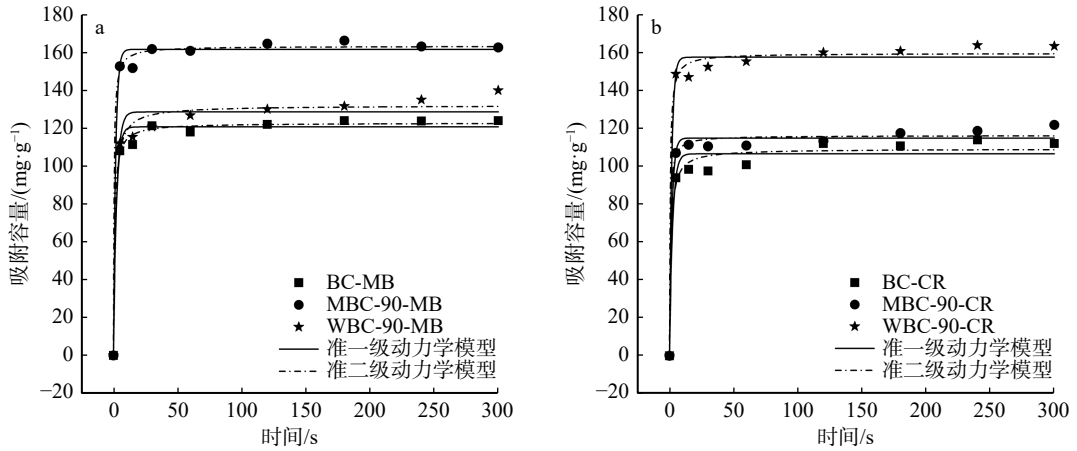


图 4 不同软木生物炭吸附动力学模型

Fig. 4 Adsorption kinetic models of different cork biochars

表 2 软木生物炭吸附动力学模型的拟合参数

Tab. 2 Fitting parameters of adsorption kinetic model of cork biochars

染料	样品	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		$Q_{e, cal}/(mg \cdot g^{-1})$	$K_1/min^{-1}$	$R^2$	$Q_{e, cal}/(mg \cdot g^{-1})$	$K_2/(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	$R^2$
MB	BC	120.69	0.445	0.989	122.76	0.010	0.995
	MBC-90	161.65	0.577	0.997	163.33	0.014	0.994
	WBC-90	128.61	0.404	0.984	131.98	0.007	0.968
CR	BC	106.43	0.421	0.965	109.00	0.009	0.979
	MBC-90	116.74	0.535	0.992	118.06	0.017	0.988
	WBC-90	157.35	0.573	0.993	159.40	0.012	0.988

注:  $Q_{e, cal}$  为准一级动力学模型或准二级动力学模型计算所得吸附容量,  $K_1$  和  $K_2$  分别为准一级动力学模型或准二级动力学模型的速率常数。

型,  $R^2$  分别为 0.944、0.986 和 0.939(图 5、表 3)。生物炭的表面均匀分布吸附位点, 且彼此互不干扰, MB 和 CR 以单层形式被吸附在这些位点<sup>[26]</sup>。计算得到的理论最大吸附容量( $q_m$ )分别为 129.18 mg/g(BC 吸附 MB)、193.63 mg/g(MBC-90 吸附 MB)、121.44 mg/g(BC 吸附 CR)和 203.55 mg/g(WBC-90 吸附 CR)。本研究进一步比较了 WBC-90 和 MBC-90 与之前报道的其他吸附剂的吸附容量、平衡吸附时间(表 4)。例如: Meng 等<sup>[27]</sup>将玉米秸秆沼气发酵残渣热解产生的生物炭用于水溶液中 MB 的吸附, 其 MB 的平衡吸附时间为 120 min, 理论最大吸附容量为 157.85 mg/g; Ge 等<sup>[28]</sup>以球磨竹粉为原料, 经 KOH 改性得到活性炭, 在平衡时间为 20 min 时, 对 MB 的最大吸附容量为 67.46 mg/g; Huang 等<sup>[29]</sup>采用兔粪制备出生物炭, 在 180 min 内对 CR 的最大吸附容量为 28.56 mg/g。在本研究中, MBC-90 对 MB 的吸附容量(193.63 mg/g)和 WBC-90 对 CR 的吸附容量(203.55 mg/g)均显著较高, 且两者的平衡吸附时间(120 min)相对较短, 表明其在染料吸附方面具有更高的效率和性能。总体而言, WBC-90 和 MBC-

90 在吸附水溶液中的 MB 和 CR 方面展现了良好的潜力, 值得进一步优化以应用于实际处理。

### 2.3.3 吸附热力学

在不同温度下,  $\Delta G$  显示吸附过程普遍具有自发性, 且随着温度的升高,  $\Delta G$  的值逐渐减小, 表明高温对染料在软木生物炭上的吸附有积极影响。 $\Delta H$  值均为正值, 这说明软木生物炭吸附 MB 和 CR 是一个吸热的过程, 温度升高可以为反应提供更多能量, 促进吸附的进行<sup>[30]</sup>。此外, 软木生物炭对 MB 和 CR 吸附的  $\Delta S$  值均为正值(表 5), 说明在固-液界面上, 吸附过程导致系统无序性增加, 变为无序的单层吸附, 从而反映出染料分子与软木生物炭之间存在较强的相互作用和良好的亲水性<sup>[31]</sup>。

### 2.4 软木生物炭的循环再生性能

吸附剂的循环再生性是衡量其在工业应用中价值的重要标准。图 6a 是 MBC-90 对 MB 的再生吸附效率, 图 6b 是 WBC-90 对 CR 的再生吸附效率。由于在循环过程中, 部分染料分子不完全解吸, 以及乙醇洗脱时导致的吸附位点失活, MBC-90 和 WBC-90 对染料的吸附容量逐渐降低。经过 5 个连续的再

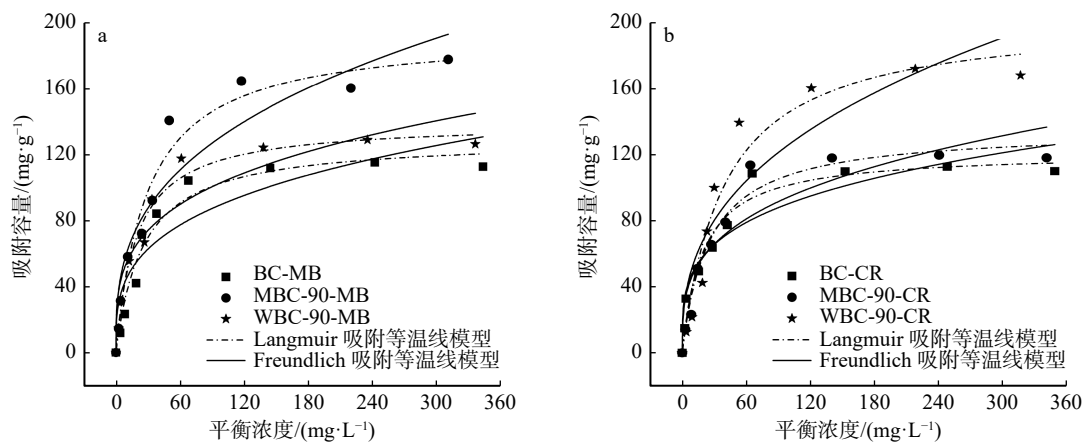


图 5 BC 和 MBC-90 吸附 MB(a), BC 和 WBC-90 吸附 CR(b) 的 Langmuir 等温模型和 Freundlich 等温模型

Fig. 5 Langmuir isotherm model and Freundlich isotherm model of BC, MBC-90 adsorption of MB (a) and BC, WBC-90 adsorption of CR (b)

表 3 软木生物炭吸附 MB/CR 的等温线模型拟合参数

Tab. 3 Fitting parameters of isotherm model for MB/CR adsorption on cork biochar

染料	样品	Langmuir 等温模型			Freundlich 等温模型		
		$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$R^2$	$1/n_F$	$K_F/(\text{mg}^{1-1/n_F}\cdot\text{L}^{1/n_F}\cdot\text{g}^{-1})$	$R^2$
MB	BC	129.18	0.039	0.951	0.301	22.49	0.782
	MBC-90	193.63	0.034	0.962	0.338	27.67	0.923
	WBC-90	139.91	0.051	0.970	0.277	28.69	0.826
CR	BC	121.44	0.052	0.944	0.265	26.60	0.840
	MBC-90	135.17	0.039	0.986	0.300	23.77	0.860
	WBC-90	203.55	0.025	0.939	0.376	22.39	0.810

注:  $q_m$  为 Langmuir 模型计算得到的污染物的理论最大吸附容量,  $K_L$  和  $K_F$  分别为 Langmuir 和 Freundlich 吸附常数,  $n_F$  为吸附强度系数。

表 4 不同吸附剂对 MB 和 CR 的吸附量

吸附剂	染料	平衡吸附容量/ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	平衡时间/ min	参考文献
玉米秸秆生物炭	MB	157.85	120	[27]
KOH改性竹基活性炭	MB	67.46	20	[28]
玉米芯生物炭	MB	16.50	30	[32]
污泥/木质素生物炭	MB	38.10	720	[33]
微波膨化软木生物炭	MB	193.63	120	本研究
兔粪生物炭	CR	28.56	180	[29]
CTAB改性的橙皮生物炭	CR	155.20	210	[34]
海藻生物炭	CR	186.94	60	[35]
$\text{FeCl}_3$ 改性荆树皮生物炭	CR	130.00	60	[36]
水煮膨化软木生物炭	CR	203.55	120	本研究

生循环后, MBC-90 对 MB 的吸附容量从 163.4  $\text{mg/g}$  降低至 95.43  $\text{mg/g}$ , 再生吸附效率降为 58.4%; WBC-90 对 CR 的吸附容量从 162.75  $\text{mg/g}$  降低至 138.17  $\text{mg/g}$ , 再生吸附效率降为 84.9%。以上结果表明, MBC-90 与 WBC-90 在经过 5 个连续的再生循环后, 仍能保持较高的染料吸附容量, 表现出良好的再生循环利用性能, 有利于工业生产中成本的降低。

## 2.5 软木生物炭对染料的吸附机理

通过分析 MBC-90 和 WBC-90 吸附染料前后表面官能团的变化解析其吸附机理。MBC-90 在波数为 3 439  $\text{cm}^{-1}$  的特征峰, 吸附染料后偏移至 3 428  $\text{cm}^{-1}$  (图 7a), 这说明 MBC-90 表面的羟基与染料分子之间产生氢键相互作用, 在 WBC-90 中观察到相同的现象, 在波数 3 438  $\text{cm}^{-1}$  偏移至 3 425  $\text{cm}^{-1}$ 。此外, MBC-90 和 WBC-90 位于波数为 1 609、1 607  $\text{cm}^{-1}$  处的由芳香族结构  $\text{C}=\text{C}$  的拉伸振动引起的吸收峰分别偏移至 1 601、1 591  $\text{cm}^{-1}$  处, 该现象主要是由于 MBC-90 和 WBC-90 中的芳香结构和染料分子中的苯环之间发生  $\pi-\pi$  键堆叠所致<sup>[37]</sup>。

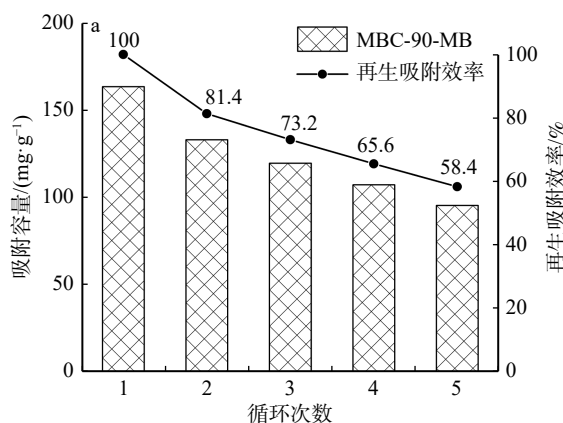


表 5 软木生物炭吸附 MB 和 CR 的热力学参数

染料	样品	温度/ $^{\circ}\text{C}$	吉布斯自由能( $\Delta G$ )/ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	焓变( $\Delta H$ )/ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	熵变( $\Delta S$ )/ ( $\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$R^2$		
MB	BC	25	0.265					
		35	-0.179					
		45	-0.560	13.377	0.044	0.967		
	MBC-90	25	-0.782					
		35	-1.472					
		45	-2.217	19.780	0.069	0.944		
	WBC-90	25	-0.184					
		35	-0.726					
		45	-0.794	15.908	0.054	0.832		
	CR	BC	25	0.626				
			35	0.197				
			45	-0.245	13.440	0.043	0.954	
		MBC-90	25	0.332				
			35	-0.226				
			45	-0.818	17.021	0.056	0.948	
WBC-90		25	-0.795					
		35	-1.380					
		45	-2.240	16.489	0.058	0.865		

吸附染料后的软木生物炭对  $\text{N}_2$  的吸附容积有一定下降(图 7b)。在吸附染料后, 软木生物炭介孔数量较减少, 且孔体积变小(图 7c)。与吸附染料前的软木生物炭相比, 吸附染料后比表面积和总孔体积均有所下降(表 6), 这可能是由于 MB 和 CR 的进入

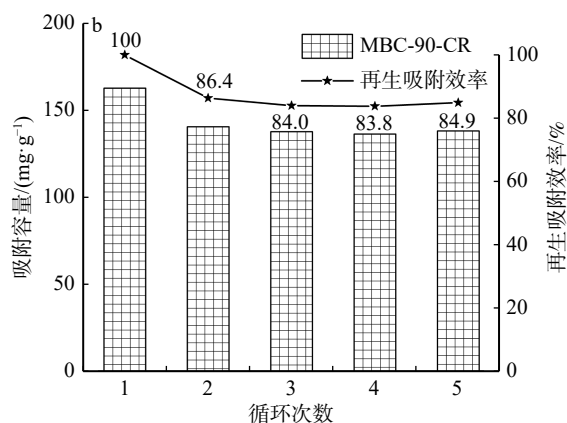


图 6 再生循环性能

Fig. 6 Regenerative cycling performance

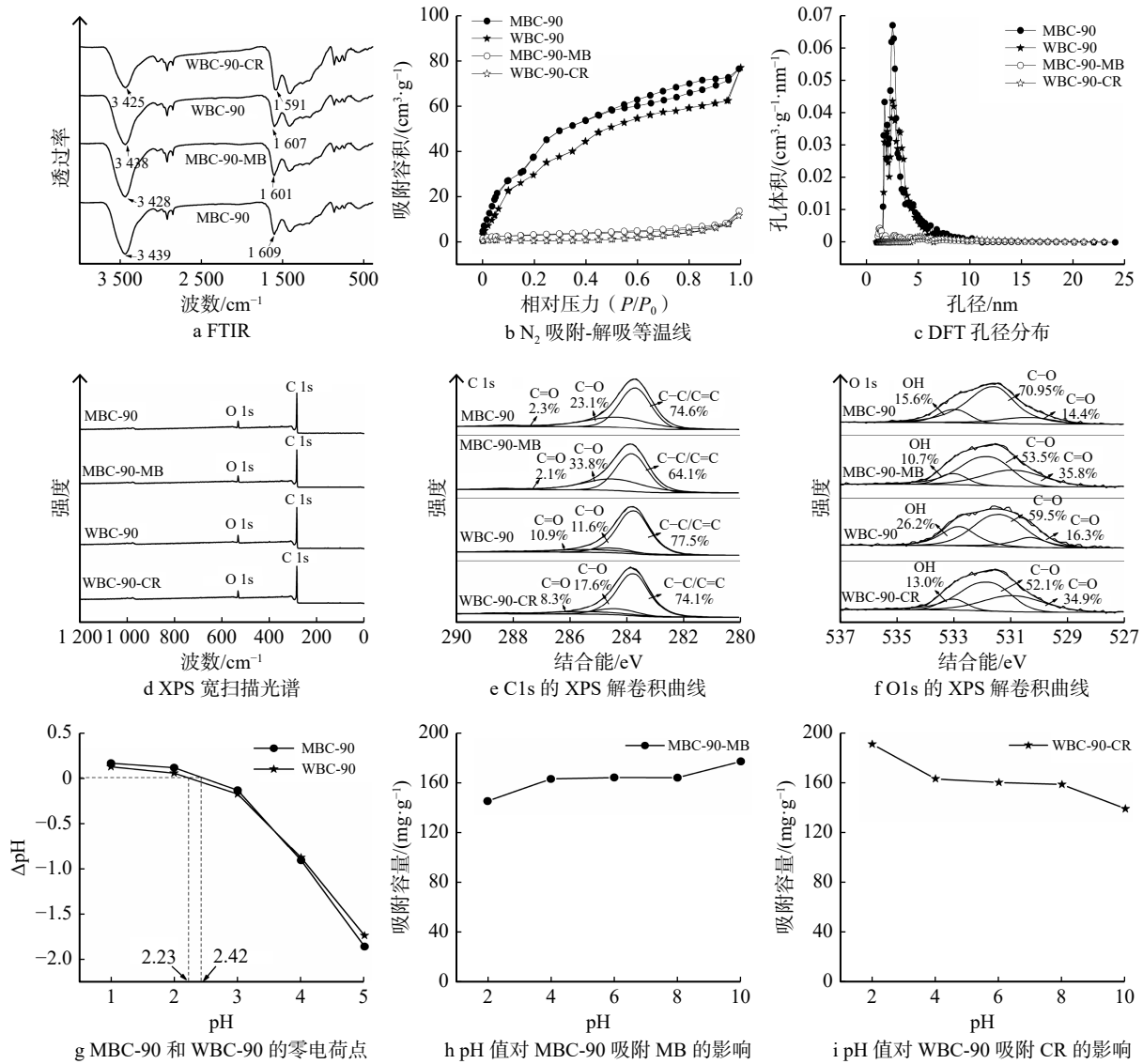


图7 软木生物炭吸附前后的各方面变化

Fig. 7 Changes in various aspects before and after cork biochar adsorption

造成 MBC-90 和 WBC-90 的孔隙内部堵塞或破坏<sup>[38]</sup>。

通过 XPS 分析进一步揭示 MBC-90 和 WBC-90 在染料吸附过程中的表面化学变化。图 7e 的 C 1s 谱图显示: 吸附染料后, MBC-90 和 WBC-90 的 C=C/C—C 的含量有所降低。这与 FTIR 的分析结果一致, 进一步验证了材料表面芳香结构与染料分子苯环之间的  $\pi-\pi$  相互作用。从 O 1s 谱图(图 7f)来看, 吸附染料后, MBC-90 和 WBC-90 中的—OH 含量有所降低。这同样与 FTIR 的分析结果一致, 进一步表明羟基在吸附过程中通过氢键与染料分子发生了相互作用。

图 7g 为 MBC-90 和 WBC-90 在不同 pH 条件下的表面电势。零电荷点是指吸附剂表面电荷为零的点时所对应的 pH 值。此时, 吸附剂表面的正负电荷相等, 表现出中性。MBC-90 与 WBC-90 的零电荷点分别为 2.42 和 2.23, 这表明在低于该 pH 值时, 材

表 6 软木生物炭的比表面积和孔结构参数

Tab. 6 Specific surface area and pore structure parameters of cork biochar

样品	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	总体积/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔径/nm
MBC-90	169.60	0.118 5	2.80
MBC-90-MB	10.82	0.021 4	7.92
WBC-90	145.61	0.119 3	3.28
WBC-90-CR	3.80	0.018 1	19.02

料表面呈现正电荷, 而在高于该 pH 值时, 表面则呈现负电荷。随着 pH 值从 2 升高至 10, MBC-90 对 MB 的吸附容量从 145.47 mg/g 增加到 176.98 mg/g (图 7h), 这一趋势可以归因于 MBC-90 表面负电势的增加。由于 MB 是带正电荷的阳离子染料, MBC-90 表面的负电势增强了其与 MB 之间的静电引力作用, 从而提高了吸附容量。同时, pH 值升高导致溶

液中  $H^+$  的浓度下降, 减少了对 MB 吸附位点的竞争, 进一步促进了 MB 的吸附。相反, WBC-90 对 CR 的吸附表现出与 pH 变化相反的趋势。当 pH 值从 2 升高至 10 时, WBC-90 对 CR 的吸附容量从 190.68 mg/g 降低至 139.44 mg/g (图 7i)。CR 为带负电荷的阴离子染料, 随着 pH 的升高, WBC-90 表面负电势增强, 导致 CR 与 WBC-90 之间产生更强的静电斥力作用, 抑制了 CR 的吸附。综上所述, MBC-90 对 MB 和 WBC-90 对 CR 的吸附主要由静电作用、氢键、 $\pi$ - $\pi$  相互作用以及孔隙结构变化共同驱动。

### 3 结 论

本研究以具独特蜂窝状细胞结构的天然软木为原料, 通过水煮法和微波法对软木进行膨化预处理, 炭化后制备了不同类型的软木生物炭。通过 SEM、FTIR 和 BET 测试表征, 首次系统地分析了不同膨化方法对软木生物炭结构特性的影响。随后, 通过批量吸附实验评估了软木生物炭对 MB 和 CR 的吸附性能, 进一步揭示了吸附机理。主要结论有以下 4 点。

(1) 微波膨化和水煮膨化均显著提高了软木生物炭的孔隙结构。微波膨化使生物炭表面粗糙度增加, 形成了更多的微孔和介孔, 同时减少了一OH 官能团并增强了芳香性结构。相较之下, 水煮膨化使孔隙结构更加不规则, 孔壁破裂并增加孔隙连通性, 保留了更多的一OH 官能团。

(2) 膨化预处理后的软木生物炭具有更加优越的吸附性能, 微波膨化制备的 MBC-90 对小分子的 MB 的吸附能力更好, 而水煮膨化制备的 WBC-90 更适合吸附大分子的 CR。MBC-90 对 MB 的最大吸附容量达到 193.63 mg/g, WBC-90 对 CR 的最大吸附容量达到 203.55 mg/g, 均优于未膨化软木生物炭对 MB (129.18 mg/g) 和 CR (121.44 mg/g) 的最大吸附容量。软木生物炭对 MB 和 CR 的吸附过程均高度拟合于准一级动力学模型和 Langmuir 吸附等温线模型, 说明 MB 和 CR 以单层形式吸附于软木生物炭表面均匀的结合位点上, 且以物理吸附限速为主。MBC-90 和 WBC-90 的吸附过程为自发进行的吸热反应, 且  $\Delta G$  绝对值都高于 BC, 表明膨化作用对染料吸附有积极影响。

(3) 在较宽的 pH 值范围内, MBC-90 和 WBC-90 对 MB 和 CR 的吸附容量仍保持较高的水平, 这证明其在极端酸/碱条件下的适用性。同时, 二者具有良好的循环利用性能, 经过 5 个连续的吸附-解吸循环后仍保持较好的吸附量, 对 MB、CR 的再生吸附效率分别达到 58.4% 和 84.9%。

(4) 经膨化预处理后制备的软木生物炭对 MB、

CR 的吸附机理包括静电引力、氢键作用、 $\pi$ - $\pi$  堆积和孔隙填充。

本研究深入探讨了膨化预处理对软木生物炭结构和性能的影响, 并评估了其在染料吸附中的应用潜力。系统地揭示了不同膨化方法对生物炭结构的改性效果及其与染料吸附性能之间的关联, 为生物炭在水处理领域的应用提供了理论支持和实践指导。然而, 研究局限于未探讨复杂水体中的应用效果及长期稳定性。未来研究可进一步探索膨化软木生物炭在实际废水处理中的应用潜力, 并优化其性能以拓展更广泛的行业应用。

### 参 考 文 献

- [1] 周淑红, 张博文, 卫嘉华, 等. 铁改性生物炭对几种染料的吸附机理研究[J]. 环境化学, 2023, 42(11): 3928-3939.  
Zhou S H, Zhang B W, Wei J H, et al. Study on the adsorption mechanism of several dyes by iron-modified biochar[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42(11): 3928-3939.
- [2] Liang H, Wang J J, Wang W T, et al. N-doping enriched porous MgO-modified biochar enables efficient anionic acid fuchsin dye removal[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 335: 126180.
- [3] Liu Z P, Zhang J, Zhang L P, et al. Efficient removal of congo red and methylene blue using biochar from *Medulla tetrapanacis* modified by potassium carbonate[J]. Bioresource Technology, 2023, 376: 128912.
- [4] Feng Y Y, Meng X R, Wu Z P, et al. A novel polyurea nanofiltration membrane constructed by PEI/TA-MoS<sub>2</sub> for efficient removal of heavy metal ions[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 300: 121785.
- [5] Ahmad S, Gao F L, Lyu H H, et al. Temperature-dependent carbothermally reduced iron and nitrogen doped biochar composites for removal of hexavalent chromium and nitrobenzene[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 450: 138006.
- [6] Wang Z H, Wang X M, Wang L C, et al. ZIF-67-derived Co@N-PC anchored on tracheid skeleton from sawdust with micro/nano composite structures for boosted methylene blue degradation[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 278: 119489.
- [7] Cao J L, Sanganyado E, Liu W H, et al. Decolorization and detoxification of direct blue 2B by indigenous bacterial consortium[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 242: 229-237.
- [8] Ma X D, Cao Y J, Deng J, et al. Synergistic enhancement of N, S co-modified biochar for removal of tetracycline hydrochloride from aqueous solution: tunable micro-mesoporosity and chemisorption sites[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 492: 152189.
- [9] Wang Q H, Lai Z Y, Mu J, et al. Converting industrial waste cork to biochar as Cu(II) adsorbent via slow pyrolysis[J]. Waste Management, 2020, 105: 102-109.
- [10] Wang Q H, Chu D M, Luo C M, et al. Transformation mechanism from cork into honeycomb-like biochar with rich hierarchical pore structure during slow pyrolysis[J]. Industrial Crops and Products, 2022, 181: 114827.

- [11] Poeiras P, Vogel C, Günther B, et al. A cork cell wall approach to swelling and boiling with ESEM technology[J]. *Forests*, 2022, 13(4): 623.
- [12] 赵泾峰, 雷亚芳, 马召亮. 软木的膨化处理工艺研究[J]. *木材工业*, 2009, 23(6): 31-33.  
Zhao J F, Lei Y F, Ma Z L. Optimizing process parameters of cork expansion treatment[J]. *Chinese Journal of Wood Science and Technology*, 2009, 23(6): 31-33.
- [13] 陶鑫, 田东雪, 梁善庆, 等. 微波膨化木基金属复合材料的涂饰性能及耐光老化研究[J]. *北京林业大学学报*, 2023, 45(10): 140-148.  
Tao X, Tian D L, Liang S Q, et al. Painting properties and lightfastness of microwave puffedwood-based metal composites[J]. *Journal of Beijing Forestry University*, 2023, 45(10): 140-148.
- [14] Wang C J, Qiao J X, Yuan J D, et al. Novel chitosan-modified biochar prepared from a Chinese herb residue for multiple heavy metals removal: characterization, performance and mechanism[J]. *Bioresource Technology*, 2024, 402: 130830.
- [15] Hinsene H, Bhawawet N, Imyim A. Rice husk biochar doped with deep eutectic solvent and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO nanoparticles for heavy metal and diclofenac removal from water[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 339: 126638.
- [16] Hang J C, Guo Z J, Zhong C H, et al. A super magnetic porous biochar manufactured by potassium ferrate-accelerated hydrothermal carbonization for removal of tetracycline[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 435: 140470.
- [17] Hu J W, Zhao L, Luo J M, et al. A sustainable reuse strategy of converting waste activated sludge into biochar for contaminants removal from water: modifications, applications and perspectives[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 438: 129437.
- [18] Motte J, Delenne J, Barron C, et al. Elastic properties of packing of granulated cork: effect of particle size[J]. *Industrial Crops and Products*, 2017, 99: 126-134.
- [19] Ma Q X, Chen W H, Jin Z H, et al. One-step synthesis of microporous nitrogen-doped biochar for efficient removal of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S[J]. *Fuel*, 2021, 289: 119932.
- [20] Hao J Y, Cui Z L, Liang J L, et al. Sustainable efficient utilization of magnetic porous biochar for adsorption of orange G and tetracycline: Inherent roles of adsorption and mechanisms[J]. *Environmental Research*, 2024, 252: 118834.
- [21] Wang L, Lu X P, Chen G D, et al. Synergy between MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and biochar derived from banana pseudo-stem promotes persulfate activation for efficient tetracycline degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 468: 143773.
- [22] Wang H, Chen Q, Xia H X, et al. Enhanced complexation and electrostatic attraction through fabrication of amino- or hydroxyl-functionalized Fe/Ni-biochar composite for the adsorption of Pb(II) and Cd(II)[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 328: 125074.
- [23] Cheng Y Z, Yang J R, Shen J M, et al. Preparation of P-doped biochar and its high-efficient removal of sulfamethoxazole from water: adsorption mechanism, fixed-bed column and DFT study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 468: 143748.
- [24] Diao Z Q, Zhang L, Li Q, et al. Adsorption of food dyes from aqueous solution on a sweet potato residue-derived carbonaceous adsorbent: analytical interpretation of adsorption mechanisms via adsorbent characterization and statistical physics modeling[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 482: 148982.
- [25] Yin K Y, Wang J Y, Tian X F, et al. Effect of biochar-derived dissolved organic matter on tetracycline sorption by KMnO<sub>4</sub>-modified biochar[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 474: 145872.
- [26] Mohd F, Putra N, Abdul A, et al. Giant mud crab shell biochar: a promising adsorbent for methyl violet removal in wastewater treatment[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 447: 141637.
- [27] Meng F B, Zhang J W, Liu Q Y, et al. Biochar derived from biogas fermentation residue with enhanced absorption property suitable for efficient absorption of methylene blue in aqueous[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, 703: 135407.
- [28] Ge Q, Li P, Liu M, et al. Removal of methylene blue by porous biochar obtained by KOH activation from bamboo biochar[J]. *Bioresources and Bioprocessing*, 2023, 10(1): 51.
- [29] Huang W, Zhang M, Wang Y H, et al. Biochars prepared from rabbit manure for the adsorption of rhodamine B and Congo red: characterisation, kinetics, isotherms and thermodynamic studies[J]. *Water Science and Technology*, 2020, 81(3): 436-444.
- [30] Yang Y, Ma X X, Li Z F, et al. ZIF-8 and humic acid modified magnetic corn stalk biochar: an efficient, magnetically stable, and eco-friendly adsorbent for imidacloprid and thiamethoxam removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 465: 142788.
- [31] Li B D, Li K, Li X. Fabrication of abundantly functionalized dendritic biochar composites as adsorbents for the high-efficiency removal of heavy metal ions and dyes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 337: 126368.
- [32] Suwunwong T, Hussain N, Chantrapromma S, et al. Facile synthesis of corncob biochar via in-house modified pyrolysis for removal of methylene blue in wastewater[J]. *Materials Research Express*, 2020, 7(1): 15518.
- [33] Dai Q J, Liu Q, Zhang X Y, et al. Synergetic effect of co-pyrolysis of sewage sludge and lignin on biochar production and adsorption of methylene blue[J]. *Fuel*, 2022, 324: 124587.
- [34] Hua Z, Pan Y, Hong Q. Adsorption of Congo red dye in water by orange peel biochar modified with CTAB[J]. *RSC Advances*, 2023, 13(18): 12502-12508.
- [35] Khan A A, Naqvi S R, Ali I, et al. Algal biochar: a natural solution for the removal of Congo red dye from textile wastewater[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2025, 166: 105312.
- [36] Nguyen D L T, Binh Q A, Nguyen X C, et al. Metal salt-modified biochars derived from agro-waste for effective Congo red dye removal[J]. *Environmental Research*, 2021, 200: 111492.
- [37] Wang Q H, Mu J. Baking-inspired pore regulation strategy towards a hierarchically porous carbon for ultra-high efficiency cationic/anionic dyes adsorption[J]. *Bioresource Technology*, 2024, 395: 130324.
- [38] Su X, Wang X M, Ge Z Y, et al. KOH-activated biochar and chitosan composites for efficient adsorption of industrial dye pollutants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 486: 150387.

(责任编辑 吴娟  
责任编辑 许凤)