



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/eng



Research Environmental Engineering—Article

生物质制备纳米零价铁生物炭的铁相转移和原位还原机制

卓胜男, 任宏宇*, 谢国俊, 邢德峰, 刘冰峰*

State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 March 2020

Revised 11 May 2020

Accepted 14 July 2021

Available online 2 September 2021

关键词

生物质转化

纳米零价铁生物炭

原位热解

铁相转移

摘要

纳米零价铁生物炭(nZVI-BC)作为一种由废弃生物质制备的环境友好型材料,可有效解决生物质转化和环境污染问题。然而,复杂的生物质/生物炭改性过程阻碍了它们的进一步生产和应用。在本研究中,一种绿色溶剂聚乙二醇400(PEG400)被引入 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 改性水稻秸秆(RS)的反应体系中,改性后的RS通过一步热解法被转化为nZVI-BC。PEG400的添加促进了铁离子的水解并改善了RS的表面结构,有利于 Fe_2O_3 附着到RS表面。在60 °C、80 °C、100 °C和0.5 h的改性条件下,RS中木质素组分损失不多,有利于高温热解过程中碳骨架的形成。 Fe_2O_3 在热解产生的还原气体和无定形碳的帮助下被还原,最终形成nZVI-BC。将该方法制备的nZVI-BC用于染料刚果红的催化高级氧化去除,结果表明,nZVI-BC具有快速的吸附能力(5 min时吸附效果为70.6%)和高效的催化降解能力(60 min时催化降解90%)。本研究为nZVI-BC的制备提供了一种新的策略,为其规模化生产和应用奠定了基础。

© 2021 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

全球每年产生数千万吨的废弃木质纤维素生物质,但其利用率不足10%。巨大的生产量和燃烧处理给环境带来了严重的污染,因此,废弃生物质的转化得到了全球范围内的关注[1–2]。当前,除了将生物质糖化生产乙醇外,许多类型的生物质被转化为能够用于环境修复的碳材料[3]。生物质在限氧条件下高温热解可以生成具有高比表面积、丰富孔隙和富官能团的生物炭(biochar, BC),它们被当作环境功能材料广泛应用到废水处理中[4]。为了提高BC对污染物的降解效率,负载纳米零价铁(nZVI)的生物炭材料应运而生。nZVI-BC这类复合材料在染料、

重金属和有机污染物的降解中表现出优异的去除性能[5–7]。

值得注意的是,许多研究表明nZVI-BC材料的制备存在某些缺点,热解过程中不完全还原或获得材料后的易氧化会造成nZVI-BC应用效能的降低[8–9]。nZVI-BC的常见制备方法大致分为两种类型:液相还原和碳热还原。这两种方式的区别在于铁盐改性的对象的不同,液相还原针对的是生物炭的改性,碳热还原针对的是生物质的改性。液相还原的步骤为:首先热解生物质为生物炭,然后在 N_2 气氛下,借助硼氢化物(NaBH_4 或 KBH_4)将 Fe^{3+} 或 Fe^{2+} 盐还原为 Fe^0 并负载至生物炭上,最终制备出nZVI-BC[10]。该方法的缺点是过程烦琐且 Fe^0 易被氧化,需要

* Corresponding authors.

E-mail addresses: rhy@hit.edu.cn (H.-Y. Ren), lbf@hit.edu.cn (B.-F. Liu).

2095-8099/© 2021 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

英文原文: *Engineering* 2023, 21(2): 124–134

引用本文: Sheng-Nan Zhuo, Hong-Yu Ren, Guo-Jun Xie, De-Feng Xing, Bing-Feng Liu. Conversion Mechanism of Biomass to Nano Zero-Valent Iron Biochar: Iron Phase Transfer and *in Situ* Reduction. *Engineering*, <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.07.012>

在真空下储存[11-12]。相比之下，碳热还原法是先采用浸渍法改性生物质，然后将改性的生物质热解为nZVI-BC [13]。该方法虽然减少了硼氢化物和N₂的利用，但它仍有一些缺点，比如由于生物质的顽固结构造成改性过程中铁盐的使用量大和浸渍反应时间长的问题。

生物质由三种主要成分组成，分别是纤维素、半纤维素和木质素。它们通过强烈的共价键和氢键交织在一起，导致了生物质的异质性[14-15]。此外，木质素包裹在生物质的外层，赋予生物质表面坚硬和光滑的特性，降低了其他物质的可及性[16]。因此，实现碳热还原的前提是通过対生物质预处理提高其表面可及性，获得含有氧化性铁的改性生物质。研究表明，石墨化碳可以通过充当材料的“壳”来保护纳米铁颗粒免受氧化，同时金属铁作为“核”为碳骨架提供强大的支撑，防止外部坍塌[14]。生物炭的碳骨架主要来自木质素的热解，木质素由许多芳香环组成，热解温度范围为165~900 °C [17-18]。因此，若要实现nZVI-BC的改进可以从以下两个思路入手：首先是在生物质改性过程中，通过铁盐预处理的生物质需要尽可能多地保留木质素以保证后续热解的芳环骨架；其次是在热解过程中，氧化性铁需要依靠充分的还原性物质将其还原为ZVI。然而，在碳热还原法制备nZVI-BC的研究中，对于详细的铁盐改性生物质及热解制备nZVI-BC的机制的研究十分有限。

基于许多生物质预处理策略（酸、碱和有机溶剂处理）[19]和木质素去除机制[20]及传统的生物质浸渍改性方法（铁沉积）[21]，我们推测，在生物质和铁盐的非均相改性体系中引入特定的溶剂，同时减弱预处理条件（时间、温度等），可同时满足改善生物质结构保留较多的木质素以及提高氧化性铁的含量。

在该研究中，我们首次提出了一种新的RS改性策略。一种绿色溶剂PEG400以催化剂的形式被引入传统的氯化铁改性RS的体系。PEG400是一种无毒的线性聚合物，基本上不挥发[22]；并且它被认为是一种相转移催化剂，能够在水性双相系统中分离和螯合金属离子[23]。基于该改性方法获得的生物质在碳热还原后转化为具有核壳结构的nZVI-BC。nZVI-BC的物理化学性质被表征。RS改性和nZVI-BC形成的机制通过研究RS的结构变化、铁相转移和原位还原被阐明。此外，在染料去除实验中测试了nZVI-BC的催化应用潜力，实验结果表明nZVI-BC具有优异的吸附和催化能力。本研究为nZVI-BC的制备提供了新的见解，在一定程度上能推动该材料的实际生产和应用，对生物质转化为环境功能碳材料并应用于环境修复具有重要意义。

2. 材料和方法

2.1. 生物质和化学品

RS购自黑龙江省五常市。RS通过粉碎机切割粉碎，过筛（40~100目）后作为原料。在使用前，RS原料被洗涤数次以除去灰分，然后干燥备用。PEG400 [分析试剂（AR），≥99.9%]和FeCl₃·6H₂O [AR, ≥99%]购自国药集团化学试剂有限公司。所有实验用水均为超纯水。

2.2. RS改性

称取干燥的RS [5 wt% (m/V)]到圆底烧瓶中，与PEG400 [1:1 (V/V)]和FeCl₃·6H₂O (2.5%, m/V)的溶液混合。然后置于油浴锅中，在设置的温度和恒定磁力搅拌下进行处理。反应结束后，通过真空过滤进行固液分离。最后，使用大量水反复冲洗处理后的固体RS以去除PEG400和多余的FeCl₃，直到pH值为中性。洗涤后的RS在烘箱中于60 °C下干燥24 h。具体实施的对照实验有：①未预处理RS；②单独用FeCl₃·6H₂O溶液预处理RS（80 °C, 1 h）；③用FeCl₃·6H₂O和PEG400预处理RS（60 °C/80 °C/100 °C, 0.5 h）。从上述三种预处理中获得的样品被分别命名为RS、F-RS和PF_x-RS，其中，x表示预处理温度为60 °C、80 °C和100 °C。

2.3. 热解制备nZVI-BC

在热解之前将预处理后的RS（RS、F-RS和PF_x-RS）完全干燥。然后，将它们转移到刚玉方舟并置于管式炉中，在N₂气氛条件下，以5 °C·min⁻¹的速率升温至700 °C并保持2 h。热解完成，待生物炭冷却至室温时取出。将其研磨并过0.154 mm筛网，然后储存在密闭容器中以进一步使用。获得的生物炭分别命名为BC、FBC和PF_x-BC，PF_x-BC中的x表示RS的改性温度为60 °C、80 °C和100 °C。

2.4. 生物质表征

为了阐明nZVI-BC的形成机制，考察了改性前后RS的理化特征变化。能量色散X射线光谱（EDS, OXFORD X-Max, 英国）用于观察RS的元素分布和含量变化，特别是铁含量的变化。X射线光电子能谱（XPS, Kratos Axis Ultra DLD, 英国）被用于研究化学元素变化，并通过分峰拟合确定铁相的组成。

2.5. 生物炭表征

生物炭的形貌和内部结构特性通过配备有EDS（OXFORD X-Max, 英国）的扫描电子显微镜（SEM, Zeiss

Sigma 500, 德国) 和透射电子显微镜 (TEM, JEM1400, 日本) 来表征。物相组成通过 X 射线衍射测试 (XRD, Bruker D8 Advance, 德国) 来确定。nZVI-BC 的磁场强度通过振动样品磁力计 (VSM, Lake Shore 7404, 美国) 来监测。nZVI-BC 表面上的电荷分布通过 Zeta 电位计 (Malvern Zetasizer Nano S90, 英国) 来测量。表面元素含量和化合价变化通过 XPS 来监测。生物炭的官能团通过傅里叶变换红外光谱 (FTIR, PerkinElmer Spectrum One, 美国) 来分析。比表面积、孔体积和孔径分布通过 N_2 吸附脱附等温线 (BET, Quantachrome NOVA Station B, 德国) 来监测。碳材料的结构及石墨化程度通过激光共聚焦拉曼显微光谱 (Raman, inVia-Reflex, 英国) 在室温、532 nm 的激发波长下来表征。

2.6. 刚果红的去除

nZVI-BC 被作为催化剂催化过硫酸盐氧化去除刚果红 (CR)。反应条件如下: CR 浓度为 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 为 6.8 ± 0.2 , 反应时间为 0~150 min, nZVI-BC 的投加量为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 过二硫酸钾 ($K_2S_2O_8$; PS) 的浓度为 $1.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应体积为 50 mL, 温度为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 。将 nZVI-BC 和 PS 按设定的比例加入塑料白瓶中, 并将白瓶放入水浴摇床中。在设定的时间间隔内, 取出 500 μL 溶液稀释, 在 $8000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心 3 min。然后使用紫外-可见分光光度计 (A360) 在波长 498 nm 处分析其吸收强度。CR 的去除率根据公式 (1) 计算:

$$\text{CR 的去除率} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, C_0 和 C_t 分别是溶液中 CR 的初始浓度和 t (min) 时刻的浓度。对照实验为仅有 PS 的氧化实验和单一 nZVI-BC 的吸附实验。反应前后的材料通过 XRD、FTIR 和 SEM、EDS 表征。

3. 结果和讨论

3.1. nZVI-BC 的理化性质

根据设计的实验过程 (附录 A 中的图 S1), 首先将 RS 在 FeCl_3 溶液 ($80 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 h) 中以及在 PEG400 和 FeCl_3 混合溶液 ($60 \text{ }^\circ\text{C}/80 \text{ }^\circ\text{C}/100 \text{ }^\circ\text{C}$, 0.5 h) 中加热处理改性, 然后改性后的 RS 通过一步热解法转化为相应的材料, 分别命名为 FBC、PF60BC、PF80BC 和 PF100BC。

3.1.1. 物理特性

(1) **XRD 分析**。PF60BC、PF80BC 和 PF100BC 的 XRD 谱图 [图 1 (a)] 在约 44.7° 处显示出特征峰, 对应于

Fe^0 典型的 (110) 面; 这与以前报道的结果一致 [24–25]。随着温度的升高, 峰值变得越来越强, 表明生物炭中 Fe^0 含量的增加。另外, 存在于 PF100BC 谱图中的 65.0° 和 82.3° 处的衍射峰指向 Fe^0 的 (200) 和 (211) 面 [26]。然而 FBC 谱图中没有出现 Fe^0 的衍射峰, 表明单一 FeCl_3 改性不如 PEG400 和 FeCl_3 混合溶液的改性。以上结果证明了 nZVI-BC 的成功制备。此外, 值得注意的是 PFxBC 的物相组成不含其他杂质, 优于文献报道的一些类似材料 [8–9,12]。

(2) **VSM 分析**。VSM 结果 [图 1 (b)] 显示 PFxBC 是具备磁性的, 但 FBC 几乎没有磁性。这一趋势与 XRD 结果一致。结合 XRD 的物相分析, 可以认为 PFxBC 的磁性来自 Fe^0 。PFxBC 的磁化强度从 PF60BC ($3.00 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$) 逐渐增加到 PF100BC ($4.94 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$), 是 FBC ($1.08 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$) 的 4.57 倍。虽然该材料的磁化强度不如其他一些负载氧化铁的磁性生物炭的那么高 [27], 但它仍然与报道的大多数磁性生物炭相当 [28–29], 在实际测试中证实了该 nZVI-BC 可以通过磁力从液相系统中分离。

(3) **拉曼分析**。拉曼光谱 [图 1 (c)] 测试了四种生物炭的碳结构和石墨化程度。D 峰 (1360 cm^{-1}) 和 G 峰 (1590 cm^{-1}) 分别归因于无定形碳和石墨碳 [30]。 I_D/I_G 从 FBC 的 0.696 增加到 PF60BC 的 0.746、PF80BC 的 0.783 和 PF100BC 的 0.799, 表明 Fe^0 的产生导致生物炭的石墨化程度降低。随着 Fe^0 强度的增加, I_D/I_G 不断增加, 将更多的无序结构引入 nZVI-BC。

(4) **SEM 和 TEM 分析**。BC、FBC 和 PF100BC 形貌的 SEM 图像显示在附录 A 中的图 S2 (a) 和图 2 (a) ~ (c) 中用于比较。BC [图 S2 (a)] 和 FBC [图 2 (a)] 的表面光滑, 几乎没有颗粒。相比之下, PF100BC [图 2 (c)] 中嵌入了大量的白色颗粒。通过与 PF80BC 的比较 [图 S2 (c)] 进一步证实了这一观察结果, PF80BC 绿色框内的白色颗粒不如 PF100BC 中的多。通过 TEM [图 2 (d)] 分析, 我们证实 PF100BC 内部生长的大量白色颗粒是 nZVI 颗粒, 这一结果与其他研究一致 [31–32]。此外, Fe^0 颗粒为纳米级, 尺寸低于 100 nm。PF100BC 表面的白色颗粒被认为是其他铁相成分, 如氧化铁; XPS 证实了这种颗粒的存在。

(5) **XPS 分析**。所得生物炭的表面元素组成采用 XPS 检测, 结果列于附录 A 中的表 S1, 图 2 (e)、(f) 以及附录 A 中的图 S2 (b) 中。Fe 的含量从 BC (0.39%) 增加到 PF100BC (0.93%); 该结果与 XRD 和 VSM 结果一致。此外, FBC 和 PF100BC 的光谱中在约 711 eV 和约 724 eV 处存在两个典型卫星峰 [图 2 (e) ~ (f)], 该峰属于 Fe_2O_3

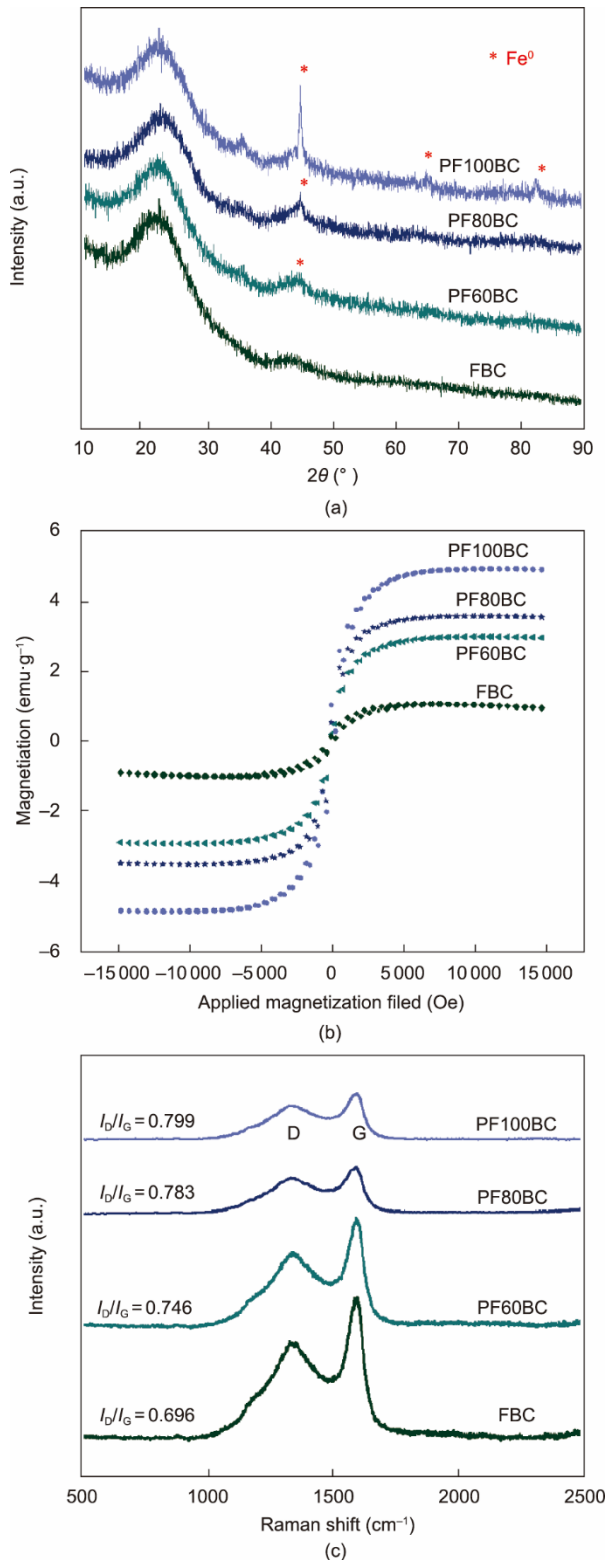


图1. 所得材料的XRD (a)、VSM (b) 和拉曼光谱 (c) 谱图。

的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 卫星峰 [33–34]。因此，附着在 FBC 和 PF100BC 表面的物质被判断为 Fe_2O_3 。该化合物可能是由 Fe_2O_3 的不完全还原产生的。此外，BC 中 Fe 的原子百分比等于 FBC 中 Fe 的原子百分比，但 Fe_2O_3 的信号峰没有出

现在 BC 中 [图 S2 (b)]，其可能是来源于生物质 RS 表面原有的铁。基于以上分析，所制备的 nZVI-BC 由生物炭内部的 Fe^0 和表面少量的 Fe_2O_3 组成。

(6) BET 分析。 N_2 吸脱附等温线及孔容和孔径的信息如图 2 (g)、(h) 以及附录 A 中的表 S2 所示。通过分析 XRD、SEM 和 TEM 得出结论，随着 Fe^0 含量的增加，比表面积 (S_{BET}) 增加，孔径 (D_p) 减小，这可能归因于 nZVI 颗粒占据了生物炭的内部 [26]。

与 BC 和 FBC 相比，PF_xBC 的 S_{BET} 和 V_{tot} 分别从 $136\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $290\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $373\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，从 $0.1100\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.1610\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $0.2015\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ，表明 Fe^0 分散在生物炭内部。此外，所得生物炭的 D_p 具有较小的介孔 (2~4 nm)，而 BC 中不含微孔。然而，由于 RS 的改性，随着 Fe^0 的引入，微孔体积 (V_{micro}) 增加，表明一些小孔被 Fe^0 颗粒堵塞。

综上所述，本文的改性方法可以成功地制备出 nZVI-BC，并且合成材料具有优异的特性。与 nZVI-BC 的其他制备方法 (表 1 [7–9, 35–36]) 相比，该方法具有步骤简单、时间短、成本低、环境友好且无需添加额外还原剂的优点。

除此之外，如附录 A 中的图 S3 所示，PF100BC 的稳定性通过在不同 pH 值下的 zeta 电位和不同时间的 XRD 谱图被证明。zeta 电位结果表明 PF100BC 在很宽的 pH 范围内具有优异的稳定性的。当 $pH > 6$ 时，材料表面带有大量负电荷。XRD 结果表明材料在 240 d 内表现出高稳定性。 Fe^0 的典型衍射峰强度与初始材料的 Fe^0 的衍射峰强度相匹配。结果中未观察到其他氧化物质。

除了 nZVI-BC 的物理性质外，其化学结构也同样重要。图 3 显示了通过 FTIR 和 XPS 获得的材料上化学官能团和化学元素种类的信息。

3.1.2. 化学特性

(1) FTIR 分析。如图 3 (a) 所示，BC 中的主要谱带如下： 3433 cm^{-1} 处的强吸收峰代表了材料表面的 O–H 的伸缩振动， 1617 cm^{-1} 位置是芳香环中的 C=C 和 C=O 的伸缩振动峰 [37]， 1400 cm^{-1} 处的强吸收峰表示存在 –COO 或内酯结构 [38]， 1091 cm^{-1} 处的强吸收峰代表 C–O–C 的伸缩振动， 1049 cm^{-1} 、 801 cm^{-1} 和 880 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于 Si–O–Si 的非对称振动和对称振动， 460 cm^{-1} 处的吸收峰是由于 O–Si–O 的弯曲形成的 [39]。

以往的报道中表示 BC 中存在有机和无机官能团 [40]。然而，nZVI-BC 的 FTIR 光谱显示结果与之不同。PF80BC 和 PF100BC 在 O–H 和 Si–O–Si 的位置显示出明显的变化

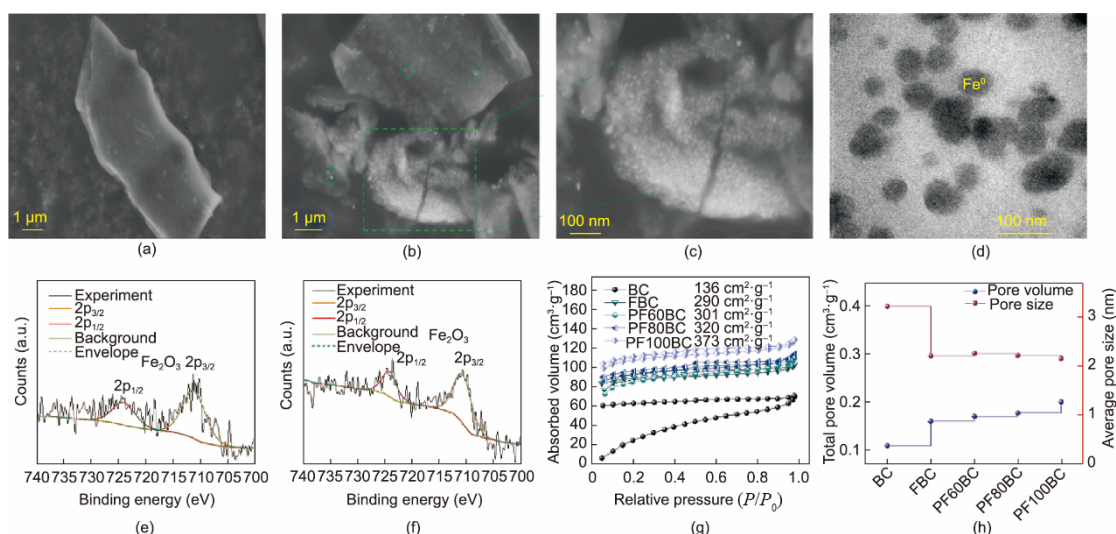


图2. FBC (a) 和PF100BC (b, c) 的SEM图; (d) PFBC的TEM图; FBC (e) 和PF100BC (f) 的高分辨 Fe_{2p} 光谱; (g) 所得材料的 N_2 吸/脱附曲线; (h) 所得材料的孔容和孔径。

表1 nZVI-BC制备方法的比较

Name	Precursor	Preparation method	Detailed Procedures	Reference
nZVI@BC	Cornstalk	Liquid reduction	Pyrolysis at 500 °C for 2 h; soak in $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ for 24 h; purge N_2 for 30 min; NaBH_4 reduction for 30 min	[35]
C- Fe^0	Carbon black	Carbonthermal reduction	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ adsorption; vacuum dry; pyrolysis at 800 °C for 3 h under Ar atmosphere	[9]
biochar-supportednZVI	Rice straw	Liquid reduction	Pyrolysis at 500 °C, 700 °C; mix with $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ to agitate for 24 h; purge N_2 for 1 h; KBH_4 reduction	[36]
Fe/C composites	Maize cob	Liquid reduction	Pyrolysis at 600 °C for 2 h; mix with $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ to shake for 12 h; NaBH_4 reduction for 1 h under N_2 atmosphere	[7]
Fe^0 @C	Glucose monohydrate	Carbonthermal reduction	Hydrothermal treatment using Fe_3O_4 at 180 °C for 10 h; pyrolysis at 700 °C for 2 h	[8]
nZVI-BC	Rice straw	Carbonthermal reduction	Heat treatment using $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and PEG400 at 80°C for 30 min; pyrolysis at 700 °C for 2 h	This study

以及在 $\text{C}=\text{C}$ 位置显示出微小的变化。基于PF80BC和PF100BC中ZVI的嵌入，其占据了生物炭上的一些活性位点。有文献表明， $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 峰在 880 cm^{-1} 和 1049 cm^{-1} 处的显著降低或消除，表明 Fe^0 和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 之间发生了反应[36]。 $\text{O}-\text{H}$ 从 3428 cm^{-1} 偏移至 3445 cm^{-1} ，这种转变可归因于铁的附着[39]。此外，在 1617 cm^{-1} 处出现的代表芳香环上的 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 峰由宽而不规则的强峰变为窄的强峰。这可能是来源于RS的木质素组分经高温热解形成的，因为纤维素和侧链中的脂肪烷烃发生了解构[37]。

FTIR分析初步表明，嵌入生物炭内部的 Fe^0 以 $\text{Si}-\text{O}-\text{Fe}$ 的形式键合。nZVI-BC具有强的 $\text{C}=\text{C}$ 骨架，将 Fe^0 颗粒

分散在芳环结构内，避免了 Fe^0 的聚集和氧化。为了进一步确定nZVI-BC中的 Fe^0 的连接形式，BC和PFxBC表面氧形态的变化通过XPS检测。

(2) XPS分析。对XPS O1s峰进行分峰拟合得到四个峰，分别是位于约 532.9 eV 、约 533 eV 、约 531 eV 和约 530 eV 处的 SiO_2 、 $\text{C}-\text{O}$ 、金属碳酸盐和金属氧化物[41]。显然，BC中的氧元素主要来源于 SiO_2 [图3 (b)]，其相对含量为51.7%。该结果也可以通过BC的XRD分析来解释(附录A中的图S4)。与其他样品相比， SiO_2 的特征峰仅出现在BC的XRD图中，表明BC中 SiO_2 含量较高。PF80BC和PF100BC中的 SiO_2 占比较低，分别为43.75%

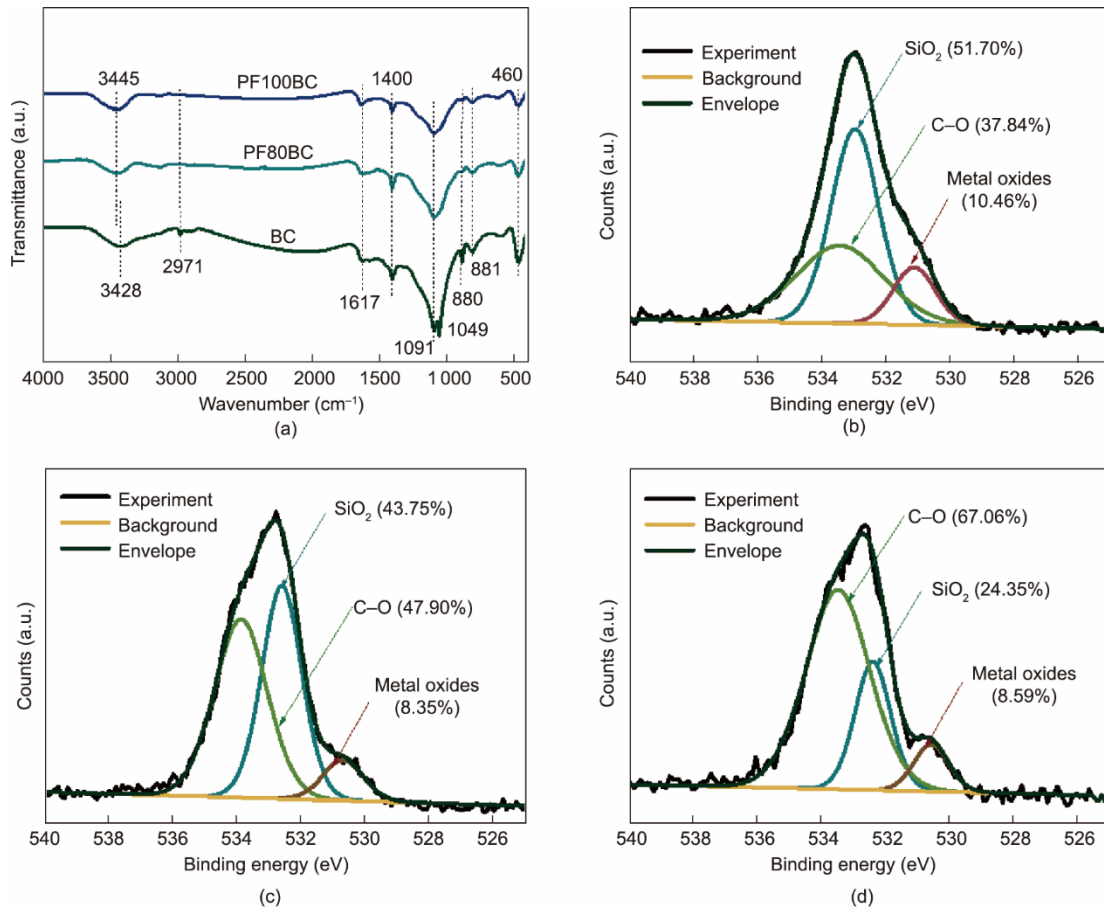


图3. (a) BC、PF80BC和PF100BC的红外光谱；(b) BC的高分辨O1s光谱；(c) PF80BC的高分辨O1s光谱；(d) PF100BC的高分辨O1s光谱。

和 24.35% [图 3 (c) 和 (d)]。正如 FTIR 的分析，PF80BC 和 PF100BC 中的 SiO_2 含量降低是由于 Fe^0 颗粒的产生并与 SiO_2 反应造成的。此外，PF80BC 和 PF100BC 中 C-O 含量相较于 BC 中的 37.84% 提高到 47.90% 和 67.06%，其成为这两种生物炭中氧的主要存在形式。XPS 的分析结果确认了本文制备的零价铁生物炭化学组成 Si-O-Si 和 C-O 含量的变化，并证明了生物炭表面存在氧化铁 [图 3 (c) 和 (d)]。

根据以上的分析结果得出结论，nZVI-BC 由表面的 Fe-O (Fe_2O_3) 和 S-O (SiO_2) 以及壳核内的 ZVI 和 C=C 骨架组成。这种“核-壳”结构有利于保护 Fe^0 免受氧化。

3.2. RS 改性机制

根据所得生物炭的特性分析表明，PEG400 的加入增强了单一的 FeCl_3 对 RS 的改性。为了探索具体的强化机制，改性前后的 RS 的理化结构变化被表征。

3.2.1. RS 结构变化

从图 4 (a) ~ (c) 可以看出，未改性 RS 的表面由于木质素的存在表现为坚硬而平滑的特性。RS 经酸性 FeCl_3

改性后，木质素以液滴的形式重新排列沉积在 F-RS 的表面 [36]。然而，PEG400 被引入后，PF80-RS 的结构变得松散，木质素在溶剂分解作用下被分离 [42-43]。

此外，不同改性引起的 RS 变化也反映在其表面元素的颜色和分布上。从附录 A 中的图 S5 可以看出，未改性的 RS 为黄色，F-RS 变为黑褐色，PF80-RS 和 PF100-RS 则为红褐色；这种颜色差异可能是由于残留在 RS 表面的木质素或木质素和氧化铁的混合物造成的。在先前的报道 [44-45] 中提到过生物质在高温高压下通过 FeCl_3 预处理，表现出脱木质素的作用，相应的木质素官能团信号减弱。不过在本研究中， FeCl_3 处理条件为常压，处理温度不超过 100°C 。因此，如 FTIR 结果 (附录 A 中的图 S6) 所示，单一的 FeCl_3 处理不会导致木质素的大量去除，其化学结构未发生明显变化。

另外，EDS 能谱和元素分布扫描图 [图 4 (d) ~ (i)] 显示 F-RS 和 PF80-RS 表面的 Fe 含量从未处理的 RS 的 0.1% 分别增加到 0.3% 和 2.0%，表明了 PEG400 的添加有利于改性 RS 表面的铁相沉积。通过 XPS 确认改性 RS 表面上沉积的铁来源于 Fe_2O_3 (图 5)。因为在所得 Fe_{2p} 峰中

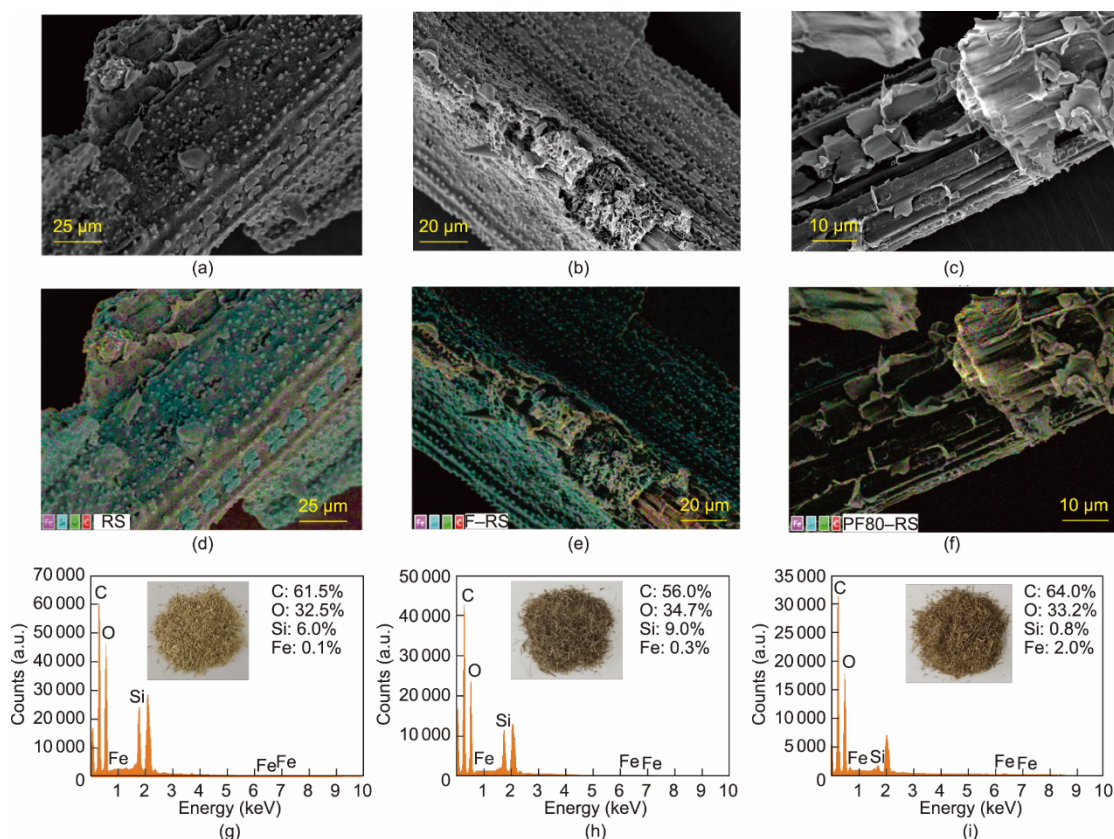


图4. RS (a)、F-RS (b) 和PF80-RS (c) 的SEM; RS (d)、F-RS (e) 和PF80-RS (f) 的EDS元素分布图; RS (g) 和F-RS (h) 和PF80-RS (i) 的EDS能谱图。

观察到两个典型的卫星峰出现在约711 eV和约724 eV的位置，它们属于 Fe_2O_3 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 卫星峰。并且，PF80-RS的峰强明显高于F-RS。PF80-RS表面Fe的原子含量为3.33%，比F-RS (0.32%) 高9.4倍。该结果与EDS能谱的结果一致。此外，更多的Fe (5.47%) 出现在PF100-RS表面 (附录A中的表S3)，说明了改性温度的升高有利于

FeCl_3 的转化。

因此，与单独 FeCl_3 改性相比，PEG400的添加起到了改善RS的结构变化及促进 Fe_2O_3 产生的双重作用。

3.2.2. 铁相转移机制

PEG是一种两端具有活性-OH基团的两亲性聚合物

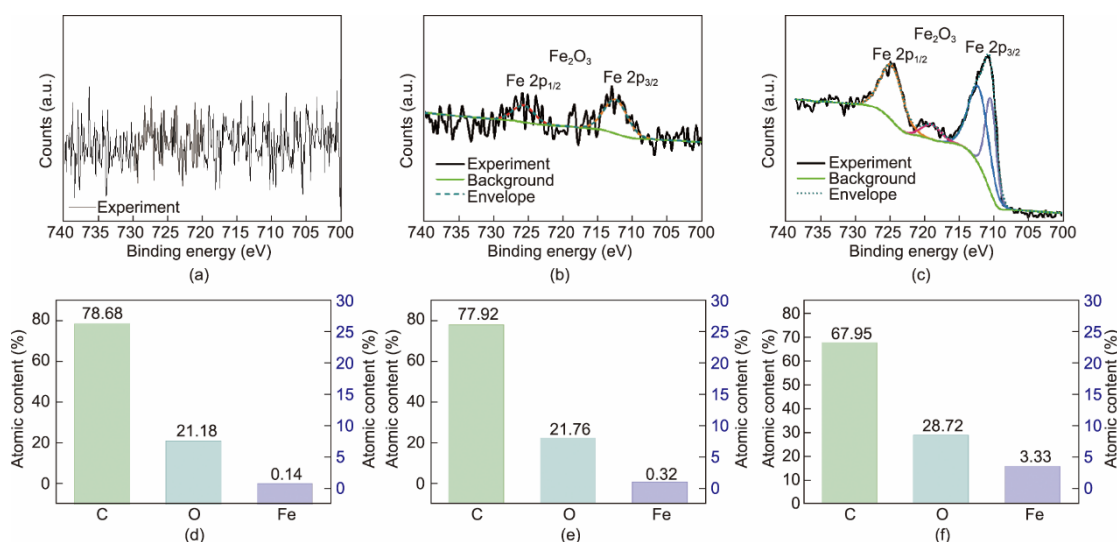
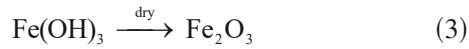
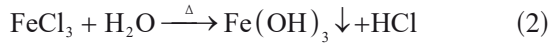


图5. RS (a)、F-RS (b) 和PF80-RS (c) 的高分辨 Fe_{2p} 光谱; RS (d)、F-RS (e) 和PF80-RS (f) 的元素原子含量。

[46], 它通常被认为是一种相转移催化剂[47]。在液相反应系统中, 随着 PEG 的增加, 质子的数量随之减少[48]。在 FeCl_3 改性的 RS 体系中, FeCl_3 因加热发生水解。产生的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉积在 RS 上, 在样品干燥后转化为 Fe_2O_3 , 此过程发生的反应如反应方程式 (2) 和 (3) 所示。



然而, FeCl_3 在此条件下的水解作用可能较弱, 且受到生成的 H^+ 的抑制。因此, 在 F-RS 中检测到少量 Fe_2O_3 [图 4 (h) 和图 5 (e)]。添加 PEG400 和升高处理温度后增大了 H^+ 的消耗[48], 促进了水解反应, 产生更多的 Fe_2O_3 [图 4 (i) 和图 5 (f)]。

除此之外, PEG400 的引入带来的 RS 表面结构的变化对 Fe_2O_3 的附着发挥重要作用。 FeCl_3 改性后的 F-RS 表面仍然是平滑坚硬的 [图 4 (b)], 不利于 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的吸附。但是 PF-RS 的表面却是粗糙的, 这可能为吸附 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 提供了便利, 使干燥后的 PF-RS 表面被检测到更多的 Fe_2O_3 。

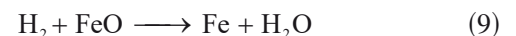
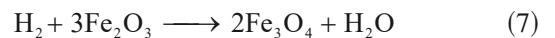
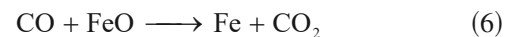
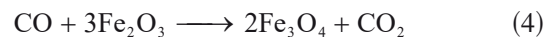
综上所述, PEG400 的增加改善了改性 RS 的表面结构, 促进了 FeCl_3 的水解, 使更多的 Fe_2O_3 积累在生物质表面。我们称这种改性为“铁相转移”, 其可能的机制如图 6 所示。该结果对于后续的热解生产 nZVI 十分重要。

3.3. nZVI-BC 合成的热解机制

热解过程中, Fe^0 的形成主要归因于生物质热解产生的碳和还原性气体 (CO 和 H_2) [49]。生物质热解释放的挥发物在还原过程中起着重要作用[50], 在这些还原气体的帮助下, 氧化铁被还原为 Fe^0 。还原气体的产生取决于热解温度, 其种类和产量影响着还原反应的质量[51]。根据之前的研究, 我们知道在整个热解范围内, CO 的产生主要来自于半纤维素的分解, 由纤维素热解产生的气体量相对较少, 而木质素产生的气体主要发生在高于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下

[17]。 CH_4 主要来源于 $500\sim 580\text{ }^\circ\text{C}$ 的木质素的 C-C 断裂, H_2 主要是随着温度的升高从 C-H 键断裂中产生的[52]。

PF100-RS 和 PF100BC 的 FTIR 结果如图 7 所示, 吸收峰的分配见附录 A 中的表 S4 [15, 53–54]。 1384 cm^{-1} 、 1245 cm^{-1} 、 1163 cm^{-1} 、 1061 cm^{-1} 和 898 cm^{-1} 处代表纤维素和半纤维素的主要吸收峰消失了, 表明 C-H、C-O 和 C-O-C 键的断裂。与木质素的芳香骨架振动相关的吸收峰仅在 1513 cm^{-1} 处消失, 表明 C-C 键的断裂并不容易。在 1732 cm^{-1} 处的 C-O 和 C=O 键断裂主要引起 CO 和 CO_2 的生成。 H_2 则是由在 2919 cm^{-1} 和 1384 cm^{-1} 处的 C-H 断裂产生的。此外, 有文献表明一些 C-C 键的断裂会导致少量的 CH_4 生成, 并且气体产量随温度的升高而增加[18]。在这些气体的作用下, Fe_2O_3 被还原为 Fe^0 。PEG400 不仅增加了 Fe_2O_3 的产生并改善了 RS 表面结构, 同时保证了较多的木质素被保留于改性 RS 中。所以, 热解改性 RS 几乎可以提供所需的所有还原气体。此外, 通过 CO 和 H_2 还原 Fe_2O_3 生成 Fe^0 的过程中会产生两种中间体—— Fe_3O_4 和 FeO (温度高于 $570\text{ }^\circ\text{C}$) [14]。在特定的热解温度下可以产生充分的还原气体作用于 Fe_2O_3 , 使其被还原为 Fe^0 。 Fe^0 的形成可由反应方程式 (4) ~ (9) 解释。



此外, 为了研究 Fe_2O_3 是否可以在较低的热解温度下还原为 Fe^0 , 我们对使用 PF80-RS 和 PF100-RS 在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下制备的材料进行比较。XRD 结果 (附录 A 中的图 S7) 显示在约 44.7° 处没有出现 Fe^0 的衍射峰, 表明 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 热解释放的气体不足以将 Fe_2O_3 完全还原为 Fe^0 。一些报道表明,

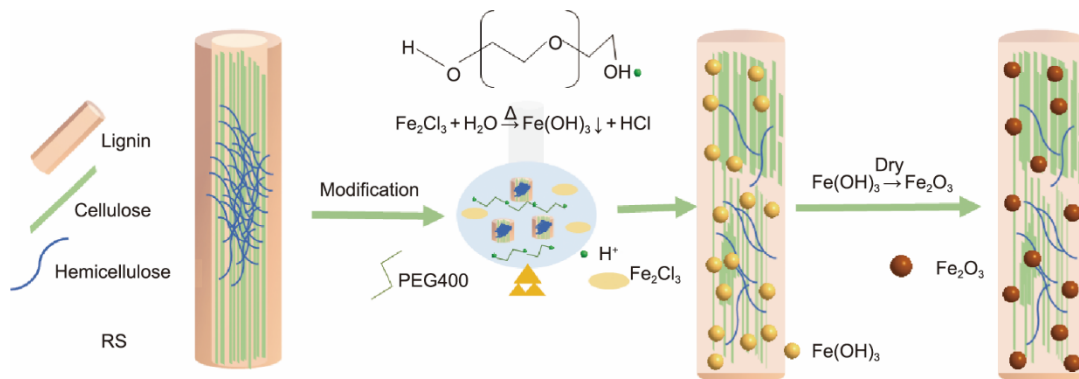


图 6. PEG400 促进 FeCl_3 改性 RS 的铁相转移机制。

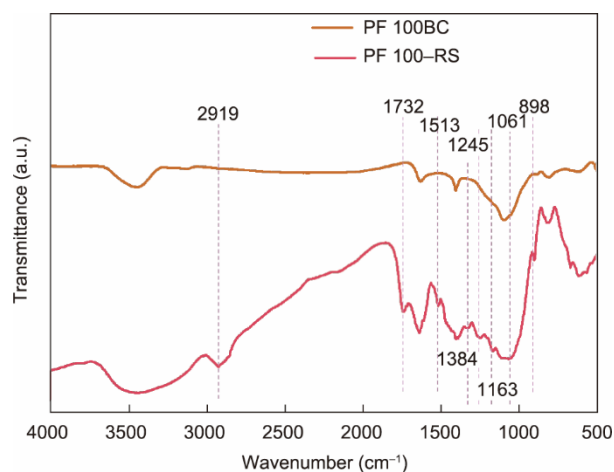


图7. PF100-RS和PF100BC的FTIR光谱图。

随着温度升高，CO、CH₄和H₂的产量会增加[51]。因此，若想通过碳热还原获得零价铁形式的生物炭，合适的热解温度至关重要，这一结果与之前的研究一致[49]。

热解温度低（500 °C）除了造成气体产量低以外，在热解过程中产生的固体碳也发挥着一定的作用。已有报道证明还原铁的反应发生在气相（如CO和H₂）中，而不是在固体碳材料上[55]。但是，碳可以与CO₂发生反应[反应方程式（10）]造成CO₂的减少。



在热解过程中，CO₂主要产生于低温（< 500 °C）下半纤维素的热解和高温（> 500 °C）下木质素的热解[17]。如XPS光谱结果（附录A中的图S8和表S5）所示，PF80BC和PF100BC的O/C比分别从0.120和0.130（500 °C）降低到0.110和0.086（700 °C）。而PF80BC和PF100BC的sp²-C（约284.4 eV）的相对含量占比分别从36.19%（500 °C）升高到47.77%（700 °C），从36.31%（500 °C）升高到55.68%（700 °C）；sp³-C（约285.0 eV）

的相对含量占比则分别从38.19%（500 °C）减少到32.94%（700 °C），从37.25%（500 °C）减少到27.72%（700 °C），说明了nZVI-BC的石墨化程度得到改善[56]。这个结果可能是由无定形碳参与CO₂的还原导致的；根据反应方程式（4）~（6），所产生的CO将继续参与Fe₂O₃的还原反应。

本研究通过原位碳热还原获得Fe⁰，减少温室气体排放和环境污染；这种nZVI-BC的制备方法可被看作一种绿色生产工艺。nZVI-BC的形成机制如图8所示。

3.4. nZVI-BC在CR去除中的应用试验

为了确认PF100BC（nZVI-BC）去除污染物的能力，我们使用PF100BC作为催化剂进行了高级催化氧化去除CR的实验。另外还进行了单独的PS氧化和PF100BC吸附的对照实验。

3.4.1. nZVI-BC应用于刚果红的去除实验

从图9（a）和（b）可以看出，与单独使用PS氧化相比，PF100BC对CR的去除率大幅度增加。在相同的监测时间内，使用PF100BC作为催化剂处理的CR剩余浓度远低于未使用PF100BC的情况，表明PF100BC具有良好的催化高级氧化能力。在5 min内，PF100BC表现出70.6%的高效吸附能力；在相同时间内的催化降解效率为75.67%。PS氧化对CR的去除率仅为4.3%。在PF100BC的催化下，CR的氧化效率提高了17.6倍。在60 min时，CR的催化氧化去除率达到90%，剩余浓度为3.0 mg·L⁻¹。此时的PF100BC对CR的吸附去除率仅为61.3%，这可能是由于不稳定的吸附导致脱附造成的。PS对CR的氧化效率仅为8.3%，表明在没有nZVI催化的情况下，PS的氧化反应缓慢。根据附录A中的图S9所示，PF100BC对CR的催化降解符合伪一级动力学[57]。

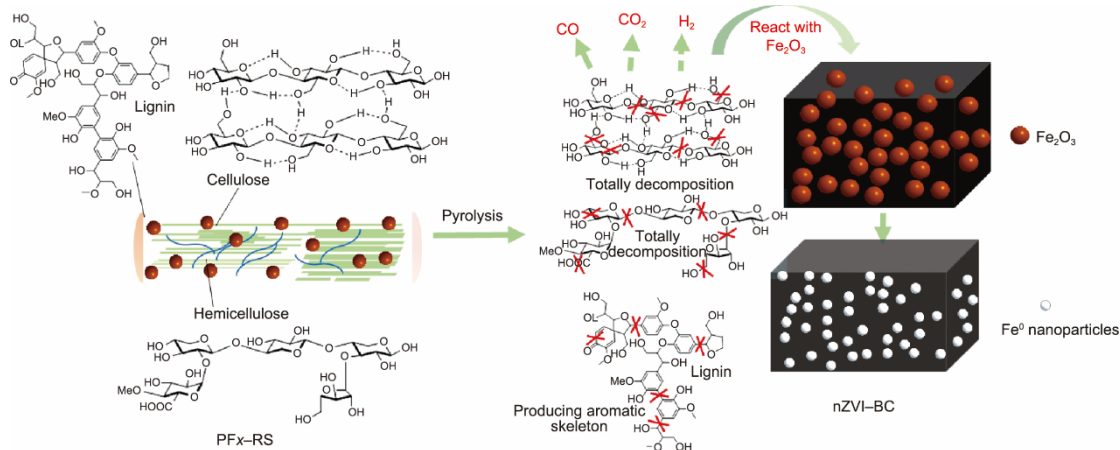


图8. 合成nZVI-BC的热解过程图解。

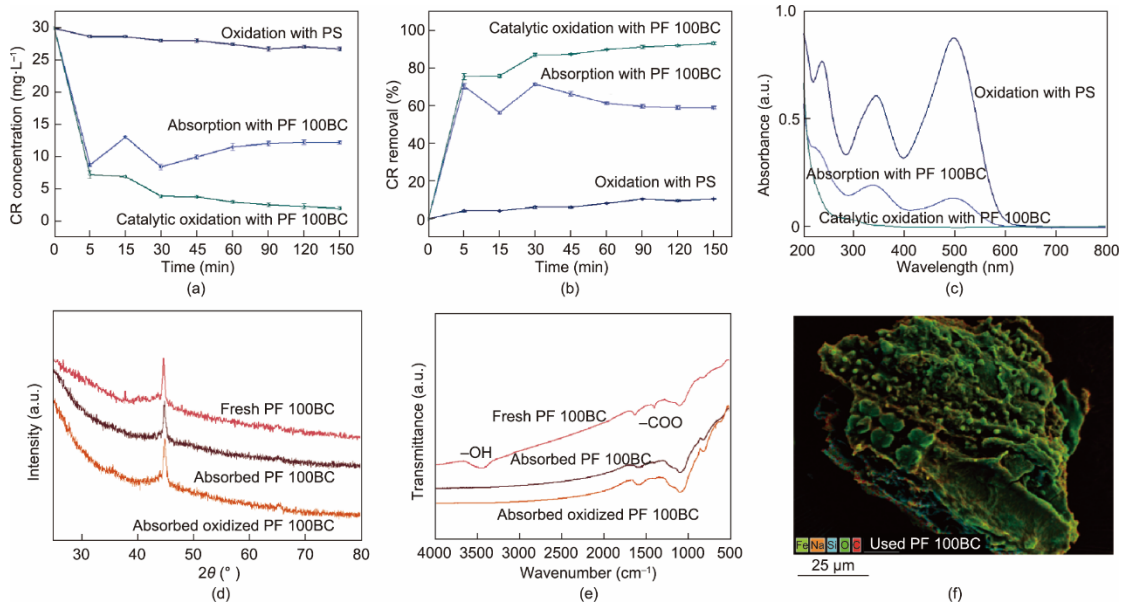
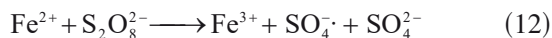
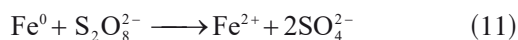


图9. CR的催化氧化去除实验。(a) ~ (c) PS氧化、nZVI-BC吸附和nZVI-BC催化氧化降解CR的过程图、去除效率和紫外扫描图；(d)、(e) nZVI-BC使用前后的XRD和FTIR光谱；(f) 催化降解CR后的nZVI-BC的EDS元素分布扫描图。实验条件：CR的浓度为 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，投加量为 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，PS为 $1.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，温度为 30°C 。

此外，对三个不同体系下CR去除后的上清液进行波长扫描[图9(c)]，结果显示，经PS氧化后的CR在 498 nm 处仍有明显的吸收峰；经过nZVI-BC吸附后的CR溶液的显色吸收峰强度减弱但没有消失；加入PF100BC催化降解后的上清液中CR的显色峰完全消失，表明CR上偶氮发色团的断裂可能与nZVI有关[58]。

3.4.2. nZVI-BC对CR的去除机制

为了探索PF100BC对CR的去除机制，我们通过XRD、FTIR及EDS对使用前后的PF100BC进行了检测。XRD谱图[图9(d)]显示使用前后的PF100BC几乎没有变化，使用后只有ZVI的峰值下降，这可归因于ZVI和 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的反应[方程(10)和(11)]。由于 SO_4^{2-} 的形成，CR脱色和降解速度很快。



FTIR光谱[图9(e)]结果显示 $-\text{COO}$ 和 $-\text{OH}$ 的吸收峰在吸附和催化氧化反应后消失。这种消失可能是由于 $-\text{COO}$ 和 $-\text{OH}$ 基团与染料上的 $-\text{NH}_2$ 形成了氢键造成的[59]。从不稳定的吸附结果和增强的高级催化氧化的结果来看，CR的去除可以解释为：一方面是依靠官能团的键合作用被PF100BC吸附；另一方面被 Fe^0 活化 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 降解[28,35]。EDS结果显示使用后的nZVI-BC [图9(f)]的表面存在氧化铁，表明 Fe^0 发生了氧化还原反应。在整个过程中，吸附促进了CR的催化高级氧化降解过程[33]。

总之，通过本研究所述方法制备的PF100BC显示出了高效的高级氧化催化能力。后期我们将继续研究该材料对CR去除的最佳应用条件，如投加量、CR初始浓度和pH影响。同时详细地研究降解机制，包括电子转移机制、自由基作用和污染物降解产物等内容。

4. 结论

本研究通过将PEG400引入 FeCl_3 改性RS的反应体系，利用碳热还原制备出了磁性nZVI-BC。在RS改性中，PEG400的添加促进了 FeCl_3 的水解，改善了RS表面结构，增加了 Fe_2O_3 在RS表面的附着。在热解过程中，碳化的RS和 Fe_2O_3 在还原气体的参与下发生氧化还原反应，形成nZVI-BC。该方法制备的nZVI-BC物相纯净， Fe^0 嵌入在碳骨架内，不易被氧化。在nZVI-BC用于CR的催化高级氧化测试中，5 min时其表现出70.6%的快速吸附；在60 min时实现了90%的污染物去除率。本研究中提出的新型改性方法过程简单、成本低廉、用时较短。

该研究对于指导生物质向生物炭的转化具有重大意义，并且具有推动nZVI-BC规模化生产的巨大潜力，有望在未来实现批量生产并应用于环境修复。

致谢

感谢国家自然科学基金(51978204)、城市水资源与水

环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学)(2020DX06)、黑龙江省博士后科学基金(LBH-TZ2012)、中央高校基本科研业务费专项资金资助。

Compliance with ethical guidelines

Sheng-Nan Zhuo, Hong-Yu Ren, Guo-Jun Xie, De-Feng Xing, and Bing-Feng Liu declare that they have no conflicts of interest or financial conflicts to disclose.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.07.012>.

References

- [1] Liu W, Jiang H, Yu H. Development of biochar-based functional materials: toward a sustainable platform carbon material. *Chem Rev* 2015;115:12251–85.
- [2] Xiao Q, Chen W, Tian D, Shen F, Hu J, Long L, et al. Integrating the bottom ash residue from biomass power generation into anaerobic digestion to improve biogas production from lignocellulosic biomass. *Energy Fuels* 2020; 34: 1101–10.
- [3] Jiang SF, Sheng GP, Jiang H. Advances in the characterization methods of biomass pyrolysis products. *ACS Sustain Chem Eng* 2019;7:12639–55.
- [4] Zhong D, Jiang Y, Zhao Z, Wang L, Chen J, Ren S, et al. pH dependence of arsenic oxidation by rice-husk-derived biochar: roles of redox-active moieties. *Environ Sci Technol* 2019;53:9034–44.
- [5] Xu W, Li Z, Shi S, Qi J, Cai S, Yu Y, et al. Carboxymethyl cellulose stabilized and sulfidated nanoscale zero-valent iron: characterization and trichloroethene dechlorination. *Appl Catal B Environ* 2020;262:118303.
- [6] Liu Z, Zhang F. Nano-zerovalent iron contained porous carbons developed from waste biomass for the adsorption and dechlorination of PCBs. *Bioresour Technol* 2010;101:2562–4.
- [7] Li Z, Sun Y, Yang Y, Han Y, Wang T, Chen J, et al. Biochar-supported nanoscale zero-valent iron as an efficient catalyst for organic degradation in groundwater. *J Hazard Mater* 2020;383:121240.
- [8] Li S, Tang J, Liu Q, Liu X, Gao B. A novel stabilized carbon-coated nZVI as heterogeneous persulfate catalyst for enhanced degradation of 4-chlorophenol. *Environ Int* 2020;138:105639.
- [9] Hoch LB, Mack EJ, Hydutsky BW, Hershman JM, Skluzacek JM, Mallouk TE. Carbothermal synthesis of carbon-supported nanoscale zero-valent iron particles for the remediation of hexavalent chromium. *Environ Sci Technol* 2008;42:2600–5.
- [10] Vilardi G, Verdona N, Bubbico R. Combined production of metallic-iron nanoparticles: exergy and energy analysis of two alternative processes using Hydrazine and NaBH_4 as reducing agents. *J Taiwan Inst Chem E* 2021;118:97–111.
- [11] Vilardi G, Verdona N. Production of metallic iron nanoparticles in a baffled stirred tank reactor: optimization via computational fluid dynamics simulation. *Particuology* 2020;52:83–96.
- [12] Su Y, Cheng Y, Shih YH. Removal of trichloroethylene by zerovalent iron/activated carbon derived from agricultural wastes. *J Environ Manage* 2013;129: 361–6.
- [13] L'vov BV. Mechanism of carbothermal reduction of iron, cobalt, nickel and copper oxides. *Thermochim Acta* 2000;360:109–20.
- [14] Neeli ST, Ramsurn H. Synthesis and formation mechanism of iron nanoparticles in graphitized carbon matrices using biochar from biomass model compounds as a support. *Carbon* 2018;134:480–90.
- [15] Guo X, Zhang T, Shu S, Zheng W, Gao M. Compositional and structural changes of corn cob pretreated by electron beam irradiation. *ACS Sustain Chem Eng* 2017;5:420–5.
- [16] Zhuo S, Yan X, Liu D, Si M, Zhang K, Liu M, et al. Use of bacteria for improving the lignocellulose biorefinery process: importance of pre-erosion. *Biotechnol Biofuels* 2018;11:146.
- [17] Yang H, Yan R, Chen H, Lee DH, Zheng C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 2007;86:1781–8.
- [18] Wang S, Dai G, Yang H, Luo Z. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: a state-of-the-art review. *Prog Energy Combust Sci* 2017;62:33–86.
- [19] Agbor VB, Cicek N, Sparling R, Berlin A, Levin DB. Biomass pretreatment: fundamentals toward application. *Biotechnol Adv* 2011;29:675–85.
- [20] Chundawat SPS, Donohoe BS, da Costa SL, Elder T, Agarwal UP, Lu F, et al. Multi-scale visualization and characterization of lignocellulosic plant cell wall deconstruction during thermochemical pretreatment. *Energy Environ Sci* 2011; 4:973.
- [21] Ahmed MB, Zhou JL, Ngo HH, Guo W, Chen M. Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater. *Bioresour Technol* 2016;214:836–51.
- [22] Chen J, Spear SK, Huddleston JG, Holbrey JD, Swatloski RP, Rogers RD. Application of poly(ethylene glycol)-based aqueous biphasic systems as reaction and reactive extraction media. *Ind Eng Chem Res* 2004;43:5358–64.
- [23] Rogers RD, Bond AH, Bauer CB. Metal ion separations in polyethylene glycol-based aqueous biphasic systems. *Sep Sci Technol* 1993;28:1091–126.
- [24] Zhu K, Xu H, Chen C, Ren X, Alsaedi A, Hayat T. Encapsulation of Fe^0 -dominated $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{C}$ nanoparticles into carbonized polydopamine nanospheres for catalytic degradation of tetracycline via persulfate activation. *Chem Eng J* 2019;372:304–11.
- [25] Chen L, Feng S, Zhao D, Chen S, Li F, Chen C. Efficient sorption and reduction of U(VI) on zero-valent iron-polyaniline-graphene aerogel ternary composite. *J Colloid Interf Sci* 2017;490:197–206.
- [26] Jiang X, Guo Y, Zhang L, Jiang W, Xie R. Catalytic degradation of tetracycline hydrochloride by persulfate activated with nano Fe^0 immobilized mesoporous carbon. *Chem Eng J* 2018;341:392–401.
- [27] Zhang M, Gao B, Varnoosfaderani S, Hebard A, Yao Y, Inyang M. Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal. *Bioresour Technol* 2013;130:457–62.
- [28] Yu J, Tang L, Pang Y, Zeng G, Wang J, Deng Y, et al. Magnetic nitrogen-doped sludge-derived biochar catalysts for persulfate activation: internal electron transfer mechanism. *Chem Eng J* 2019;364:146–59.
- [29] Wang J, Shao X, Tian G, Li Z, Bao W. Preparation and properties of α -Fe microparticles with high stability. *Mater Lett* 2017;192:36–9.
- [30] Ferrari AC, Rodil SE, Robertson J. Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides. *Phys Rev B* 2003;67:155306.
- [31] He F, Zhao D. Manipulating the size and dispersibility of zerovalent iron nanoparticles by use of carboxymethyl cellulose stabilizers. *Environ Sci Technol* 2007;41:6216–21.
- [32] Krajangpan S, Kalita H, Chisholm BJ, Bezbaruah AN. Iron nanoparticles coated with amphiphilic polysiloxane graft copolymers: dispersibility and contaminant treatability. *Environ Sci Technol* 2012;46:10130–6.
- [33] Gong J, Yao K, Liu J, Jiang Z, Chen X, Wen X, et al. Striking influence of Fe_2O_3 on the “catalytic carbonization” of chlorinated poly(vinyl chloride) into carbon microspheres with high performance in the photo-degradation of Congo red. *J Mater Chem A* 2013;1:5247.
- [34] Sun Y, Zhang Z, Sun Y, Yang G. One-pot pyrolysis route to Fe-N-Doped carbon nanosheets with outstanding electrochemical performance as cathode materials for microbial fuel cell. *Int J Agric Biol Eng* 2020;13:2017–114.
- [35] Dong H, Deng J, Xie Y, Zhang C, Jiang Z, Cheng Y, et al. Stabilization of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with modified biochar for Cr(VI) removal from aqueous solution. *J Hazard Mater* 2017;332:79–86.
- [36] Qian L, Zhang W, Yan J, Han L, Chen Y, Ouyang D, et al. Nanoscale zerovalent iron supported by biochars produced at different temperatures: synthesis mechanism and effect on Cr(VI) removal. *Environ Pollut* 2017;223:153–60.
- [37] Chen B, Zhou D, Zhu L. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. *Environ Sci Technol* 2008;42:5137–43.
- [38] Zhu Y, Li H, Zhang G, Meng F, Li L, Wu S. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by different surface-modified biochars: acid washing, nanoscale zero-valent iron and ferric iron loading. *Bioresour Technol* 2018;261: 142–50.
- [39] Li Y, Jin Z, Li T. A novel and simple method to synthesize SiO_2 -coated Fe nanocomposites with enhanced Cr(VI) removal under various experimental conditions. *Desalination* 2012;288:118–25.
- [40] Qian L, Chen B. Dual role of biochars as adsorbents for aluminum: the effects

- of oxygen-containing organic components and the scattering of silicate particles. *Environ Sci Technol* 2013;47:8759–68.
- [41] Yang J, Zhao Y, Ma S, Zhu B, Zhang J, Zheng C. Mercury removal by magnetic biochar derived from simultaneous activation and magnetization of sawdust. *Environ Sci Technol* 2016;50:12040–7.
- [42] Nge TT, Tobimatsu Y, Takahashi S, Takata E, Yamamura M, Miyagawa Y, et al. Isolation and characterization of polyethylene glycol (PEG)-modified glycol lignin via PEG solvolysis of softwood biomass in a large-scale batch reactor. *ACS Sustain Chem Eng* 2018;6:7841–8.
- [43] Li H, Wang C, Xiao W, Yang Y, Hu P, Dai Y, et al. Dissecting the effect of polyethylene glycol on the enzymatic hydrolysis of diverse lignocellulose. *Int J Biol Macromol* 2019;131:676–81.
- [44] Wu X, Huang C, Tang W, Huang C, Lai C, Yong Q. Use of metal chlorides during waste wheat straw autohydrolysis to overcome the self-buffering effect. *Bioresour Technol* 2018;268:259–65.
- [45] Chen L, Chen R, Fu S. FeCl_3 pretreatment of three lignocellulosic biomass for ethanol production. *ACS Sustain Chem Eng* 2015;3:1794–800.
- [46] Lee CC, Doong RA. Enhanced dechlorination of tetrachloroethylene by zerovalent silicon in the presence of polyethylene glycol under anoxic conditions. *Environ Sci Technol* 2011;45:2301–7.
- [47] Chen J, Spear SK, Huddleston JG, Rogers RD. Polyethylene glycol and solutions of polyethylene glycol as green reaction media. *Green Chem* 2005;7:64.
- [48] Guilminot E, Dalard F, Degriigny C. Mechanism of iron corrosion in water–polyethylene glycol (PEG 400) mixtures. *Corros Sci* 2002;44:2199–208.
- [49] Crane RA, Scott TB. Nanoscale zero-valent iron: future prospects for an emerging water treatment technology. *J Hazard Mater* 2012;211–2:112–25.
- [50] Zhang H, Ruan Y, Liang A, Shih K, Diao Z, Su M, et al. Carbothermal reduction for preparing nZVI/BC to extract uranium: insight into the iron species dependent uranium adsorption behavior. *J Clean Prod* 2019;239:117873.
- [51] Siengchum T, Isenberg M, Chuang SSC. Fast pyrolysis of coconut biomass—an FTIR study. *Fuel* 2013;105:559–65.
- [52] Kan T, Strezov V, Evans TJ. Lignocellulosic biomass pyrolysis: a review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renew Sustain Energy Rev* 2016;57:1126–40.
- [53] Meng X, Sun Q, Kosa M, Huang F, Pu Y, Ragauskas AJ. Physicochemical structural changes of poplar and switchgrass during biomass pretreatment and enzymatic hydrolysis. *ACS Sustain Chem Eng* 2016;4:4563–72.
- [54] Hao N, Bezerra TL, Wu Q, Ben H, Sun Q, Adhikari S, et al. Effect of autohydrolysis pretreatment on biomass structure and the resulting bio-oil from a pyrolysis process. *Fuel* 2017;206:494–503.
- [55] Fruehan RJ. The Rate of reduction of iron oxides by carbon. *Metall Trans B Process Metall* 1977;8:279–86.
- [56] Zhang K, Liu M, Zhang T, Min X, Wang Z, Chai L, et al. High-performance supercapacitor energy storage using a carbon material derived from lignin by bacterial activation before carbonization. *J Mater Chem A* 2019;7:26838–48.
- [57] Di Palma L, Verdone N, Vilardi G. Kinetic modeling of Cr(VI) reduction by nZVI in soil: the influence of organic matter and manganese oxide. *Bull Environ Contam Toxicol* 2018;101:692–7.
- [58] Goddeti SMR, Bhaumik M, Maity A, Ray SS. Removal of Congo red from aqueous solution by adsorption using gum ghatti and acrylamide graft copolymer coated with zero valent iron. *Int J Biol Macromol* 2020;149:21–30.
- [59] Li B, Yin H. Superior Adsorption property of a novel green biosorbent Yttrium/Alginate gel beads for dyes from aqueous solution. *J Polym Environ* 2020;28:2137–48.