



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202304106

中图分类号 X703

文献标识码 A

郭延凯, 窦红, 牛建瑞, 等. 慈竹生物炭对水溶液中 Cr(VI) 的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2023, 17(9): 2949-2957. [GUO Yankai, DOU Hong, NIU Jianrui, et al. Adsorption performance of *sinocalamus affinis* biochar towards Cr(VI) in aqueous solution[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(9): 2949-2957.]

慈竹生物炭对水溶液中 Cr(VI) 的吸附性能

郭延凯^{1,2}, 窦红³, 牛建瑞^{1,2,✉}, 何礼^{1,2}, 王炳力^{1,2}

1. 河北科技大学环境科学与工程学院, 石家庄 050000; 2. 河北省污染防治生物技术实验室, 石家庄 050000;
3. 石家庄市环境监控中心, 石家庄 050000

摘 要 以慈竹 (*sinocalamus affinis*, SA) 为原料, 用磷酸对其进行活化, 后经热解得到活化生物炭 (activated *sinocalamus affinis* biochar, ASAB), 用来吸附水溶液中的 Cr(VI)。当溶液的初始 pH 为 3 时, Cr(VI) 的初始质量浓度为 20 mg·L⁻¹, 吸附剂投加量为 1 g·L⁻¹ 时, Cr(VI) 去除率高达 99.8%, 剩余溶液中 Cr(VI) 的质量浓度低于废水排放标准 (0.5 mg·L⁻¹)。保持其他条件不变, 改变 Cr(VI) 初始浓度, 吸附剂的最大吸附容量可达 236.2 mg·g⁻¹。以上结果均说明 ASAB 对废水中的 Cr(VI) 具有良好的吸附效果。采用 SEM、BET、FTIR、XPS 等表征方法对活化前、后的慈竹生物炭的化学结构和物理组成进行了表征。ASAB 的比表面积是 844.45 m²·g⁻¹, 约为 SAB(*sinocalamus affinis* biochar) 的 2.6 倍, 较高的比表面积可以提供更多的活性位点。本研究中, ASAB 的除铬的机制包括静电作用和氧化还原作用。经过 5 个吸附-脱附循环后, ASAB 对 Cr(VI) 的吸附效率依然可以达到 80.9%。以上结果表明, 作为 1 种高效的 Cr(VI) 吸附剂, ASAB 可以用于处理废水中的 Cr(VI)。

关键词 慈竹生物炭; Cr(VI); 吸附性能; 吸附机理; 动力学研究

自然界中的铬主要以 Cr(III) 和 Cr(VI) 的形式存在^[1-2], Cr(VI) 化合物不能自然降解, 其毒性是 Cr(III) 的 100 多倍^[3]。水体中的 Cr(VI) 会导致水生生物死亡, 有较高的致癌性和致畸性^[4]。铬被广泛用于多种行业中, 包括电镀、制革、金属加工、冶金、玻璃制造、木材防腐剂和陶瓷等, 在生产过程都会产生大量含铬废水。我国《污水综合排放标准》(GB/T 8979-1996) 中将 Cr(VI) 列为第一类污染物, 其最高允许排放质量浓度为 0.5 mg·L⁻¹^[5]。

目前, 针对废水中 Cr(VI) 常见处理方法有化学沉淀法、离子交换法、生物法和吸附法等^[6-7]。与其他几种处理方法相比, 吸附法设备简单、方便操作、环境友好, 成本较低^[8]。对于吸附法来说, 吸附剂的选择尤为重要。常用 Cr(VI) 的吸附剂主要有活性炭、分子筛、生物炭和粉煤灰等^[9]。在这些吸附剂中, 生物炭是一种高度芳香化难降解的固态物质, 其表面含有羧基、酚羟基、羰基等官能团, 具有较大的比表面积和孔隙度, 且其种类丰富, 成本低廉, 还可以实现固体废物再利用, 因此近年来被广泛应用。一般来说, 生物炭吸附 Cr(VI) 的机理主要包括物理吸附、静电作用、离子交换作用以及与生物炭上的矿物质或官能团 (羧基、羟基、酚羟基等) 作用生成沉淀或络合物等^[10]。然而, 天然生物质材料碳化后对 Cr(VI) 的吸附能力较差, 为了提高其应用价值及适用范围, 需对生物炭进行改性。常见的改性方法包括热解前原料改性, 热解后生物炭成品改性; 从改性原理可分为化学改性和物理改性等^[11]。

化学改性是一种有效调控生物炭理化性质的方法, 可以通过活化剂刻蚀炭颗粒的内部结构, 发生一系列的交联缩聚反应形成丰富的孔结构, 是提高生物炭性能的有效途径。常用的活化剂有氯化锌、磷酸和氢氧化钾等^[12]。其中, 磷酸是三元中强酸, 具有脱水 and 氧化性, 进入原料内部后可以与原料中的无机物生成磷酸盐, 经酸洗后能够去除磷酸盐从而达到扩孔的目的, 从而增加材料的孔结构和比表面积。此外, 磷酸活化温

收稿日期: 2023-04-24; 录用日期: 2023-08-08

基金项目: 河北省自然科学基金青年项目 (B2020208064)

第一作者: 郭延凯 (1985—), 男, 硕士, 532507751@qq.com; ✉通信作者: 牛建瑞 (1987—), 男, 博士, 副教授, njrhepjs@163.com

度一般在 550 ℃ 以下, 能耗低, 实验操作危险性较 KOH 更低。

慈竹在我国西南地区广泛生长, 生长速度快, 产量大。选择干枯衰老的慈竹作为生物质原料可以充分实现废弃物的再利用。磷酸活化法与其他的材料改性方法相比, 过程简单, 成本低, 且不会引入有毒有害元素, 在提高除铬能力的同时, 也保证了水环境安全, 可以避免对水体造成二次污染。因此, 本研究选用慈竹作为生物质原料, 经磷酸活化后热解得到生物炭, 考察了其对于废水中的 Cr(VI) 的吸附性能及吸附机理。与已经被报道的铬吸附剂相比, 本研究制备的吸附剂无论从去除效果、经济成本、安全性、稳定性还是再生性等方面考虑, 均具有较强的竞争力和较好的应用前景。

1 材料和方法

1.1 实验材料

重铬酸钾 ($K_2Cr_2O_7$) 购自阿拉丁试剂 (上海) 有限公司; 磷酸 (H_3PO_4 , 85%)、盐酸 (HCl, 36%~38%)、氢氧化钠 (NaOH)、乙醇 (C_2H_6O)、硝酸 (HNO_3) 等试剂购自国药化工试剂有限公司。所有试剂均为分析纯级, 无需进一步纯化即可直接使用。

1.2 实验方法

1) 吸附剂的制备。将慈竹用超纯水冲洗以除去表面杂质, 于 110 ℃ 下烘干至恒重。将烘干后的慈竹用研磨机磨至 50 目以下, 用 H_3PO_4 作活化剂, 固液比 (活化剂体积: 生物质质量) 为 $2\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$, 搅拌均匀后活化 24 h。随后在 N_2 氛围下, 将活化后的材料 550 ℃ 热解 1.5 h。热解完成后用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 冲洗以除去灰分等杂质^[13], 之后再用超纯水洗至中性, 烘干待用。为了进行对比, 制备了未经磷酸活化的慈竹生物炭, 处理步骤同上所述。未活化的慈竹生物炭和经磷酸活化后制得的慈竹生物炭分别命名为 SAB 和 ASAB。

2) 吸附剂的表征。SAB 和 ASAB 的比表面积使用 ASAP 2020 分析仪 (Micromeritics, USA) 进行分析, 并使用 Brunauer-Emmet-Teller (BET) 模型对相关参数进行计算; 采用 X 射线衍射仪 (XRD, D8 Advance, Bruker, Germany) 对晶体结构进行测定; 利用扫描电镜 (SEM, ZEISS SIGMA, Germany) 和能谱分析 (EDX) 对吸附剂的表面形貌进行观察, 并分析元素组成; 利用傅里叶变换红外光谱 (FTIR, Thermo iS10, USA) 对官能团进行分析。利用 X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo Scientific K-Alpha) 测定吸附剂表面的元素价态, $C1s$ 位于 284.6 eV 处的峰值被用作空白来校正光谱值。

3) 吸附 Cr(VI) 实验。通过批量吸附实验评价慈竹生物炭对 Cr(VI) 的吸附性能。先将 2.829 g 重铬酸钾 ($K_2Cr_2O_7$) 溶于 1 000 mL 的超纯水中, 配制质量浓度为 $1\text{ 000 mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cr(VI) 标准溶液, 密封待用。除非另有说明, 否则所有的实验中吸附剂与溶液的固液比均为 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; 混合溶液在 25 ℃ 恒温摇床 (ZHWY 334, Zhicheng, 中国) 下以 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 24 h。反应结束后, 用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的 PTFE 针式过滤器将固液分离, 用紫外-可见分光光度计测定溶液中的 Cr(VI) 质量浓度。所有的实验数据都经过 3 次重复实验, 最终的结果为平均值。

探究了 pH (1~8), 反应时间 (5、10、20、40、80、160、320、640 和 1 280 min)、溶液中 Cr(VI) 的质量浓度 (50、100、200、300、400、500 和 $600\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、反应温度 (25、35 和 45 ℃) 和共存阴离子 (Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 $H_2PO_4^-$) 对 Cr(VI) 吸附效果的影响。在吸附-脱附实验中, 选用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 作为脱附剂, 固液比为 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 时间为 8 h。Cr(VI) 的去除率和吸附量分别根据式 (1) 和式 (2) 进行计算。用吸附等温线模型 (Langmuir 式 (3)) 和 Freundlich 模型 (式 (4)) 来拟合 ASAB 吸附 Cr(VI) 的过程。并利用准一级动力学方程 (式 (5)) 和准二级动力学方程 (式 (6)) 对此吸附过程进行了动力学研究。

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}k_L} \quad (3)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

式中: η 为去除率, %; C_0 为 Cr(VI) 的初始质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_e 为平衡质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为溶液体积, L; m 为吸附剂质量, g; q_e 为吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; $q_{\max}$ 为最大吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_L 为 Langmuir 模型的平衡常数; $\frac{1}{n}$ 为异质因子。 q_t 为反应 t 时间时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1 为准一阶模型的速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二阶模型的速率常数, $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$; t 为反应时间, min。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂的表征

如图 1(a)~(b) 所示, SAB 和 ASAB 的氮气吸脱附曲线均出现了滞后环, 表明 2 种吸附剂均存在介孔结构。结合表 1 可以看出, SAB 中主要以微孔结构为主, 而经磷酸活化后的 ASAB 则以介孔结构为主。ASAB 的比表面积较 SAB 增大了 $514.02 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。这可能是因为活化过程中, 磷酸与原材料中无机物生成磷酸盐, 从而使原料膨胀, 增大了碳微晶的距离^[5]。制备完成的生物炭通过使用 HCl 洗涤可以除去过量的磷酸盐, 这样可以得到较发达的孔结构, 大大增加吸附剂表面的活性位点^[14], 有助于 Cr(VI) 在 ASAB 上的吸附。

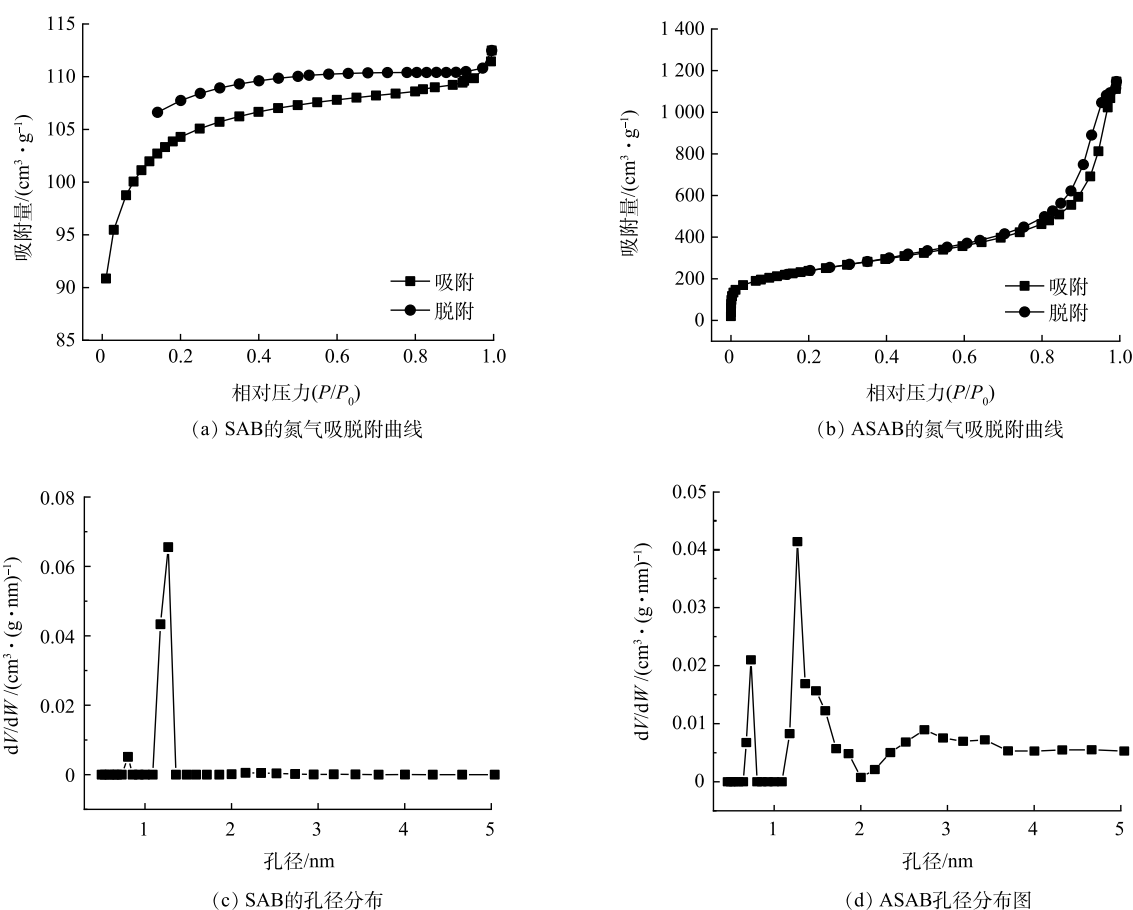


图1 SAB 和 ASAB 的氮气吸脱附曲线和孔径分布图

Fig. 1 Nitrogen adsorption and desorption curves and pore size distribution of SAB and ASAB

SEM 表征结果 (图 2(a)~(b)) 表明, ASAB 的内部结构疏松, 孔洞丰富。这与磷酸活化有关, 生物质中大部分有机挥发物经磷酸活化后发生演化, 导致生物炭表面发生破裂。此外, 在焙烧过程中, 磷酸的蒸发会

表 1 SAB 和 ASAB 的孔结构参数
Table 1 Pore structure parameters of SAB and ASAB

吸附剂	全孔面积/(m ² ·g ⁻¹)	微孔面积/(m ² ·g ⁻¹)	介孔面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	孔径/nm
SAB	330.43	263.38	67.05	0.03	2.89
ASAB	844.45	116.22	728.23	1.68	10.36

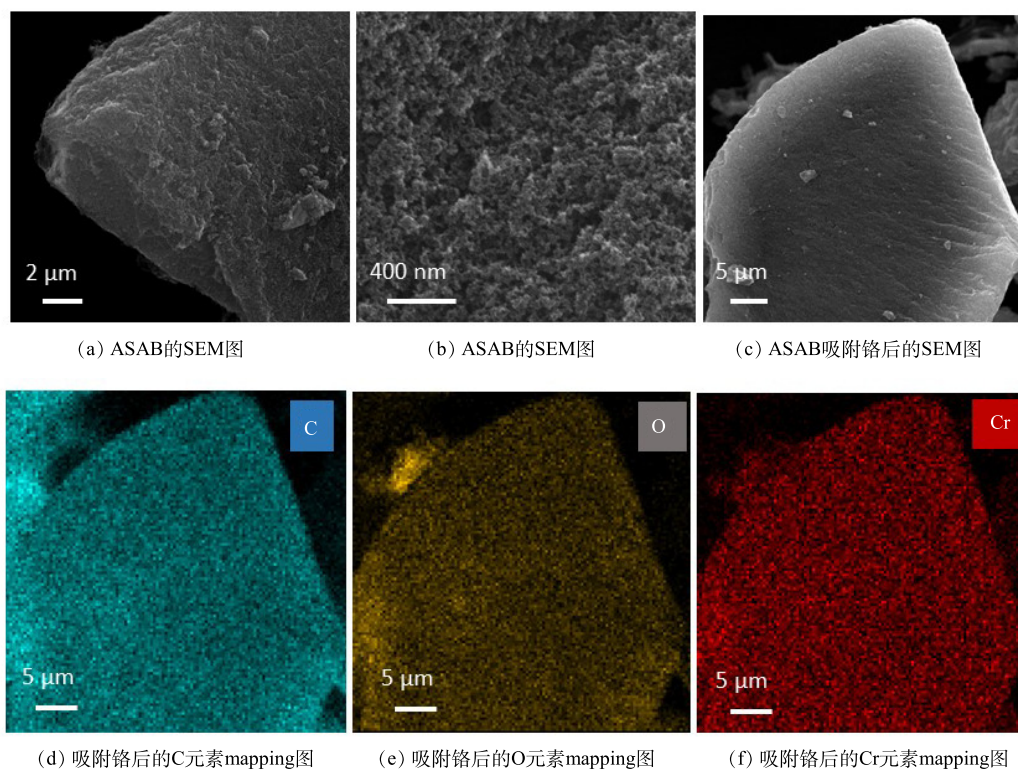


图 2 ASAB 吸附铬前后的 SEM 图像和吸附铬后的元素 mapping 图

Fig. 2 SEM images of ASAB before and after adsorption of chromium and elemental mapping images after chromium adsorption

在材料内部形成空腔结构。吸附 Cr 后的 ASAB 形貌没有发生明显的变化, 但通过 mapping 图 (图 2(d)~(f)) 可以得出, ASAB 表明均匀分布着 Cr 元素, 证实 Cr 被吸附到生物炭上。

由图 3(a) 可以看出, 在 3 500~3 200 cm⁻¹ 内均出现 1 个较宽的吸收峰, 代表着羟基—OH 的伸缩振动峰。在 1 564 cm⁻¹ 处观察到的吸收谱带归属于生物炭中的 C=C。吸附 Cr(VI) 后的 ASAB 在 1 695 cm⁻¹ 处的 C—O 消失, 说明其参与了吸附反应。

使用 X 射线光电子能谱对 ASAB 和 ASAB+Cr(VI) 进行了表面分析 (图 3(b)~(d))。图 3(c) 是 C1s 的高分辨 XPS 图谱, 其中, C1s 能拟合 C—C, C—O(酚、醇或醚), 和 C=O(羰基)3 种基团。吸附 Cr 之后, ASAB 上 C—O 官能团的峰面积从 8.9% 降低到 7.8%, 而 C=O 增加, 这是因为在吸附过程中, C—O 官能团被 Cr(VI) 氧化。由图 3(d) 可见, Cr(III) 和 Cr(VI) 物种同时存在于吸附剂表面。位于 576.7 eV 和 586.4 eV 结合能处的峰对应的是 Cr(III), 在 578.2 eV 和 587.2 eV 处的低强度峰对应的是 Cr(VI)。在 Cr2p1/2 轨道中, Cr(III) 和 Cr(VI) 的占比分别为 57.7% 和 42.3%; 在 Cr2p3/2 轨道中, Cr(III) 和 Cr(VI) 的占比分别为 56.3% 和 43.7%。因此, 与 ASAB 结合的 Cr 主要以 Cr(III) 形式存在, 这说明绝大多数的 Cr(VI) 在与 ASAB 作用后被还原为 Cr(III)。

2.2 吸附剂的性能

1) 溶液初始 pH 对吸附效果的影响。溶液的初始 pH 一般会影响吸附剂的表面电荷, 进而影响其对 Cr(VI) 的吸附效果。由图 4(a) 中可以看出, ASAB 对 Cr(VI) 的去除效果整体要优于 SAB。酸性条件更有利

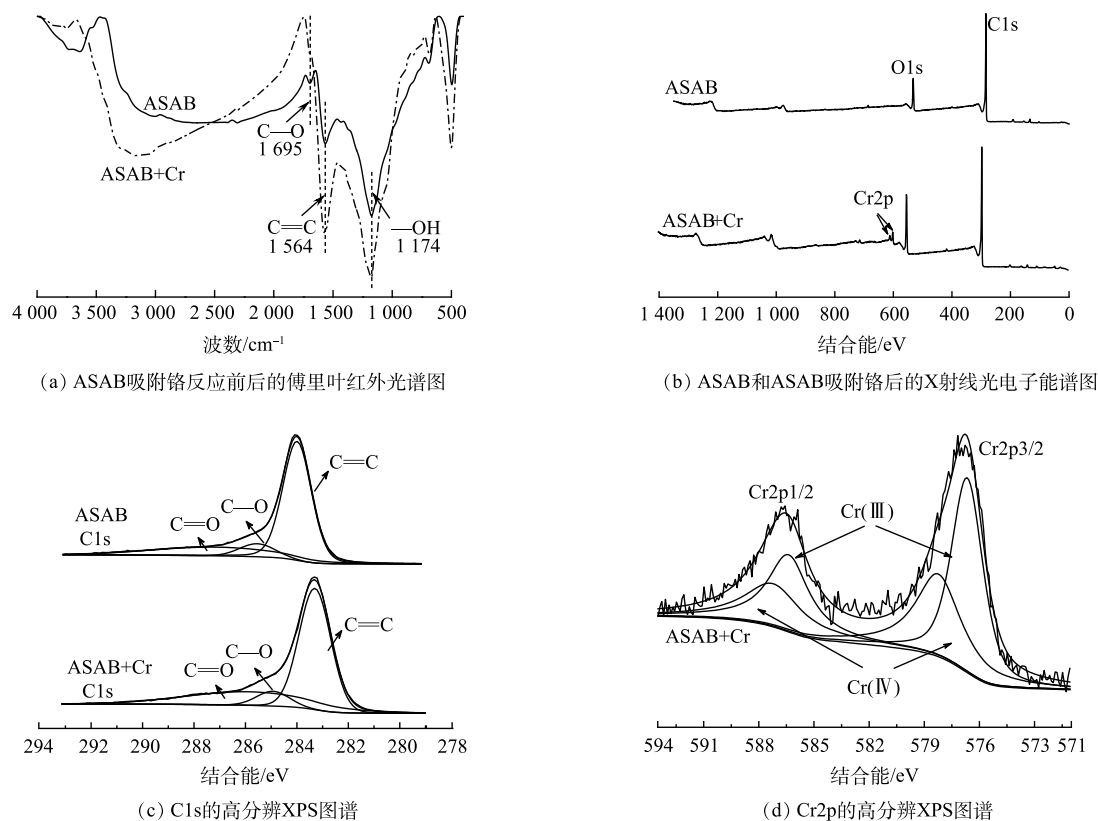


图3 ASAB 吸附铬反应前后的傅里叶红外光谱图和 X 射线光电子能谱图

Fig. 3 Fourier transform infrared spectra and X-ray photoelectron spectroscopy of ASAB before and after chromium adsorbed

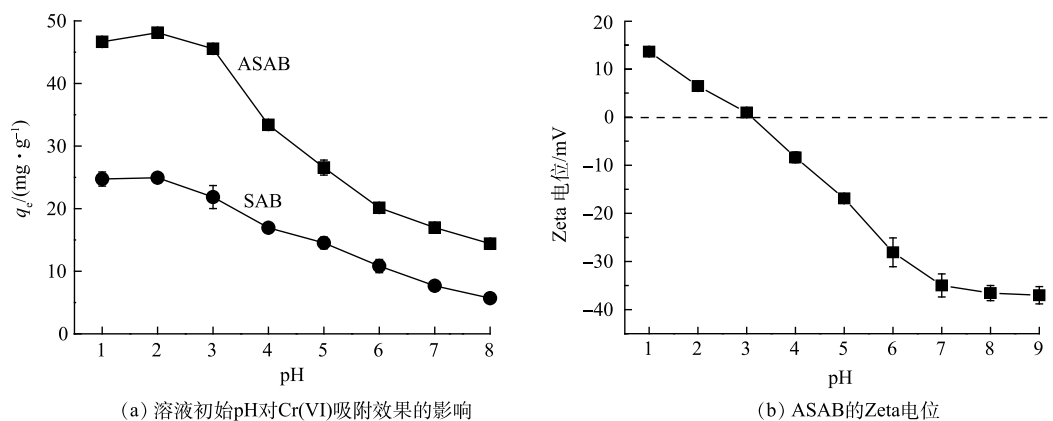


图4 溶液初始 pH 对 Cr(VI) 吸附效果的影响和 ASAB 的 Zeta 电位

Fig. 4 Effect of initial pH of solution on the adsorption effect of Cr(VI) and Zeta potential of the ASAB

于 Cr(VI) 的吸附, 当溶液的初始 pH=2 时, ASAB 对 Cr(VI) 的吸附量是 $48.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 去除率可以达到 96.2%。随着 pH 的增加, 吸附效果逐渐变差, 这主要是因为当 pH 较低时, 溶液中存在大量的质子, 有助于将 Cr(VI) 还原为 Cr(III), 导致 Cr(VI) 的含量降低。随着 pH 的增加, 溶液中 OH^- 逐渐增加, 从而和阴离子 CrO_4^{2-} 形成竞争吸附, 导致 Cr(VI) 去除率降低。此外, 吸附过程还涉及到静电引力作用, 通过 Zeta 电位测试得出 ASAB 的表面零电荷点 ($\text{pH}_{\text{PZC}}=3.1$) (图 4(b)), 因此, 当溶液的 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ 时, 吸附剂的表面被质子化而呈现正电性, 从而与带负电的铬离子发生静电引力作用, 促进吸附剂对铬的吸附^[15], 当溶液的 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ 时, Cr(VI) 的吸附会受到静电斥力的影响。综上所述, 在低 pH 条件下 ASAB 对 Cr(VI) 的去除效果更好。当 pH 分别为 2 和 3 时, ASAB 对 Cr(VI) 的吸附量仅相差 $2.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 而对于实际电镀废水,

pH 更接近于 3, 因此, 后续实验均在 pH=3 的条件下进行。

2)Cr(VI) 的初始质量浓度和吸附等温线。保持其他的反应条件一致, 当溶液中 Cr(VI) 的初始质量浓度不同时, 所对应的吸附量也不相同。如图 4(a) 所示, 随着 Cr(VI) 初始质量浓度的增加, ASAB 对 Cr(VI) 的吸附量也逐渐增加。这是因为污染物的质量浓度越高, 溶液与 ASAB 表面的质量浓度差越大, 传质速率提高, 导致与活性位点的碰撞概率增高, 吸附量也随之增加, 直至达到吸附平衡。

由图 5(a) 可以看出, 当溶液中 Cr(VI) 的初始质量浓度增加到 $600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 在不同的温度下, 吸附反

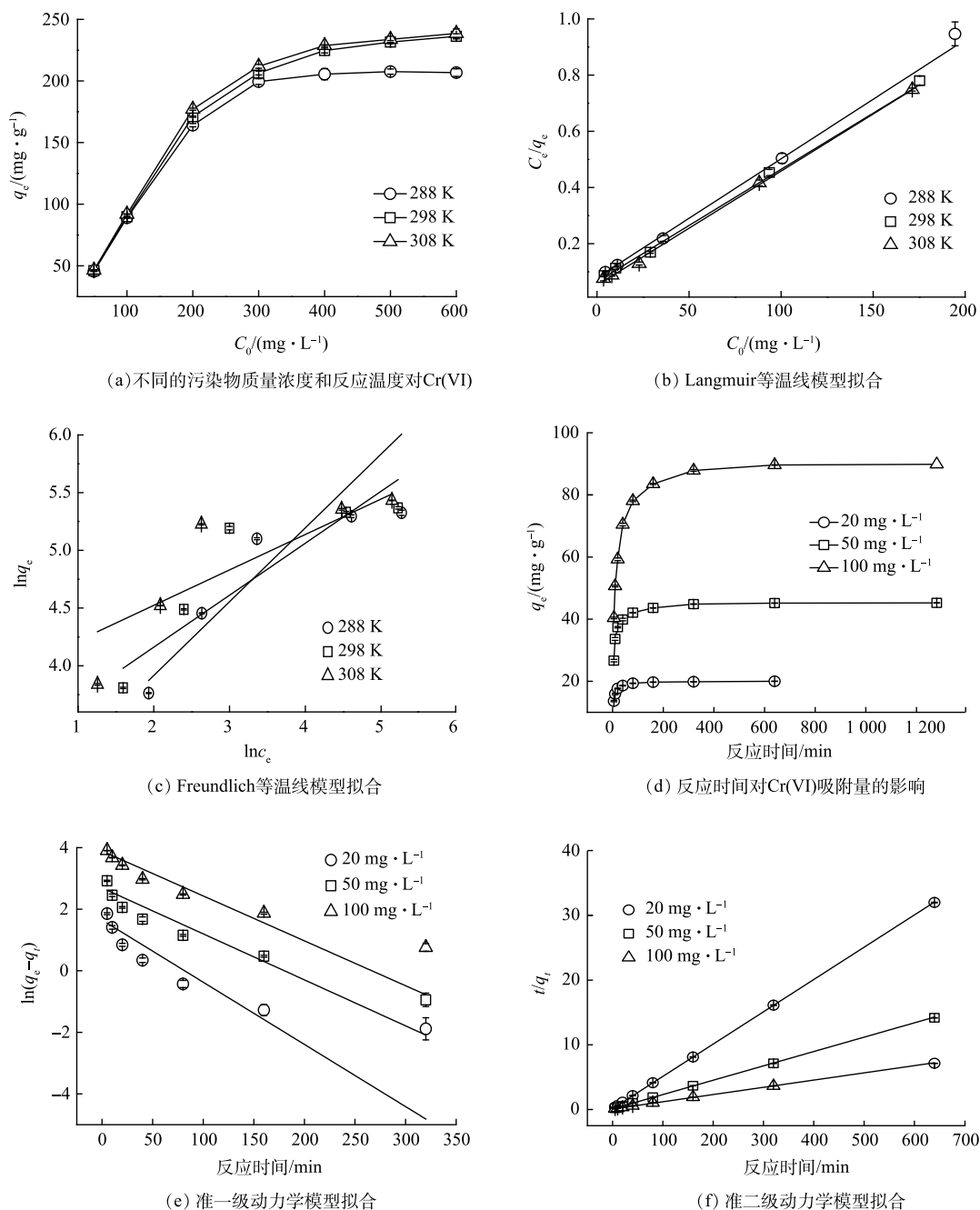


图5 不同的污染物质量浓度和反应温度以及反应时间对 Cr(VI) 吸附量的影响, 等温线模型拟合和动力学模型拟合

Fig. 5 The effects of different pollutant mass concentrations, reaction temperatures and reaction time on the adsorption capacity of Cr(VI), isotherm model fitting and kinetic model fitting

应均达到平衡状态。在室温 25 ℃ 时，ASAB 对 Cr(VI) 的最大吸附量为 236.2 mg·g⁻¹。拟合结果如图 5(b)~(c) 所示，模型参数如表 2 所示。通过 Langmuir 模型拟合出的参数 R^2 均高于 Freundlich 模型，且由 Langmuir 模型拟合出的最大吸附量与实际测量值接近。由此可见，Langmuir 模型更符合 ASAB 对 Cr(VI) 的吸附过程，说明 ASAB 对 Cr(VI) 的吸附是单层吸附，分子之间没有相互作用^[16]。

表 2 Langmuir 和 Freundlich 模型参数
Table 2 Langmuir and Freundlich model parameters

温度/℃	实际吸附量/(mg·g ⁻¹)	Langmuir模型			Freundlich模型		
		K_L /(L·mg ⁻¹)	理论吸附量/(mg·g ⁻¹)	R^2	K_F /(mg ⁽¹⁻ⁿ⁾ ·L ⁿ ·g ⁻¹)	n	R^2
15	205.5	0.054	236.4	0.996	13.9	1.564	0.838
25	224.7	0.061	250.0	0.991	26.1	2.221	0.865
35	228.8	0.078	246.3	0.999	49.9	3.257	0.776

3) 反应时间和吸附动力学。由图 5(d) 可以看出，吸附过程大致分为 2 个阶段，在 0~80 min 内，吸附量迅速增加，随后吸附变缓慢，吸附量增加不明显，直至达到吸附平衡状态。这是因为在反应初始阶段，ASAB 的吸附位点很多，随着反应的进行，吸附位点变少，导致反应速率也变慢，最终达到饱和状态。

吸附动力学模型能够反映吸附剂的吸附速率。由表 3 可以看出，由准二级动力学模型拟合出的 R^2 都能达到 0.999，且由准二级动力学模型拟合出的理论吸附量与实际吸附量更为接近。因此，准二级动力学模型更适合于描述 ASAB 对 Cr(VI) 的吸附过程，说明吸附速率与吸附剂上未被占据的吸附位点的平方成正比，化学吸附占主导作用^[16]。

表 3 准一级和准二级动力学模型参数
Table 3 Pseudo first and pseudo second order kinetic model parameters

温度/℃	实际吸附量/(mg·g ⁻¹)	Langmuir模型			Freundlich模型		
		K_L /(L·mg ⁻¹)	理论吸附量/(mg·g ⁻¹)	R^2	K_F /(mg ⁽¹⁻ⁿ⁾ ·L ⁿ ·g ⁻¹)	n	R^2
15	205.5	0.054	236.4	0.996	13.9	1.564	0.838
25	224.7	0.061	250.0	0.991	26.1	2.221	0.865
35	228.8	0.078	246.3	0.999	49.9	3.257	0.776

4) 阴离子的竞争吸附行为。在实际铬废水中，还可能含有 NO₃⁻、H₂PO₄⁻、SO₄²⁻、Cl⁻等常见的阴离子，其会和带负电的 Cr(VI) 竞争吸附位点，从而抑制吸附剂对 Cr(VI) 的吸附。本文对 NO₃⁻(KNO₃)、H₂PO₄⁻(KH₂PO₄)、SO₄²⁻(K₂SO₄)、Cl⁻(KCl) 这几种阴离子和 Cr(VI) 在二元共存条件下的竞争吸附进行了研究，每组实验中，Cr(VI) 和竞争离子的质量浓度均为 50 mg·L⁻¹。结果如图 6(a) 所示。当溶液中没有竞争离子时，ASAB 对 Cr(VI) 的去除率是 90.1%，而在 Cl⁻、NO₃⁻、H₂PO₄⁻、SO₄²⁻这 4 种竞争离子存在条件下，Cr(VI) 的去除率分别为 89.2%、89.0%、87.4%、84.3%。可以看出，Cl⁻、NO₃⁻和 H₂PO₄⁻的存在对 Cr(VI) 的去除影响较小。这可能是因为 3 者是单价阴离子，价态低于铬离子，故其竞争能力较弱^[5]。然而，SO₄²⁻对 Cr(VI) 的去除影响较大，这可能是因为它是多价态阴离子，与 Cr(VI) 的竞争能力更强一些。

5) 吸附剂的吸附-脱附。吸附剂的重复利用性是衡量其是否能得到广泛应用的重要指标，因为吸附剂的使用次数越多，经济成本越低。采用 1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 作为脱附剂，对吸附 Cr(VI) 后的 ASAB 进行洗脱研究。如图 6(b) 所示，经过 5 次吸附-脱附后，ASAB 仍能去除溶液中 80.9% 的 Cr(VI)。在碱性条件下 OH⁻很多，这使得 ASAB 表面带负电，从而可以与被吸附的 Cr(VI) 产生静电相斥作用而把 Cr(VI) 重新释放到溶液中。在吸附-脱附循环过程中，Cr(VI) 的去除率随循环次数的增加而降低，可能是因为解吸剂的应用削弱了吸附剂上某些活性位点的活性。综上所述，ASAB 具有良好的解吸再生能力。

6) 经济成本分析。吸附剂的经济成本是其是否能广泛应用于实际工程的重要考虑因素。生物炭是在有限的氧气条件下对生物质进行热处理而产生的一种碳材料，原材料非常丰富，经济成本低，而且还可以实现废

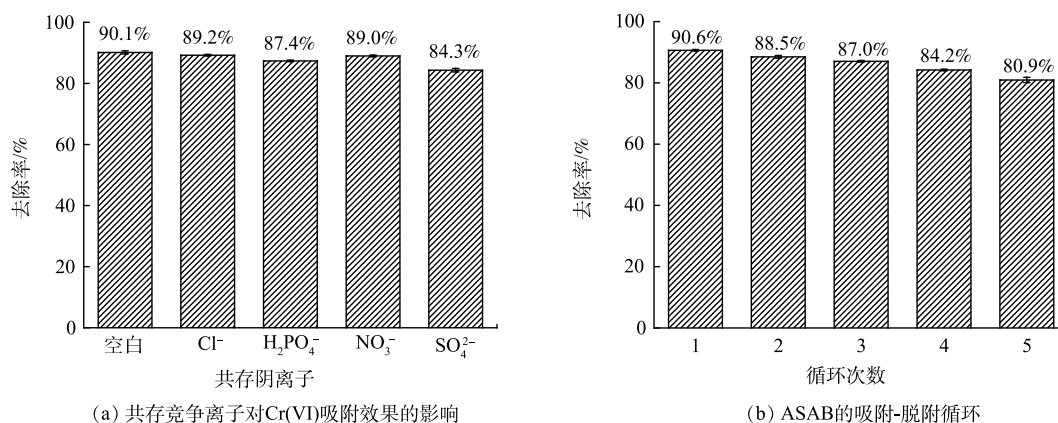


图 6 共存竞争离子对 Cr(VI) 吸附效果的影响和 ASAB 的吸附-脱附循环

Fig. 6 Effect of coexisting competitive ions on the adsorption efficiency of Cr(VI) and adsorption-desorption cycle of the ASAB

物再利用。本研究中选用的吸附剂是用慈竹制备的生物炭, 来源广泛, 价格低廉, 而且制备过程简便且易实现。通过与同类型的吸附剂进行比较, 由表 4 可以看出, 本研究中制备的 ASAB 对铬的去除率高, 吸附量可以达到 $236.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 高于 XU 等^[17] 等制备的活性炭球的最大吸附量 ($230.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$), 因此, ASAB 具有较大的竞争力, 但成本却远低于活性炭球。因此, 本研究中制备的 ASAB 具有潜在的应用价值。

2.3 吸附机理分析

ASAB 对溶液中 Cr(VI) 的吸附主要涉及到以下 3 个过程: 第一, 经磷酸活化后, 生物炭的比表面积增大, 从而使吸附污染物的活性位点数量大大增加, 此外也增加了吸附剂表面的含氧官能团; 第二, 当溶液 pH 低于 ASAB 的 Zeta 电位时, ASAB 表面会被质子化带正电, 从而与带负电的 Cr(VI) 之间产生静电引力作用来实现对铬的去除; 第三, XPS 表征结果表明, 吸附 Cr 后 ASAB 表面的 C=O 基团数量增加, 说明部分 C—O 被氧化成了 C=O, 而 50%~60% 的 Cr 以 Cr(III) 的形式存在, 则说明发生了氧化还原反应, 部分 Cr(VI) 被还原成 Cr(III)。综上所述, ASAB 对 Cr(VI) 的吸附包括静电吸引和氧化还原作用。

3 结论

- 1) 本研究以慈竹为生物质原料, 用磷酸对其进行活化, 经热解后制得 ASAB。在 pH 为 3 时, ASAB 对 Cr(VI) 的吸附量最高, 为 $236.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。
- 2) 等温线和动力学研究分别表明, ASAB 对 Cr(VI) 的吸附是单层吸附, 分子之间没有相互作用, 且化学吸附占主导作用。整个吸附过程涉及静电吸引作用和氧化还原作用等。
- 3) 溶液中的常见阴离子对 Cr(VI) 的竞争程度依次为 $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{H}_2\text{PO}_4^- < \text{SO}_4^{2-}$ 。
- 4) 采用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 做脱附剂, 经过 5 次吸附-脱附循环后, ASAB 对 Cr(VI) 的去除率依然可达 80.9%, 表明吸附剂具有良好的再生性能。

参考文献

- [1] 翟付杰, 张超, 宋刚福, 等. 木棉生物炭对水体中 Cr(VI) 的吸附特性和机制研究[J]. 环境科学学报, 2021, 41(5): 1891-1900.
- [2] 狄军贞, 杨瑞琪, 董艳荣, 等. 改性褐煤对酸性矿山废水中 Cr(VI) 的吸附性能研究[J]. 工业水处理, 2022, 42(5): 103-109.
- [3] NIU J R, JIA X X, ZHAO Y Q, et al. Adsorbing low concentrations of Cr(VI) onto CeO_2 , @ ZSM-5 and the study of adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics[J]. Water Science & Technology, 2018, 77(9): 2327-2340.

表 4 ASAB 和其他吸附剂的比较

Table 4 Comparison between the ASAB and other adsorbents

吸附剂	T/K	pH	吸附量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	参考文献
磷酸活化桉树生物炭	298	2	180.0	[18]
壳聚糖修饰的橄榄生物炭	298	2	127.0	[19]
苹果木生物炭	298	2	9.4	[20]
磷酸活化麦秆生物炭	—	7	116.3	[21]
活性炭球	298	2	230.2	[17]
磷酸活化慈竹生物炭	298	3	236.2	本研究

- [4] 袁孝康, 周江敏, 陶月良, 等. 蒙脱石/氧化石墨烯对Cr(VI)的吸附[J]. 水处理技术, 2022, 48(2): 108-128.
- [5] JIA X X, ZHANG Y Q, HE Z, et al. Mesopore-rich badam-shell biochar for efficient adsorption of Cr(VI) from aqueous solution[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105634.
- [6] LIANG S, SHI S Q, ZHANG H H, et al. One-pot solvothermal synthesis of magnetic biochar from waste biomass: Formation mechanism and efficient adsorption of Cr(VI) in an aqueous solution[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 695: 133886.
- [7] JIA K, JI Y, HE X H, et al. One-step fabrication of dual functional Tb³⁺ coordinated polymeric micro/nano-structures for Cr(VI) adsorption and detection[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 423: 127166.
- [8] 史航, 李兵, 郭建忠. 功能化枝状复合吸附材料的制备及吸附Cr(VI)的性能[J]. 浙江农林大学学报, 2022, 39(2): 396-404.
- [9] 张航, 马睿, 弓亮, 等. 硅藻基Cr(VI)表面离子印迹吸附材料的制备及其对Cr(VI)的吸附性能[J]. 材料导报, 2022, 36(8): 1-6.
- [10] 陈燕勤, 王雪莉, 宋世方. 核桃壳生物炭对水体中Cr(VI)的吸附性能研究[J]. 新疆农业大学学报, 2022, 45(4): 317-322.
- [11] 徐冰冰, 江琳琳, 张建华, 等. 改性夏威夷壳炭对废水中Cr(VI)的吸附行为研究[J]. 金属矿山, 2021(9): 192-198.
- [12] 崔艳红, 孙鹏, 汪颖军, 等. 乙醇辅助氨基改性NCR-MCM-48分子筛的制备及其对Cr(VI)的吸附性能[J]. *硅酸盐通报*, 2021, 40(6): 2118-2128.
- [13] ZHAO N, ZHAO C F, LV Y Z, et al. Adsorption and coadsorption mechanisms of Cr(VI) and organic contaminants on H₃PO₄ treated biochar[J]. *Chemosphere*, 2017, 186: 422-429.
- [14] DING P J, NIU J R, CHANG F Q, et al. NiCo₂O₄ hollow microsphere-mediated ultrafast peroxymonosulfate activation for dye degradation[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32: 2495-2498.
- [15] MIAO S Y, GUO J R, DENG Z M, et al. Adsorption and reduction of Cr(VI) in water by iron-based metal-organic frameworks (Fe-MOFs) composite electrospun nanofibrous membranes[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 370: 133566.
- [16] LI Y L, CHEN X, LIU L, et al. Characteristics and adsorption of Cr(VI) of biochar pyrolyzed from landfill leachate sludge[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2022, 162: 105449.
- [17] XU H J, LIU Y X, LIANG H X, et al. Adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions using novel activated carbon spheres derived from glucose and sodium dodecylbenzene sulfonate[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 759(67): 143457.
- [18] ZENG H Y, ZENG H H, ZHANG H, et al. Efficient adsorption of Cr(VI) from aqueous environments by phosphoric acid activated eucalyptus biochar[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 286: 124964.
- [19] BAUTISTA-TOLEDO M I, RIVERA-UTRILLA J, R OCAMPO-PEREZ, et al. Cooperative adsorption of bisphenol-A and chromium(III) ions from water on activated carbons prepared from olive-mill waste[J]. *Carbon*, 2014, 73: 338-350.
- [20] LIU N, ZHANG Y T, XU C, et al. Removal mechanisms of aqueous Cr(VI) using apple wood biochar: A spectroscopic study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 384: 121371.
- [21] JIANG B, GONG Y F, GAO J N, et al. The reduction of Cr(VI) to Cr(III) mediated by environmentally relevant carboxylic acids: State-of-the-art and perspectives[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 365: 205-226.

(责任编辑: 曲娜)

Adsorption performance of *sinocalamus affinis* biochar towards Cr(VI) in aqueous solution

GUO Yankai^{1,2}, DOU Hong³, NIU Jianrui^{1,2,*}, HE Li^{1,2}, WANG Bingli^{1,2}

1. School of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050000, China; 2. Hebei Province Pollution Prevention Biotechnology Laboratory, Shijiazhuang 050000, China; 3. Shijiazhuang Environmental Monitoring Center, Shijiazhuang 050000, China

*Corresponding author, E-mail: njrhepjs@163.com

Abstract In this study, *sinocalamus affinis* (SA) was used as raw material to prepare biochar (ASAB) through activation with phosphoric acid and pyrolysis. The ASAB was used to adsorb Cr(VI) from aqueous solution. At the initial solution pH of 3, the initial Cr(VI) mass concentration of 20 mg·L⁻¹ and the adsorbent dosage of 1 g·L⁻¹, the removal rate of Cr(VI) was as high as 99.8%, and the remaining mass concentration of Cr(VI) in the solution was lower than the wastewater discharge standard (0.5 mg·L⁻¹). When only the initial concentration of Cr(VI) changed and other conditions maintained stable, the maximum adsorption capacity of the ASAB could reach 236.2 mg·g⁻¹. All of these results indicated that the ASAB had a good adsorption effect of Cr(VI) in wastewater. The chemical structure and physical composition of the adsorbent were characterized by SEM, BET, FTIR, and XPS. The specific surface area of the ASAB was 844.45 m²·g⁻¹, which was about 1.6 times higher than that of the SAB(*sinocalamus affinis* biochar), and the higher specific surface area could provide more active sites. The mechanism of chromium removal by the ASAB included electrostatic and redox actions. After five adsorption-desorption cycles, the adsorption efficiency of the ASAB towards Cr(VI) could still maintain 80.9%. In conclusion, the ASAB is an efficient adsorbent and can be used to treat Cr(VI) in wastewater.

Keywords *sinocalamus affinis* biochar; Cr(VI); adsorption performance; adsorption mechanism; kinetic study