

甘蔗渣生物炭吸附-还原Cr(VI)的反应研究

林春岭, 钟来元, 钟晓岚, 韦碧玉, 尹俊泳

引用本文:

林春岭, 钟来元, 钟晓岚, 韦碧玉, 尹俊泳. 甘蔗渣生物炭吸附-还原Cr(VI)的反应研究[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(10): 2335-2345.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-1275>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

生物炭基硫酸盐还原菌(SRB)对Cr(VI)的吸附效应及作用机制

朱晓丽, 李雪, 寇志健, 王军强, 尚小清, 陈超

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 866-875 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1156>

高铁酸钾/高锰酸钾改性生物炭对 Cd^{2+} 的吸附研究

蒋子昀, 徐敏, 伍钧

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 876-883 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1123>

氧化老化过程对生物炭吸附镉的影响及机制

何玉垒, 宋宁宁, 林大松, 孙约兵, 王芳丽

农业环境科学学报. 2021, 40(9): 1877-1887 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0310>

改性棕榈树纤维生物质炭的制备及其对溶液中 Pb^{2+} 的吸附性能分析

温嘉伟, 王辉, 张浩, 姜军

农业环境科学学报. 2021, 40(5): 1088-1096 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1252>

甘蔗渣碳源释放规律及其硫酸盐还原菌利用性试验

狄军贞, 李拓达, 赵微

农业环境科学学报. 2019, 38(5): 1151-1157 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0994>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

林春岭, 钟来元, 钟晓岚, 等. 甘蔗渣生物炭吸附-还原Cr(VI)的反应研究[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(10): 2335-2345.

LIN C L, ZHONG L Y, ZHONG X L, et al. Adsorption-reduction reaction between bagasse-prepared biochar and Cr(VI)[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(10): 2335-2345.

甘蔗渣生物炭吸附-还原Cr(VI)的反应研究

林春岭¹, 钟来元^{2*}, 钟晓岚², 韦碧玉², 尹俊泳²

(1. 广东海洋大学滨海农业学院, 广东 湛江 524088; 2. 广东海洋大学化学与环境学院, 广东 湛江 524088)

摘要:以甘蔗渣为原材料,在限氧条件下经600℃碳化制备生物炭RC,经800℃碳化制备生物炭HC,分别研究两者对Cr(VI)的吸附-还原反应。采用扫描电子显微镜-能谱(SEM-EDS)、比表面积和孔隙分析(BET)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X射线光电子能谱(XPS)和拉曼光谱(RS)等对甘蔗渣生物炭表面性质进行表征,从吸附等温线、吸附动力学等角度探讨甘蔗渣生物炭对Cr(VI)的吸附-还原反应特征及其机理。结果表明:甘蔗渣生物炭具有丰富的孔隙结构和表面活性基团,且随着碳化温度升高,甘蔗渣生物炭表面孔隙度和芳香化程度增加,而含氧官能团—OH、C—O等相对含量则降低。HC对Cr(VI)的吸附-还原去除效果最好,总去除量高达117.28 mg·g⁻¹,较RC增加了82.42 mg·g⁻¹,其中吸附反应的去除量为76.00 mg·g⁻¹,比RC增加了67.99 mg·g⁻¹。随着碳化温度升高,生物炭缺陷程度降低,电子传递能力增强。HC对Cr(VI)的还原量为87.40 mg·g⁻¹,较RC增加了57.03 mg·g⁻¹。吸附等温线和吸附动力学拟合结果显示,甘蔗渣生物炭对Cr(VI)的吸附更符合拟二级动力学模型。Langmuir模型适用于HC对Cr(VI)的吸附, Freundlich模型适用于RC对Cr(VI)的吸附。XPS和FTIR分析结果显示,甘蔗渣生物炭对Cr(VI)的去除机理为静电吸附、还原和络合作用,其中RC、HC吸附作用的相对贡献率分别为22.98%、64.80%,还原反应的相对贡献率分别为87.12%、74.52%,表明甘蔗渣生物炭对Cr(VI)的去除过程以还原为主。

关键词:甘蔗渣生物炭;Cr(VI);去除机理;吸附;还原

中图分类号:X703 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2023)10-2335-11 doi:10.11654/jaes.2022-1275

Adsorption-reduction reaction between bagasse-prepared biochar and Cr(VI)

LIN Chunling¹, ZHONG Laiyuan^{2*}, ZHONG Xiaolan², WEI Biyu², YIN Junyong²

(1. College of Coastal Agricultural Science, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China; 2. Faculty of Chemistry and Environmental Science, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China)

Abstract: With the strict exclusion of oxygen, two kinds of biochar (RC and HC) were prepared from bagasse by carbonization at 600 °C and 800 °C, respectively. By combining several techniques, including scanning electron microscope-energy spectrum (SEM-EDS), surface area and pore analysis (BET), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and Raman spectroscopy (RS), the surface properties of these two biochars were well characterized. The Cr(VI) adsorption isotherm and kinetics of the biochars were examined, and the focus was placed on elucidating the underlying mechanisms thereof. The results showed that these two bagasse biochars had rich pore structures and surface active groups. The increase in carbonization temperature could increase the surface porosity and the degree of aromatization but decrease the relative contents of oxygen-containing functional groups such as —OH and C—O. The HC exhibited the highest efficiency for removing Cr(VI), with maximum removal amounts as high as 117.28 mg·g⁻¹. By discriminating the relative contribution of adsorption and reduction from the Cr(VI) removal, the amounts of Cr(VI) removed by adsorption alone could

收稿日期:2022-12-16 录用日期:2023-02-16

作者简介:林春岭(1998—),女,河南南阳人,硕士研究生,研究方向为重金属污染修复。E-mail:84979376@qq.com

*通信作者:钟来元 E-mail:zhly66@163.com

基金项目:国家自然科学基金项目(41371316)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41371316)

be $76.00 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, with $8.01 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ for RC. With the increase in carbonization temperature, the degree of the defect was reduced, and the electron transport ability was enhanced. The reduction amounts of Cr(VI) by HC were $87.40 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, which was $57.03 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ higher than that for RC. Additionally, the kinetics of adsorption of Cr(VI) by bagasse biochar obeyed the pseudo-second-order kinetic model. The adsorption isotherm of Cr(VI) by HC was well described by the Langmuir model, with the Freundlich model more applicable for the Cr(VI) adsorption by RC. The XPS and FTIR analysis showed that the removal mechanisms of Cr(VI) by bagasse biochar involved three steps: the electrostatic adsorption of Cr(VI) by the surface, reduction of Cr(VI) to Cr(III), and the complexation of Cr(III). The relative contribution of adsorption reaction to Cr(VI) removal by RC and HC accounted for 22.98% and 64.80%, respectively, with 87.12% and 74.52% via the reduction reaction, respectively. The results indicate that the reduction reaction plays a major role in removing Cr(VI) from aqueous solutions using bagasse biochar.

Keywords: bagasse biochar; Cr(VI); removal mechanism; adsorption; reduction

近年来,环境重金属污染受到越来越多的关注。铬及其化合物是重要的化工原料,被广泛应用于金属加工、电镀、皮革、印染等行业^[1-2]。铬在自然界中通常以Cr(III)和Cr(VI)两种形态存在^[3],而Cr(VI)生态毒性比Cr(III)高约100倍^[4],是国际公认的3种致癌金属之一。我国制定了多种标准以限制人体可能接触到的Cr(VI),如构成电子电气产品的各均质材料中Cr(VI)含量不得高于0.1%(GB/T 26572—2011),石油化学工业废水中Cr(VI)的最高容许直接排放浓度为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (GB 31571—2015)。世界卫生组织规定,饮用水中铬的最大允许浓度不超过 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[5]。Cr(VI)已被国家生态环境部列入《有毒有害水污染名录(第一批)》^[6]。Cr(VI)易溶于水,在水和土壤中容易迁移,造成环境污染,还可以沿食物链传递,对人体造成巨大危害^[7]。研究表明,Cr(VI)在水体中不易形成络合物,而Cr(III)可形成络合物或沉淀进而从水体中去除。因此,向水体中添加钝化剂将Cr(VI)还原为Cr(III),再通过吸附、沉淀、络合等作用将铬从水中去除是含Cr(VI)废水治理的主要途径^[8]。

生物炭是近年来一种新型的环境修复材料,是生物质在限氧条件下高温热解产生的具有强吸附能力的多孔物质。生物炭的环境稳定性强,孔隙结构发达,表面活性官能团含量丰富,对金属离子、农药等都有良好的吸附效果^[9-10]。甘蔗渣是我国重要的农业废弃物之一,甘蔗渣中约含质量分数为43.8%的纤维素,28.6%的半纤维素,23.5%的木质素,含碳量达44.2%,含有丰富的官能团,发达的孔隙结构,是制备生物炭的优良材料^[11-12]。甘蔗渣生物炭已被用于对重金属、氮素、有机污染物、CO₂等的吸附,并且取得了良好的效果^[13-16]。研究表明,同种材料在不同碳化温度下制备的生物炭的理化性质、表面形态以及吸附能力会有很大的差异,例如:李力等^[17]在研究玉米秸秆生物炭对Cd(II)的吸附时发现,700℃热解制备的

生物炭对Cd(II)的吸附量比350℃热解制备的生物炭高 $13.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,解吸率低13.5%,表明高温制备的生物炭吸附位点多,吸附效果更好。Xu等^[18]研究发现,800℃制备的花生壳生物炭对Cr(VI)的吸附量比低温制备的生物炭吸附量更大,还原为Cr(III)的量也更多,证明高温制备的生物炭对Cr(VI)具有更好的吸附还原效果。我国每年产生的甘蔗渣超过2000万t,其中70%~80%用于锅炉燃烧,没有得到合理利用,造成资源浪费。为合理利用资源,避免浪费,本研究将甘蔗渣分别在600℃和800℃热解制备生物炭,研究其对溶液中Cr(VI)的吸附还原反应,并通过生物炭吸附Cr(VI)前后的表征变化以及吸附动力学、吸附等温线等探究不同温度热解制备的甘蔗渣生物炭对Cr(VI)的去除机理及吸附和还原反应的相对贡献率,以期对甘蔗渣在环境治理上的应用奠定理论基础。

1 材料与方法

1.1 生物炭的制备

甘蔗渣取自广东省广前糖业发展有限公司,将其用去离子水反复洗去杂质后,在烘箱中105℃条件下烘干。制备生物炭时,先将烘干的甘蔗渣放入陶瓷坩埚,再将坩埚放进马弗炉,向马弗炉中通入氮气使其与氧气隔绝热解碳化。升温程序为:先以 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率从室温升到200℃预碳化2h,然后升温至600℃碳化3h得到生物炭RC。生物炭HC由RC再升温至800℃碳化4h得到。将制备好的生物炭研磨并过100目筛,放在干燥器内储存备用。

1.2 生物炭基本理化性质

生物炭等电点的测试:称取0.05g生物炭样品于50mL塑料离心管中,加入初始pH为2、3、4、5、6、7的去离子水40mL,振荡平衡48h后用Zeta电位与粒度分析仪测定混合液的电位值,并用pH计测定溶液平衡后的pH,最后对平衡后的pH和Zeta电位绘图计算

得到样品的等电点。生物炭pH的测定:取1.000 g生物炭样品于50 mL锥形瓶中,加入超纯水20 mL,缓和煮沸5 min,冷却,补足损失的溶液至20 mL后过滤,弃去初滤液5 mL,余下的用雷磁pH计测定滤液pH,即为生物炭的pH。

1.3 表征分析

生物炭表面形貌通过扫描电子显微镜(MIRA 3 LMU, Tescan)观察。生物炭表面官能团通过傅里叶变换红外光谱仪(TENSOR27, Bruker)测定。生物炭表面元素价态利用X射线光电子能谱(K-Alpha+, Thermo Fisher)检测。生物炭比表面积及孔径用物理吸附分析仪(Micro Active for ASAP 2460 2.01, Micromeritics)进行分析测定。生物炭石墨化程度采用拉曼光谱仪(LabRAM HR Evolution, HORIBA Scientific)在532 nm的激发波长下进行测定。

1.4 pH与去除量试验

分别取RC、HC生物炭各0.05 g于50 mL塑料离心管,加入40 mL质量浓度为200 mg·L⁻¹的Cr(VI)溶液,利用重铬酸钾配制Cr(VI)溶液(下同)。用0.1 mol·L⁻¹ HCl溶液和0.1 mol·L⁻¹ NaOH溶液调节溶液pH分别至2~12,每个处理设置3个平行。各处理静置5 d后测试生物炭对Cr(VI)的去除量和溶液pH。生物炭对Cr(VI)的去除量(q_x , mg·g⁻¹)根据公式(1)计算。

$$q_x = \frac{(C_0 - C_x)V}{m} \quad (1)$$

式中: C_0 为吸附前溶液中Cr(VI)的质量浓度,mg·L⁻¹; C_x 为测定时溶液中Cr(VI)的质量浓度,mg·L⁻¹; m 为反应体系中加入的生物炭质量,g; V 为溶液体积,L。

1.5 吸附动力学和还原试验

取0.05 g生物炭于50 mL塑料离心管中,加入40 mL质量浓度为200 mg·L⁻¹的Cr(VI)溶液,用0.1 mol·L⁻¹ HCl调节溶液pH为2,每个处理设置3个平行。分别在不同时间点取上清液过0.45 μm微孔滤膜,采用二苯碳酰二肼分光光度法测定滤液中Cr(VI)浓度,滤液中总铬浓度用火焰原子吸收分光光度法测定。滤液中Cr(III)浓度由总铬浓度与Cr(VI)浓度相减得出。采用拟一级动力学方程[式(2)]和拟二级动力学方程[式(3)]对试验数据进行拟合。

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

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

式中: q_t 为 t 时刻的去除量,mg·g⁻¹; q_e 为平衡时的去除量,mg·g⁻¹; t 为时间,h; k_1 为拟一级反应速率常数,h⁻¹;

k_2 为拟二级反应速率常数,mg·g⁻¹·h⁻¹。

达到吸附平衡时,生物炭对Cr(VI)的吸附量($Q_{\text{吸附}}$, mg·g⁻¹)根据公式(4)计算,对Cr(VI)的还原量($Q_{\text{还原}}$, mg·g⁻¹)根据公式(5)计算;生物炭对Cr(VI)的吸附反应相对贡献率($\eta_{\text{吸附反应}}$, %)根据公式(6)计算,对Cr(VI)的还原反应相对贡献率($\eta_{\text{还原反应}}$, %)根据公式(7)计算。

$$Q_{\text{吸附}} = \frac{Q_1 + Q_2}{m} \quad (4)$$

$$Q_{\text{还原}} = \frac{Q_1 + C_1 V}{m} \quad (5)$$

$$\eta_{\text{吸附反应}} = \frac{Q_1 + Q_2}{(C_0 - C_2)V} \quad (6)$$

$$\eta_{\text{还原反应}} = \frac{Q_1 + C_1 V}{(C_0 - C_2)V} \quad (7)$$

式中: Q_1 为平衡时生物炭上Cr(III)的质量,mg; Q_2 为平衡时生物炭上Cr(VI)的质量,mg; C_0 为吸附前溶液中Cr(VI)的质量浓度,mg·L⁻¹; C_1 为平衡时溶液中Cr(III)的质量浓度,mg·L⁻¹; C_2 为平衡时溶液中Cr(VI)质量浓度,mg·L⁻¹; m 为反应体系中加入的生物炭质量,g; V 为溶液体积,L。

1.6 吸附等温线

取0.05 g生物炭于50 mL塑料离心管中,加入40 mL不同浓度(100、120、140、160、180、200 mg·L⁻¹)的Cr(VI)溶液,用0.1 mol·L⁻¹ HCl溶液调节溶液pH为2,每个处理设置3个平行。各处理静置5 d后取上清液过0.45 μm微孔滤膜,测定滤液中Cr(VI)浓度。分别用Langmuir[式(8)]和Freundlich[式(9)]模型对试验数据进行拟合。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \times q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (8)$$

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (9)$$

式中: q_e 为平衡时生物炭的去除量,mg·g⁻¹; q_m 为生物炭的最大去除量,mg·g⁻¹; b 为Langmuir常数, q_m 与 b 和结合位点的亲和力有关; C_e 为平衡时溶液中Cr(VI)的质量浓度,mg·L⁻¹; K 为Freundlich常数; $1/n$ 为吸附指数。

1.7 数据分析

试验数据均采用Excel 2016进行处理,使用Origin 2019绘图。

2 结果与讨论

2.1 生物炭表征结果

不同碳化温度的甘蔗渣生物炭的理化性质如表

1所示。HC的pH比RC的pH高,这是因为同种材料制备的生物炭,其pH会随热解温度升高而增大^[9]。由生物炭的SEM-EDS图谱(图1)可见,甘蔗渣生物

炭具有多孔和管状结构,RC的孔隙有薄膜状物质,表示甘蔗渣中的有机结构可能未完全分解。HC相对RC管壁更薄,表面不规则,且发育出许多微孔结构,

表1 不同碳化温度的甘蔗渣生物炭理化性质

Table 1 Basic properties of biochar derived at different pyrolysis temperatures

吸附剂 Adsorbent	pH	等电点 pH _{pzc}	比表面积 Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	总孔体积 Total pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径 Average pore size/nm	微孔比表面积 Specific surface area of micropores/(m ² ·g ⁻¹)	微孔总孔体积 Total micropore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)
RC	7.4	3.73	530.27	0.263	1.98	514.21	0.235
HC	8.2	4.31	761.30	0.509	2.68	649.92	0.346

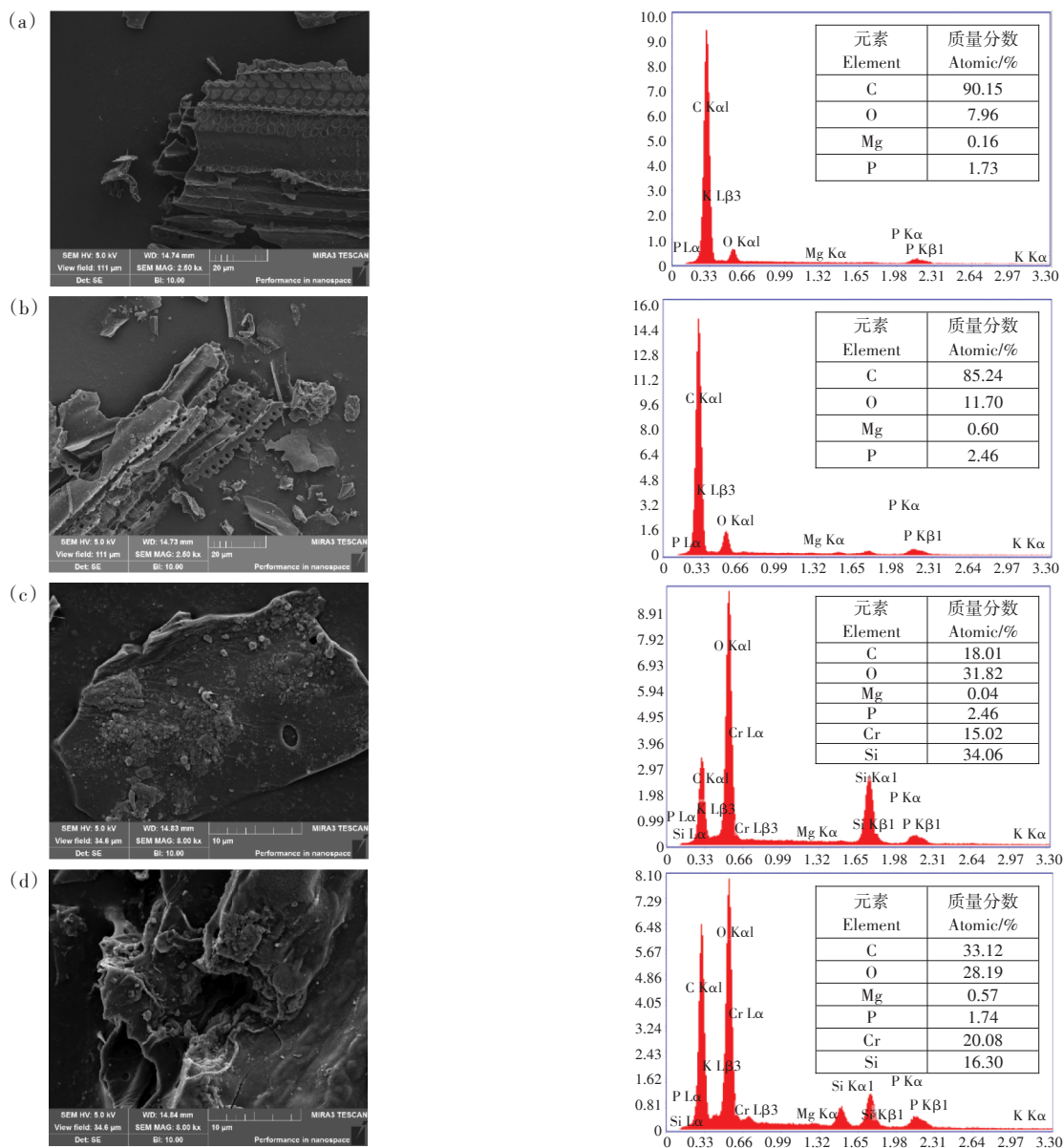


图1 不同碳化温度甘蔗渣生物炭吸附铬前后SEM-EDS分析

Figure 1 SEM-EDS analysis before and after chromium adsorption by bagasse carbon at different carbonized temperatures

表明800℃比600℃制备的甘蔗渣生物炭比表面积更大,吸附位点更多。两种生物炭吸附Cr(VI)后表面变得粗糙,能谱分析显示生物炭表面有Cr存在。此外,能谱分析的结果显示甘蔗渣生物炭的主要成分是C和O,另外还含有少量的Si、Mg、P等元素。

由红外光谱的结果(图2)可知,生物炭在3467 cm^{-1} 和3530 cm^{-1} 处具有比较明显的特征峰,该峰是分子间氢键O—H伸缩振动形成的,1653 cm^{-1} 和1664 cm^{-1} 处的吸收峰可能是C=O伸缩振动或者C=C伸缩振动吸收峰。研究表明,C=C与甘蔗渣内木质素振动有关^[20]。1480 cm^{-1} 和1470 cm^{-1} 处可能是一CH₂—的伸缩振动吸收峰或者苯环骨架的伸缩振动,1400 cm^{-1} 处的吸收峰为一COOH的伸缩振动^[21]。921 cm^{-1} 和927 cm^{-1} 处的吸收峰可能是=CH₂的面外弯曲振动,846 cm^{-1} 和848 cm^{-1} 处的吸收峰可能是芳香类物质上的一CH—的面外振动,781 cm^{-1} 处的弱峰可能反映出材料中的芳香类物质的存在^[22]。613、621、702 cm^{-1} 和713 cm^{-1} 处的吸收峰可能是不饱和烃基=C—H的弯曲振动或者苯环上的C—H的面外变形振动峰。

对比HC和RC吸附Cr(VI)前的红外光谱可知:相比RC,HC的O—H吸收峰强度降低,710~920 cm^{-1} 处对应的振动峰消失,只有芳香族C=O伸缩振动或者C=C伸缩振动吸收峰,可能含有C—O伸缩振动峰。说明随碳化温度升高,甘蔗渣生物炭的纤维素和

木质素等被降解,芳香化程度增强,热稳定性和生物化学稳定性增强^[23]。两种生物炭在吸附Cr(VI)之后都出现吸收峰减弱和消失的现象,最为明显的是—OH和—COOH。生物炭吸附Cr(VI)后—OH吸收峰强度降低且出现红移现象,—COOH的吸收峰消失,证明二者参与了生物炭吸附Cr(VI)的过程。Guo等^[24]的研究表明,秸秆生物炭表面的一OH和一COOH可以与Cr(III)发生络合反应,使其特征峰减弱或消失。本研究结果与Badruddoza等^[25]和Wang等^[26]的结论一致。

HC和RC吸附Cr(VI)后的XPS分峰结果如图3所示。与RC相比,HC表面官能团的峰面积发生明显变化,表明热解温度影响甘蔗渣生物炭表面官能团的相对含量。根据C1s、O1s的分峰结果可知,随着热解温度的升高,甘蔗渣生物炭中C—O—C、O—C=O、C—O等含氧官能团含量降低,这进一步证明生物炭芳香化程度增强^[27]。Cr2p的分峰结果反映了铬被生物炭吸附后在材料表面的分布状态。RC的Cr2p的2个主峰可以拟合出4个峰,其中结合能576.82 eV和586.48 eV处对应的是Cr(III),577.91 eV和587.68 eV处对应的是Cr(VI),通过计算峰面积可知Cr(III)和Cr(VI)分别占生物炭上总铬的43.91%和56.09%。HC同RC相同,吸附铬后表面出现Cr(III)特征峰,Cr(III)和Cr(VI)分别占生物炭上总铬的60.68%和39.32%。结果证明

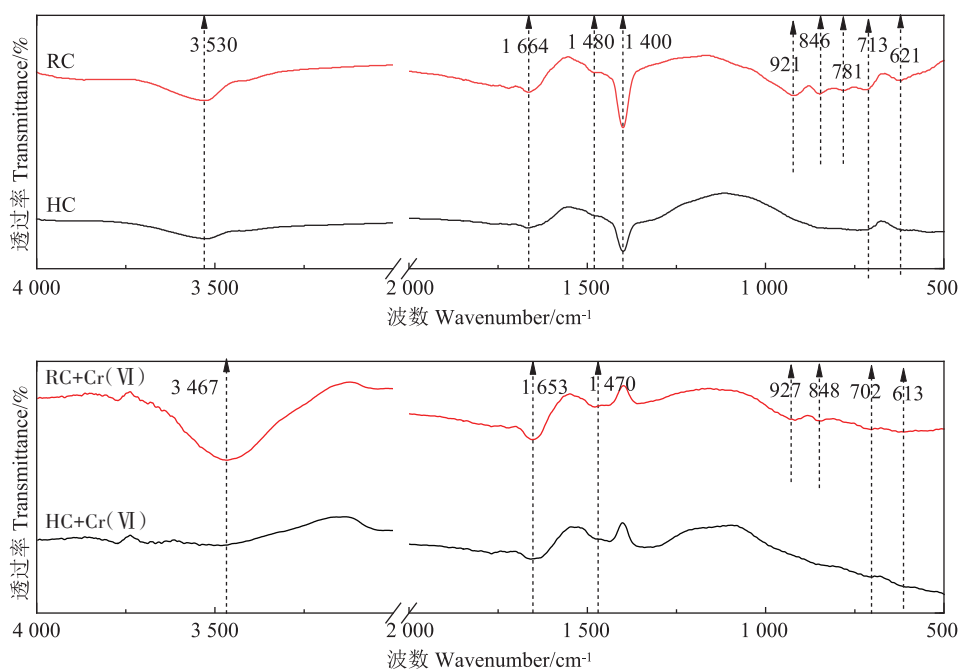


图2 不同碳化温度甘蔗渣生物炭吸附铬前后的傅里叶变换红外光谱

Figure 2 FTIR before and after chromium adsorption by bagasse carbon at different carbonation temperatures

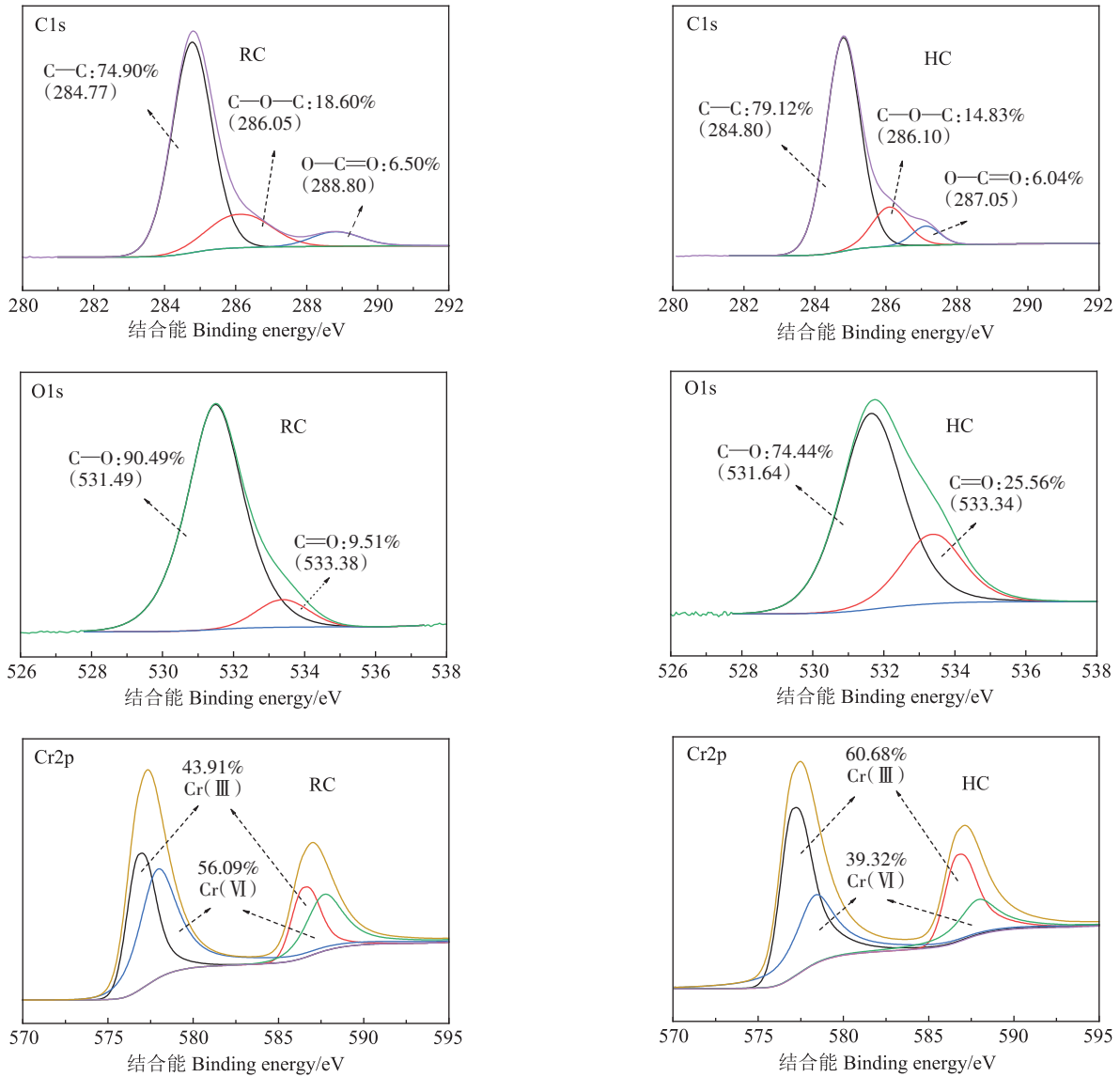


图3 不同碳化温度甘蔗渣生物炭吸附铬后的XPS分峰结果

Figure 3 XPS peak separation results after chromium adsorption by bagasse carbon at different carbonized temperatures

生物炭在吸附溶液中Cr(VI)的同时,将Cr(VI)还原为Cr(III)并且由—OH、—COOH等含氧官能团络合在生物炭表面^[28]。

生物炭的石墨化程度可以通过拉曼光谱表征。如图4所示,不同热解温度的甘蔗渣生物炭在1350 cm⁻¹和1590 cm⁻¹处分别出现了D峰和G峰。在拉曼光谱中,D峰是由碳材料缺陷、无序和低对称碳结构产生的,G峰是由晶态石墨碳中苯环对称伸缩振动和与苯环共轭C=C键的伸缩振动产生的^[29]。D峰和G峰峰面积的强度比(I_D/I_G)可以表示生物炭的石墨化程度。由图4可知,随着碳化温度的升高, I_D/I_G 减小,表明甘蔗渣生物炭的石墨化程度升高,无序碳含量降

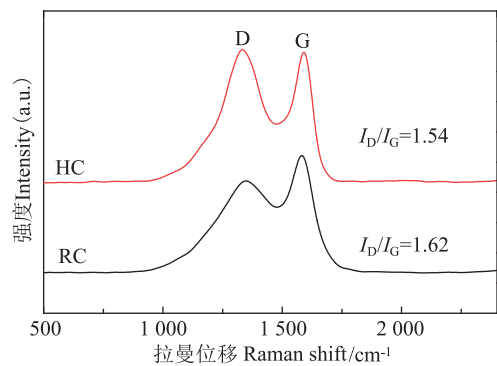


图4 不同碳化温度甘蔗渣生物炭的拉曼光谱

Figure 4 Raman spectra of bagasse carbon at different carbonation temperatures

低。张山等^[30]的研究表明,生物炭的缺陷程度与导电性相关,生物炭缺陷程度越低,电阻率越小,导电性能越好。因此,HC比RC具有更好的电子传递能力。

2.2 溶液最佳pH与去除量分析

溶液pH对生物炭吸附重金属有重要影响,因为pH不仅影响重金属在溶液中的形态,而且与生物炭表面官能团的质子化效应有关。从图5可知,甘蔗渣生物炭对溶液中Cr(VI)的去除量随pH的升高而降低。当溶液的pH从2上升到5时,RC对Cr(VI)的去除量由34.86 mg·g⁻¹下降到5.53 mg·g⁻¹,HC对Cr(VI)的去除量由117.28 mg·g⁻¹下降到14.93 mg·g⁻¹,这与酸性条件下溶液中H⁺与生物炭表面官能团发生质子化效应有关。甘超^[21]研究发现,在酸性条件下,一方面,生物炭表面C=O官能团可以与HCrO₄⁻、Cr₂O₇²⁻以氢键形式结合,另一方面,生物炭表面的一OH、-COOH能与H⁺发生质子化效应,容易通过静电作用同溶液中的HCrO₄⁻、Cr₂O₇²⁻结合。当溶液pH为5~12时,甘蔗渣生物炭对Cr(VI)的去除量保持在较低水平。这可以归因于溶液pH大于生物炭pH_{pzc}(RC=3.73,HC=4.31),生物炭表面官能团去质子化带负电荷,与HCrO₄⁻、Cr₂O₇²⁻产生了静电排斥。同时,随着pH的升高,溶液中的OH⁻会与Cr(VI)竞争生物炭吸附位点^[29]。

2.3 吸附等温线

吸附等温线能反映生物炭对重金属的吸附性能和可能存在的吸附机理。Langmuir、Freundlich两种模型对等温吸附数据的拟合结果见表2。HC对Cr(VI)的吸附过程,Langmuir模型呈现出最优拟合,R²=0.991,表明HC吸附Cr(VI)的过程趋向于单分子层吸附,这可能与HC的比表面积有关。Langmuir模型通常描述吸附过程主要是单分子层的吸附,即吸附

剂上的吸附位点是固定且分布均匀的,当所有吸附位点吸附的铬达到饱和时,生物炭达到最大吸附量。HC与Langmuir模型拟合更好,说明铬较多地被吸附在生物炭的表面。而且Langmuir模型模拟出的平衡时生物炭的最大理论吸附量为125.786 mg·g⁻¹,与实际去除量117.28 mg·g⁻¹较为接近。RC对Cr(VI)的吸附等温线与Freundlich模型拟合效果更好,说明RC吸附Cr(VI)的过程是多分子层的非均质吸附。根据Freundlich模型拟合结果可知, Freundlich模型对RC和HC的拟合结果中R²均大于0.9,说明RC和HC在吸附过程中都存在多分子层的非均质吸附,但是HC的比表面积及微孔孔体积均大于RC,因此比RC具有更多的吸附位点,铬较多地被吸附在生物炭表面,呈现单分子层吸附,更符合Langmuir模型。RC和HC的1/n值均在0~1之间,表明两种生物炭都容易吸附Cr(VI),但HC的K值更大,表明HC对铬的吸附更容易进行。

2.4 吸附动力学

两种生物炭对Cr(VI)的吸附动力学曲线如图6所示。其中HC呈现出对Cr(VI)的高效吸附能力,去除量可达117.28 mg·g⁻¹,显著优于RC。为了更好地研究其吸附过程,用拟一级、拟二级动力学模型对吸附动力学数据进行拟合,拟合参数见表3。由表3可

表2 不同碳化温度甘蔗渣生物炭等温吸附模型参数

Tabel 2 Isothermal adsorption model parameters of bagasse carbon at different carbonized temperatures

吸附剂 Adsorbent/ (mg·g ⁻¹)	Langmuir 模型 Langmuir model			Freundlich 模型 Freundlich model		
	q _m /(mg·g ⁻¹)	b	R ²	K	1/n	R ²
RC	100.604	1.833	0.880	1.617	0.668	0.950
HC	125.786	0.019	0.991	74.415	0.124	0.967

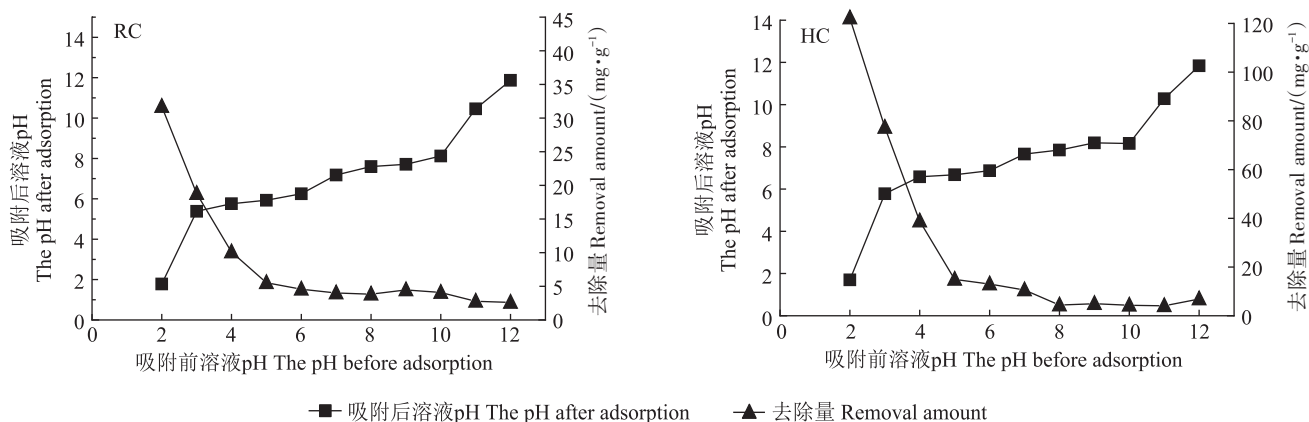


图5 不同碳化温度甘蔗渣生物炭的去除量与溶液初始pH的关系

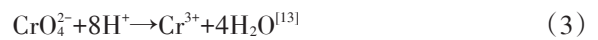
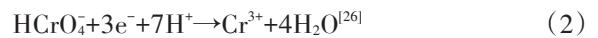
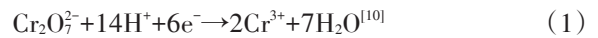
Figure 5 Relationship between the amount of bagasse biochar at different temperatures removed and initial pH of solution

知,拟二级动力学模型拟合效果较好, R^2 在 0.993~0.997 之间,且理论吸附值与实际值也最为接近。拟二级动力学模型假设吸附速率受化学吸附机理控制,因此 k_2 由重金属对生物炭的化学吸附速率决定。 k_2 值越大,吸附速率越高,吸附达到平衡的时间越短。两种生物炭的 k_2 值为 $RC > HC$,说明 RC 达到吸附平衡更快。拟二级动力学模型的最优拟合表明在甘蔗渣生物炭吸附 Cr(VI) 的过程中,以化学反应为主导的

吸附占据重要地位。值得注意的是,两种模型在对 HC 的拟合结果中 $R^2 > 0.9$,说明 HC 可能同时存在物理吸附和化学吸附^[31]。

2.5 还原试验及贡献率计算

通过测定不同时间溶液中铬浓度的结果(图7)发现:随着吸附反应的进行,溶液中 Cr(VI) 和总铬的浓度下降, Cr(III) 的浓度不断增加。溶液中出现 Cr(III) 是因为甘蔗渣生物炭表面的 C—C/C—H、—OH 和 —COOH 等官能团可以提供电子,具有还原能力。生物炭吸附溶液中 Cr(VI) 的同时,将一部分吸附在生物炭表面的 Cr(VI) 还原成 Cr(III)。Cr(VI) 还原为 Cr(III) 的反应式如下:



生物炭将 Cr(VI) 还原为 Cr(III) 后,一部分 Cr(III) 由 —OH、—COOH 等含氧官能团络合而固定在生物炭表面,另一部分扩散进入溶液中。Cr(III) 能够进入溶液

表3 不同碳化温度甘蔗渣生物炭动力学模型拟合数据
Table 3 Kinetic model fitting data of bagasse carbon at different carbonation temperatures

吸附剂 Adsorbent	拟一级动力学模型 Pseudo-first-order dynamics model			拟二级动力学模型 Quasi-second-order dynamics model		
	q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	k_1 (h^{-1})	R^2	q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	k_2 ($mg \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$)	R^2
RC	11.28	0.009	0.760	29.53	1.15×10^{-3}	0.993
HC	56.77	0.035	0.926	119.76	6.97×10^{-5}	0.997

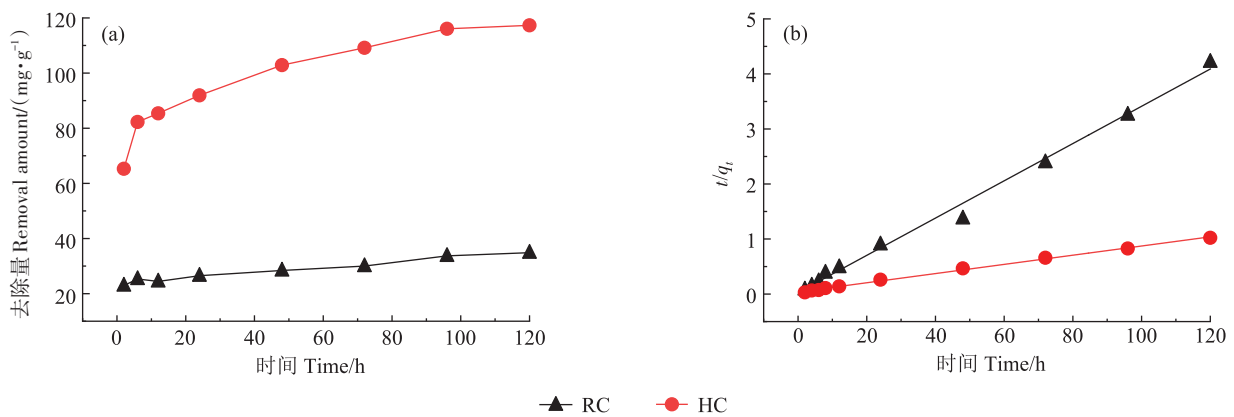


图6 RC与HC最大去除量对比(a)与拟二级动力学拟合结果(b)

Figure 6 Comparison of maximum removal amount of RC or HC(a) and Pseudo-second-order kinetic fitting results(b)

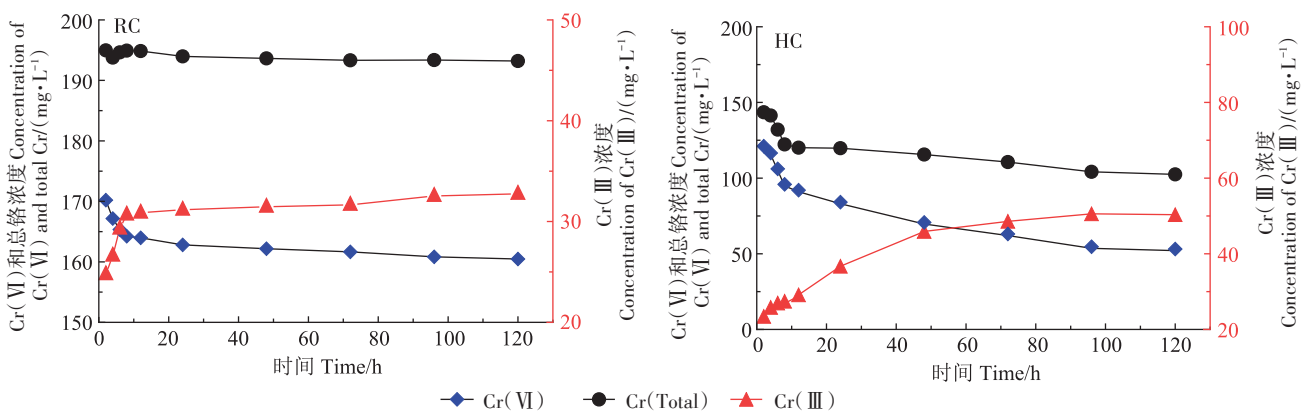


图7 生物炭处理溶液中铬浓度随时间的变化

Figure 7 Changes in the concentration of chromium in the solution after RC or HC addition as a function of time

与溶液的pH有关,生物炭吸附平衡后溶液的pH低于生物炭的 pH_{pzc} ,生物炭带正电荷,对还原出的Cr(III)有排斥作用。而且生物炭可以通过与 H^+ 的离子交换进入溶液中。

溶液 $pH=2$ 时,达到吸附平衡时RC、HC对Cr(VI)的去除量分别为 $34.86、117.28\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,其中包含溶液中被还原出的Cr(III)、生物炭上络合的Cr(VI)和Cr(III)(表4)。由图7可知,RC、HC达到吸附平衡时溶液中Cr(III)的浓度分别为 $32.75、50.34\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。由生物炭去除量和溶液中Cr(III)浓度相减可得,RC、HC表面吸附总铬的量分别为 $8.01、76.00\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,即RC、HC对Cr(VI)的吸附相对贡献率分别为 $22.98\%、64.80\%$ 。

通过对XPS图谱峰面积拟合可知,RC表面Cr(III)和Cr(VI)的占比分别为 43.91% 和 56.09% ,HC表面Cr(III)和Cr(VI)的占比分别为 60.68% 和 39.32% 。即RC表面吸附的Cr(III)和Cr(VI)分别为 $3.52\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $4.49\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、HC表面吸附的Cr(III)和Cr(VI)分别为 $46.12\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $29.88\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

综上所述,HC表面吸附Cr(III)的量和溶液中Cr(III)的浓度远高于RC,表明HC比RC对Cr(VI)具有更强的还原能力。在RC和HC对Cr(VI)的去除过程中,还原反应的相对贡献率分别为 87.12% 和 74.52% ,说明Cr(VI)去除以还原作用为主。

2.6 吸附还原机理探讨

生物炭对Cr(VI)的去除机理主要是吸附、还原、络合和离子交换。本文通过对不同温度碳化的甘蔗渣生物炭吸附还原Cr(VI)的研究结果表明,HC对Cr(VI)的吸附、还原效果比RC更好。在溶液 $pH=2$,质量浓度为 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的Cr(VI)溶液中,吸附平衡时RC、HC

对Cr(VI)的去除量分别为 $34.86、117.28\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 甘蔗渣生物炭比 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 甘蔗渣生物炭碳化更完全,孔隙结构更发达且有微孔,有更多的含氧官能团和吸附位点,有利于生物炭对Cr(VI)的吸附。

通过红外光谱和XPS分析可知,随碳化温度升高,甘蔗渣生物炭表面含氧官能团的种类和含量减少,芳香化结构增加,拉曼光谱的结果证明了HC的电子传递能力优于RC。利用XPS在吸附铬后的生物炭上检测到了Cr(III)吸收峰,说明被还原的Cr(III)一部分被固定在了生物炭表面。这是因为生物炭中的一OH和—COOH可以与Cr(III)发生络合反应,将Cr(III)固定在生物炭上,EDS分析结果也证明了这一点。还有一部分Cr(III)因为静电斥力和离子交换被释放到溶液中。

图8描述了甘蔗渣生物炭对Cr(VI)吸附、还原的过程,其机理可以概括为2个部分:(1)生物炭通过静电作用吸附Cr(VI)于生物炭表面;(2)生物炭上的官能团将静电吸附的Cr(VI)还原为Cr(III),还原后的Cr(III)一部分因为络合作用被固定在生物炭上,一部分被释放到溶液中。甘蔗渣生物炭对Cr(VI)的去除过程中,均以还原反应为主要作用机理。

3 结论

(1)甘蔗渣生物炭具有丰富的孔隙结构和表面活性基团,随着热解温度的升高,甘蔗渣中有机物分解,表面官能团种类及其相对含量发生变化,含氧官能团—OH、C—O等相对含量降低,芳香化程度增加,缺陷程度降低,电子传递能力增强。因此 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 制备的甘蔗渣生物炭对溶液中Cr(VI)的去除量更高,吸附还原效果更优。

(2)两种温度制备的甘蔗渣生物炭对Cr(VI)的去除机理均以静电吸附、还原和络合反应为主,其中 $600、800\text{ }^\circ\text{C}$ 制备的甘蔗渣生物炭对溶液中Cr(VI)的去除量分别为 $34.86、117.28\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,吸附反应的相对贡献率分别为 $22.98\%、64.80\%$,还原反应的相对贡献率分别为 $87.12\%、74.52\%$,甘蔗渣生物炭对Cr(VI)的去除以还原作用为主。

参考文献:

- [1] OUAISSA Y A, CHABANI M, AMRANE A, et al. Removal of Cr(VI) from model solutions by a combined electrocoagulation sorption process [J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2013, 36(1):147-155.
- [2] 王隼, 郑炜, 杜欢. Cr(VI)处理技术研究新进展[J]. *环境生态学*, 2020, 2(7):94-98. WANG J, ZHENG W, DU H. Recent develop-

表4 吸附和还原反应对生物炭去除Cr(VI)的相对贡献

Table 4 Relative contribution of adsorption and reduction to the removal of Cr(VI) by biochar

项目 Item	RC	HC
溶液Cr(III) Cr(III) in solution($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	26.85	41.28
吸附态Cr(VI) Cr(VI) of adsorbed($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	4.49	29.88
吸附态Cr(III) Cr(III) of adsorbed($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	3.52	46.12
总去除量 Amount of total removal($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	34.86	117.28
吸附去除量 Amount of adsorption removed/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	8.01	76.00
还原去除量 Amount of reduction removed/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	30.37	87.40
吸附反应相对贡献率	22.98	64.80
Relative contribution rate of adsorption reaction/%		
还原反应相对贡献率	87.12	74.52
Relative contribution rate of reduction reaction/%		

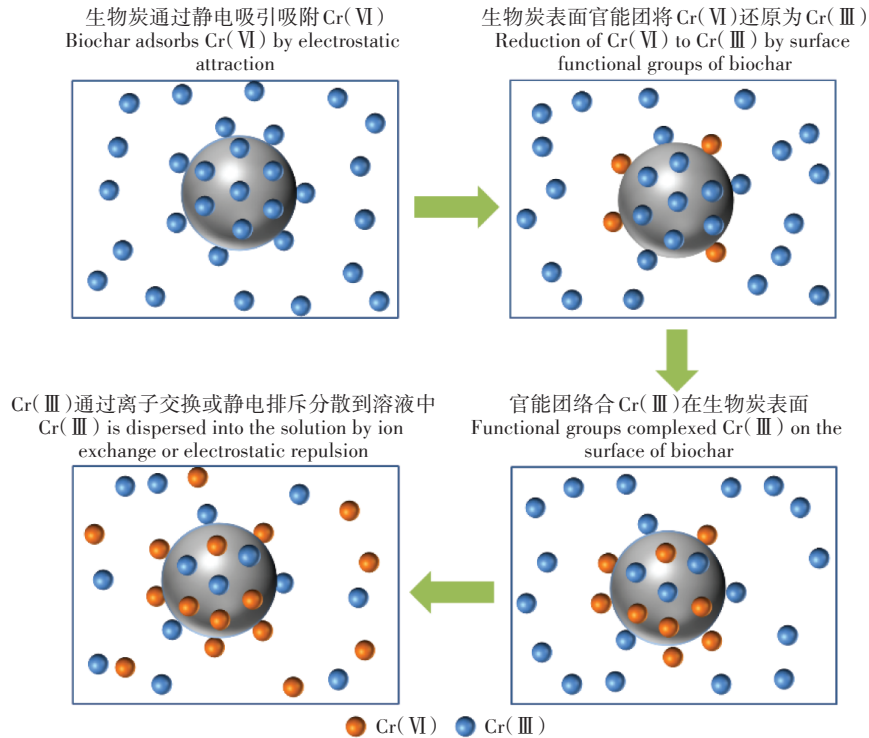


图8 生物炭对 Cr(VI) 吸附、还原的过程

Figure 8 Adsorption and reduction of Cr(VI) by biochar

- ments in the research of Cr(VI) treatment method and technology[J]. *Environmental Ecology*, 2020, 2(7):94-98.
- [3] KAMESWARI K S B, NARASIMMAN L M, PEDABALLE V, et al. Diffusion and leachability index studies on stabilization of chromium contaminated soil using fly ash[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 297:52-58.
- [4] 曹俊雅, 张婧, 张文茜, 等. 土壤中重金属铬(VI)污染修复技术的研究进展[J]. *土壤通报*, 2022, 53(5):1220-1227. CAO J Y, ZHANG J, ZHANG W X, et al. Research progress on remediation technique for hexavalent chromic-contaminated soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2022, 53(5):1220-1227.
- [5] 上海市供水调度监测中心, 上海交通大学. 饮用水水质准则[M]. 4版. 上海: 上海交通大学出版社, 2014. Shanghai Water Supply Dispatching and Monitoring Center, Shanghai Jiao Tong University. Guidelines for drinking water quality[M]. 4th Edition. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2014.
- [6] 中华人民共和国生态环境部国家卫生健康委员会. 有毒有害水污染物名录(第一批)[EB/OL]. [2022-11-20]. https://www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk01/201907/t20190729_712633.html. 2019-07-24. National Health Commission of the People's Republic of China. List of toxic and harmful water pollutants(First batch)[EB/OL]. [2022-11-20]. https://www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk01/201907/t20190729_712633.html. 2019-07-24.
- [7] GAN C, LIU Y, TAN X, et al. Effect of porous zinc-biochar nanocomposites on Cr(VI) adsorption from aqueous solution[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(44), 35107-35115.
- [8] 赵堃, 柴立元, 王云燕, 等. 水环境中铬的存在形态及迁移转化规律[J]. *工业安全与环保*, 2006, 32(8):1-3. ZHAO K, CHAI L Y, WANG Y Y, et al. The existing form migration and transformation laws of Cr in water environment[J]. *Industrial Safety and Environmental Protection*, 2006, 32(8):1-3.
- [9] ANTAL M J, GRONLI M. The art, science and technology of charcoal production[J]. *Industrial and Engineering Chemistry*, 2003, 42:1619-1640.
- [10] 占国艳, 陈振宁, 童非, 等. 不同秸秆材料与制备工艺下生物炭性质及对土壤重金属的钝化效应[J]. *生态与农村环境学报*, 2021, 37(1):86-95. ZHAN G Y, CHEN Z N, TONG F, et al. Effects of different biomass and pyrolysis technique on biochar characterization and immobilization of heavy metal in contaminated soil[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2021, 37(1):86-95.
- [11] 张建, 马锋锋, 郝爱红, 等. 改性生物炭对水中 Cr(VI) 的去除研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2020, 43(12):38-46. ZHANG J, MA F F, HAO A H, et al. Research progress of Cr(VI) removal from water by modified biochar[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 43(12):38-46.
- [12] LUO S H, SI Y. Preparation and characterization of amine-functionalized sugarcane bagasse for CO₂ capture[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 168:142-148.
- [13] 刘成昊, 林春岭, 钟来元, 等. 甘蔗渣生物炭对水体铬吸附反应研究[J]. *广东农业科学*, 2021, 48(8):90-97. LIU C H, LIN C L, ZHONG L Y, et al. Study on adsorption of chromium by bagasse biochar[J]. *Guangdong Agricultural Sciences*, 2021, 48(8):90-97.

- [14] 朱倩, 张乃明, 夏运生, 等. 5种活性生物炭对水体低浓度氮、磷吸附效果研究[J]. 生态环境学报, 2021, 30(12): 2387-2394. ZHU Q, ZHANG N M, XIA Y S, et al. Study on the adsorption effect of 5 activated biochars on low-concentration nitrogen and phosphorus in water[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2021, 30(12): 2387-2394.
- [15] 朱卫勇. 生物炭高效吸附去除水中有机污染物的机理研究[D]. 郑州: 华北水利水电大学, 2017. ZHU W Y. Study on mechanism of the efficient adsorptive removal of organic pollutants onto biochars[D]. Zhengzhou: North China University of Water Resources and Electric Power, 2017.
- [16] 王立春, 马丽萍, 彭雨惠, 等. 氧化石墨烯修饰蔗渣生物炭吸附CO₂的研究[J]. 化工新型材料, 2020, 48(7): 108-113. WANG L C, MA L P, PENG Y H, et al. Research on GO modified bagasse biochar for CO₂ adsorption[J]. *New Chemical Materials*, 2020, 48(7): 108-113.
- [17] 李力, 陆宇超, 刘娅, 等. 玉米秸秆生物炭对Cd(II)的吸附机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(11): 2277-2283. LI L, LU Y C, LIU Y, et al. Adsorption mechanisms of cadmium(II) on biochars derived from corn straw[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(11): 2277-2283.
- [18] XU Z B, XU X Y, ZHANG Y, et al. Pyrolysis-temperature depended electron donating and mediating mechanisms of biochar for Cr(VI) reduction[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 388: 121794.
- [19] 赖长鸿, 颜增光, 廖博文, 等. 皇竹草生物炭的结构特征及其对Cr(VI)的吸附性能[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(6): 1188-1193. LAI C H, YAN Z G, LIAO B W, et al. Structural feature and chromium(VI) adsorption of biochar derived from *Pennisetum hybridum*[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(6): 1188-1193.
- [20] 马闯. 改性甘蔗渣对模拟含Cr⁶⁺废水吸附性能研究[D]. 南昌: 华东交通大学, 2019: 18. MA C. Study on adsorption performance of modified sugarcane bagasse for simulating Cr⁶⁺ containing wastewater [D]. Nanchang: East China Jiaotong University, 2019: 18.
- [21] 甘超. 改性生物炭的表征特性及其对Cr(VI)的吸附性能研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2016: 33. GAN C. The characterizations of the modified biochar and its adsorption capacity for chromium(VI)[D]. Changsha: Hunan University, 2016: 33.
- [22] LAMMERS K, ARBUCKLE-KEIL G, DIGHTON J. FT-IR study of the changes in carbohydrate chemistry of three New Jersey pine barrens leaf litters during simulated control burning[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2009, 41(2): 340-347.
- [23] 朱启林, 曹明, 张雪彬, 等. 不同热解温度下禾本科植物生物炭理化特性分析[J]. 生物质化学工程, 2021, 55(4): 21-28. ZHU Q L, CAO M, ZHANG X B, et al. Physicochemical and infrared spectroscopic properties of gramineae plants biochar at different pyrolysis temperatures[J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2021, 55(4): 21-28.
- [24] GUO X L, LIU A J, LU J, et al. Adsorption mechanism of hexavalent chromium on biochar: kinetic, thermodynamic, and characterization studies[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(42): 27323-27331.
- [25] BADRUDDOZA A Z M, SHAWON Z B Z, TAY W J D, et al. Fe₃O₄/cyclodextrin polymer nanocomposites for selective heavy metals removal from industrial wastewater[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 91(1): 322-332.
- [26] WANG X S, CHEN L F, LI F Y, et al. Removal of Cr(VI) with wheat-residue derived black carbon: reaction mechanism and adsorption performance[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 175(1): 816-822.
- [27] 李刘军, 赵保卫, 刘辉, 等. 热解温度对玉米秸秆生物炭稳定性的影响[J]. 江苏农业科学, 2020, 48(9): 258-262. LI L J, ZHAO B W, LIU H, et al. Effect of pyrolysis temperature on stability of corn straw biochar[J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2020, 48(9): 258-262.
- [28] 杨金辉, 胡世琴, 杨斌, 等. 氯化烟末生物炭吸附剂的制备及其对Cr(VI)的吸附行为[J]. 复合材料学报, 2022, 39(1): 222-231. YANG J H, HU S Q, YANG B, et al. Preparation of ammoniated tobacco leave powder residue biochar and its adsorption behavior on Cr(VI)[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(1): 222-231.
- [29] 阮麟乔, 梁美娜, 丁艳梅, 等. 施加Fe₃O₄/桑树杆生物炭对土壤砷形态和水稻砷含量的影响[J]. 环境科学, 2023, 44(8): 4468-4478. RUAN L Q, LIANG M N, DING Y M, et al. Application of Fe₃O₄/mulberry stem biochar effects on soil arsenic species and rice arsenic content[J]. *Environmental Science*, 2023, 44(8): 4468-4478.
- [30] 张山, 李宁, 黄婷, 等. 污泥基生物炭导电性能的构效机制研究[J]. 中国环境科学, 2023, 43(4): 1773-1783. ZHANG S, LI N, HUANG T, et al. Structure-activity mechanism of electrical conductivity of sludge-based biochar[J]. *China Environmental Science*, 2023, 43(4): 1773-1783.
- [31] 王琼瑜, 杨颖科, 庄皓程, 等. 熔盐法制生物炭用于吸附酸性工业废水中的Pb²⁺[J]. 环境科学与技术, 2022, 45(12): 61-69. WANG Q Y, YANG Y K, ZHUANG H C, et al. Biochar prepared by molten salt method and its application to adsorption of Pb²⁺ in acidic industrial wastewater[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 45(12): 61-69.

(责任编辑:李丹)