

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2024.01.018

戚海洋, 魏聂晶, 王文静, 等. 小麦秸秆生物质炭的结构特征及其对 Cr(VI) 的吸附性能研究. 土壤, 2024, 56(1): 135–142.

小麦秸秆生物质炭的结构特征及其对 Cr(VI) 的吸附性能研究^①

戚海洋, 魏聂晶, 王文静, 李嘉荣, 王鑫鑫, 唐松凤, 汤可, 包先明, 张立超*

(淮北师范大学生命科学院, 安徽淮北 235000)

摘要: 以小麦秸秆为原料, 在 300 °C 和 500 °C 下制备生物质炭(WS300 和 WS500), 对其性质进行表征, 并研究其对 Cr(VI) 的吸附特性。结果表明随制备温度升高, 生物质炭的 C 含量升高, 缩合度增强, 极性和亲水性减弱。WS500 有更大的比表面积和孔容。Cr(VI) 主要以 HCrO_4^- 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的形态吸附在生物质炭表面。WS500 有更为丰富的羟基、羧基、酯基等官能团, 可与 Cr(VI) 发生络合、氧化还原等作用。Cr(VI) 的吸附等温线更适合用 Langmuir 模型拟合, 说明吸附主要是单分子层吸附。Cr(VI) 在 WS500 上的吸附容量高于 WS300。

关键词: 生物质炭; 铬; 吸附; 结构特征

中图分类号: X522 **文献标志码:** A

Study on Structural Characteristics of Wheat Straw Biochar and Its Adsorption Performance for Cr(VI)

QI Haiyang, WEI Niejing, WANG Wenjing, LI Jiarong, WANG Xinxin, TANG Songfeng, TANG Ke, BAO Xianming, ZHANG Lichao*

(School of Life Science, Huaibei Normal University, Huaibei, Anhui 235000, China)

Abstract: Two types of wheat straw biochar were prepared under conditions of 300 °C (WS300) and 500 °C (WS500), then their physicochemical properties were characterized, and their adsorption characteristics of Cr(VI) were studied. The results showed that the higher the pyrolysis temperature, the higher the C content and condensation degree of biochar, while the lower the polarity and hydrophilicity. WS500 had a larger specific surface area and pore volume. Cr(VI) was mainly adsorbed on the surface of biochar in the form of Cr oxides such as HCrO_4^- or $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. WS500 had more abundant functional groups such as hydroxyl, carboxyl and ester groups, which could undergo complexation, redox and other reactions with Cr(VI). The adsorption isotherm of Cr(VI) was more suitable for fitting with the Langmuir model, indicating that the adsorption process was mainly monolayer. The adsorption capacity of Cr(VI) on WS500 was higher than that on WS300.

Key words: Biochar; Chromium (Cr); Adsorbent; Structure characteristics

重金属等无机污染物由于其不可生物降解性和潜在的致癌性, 对环境安全和人类身体健康产生了巨大的威胁。其中, Cr 是危害最大的元素之一, 少量的 Cr 对人体可能导致严重的生理或神经损伤^[1]。世界卫生组织规定的地表水中总 Cr 的最大允许浓度为 0.1 mg/L, 中国生态环境部规定地表水中最大允许浓度为 0.05 mg/L。Cr 的存在形态主要为 Cr(III) 和 Cr(VI) 两种形式, Cr(VI) 的毒性大约是 Cr(III) 的 100 倍, 具有强致突变性和致畸性, 是公认的一种高危致癌物^[2]。目前, 去除废水中 Cr(VI) 离子已有多

种方法, 其中吸附法因为其效率高、操作简单、经济性好、选择性高等优点引起了广泛的关注。

生物质炭一般指工农业废弃物、植物材料等在厌氧或者缺氧条件下, 高温热解炭化生成的高富碳类物质^[3]。一方面, 生物质炭作为一种新型环境功能材料, 其在全球碳生物地球化学循环、气候变化、土壤改良 and 环境保护中的重要作用日益彰显, 具有极大的固碳增汇潜力^[4-5]; 另一方面, 生物质炭具有原料来源广泛、绿色清洁、生态安全等优点, 生物质炭的大规模应用有助于构建高效、低碳、循环、可持续的经济发

①基金项目: 安徽省高校自然科学基金项目(2023AH050318、KJ2020A0040)和淮北师范大学科研项目(2023ZK009、2023ZK014)资助。

* 通讯作者(moerboy6@163.com)

作者简介: 戚海洋(1995—), 男, 安徽淮北人, 硕士研究生, 主要从事环境污染与修复研究。E-mail: 1296875503@qq.com

展模式,对推动国家碳中和战略具有重大意义^[6]。作为良好的吸附材料,生物质炭有较大的比表面积、较为发达的孔隙结构和丰富的官能团,如羟基、羧基、酚羟基等。除此之外,生物质炭作为一种成本低、可持续的碳中性材料,其在吸附重金属方面发挥了重要作用^[7]。

前人对生物质炭用于 Cr(VI) 污染的治理修复也开展了大量研究。赖长鸿等^[8]利用皇竹草茎秆为原料制备生物质炭用于吸附去除 Cr(VI),结果表明随着生物质炭制备温度升高,其对 Cr(VI) 的吸附效果越好。李必才和邓舒畅^[9]利用黑茶茶渣制备生物质炭,其对 Cr(VI) 的吸附结果同样表明裂解温度越高去除效果越好,均优于未处理的茶渣。然而,白天霞等^[10]以玉米秸秆为原料制备生物质炭,却发现生物质炭的裂解温度越低,对 Cr(VI) 的吸附效果越好。王帅等^[11]利用玉米秸秆制备生物质炭用来吸附 Cr(VI),结果也表明生物质炭的裂解温度越低,越有利于 Cr(VI) 的吸附。由此可见,目前关于裂解温度对生物质炭吸附 Cr(VI) 的影响还存在不同结论。因此,为了进一步探究生物质炭对 Cr(VI) 的吸附机制,并进一步探讨裂解温度对生物质炭理化性质及吸附性能的影响,本研究运用元素分析、扫描电子显微镜及能谱分析(SEM-EDS)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X 射线衍射(XRD)和 X 射线光电子能谱(XPS)等分析手段,研究 300 °C 和 500 °C 制备的小麦秸秆生物质炭对 Cr(VI) 的吸附,以期为小麦秸秆的资源利用和生物质炭治理重金属污染提供更多的理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

小麦秸秆生物质炭采用程序控温技术,分别在 300 °C 和 500 °C 的缺氧条件下裂解 2 h,裂解完成降至室温后取出研磨过 100 目筛,留存备用。分别将 300 °C 和 500 °C 制备的小麦秸秆生物质炭命名为 WS300、WS500。

1.2 生物质炭表征

采用元素分析仪(Vario EL, 德国)测定生物质炭中的 C、H、N 和 S 元素含量,通过质量平衡计算 O 含量;采用比表面积分析仪(ASAP 2460, 美国)分析生物质炭的比表面积和孔容;采用扫描电子显微镜及能谱分析仪(Regulus 8220, 日本)分析生物质炭微观形貌和表面元素;采用 X 射线衍射仪(Empyrean, 荷兰)进行物相分析;采用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 6700, 美国)分析生物质炭表面官能团组成;

采用 X 射线光电子能谱仪(Axis Supra+, 日本)分析生物质炭表面化学组成和结构信息。

1.3 等温吸附试验

取 0.1 g 生物质炭加入 50 mL 玻璃离心管中,再加入 pH 为 6.0 的 30 mL 重铬酸钾溶液,其中 Cr(VI) 初始浓度分别为 1、20、40、60、80、100、120、150、200、300 mg/L。用未添加生物质炭的样品作为控制样,用以计算除被生物质炭吸附以外的其他可能损失。恒温振荡(25 °C, 120 r/min)24 h 后,用 0.45 μm 的聚四氟乙烯滤膜进行抽滤,测定上清液的 Cr(VI) 浓度。将吸附 200 mg/L Cr(VI) 的生物质炭样品过滤,将生物质炭冷冻干燥,作为比较吸附前后变化的表征样。

1.4 数据处理

使用 CasaXPS Version 2.3.13 软件对 XPS 数据进行分析、计算。分别使用 Langmuir(式 1)和 Freundlich(式 2)等温吸附模型拟合数据,通过 Origin 2019 软件作图,表达式为:

$$q_e = C_e \times q \times K_L / (1 + K_L \times C_e) \quad (1)$$

$$q_e = K_f \times C_e^{1/n} \quad (2)$$

式中: q_e 为平衡吸附量, mg/g; C_e 为溶液平衡浓度, mg/L; q 为饱和吸附量, mg/g; K_L 为 Langmuir 吸附常数, L/mg; K_f 为容量因子((mg/g)/(mg/L)^{1/n}); n 为非线性因子,表示偏离线性吸附的程度。

2 结果与讨论

2.1 元素组成

不同温度制备的小麦秸秆生物质炭的有机元素组成、比表面积和灰分含量等见表 1。随着温度升高, C 质量分数从 57.10% 升至 79.39%, O 从 36.15% 降至 13.13%, N、H 和 S 整体变化不大。H/C 摩尔比从 WS300 的 0.074 降至 WS500 的 0.052,表明 WS500 缩合度增强; O/C 的摩尔比从 0.632 降至 0.168,表明 WS500 氧化程度降低; (N+O)/C 的摩尔比从 0.670 降至 0.204,表明 WS500 极性变弱、疏水性增强。WS500 有更大的比表面积和孔容,这是因为热解温度越高,生物质中纤维结构等裂解越完全,生物质炭微孔的数量增加,使得生物质炭比表面积和孔容变大^[12]。

2.2 扫描电镜及能谱分析

生物质炭的扫描电镜图和能谱分析结果如图 1 所示。小麦秸秆生物质炭是多孔管状结构,这种结构可能利于吸附 Cr(VI)。热解温度从 300 °C(图 1A)升高到 500 °C(图 1B),生物质炭的孔隙数量和体积明显增加,这使生物质炭有更大的比表面积和孔容,能为

表 1 不同热解温度制备的小麦秸秆生物质炭特征参数
Table 1 Characteristic parameters of wheat straw biochars prepared at different pyrolysis temperatures

样品	有机元素质量分数(%)					原子摩尔比			孔容 (cm ³ /g)	比表面积 (m ² /g)	灰分质量 分数(%)
	C	H	N	S	O	H/C	O/C	(N+O)/C			
WS300	57.10	4.21	2.14	0.40	36.15	0.074	0.632	0.670	0.861	0.272 3	10.6
WS500	79.39	4.10	3.05	0.33	13.13	0.052	0.168	0.204	1.020	2.716 5	31.6

其吸附 Cr(VI) 提供更多的吸附位点, 可能具有更强的吸附能力。这与比表面积结果相吻合(表 1)。从 C 能谱分析结果(图 1D)可知, 生物质炭含 C 丰富。同时, Si(图 1E)和 Al(图 1F)元素在生物质炭表面分布高度重合, 结合微区电镜图(图 1C)和 O 元素分布(图 1H), 说明生物质炭表面分散存在的小颗粒主要是含 Si、Al 和 O 的矿物组分。对吸附 Cr(VI) 后的 WS300

和 WS500 进行能谱检测分析, 结果显示 WS300 吸附 Cr(VI) 后并未检测出显著的 Cr 能谱信号, 而 WS500 吸附 Cr(VI) 后有较为明显的 Cr 信号(图 1G), 这也表明 WS500 对 Cr(VI) 的吸附能力更强。元素 Cr 和 O 在生物质炭表面的分布高度吻合(图 1G 和图 1H), 说明 Cr(VI) 可能更多的是以 HCrO_4^- 或者 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的形态被吸附在生物质炭表面^[13]。

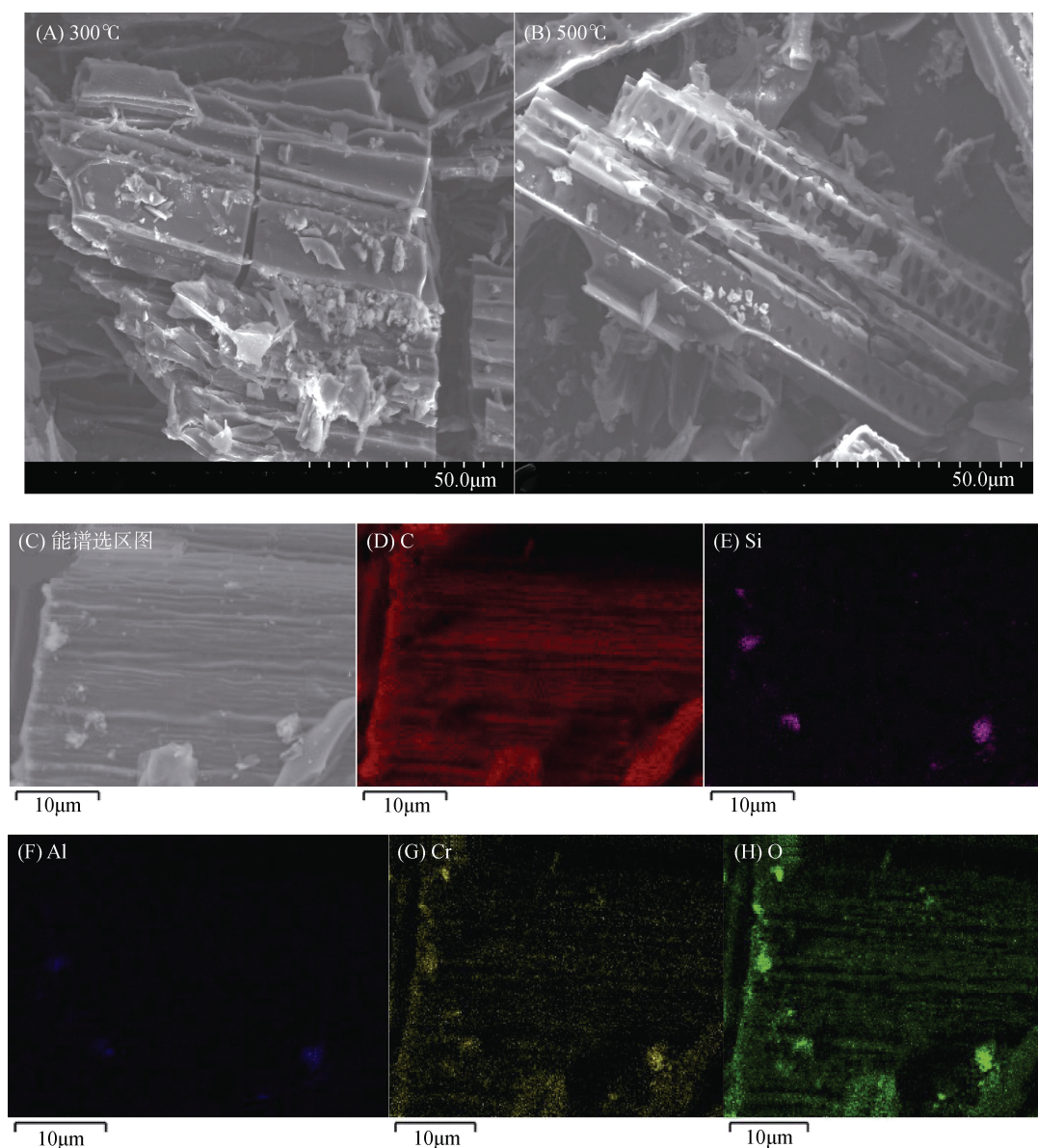


图 1 生物质炭扫描电镜及能谱分析图像
Fig. 1 SEM-EDS images of biochars

2.3 X 射线衍射分析

如图 2 所示, WS300 在 20.8° 、 26.6° 、 36.5° 、 39.4° 、 50.6° 和 60° 处的衍射峰是 SiO_2 信号峰, 在 28.3° 、 40.5° 和 68.1° 处可能是 KCl 的信号峰^[14]。在 $20.8^\circ \sim 26^\circ$ 之间的弱衍射峰是秸秆中纤维素和半纤维素的特征峰^[15]。WS500 的 SiO_2 和 KCl 的衍射峰强度变弱, 在 $20.8^\circ \sim 26^\circ$ 之间的纤维素衍射峰几乎消失, 这可能是由于制备温度升高, 加速了小麦秸秆中的纤维素和矿物质裂解挥发。对比 WS300-Cr, WS500-Cr 在 24.3° 和 25.6° 处有两个较为明显的 Cr 氧化物衍射峰^[16], 说明 Cr(VI) 成功附着在生物质炭表面, 且 WS500 比 WS300 吸附了更多的 Cr(VI)。这与能谱分析结果吻合, 进一步验证了 WS500 有着更好的吸附性能。

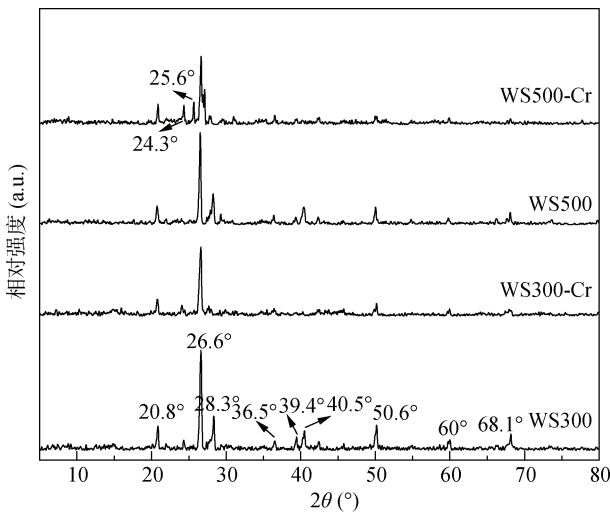
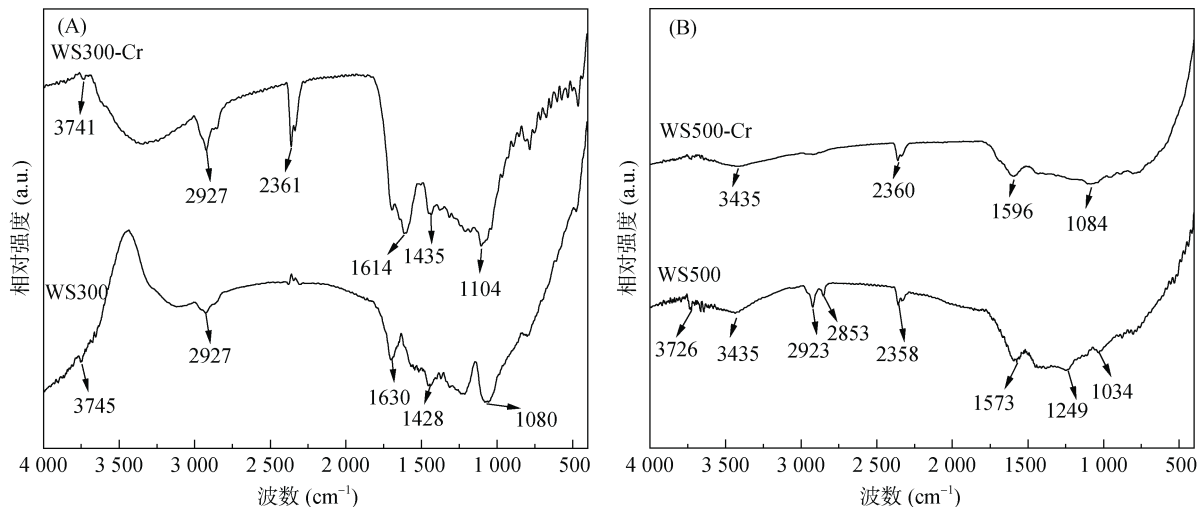


图 2 生物质炭吸附 Cr(VI) 前后的 X 射线衍射图谱
Fig. 2 X-ray diffraction patterns of biochars before and after adsorption of Cr(VI)

2.4 傅里叶变换红外光谱分析

生物质炭吸附 Cr(VI) 前后红外光谱如图 3 所示。在 $3\ 745$ 、 $3\ 726$ 、 $3\ 435\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征峰为 $-\text{OH}$ 伸缩振动峰, $2\ 923\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 927\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰为 $-\text{CH}$ 伸缩振动峰, $1\ 573\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 428\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征峰为 $-\text{COOH}$ 的吸收振动峰, $1\ 630\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 358\ \text{cm}^{-1}$ 处是 $\text{C}=\text{C}$ 的特征峰, $1\ 034\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 080\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为醚键 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动峰^[5,17]。由此可见, 生物质炭含有羧基、酚羟基、酯基等化学官能团。对比 WS300 的红外谱图, WS500 在 $3\ 400 \sim 3\ 750\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了许多 $-\text{OH}$ 伸缩振动引起的吸收强度低的窄峰, 在 $2\ 853\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动引起的特征峰, 在 $1\ 249\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了由酚醇类的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动的吸收峰^[5], 故 WS500 表面的含氧官能团可能较 WS300 更为丰富。吸附 Cr(VI) 后, WS300 中 $3\ 745\ \text{cm}^{-1}$ 处 $-\text{OH}$ 的吸收峰红移至 $3\ 741\ \text{cm}^{-1}$ 处, WS500 中 $3\ 726\ \text{cm}^{-1}$ 处的 $-\text{OH}$ 的吸收峰消失, 可能是 $-\text{OH}$ 与 Cr(VI) 形成氢键^[18]。WS500-Cr 在 $2\ 923\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 853\ \text{cm}^{-1}$ 处的 $-\text{CH}$ 伸缩振动峰变弱, 可能是部分 $-\text{CH}$ 被氧化^[19]。吸附 Cr(VI) 后, WS500 在 $1\ 573\ \text{cm}^{-1}$ 处、WS300 在 $1\ 428\ \text{cm}^{-1}$ 处的 $-\text{COOH}$ 吸收峰分别移至 $1\ 596\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 435\ \text{cm}^{-1}$ 处, 这可能是由于生物质炭表面的羧基等含氧官能团与 Cr(VI) 发生络合反应形成了稳定的化合物^[20]。吸附后 WS300 在 $1\ 630\ \text{cm}^{-1}$ 处、WS500 在 $2\ 358\ \text{cm}^{-1}$ 处的 $\text{C}=\text{C}$ 吸收峰位置分别移动至 $1\ 614\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 360\ \text{cm}^{-1}$ 处, 这可能是部分 $\text{C}=\text{C}$ 与 Cr(VI) 发生配位反应^[21]。



(A. WS300; B. WS500)

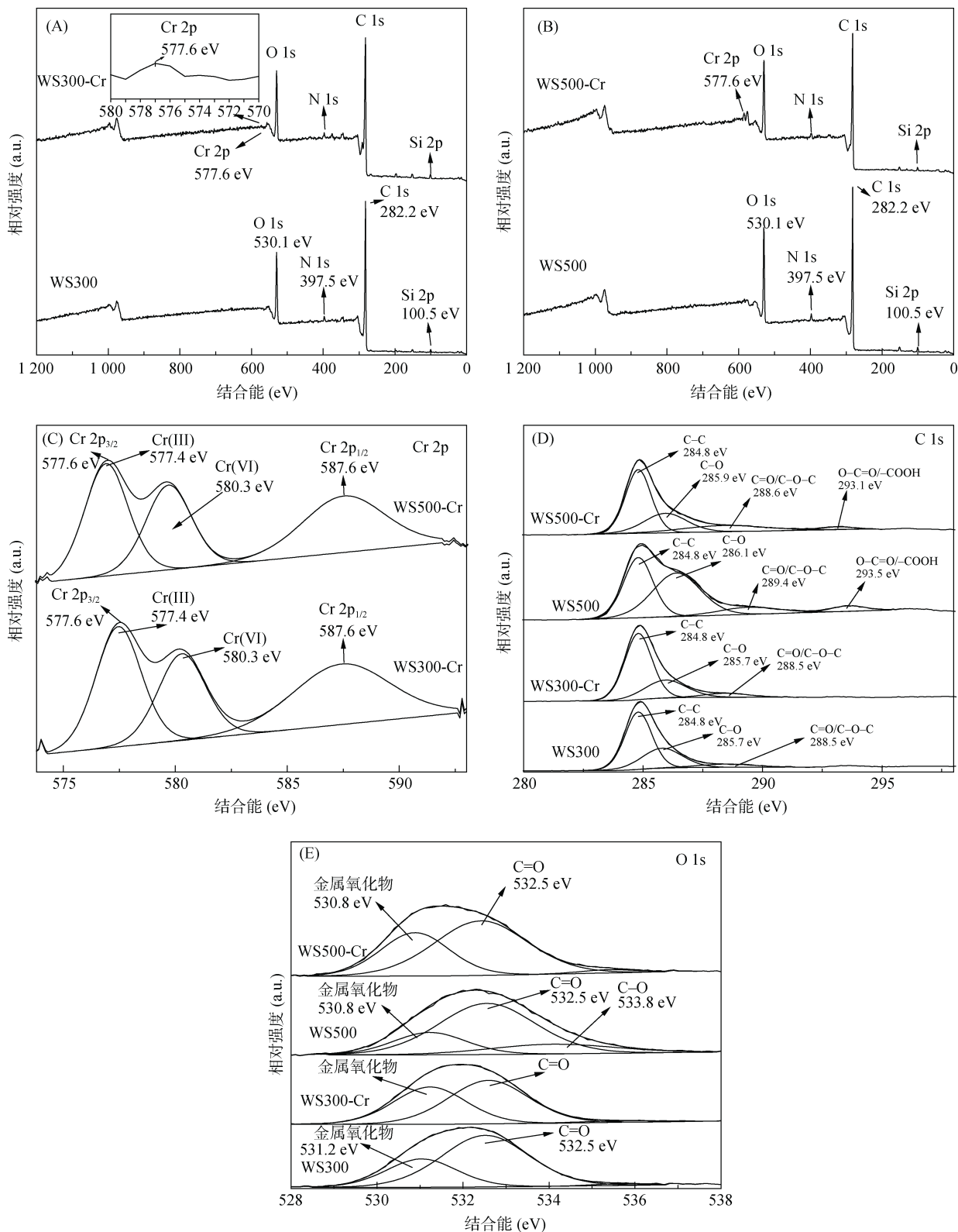
图 3 生物质炭吸附 Cr(VI) 前后的红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectra of biochars before and after adsorption of Cr(VI)

2.5 X 射线光电子能谱分析

图 4A 和图 4B 是 WS300 和 WS500 吸附 Cr(VI) 前后的 XPS 谱图。由图可得，吸附 Cr(VI) 前 WS300

和 WS500 均在 100.5、282.2、397.5 和 530.1 eV 处出现了 Si 2p、C 1s、N 1s 和 O 1s 元素，吸附后均在 577.6 eV 处新出现了 Cr 2p 吸收峰^[22-23]。在能谱分析



(A. WS300 谱图; B. WS500 谱图; C. Cr 2p; D. C 1s; E. O 1s)

图 4 生物质炭吸附前后的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS spectra of biochars before and after adsorption

和 XRD 结果中, WS300 吸附 Cr(VI) 后并未观察到明显的 Cr(VI) 信号峰, 而 XPS 结果证实 WS300 吸附 Cr(VI) 后确实能检测到 Cr 信号峰, 说明 WS300 成功吸附了 Cr(VI), 且其吸附量要低于 WS500。

图 4C 是 WS300 和 WS500 吸附 Cr(VI) 后 Cr 2p 的吸收谱分布区域。吸附后 WS300 和 WS500 均在 577.6 eV 和 587.6 eV 处出现了 Cr 2p_{3/2} 和 Cr 2p_{1/2} 峰。对 Cr 2p_{3/2} 峰再次进行分峰, 在 577.4 eV 和 580.3 eV 处出现了 Cr(III) 和 Cr(VI) 的峰, 说明有部分 Cr(VI) 被生物质炭还原, 这与红外分析预示 Cr(VI) 可能参与氧化生物质炭部分官能团相符合^[23]。

图 4D 为 WS300 和 WS500 吸附前后的 C 1s 光谱图。吸附前 WS300 的 C 1s 拟合出 3 个峰: 结合能 284.8 eV 对应的是 C-C(61.17%), 285.7 eV 对应 C-O(31.61%), 288.5 eV 对应 C=O/C-O-C(7.22%)。WS500 的 C 1s 拟合出 4 个峰: 结合能 284.8 eV 对应的 C-C(39.48%), 286.1 eV 对应的 C-O(46.74%), 289.4 eV 对应的 C=O/C-O-C(9.56%)以及 293.5 eV 对应的 O-C=O/-COOH(4.22%)^[22]。WS300 和 WS500 的碳分峰中含碳氧官能团相对含量分别为 38.83% 和 60.52%, 说明较高温度制备的小麦秸秆生物质炭表面含氧官能团的比重增大, 更多的含氧官能团有利于生物质炭吸附 Cr(VI)^[24]。吸附 Cr(VI) 后, WS300 的 C 1s 拟合峰的相对含量发生变化: 结合能 284.8 eV 对应的 C-C(66.01%), 285.7 eV 对应 C-O(27.47%), 288.5 eV 对应 C=O/C-O-C(6.52%)。而 WS500 吸附 Cr(VI) 后 C 1s 拟合峰相对含量和碳结合能位置均发生了变化: 284.8 eV 对应的 C-C(53.31%), 285.9 eV 对应的 C-O(37.13%), 288.6 eV 对应的 C=O/C-O-C(6.7%)以及 293.1 eV 对应的 O-C=O/-COOH(2.86%)。吸附 Cr(VI) 后, WS300 和 WS500 的 C-C 的含量分别升高了 4.84% 和 13.83%, 说明 WS500 可能有更多的 C=C 被 Cr(VI) 氧化裂解成 C-C^[25]。WS300-Cr 和 WS500-Cr 的 C-O 的相对含量分别降低了 4.14% 和 9.61%, C=O/C-O-C 的含量分别减少了 0.7% 和 2.86%, 这表明 Cr(VI) 可能与 C-O、C=O 等官能团存在相互作用^[20]。WS500-Cr 中, O-C=O/-COOH 的碳结合能从 293.5 eV 降至 293.1 eV, 相对含量从 4.22% 降至 2.86%, 表明 O-C=O/-COOH 可能与 Cr(VI) 发生螯合作用吸附在生物质炭表面^[26]。

图 4E 为 WS300 和 WS500 吸附 Cr(VI) 前后的 O 1s 分峰图。吸附前 WS300 分 2 个峰: 531.2 eV 处的峰为金属氧化物中的 O(30.75%), 532.5 eV 处的峰是 C=O 中的 O(69.25%)。吸附前 WS500 的 O 1s 拟合

出 3 个峰: 530.8 eV 处的峰是金属氧化物中的 O(21.6%), 532.5 eV 处的峰是 C=O 中的 O(66.8%), 533.8 eV 处的峰是 C-O 中的 O(11.6%)^[22]。吸附后 WS300 和 WS500 的金属氧化物的结合能和相对含量并未发生明显变化, WS300 和 WS500 的 C=O 的相对含量分别降至 56.4% 和 59.4%, WS500 的 C-O 的拟合峰几乎消失, 说明部分 C=O 和 C-O 可能与 Cr(VI) 发生配位反应, 以及少量的 C=O 和 C-O 被氧化^[20]。这与吸附后的 C 1s 分峰的结果相吻合。

2.6 吸附等温线

如图 5, 随着 Cr(VI) 离子浓度的增大, WS300 和 WS500 对 Cr(VI) 的平衡吸附量均逐渐增加。当 Cr(VI) 初始浓度达到 200 mg/L 时, 两种生物质炭对 Cr(VI) 的吸附逐渐饱和, 吸附曲线趋于平缓。这是因为在溶液中 Cr(VI) 浓度较低时, 生物质炭表面大量的吸附位点未被全部占据, 因此在 Cr(VI) 浓度增大时, 吸附量也会增大。另外, 溶液中 Cr(VI) 浓度增大, 与生物质炭表面的传质驱动力增大, 进而容易被生物质炭吸附^[27]。但随着 Cr(VI) 浓度进一步增加, 吸附位点近乎被 Cr(VI) 全部占据, 此时吸附达到饱和状态。由表 2 可知, WS300 和 WS500 对 Cr(VI) 的饱和吸附量 q 分别为 12.07 mg/g 和 23.39 mg/g, 说明 WS500 的吸附能力更强。Freundlich 模型中的 K_f 值和 Langmuir 模型中的 K_L 值均能表示生物质炭吸附能力的强弱, 其值大于 1 说明吸附容易进行^[28]。由表 2 可知, WS500 和 WS300 的 K_f 均大于 1, 且 WS500 的 K_f 和 K_L 值均大于 WS300, 这也说明了 WS500 对 Cr(VI) 的吸附能力更强。这是因为, 一方面 500 °C 制备的生物质炭的比表面积大于 300 °C 制备的生物质炭, 较大的比表面积提供了更多的吸附位点, 吸附

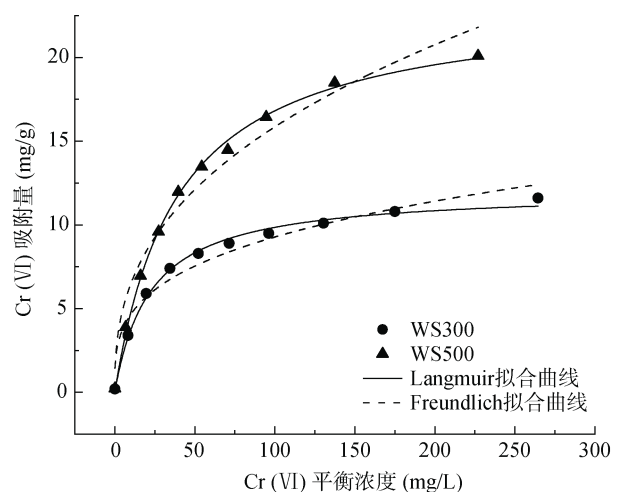


图 5 Cr(VI) 在 WS300 和 WS500 上的吸附等温线
Fig. 5 Adsorption isotherms of Cr(VI) on WS300 and WS500

表 2 Cr(VI) 在 WS300 和 WS500 上的吸附等温线拟合参数
Table 2 Adsorption isotherm parameters of Cr(VI) adsorption on WS300 and WS500

生物质炭	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	q (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	n	K_f (mg/g)/(mg/L) ^{1/n}	R^2
WS300	12.07	0.026	0.994	2.337	2.335	0.955
WS500	23.39	0.045	0.998	2.570	2.642	0.965

性能则越好;另一方面,FTIR 和 XPS 分析表明 WS500 相对 WS300 有更多的活性官能团,如 $-OH$ 、 $O-C=O$ 、 $-COOH$ 等,易与 Cr(VI) 相互作用来提高生物质炭的吸附性能。由表 2 可知,WS300 和 WS500 的 Langmuir 方程的拟合参数 R^2 分别为 0.998 和 0.994, Freundlich 方程的拟合参数 R^2 分别为 0.965 和 0.955。因此, Langmuir 模型的拟合效果更佳,更适合描述生物质炭对 Cr(VI) 的吸附过程,说明 Cr(VI) 在生物质炭表面的吸附是单分子层吸附且伴随着非均匀表面吸附^[29]。

3 结论

热解温度明显影响小麦秸秆生物质炭的理化性质和对 Cr(VI) 的吸附能力。热解温度从 300 °C 上升至 500 °C, 生物质炭中 C 含量明显增加, 缩合度增强, 极性和亲水性减弱, 比表面积和孔容增大, $-OH$ 等官能团含量更丰富, 且在碳分峰中的含氧官能团的比重也更高, 对 Cr(VI) 的吸附能力也更强。WS300 和 WS500 对 Cr(VI) 吸附等温数据更符合 Langmuir 等温吸附方程, 说明主要以单分子层吸附为主。小麦秸秆生物质炭对 Cr(VI) 的吸附机理主要是通过其表面的羟基、羧基、酯基等官能团与 Cr(VI) 发生络合和氧化还原等相互作用。

参考文献:

[1] 何雨江, 陈德文, 张成, 等. 土壤重金属铬污染修复技术的研究进展[J]. 安全与环境工程, 2020, 27(3): 126-132.

[2] 金晓丹, 田永强, 吴昊, 等. 制革行业土壤铬污染特征及其影响因素[J]. 环境工程, 2021, 39(12): 206-211, 219.

[3] 谢祖彬, 刘琦, 许燕萍, 等. 生物炭研究进展及其研究方向[J]. 土壤, 2011, 43(6): 857-861.

[4] Li C J, Zhang L, Gao Y, et al. Facile synthesis of nano ZnO/ZnS modified biochar by directly pyrolyzing of zinc contaminated corn stover for Pb(II), Cu(II) and Cr(VI) removals[J]. Waste Management, 2018, 79: 625-637.

[5] 刘长涛, 侯建伟, 索全义, 等. 玉米秸秆生物质炭基肥的结构与性质表征[J]. 土壤, 2019, 51(3): 465-469.

[6] 陈温福, 张伟明, 孟军. 农用生物炭研究进展与前景[J]. 中国农业科学, 2013, 46(16): 3324-3333.

[7] 王谦, 李延, 孙平, 等. 含铬废水处理技术及研究进展[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(S2): 150-156.

[8] 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.

[9] 李必才, 邓舒畅. 黑茶茶渣制备生物炭吸附废水中 Cr(VI) 研究[J]. 科技创新与应用, 2019(27): 75-77, 80.

[10] 白天霞, 杨玲聪, 徐永刚. 不同热解温度玉米秸秆生物炭吸附六价铬的性能研究[J]. 轻工科技, 2019, 35(12): 24-25.

[11] 王帅, 商建英, 胡克林, 等. 溶液初始 pH 值及裂解温度对玉米秸秆基生物炭吸附 Cr(VI) 的影响[J]. 农业资源与环境学报, 2016, 33(5): 443-448.

[12] 简敏菲, 高凯芳, 余厚平. 不同裂解温度对水稻秸秆制备生物炭及其特性的影响[J]. 环境科学学报, 2016, 36(5): 1757-1765.

[13] 蒋慧, 郝雅琼, 王荔霄, 等. 改性小麦秸秆生物炭对水中 Cr(VI) 的吸附性能[J]. 江苏农业科学, 2020, 48(7): 250-255.

[14] Xiao X, Chen B L, Zhu L Z. Transformation, morphology, and dissolution of silicon and carbon in rice straw-derived biochars under different pyrolytic temperatures[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(6): 3411-3419.

[15] Xiao F, Huang J C H. Comparison of biosorbents with inorganic sorbents for removing copper(II) from aqueous solutions[J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90(10): 3105-3109.

[16] Lyubchik S I, Lyubchik A I, Galushko O L, et al. Kinetics and thermodynamics of the Cr(III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004, 242(1/2/3): 151-158.

[17] Tang L, Yang G D, Zeng G M, et al. Synergistic effect of iron doped ordered mesoporous carbon on adsorption-coupled reduction of hexavalent chromium and the relative mechanism study[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 239: 114-122.

[18] Li A Y, Ge W Z, Liu L H, et al. Synthesis and application of amine-functionalized MgFe₂O₄-biochar for the adsorption and immobilization of Cd(II) and Pb(II)[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 439: 135785.

[19] 徐光宪, 赵琛. 碳氢化合物中化学键的键能和键热[J]. 化学学报, 1956, 14(6): 426-440.

- [20] Wan Z H, Cho D W, Tsang D C W, et al. Concurrent adsorption and micro-electrolysis of Cr(VI) by nanoscale zerovalent iron/biochar/Ca-alginate composite[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 247: 410–420.
- [21] Zhang H, Xiao R, Li R H, et al. Enhanced aqueous Cr(VI) removal using chitosan-modified magnetic biochars derived from bamboo residues[J]. *Chemosphere*, 2020, 261: 127694.
- [22] Zhang H, Li R H, Zhang Z Q. A versatile EDTA and chitosan bi-functionalized magnetic bamboo biochar for simultaneous removal of methyl orange and heavy metals from complex wastewater[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 293: 118517.
- [23] Cai W Q, Li Z L, Wei J H, et al. Synthesis of peanut shell based magnetic activated carbon with excellent adsorption performance towards electroplating wastewater[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2018, 140: 23–32.
- [24] Hsu N H, Wang S L, Liao Y H, et al. Removal of hexavalent chromium from acidic aqueous solutions using rice straw-derived carbon[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171(1/2/3): 1066–1070.
- [25] Lu W H, Li J H, Sheng Y Q, et al. One-pot synthesis of magnetic iron oxide nanoparticle-multiwalled carbon nanotube composites for enhanced removal of Cr(VI) from aqueous solution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 505: 1134–1146.
- [26] Xu X Y, Huang H, Zhang Y, et al. Biochar as both electron donor and electron shuttle for the reduction transformation of Cr(VI) during its sorption[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 244: 423–430.
- [27] 何余生, 李忠, 奚红霞, 等. 气固吸附等温线的研究进展[J]. *离子交换与吸附*, 2004, 20(4): 376–384.
- [28] 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(1/2/3): 816–822.
- [29] 卢少勇, 万正芬, 李锋民, 等. 29种湿地填料对氨氮的吸附解吸性能比较[J]. *环境科学研究*, 2016, 29(8): 1187–1194.