

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2019.264

氯化锌改性玉米秸秆生物炭对 Cr(VI) 的吸附特性研究

安 强, 乔卢阿里·科阿里, 金 琳, 黎 铮, 焦乙泉, 罗 倩

(重庆大学 环境与生态学院, 重庆 400045)

摘要: 为了提高对废水中 Cr(VI) 的去除效率, 获得高效且成本低廉的吸附剂, 以农业废弃物玉米秸秆为原材料制备生物炭, 并采用氯化锌对其进行改性。实验表明, 在固液比为 2 g/L、pH 为 2、Cr(VI) 溶液初始质量浓度为 100 mg/L、吸附时间为 6 h 时, 最佳改性剂比例条件下改性炭的去除率能够达到 99.3%, 比未改性的生物炭高 73.7%。此外, 考察了单一因素改性剂比例、溶液 pH、吸附温度、离子强度对吸附效果的影响。同时研究了改性炭对 Cr(VI) 的吸附动力学和吸附等温线。结果说明该吸附是自发、熵增的吸热过程且吸附反应符合准二级动力学方程和 Langmuir 等温模型, 最大饱和吸附容量为 72.46 mg/g。通过扫描电镜(scanning electron microscopy)、傅里叶红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy)、X 射线衍射(X-ray diffraction)等方法对原炭(biochar)和改性生物炭(modified biochar)进行表征, 分析表明改性炭微孔结构明显, 表面粗糙, 吸附位点增加, 芳香化程度提高, 从而提高了吸附性能, 且锌以氢氧化物颗粒形式存在于生物炭表面。

关键词: 玉米秸秆; 改性生物炭; 六价铬; 吸附; 机理

中图分类号: TQ424.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2020)10-104-10

Study on adsorption property of Cr(VI) by zinc chloride modified corn stalk biochar

AN Qiang, Chorloulaly Koualee, JIN Lin, LI Zheng, JIAO Yixiao, LUO Qian

(School of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

Abstract: To improve the removal efficiency of chromium in the water and obtain a kind of adsorbent with low-cost and high efficiency, corn stover biochar was produced and modified by zinc chloride ($ZnCl_2$). The experimental results show that when the dosage of modified carbon is 2 g/L, the initial pH is 2, the initial concentration of Cr(VI) is 100 mg/L and the adsorption time is 6 h, the Cr(VI) removal rate can reach 99.3% under the optimal modifier ratio, which is 73.7% higher than that of unmodified biochar. Furthermore, the effects of single factors such as modifier ratio, solution pH, adsorption temperature and ionic strength on the adsorption performance were investigated. The adsorption kinetics and adsorption isotherms of modified carbon on Cr(VI) were also studied. The results indicate that the adsorption is a spontaneous endothermic process and the adsorption reaction is in accordance with the quasi-second-order kinetic equation and the Langmuir isothermal model. The maximum saturated adsorption capacity is

收稿日期: 2019-10-16 网络出版日期: 2019-12-17

基金项目: 重庆市技术创新与应用示范(社会民生类)一般项目(cstc2018jcsx-msybX0308)。

Supported by Chongqing Technology Innovation and Application Demonstration (Social and Livelihood) Project (cstc2018jcsx-msybX0308).

作者简介: 安强(1979—), 重庆大学副教授, 博士生导师、主要从事水污染控制理论与技术等方面的研究, (E-mail) anqiang@cqu.edu.cn。

72.46 mg/g. The biochar (BC) and modified biochar (MBC) were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD). The analysis shows that the surface of the modified carbon is rough with obvious microporous structure, increased adsorption sites and aromatization, thereby improving the adsorption performance, and zinc is present on the surface of the biochar as hydroxide particles.

Keywords: corn straw; modified biochar; hexavalent chromium; adsorption; mechanism

随着工业的发展,电镀、皮革鞣制加工和纺织等行业的含铬废水排入水体中,对水环境造成了巨大污染^[1]。Cr(VI)的毒性高,可溶解并且迁移能力强,容易通过食物链积累于各种生物体内,危害人和动物的健康。目前,从水相中去除 Cr(VI)的技术很多,例如化学沉淀法、离子交换法、生物吸附、膜分离法等等^[2],这些方法处理过程较复杂并且成本较高。与之相比,吸附法由于效果好,操作简单,成本低,无二次污染而被广泛采用^[3]。

生物炭作为一种新型吸附材料,是生物质在缺氧条件下热解转化而成的副产物^[4],其性质稳定,具有发达的孔隙结构和丰富的表面官能团,在重金属污染修复方面受到了广泛关注^[5,6]。然而,生物质直接热解得到的炭质材料吸附效果有限,常常需要通过改性处理来提高对重金属的吸附效果^[7]。目前,生物炭的改性方法包括酸改、碱改、金属盐浸渍改性等等^[1]。在各种改性剂中,氯化锌对生物质原材料具有润胀、催化脱水和造孔的作用,对生物炭微孔的形成发挥着重要的作用,成为了环境领域的研究热点^[4,6]。此外,随着现代废物技术的发展,利用农业废弃物作为可持续替代资源制备炭质材料对实现废物资源化利用具有重要的意义^[5]。基于此,笔者选用废弃物玉米秸秆作为原材料制备了生物炭,并用氯化锌进行改性,提高其对 Cr(VI)的吸附性能,为含铬废水的处理以及获得高效廉价的生物炭吸附材料的应用提供支持。考察了改性剂比例、溶液 pH、吸附温度、离子强度对吸附效果的影响,通过扫描电子显微镜 (SEM)、傅里叶红外光谱分析仪 (FTIR)、X 射线衍射仪 (XRD) 对改性前后生物炭的理化性质进行了表征并进一步探究其吸附机理。

1 材料和方法

1.1 实验材料和样品

材料:本实验选用的玉米秸秆购于重庆某农贸市场,对原材料进行预处理即筛选、破碎、阴干,粉碎粒径约为 0.5~1.0 cm 并在 60 °C 条件下烘至 24 h,密封保存备用。

药品:盐酸、氯化锌、重铬酸钾、硫酸、磷酸、二苯碳酰二肼,均为分析纯。

仪器:UV-1200 紫外分光光度计(北京普析通用公司)、GF110-B 热解炉(南京薄蕴通仪器科技有限公司)、SHZ-82 恒温振荡器(国华企业有限公司)、PHB-5pH 计(杭州奥利龙仪器有限公司)、AL104 分析天平(梅特勒-托利多仪器有限公司)、FEI Nova Nano 扫描电镜(上海禹重实业有限公司)、傅里叶变换红外光谱仪(Thermo 仪器公司)、D/Max 1200X 射线衍射分析仪(Rigaku 仪器公司)等。

1.2 生物炭的制备

原炭的制备(biochar, BC):在无氧或缺氧状态下(充 N₂),热解一定质量的玉米秸秆。升温速率 5 °C/min,在 500 °C 下保持 2 h。热解完成后称重,研磨过 40 目筛后烘干密封储存备用,此时得到的产物为玉米秸秆原炭。

改性炭的制备(modified biochar, MBC):一定质量原炭与 5% 盐酸按照固液比为 1:5 混合搅拌 4 h,用去离子水充分清洗后(洗后液 pH 为中性)置烘箱中干燥 24 h。然后将生物炭按照固液比 1:5 加入到 ZnCl₂ 溶液中(ZnCl₂ 和 BC 质量比设定为 0, 0.15, 0.30, 0.45, 0.60 和 0.75),搅拌 4 h 后烘干,然后进行二次热解,温度设定 400 °C,热解完成后碾磨过 100 目分样筛,此时得到的产物为改性生物炭,装入密封袋后存储备用。

1.3 材料表征

用扫描电子显微镜(SEM)对 BC 和 MBC 的形貌结构进行了表征(FEI Nova 400 FEG-SEM)。用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析了生物炭上的官能团(Nicolet Is 5)。用 X 射线衍射仪(D/max-2500, 日本 Rigaku)分析了生物炭的晶体结构。

1.4 Cr(VI)吸附单因素实验

1.4.1 改性剂比例的影响

为了评价不同质量 ZnCl₂ 改性后的生物炭对 Cr(VI)的吸附效果,分别称取不同质量改性剂改性后的生

物炭 0.1 g (ZnCl_2 和 BC 质量比设定为 0, 0.15, 0.30, 0.45, 0.60 和 0.75), 加入 50 mL 质量浓度为 100 mg/L 的 Cr(VI) 溶液, 初始 pH 控制在 2, 恒温振荡, 转速为 120 r/min, 温度设定为 30 $^{\circ}\text{C}$ 。分别在震荡时间为 0, 0.25, 0.5, 1, 2, 3, 4, 6 h 时, 取样后用 0.45 μm 滤膜过滤, 用紫外分光光度法测定 Cr(VI) 的质量浓度。

1.4.2 pH 的影响

Cr(VI) 初始质量浓度为 100 mg/L, 溶液体积 50 mL, 用 1 mol/L 的 NaOH 和 1 mol/L 的 HCl 调节溶液的 pH 值分别为 2, 3, 4, 5, 6, 7, 改性炭 (ZnCl_2 和 BC 质量比为 0.45 : 1) 投加量为 0.05 g, 温度设定 30 $^{\circ}\text{C}$ 。转速为 120 r/min 恒温振荡 24 h 后, 取样后用 0.45 μm 滤膜过滤, 测定 Cr(VI) 的质量浓度。

1.4.3 吸附温度的影响

Cr(VI) 初始质量浓度为 50, 75, 100 mg/L, 溶液体积 50 mL, pH 调节为 2, 改性炭 (ZnCl_2 和 BC 质量比为 0.45 : 1) 投加量为 0.05 g, 恒温振荡, 转速为 120 r/min, 温度设定为 25, 30, 35, 40 $^{\circ}\text{C}$ 。振荡 24 h 后, 取样后用 0.45 μm 滤膜过滤, 测定 Cr(VI) 的质量浓度。

1.4.4 离子强度的影响

分别用 0, 0.001, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 mol/L 的氯化钠溶液配置 50 mL 质量浓度为 100 mg/L 的 Cr(VI) 溶液, 加入 0.05 g 的改性炭 (ZnCl_2 和 BC 质量比为 0.45 : 1), 恒温振荡, 转速为 120 r/min, 温度设定为 30 $^{\circ}\text{C}$ 。振荡 24 h 后, 取样后用 0.45 μm 滤膜过滤, 测定 Cr(VI) 的质量浓度。

1.5 动力学实验

Cr(VI) 初始质量浓度为 100 mg/L, 溶液体积 50 mL, pH 调节为 2, 改性炭 (ZnCl_2 和 BC 质量比为 0.45 : 1) 投加量为 0.05 g, 温度设定 30 $^{\circ}\text{C}$, 转速为 120 r/min 恒温振荡。分别在时间为 0, 0.25, 0.5, 1, 2, 3, 4, 8, 12, 24 h 时, 取样后用 0.45 μm 滤膜过滤, 测定 Cr(VI) 的质量浓度。

1.6 吸附等温线的测定

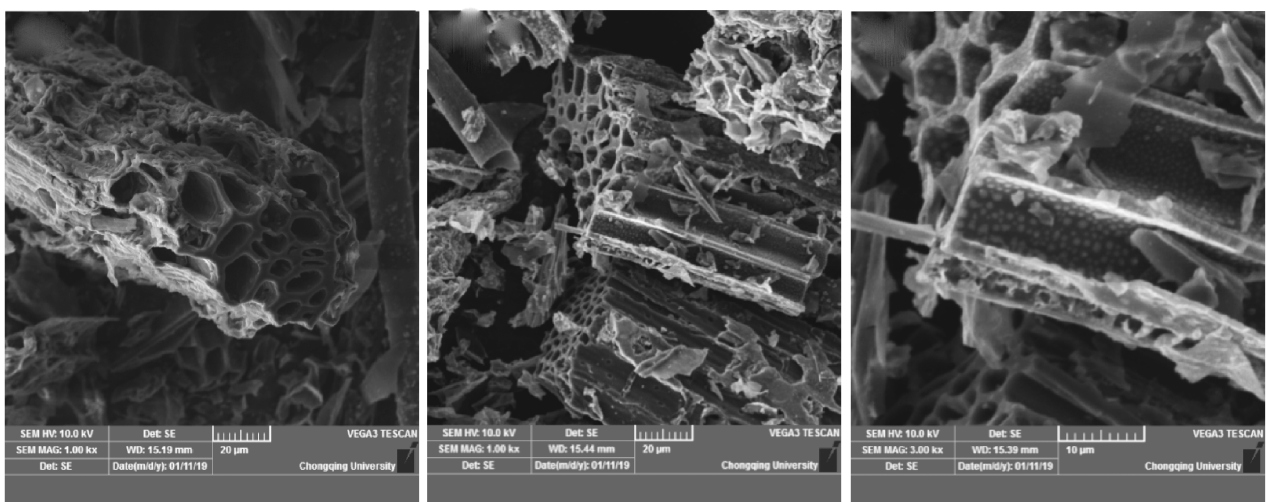
Cr(VI) 初始质量浓度梯度 25, 50, 75, 100, 200, 300, 400, 500 mg/L, 溶液体积 50 mL, pH 调节为 2, 改性炭 (ZnCl_2 和 BC 质量比为 0.45 : 1) 投加量为 0.05 g, 温度设定 30 $^{\circ}\text{C}$ 。振荡 24 h 后, 取样后用 0.45 μm 滤膜过滤, 测定 Cr(VI) 的质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 理化性质的表征

2.1.1 扫描电镜

通过扫描电镜(图 1)比较了改性前后生物炭表面形态变化。可以看出未经过改性的生物炭表面相对平



(a) 未改性生物炭

(b) 改性生物炭(20 μm)

(c) 改性生物炭(10 μm)

图 1 生物炭扫描电镜图

Fig. 1 SEM photographs of biochar

坦,孔隙疏松,几乎没有微孔。改性后的生物炭有更加清晰明显的孔道轮廓,孔径较小且排列致密,微孔结构明显,这可能是因为改性过程中反应强烈,改性剂对生物炭有造孔的作用^[6]。良好的孔隙结构增大了生物炭的表面积和孔隙率,并且改性后生物炭表面更加粗糙从而为重金属提供了吸附位点,有利于 Cr(VI)的吸附。此外,通过进一步放大改性生物炭的扫描电镜图可以看到,生物炭表面粗糙且均匀分布有许多白斑,可能是改性过程中在生物炭表面形成的锌颗粒物质,这与 Li 等^[4]的研究结果一致。

2.1.2 傅里叶红外光谱图

红外光谱(图 2)显示了改性前后及吸附后生物炭的表面官能团变化。在 $3\ 410\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰代表羟基—OH 官能团的伸缩振动^[7],且在改性后峰移动到了 $3\ 576\ \text{cm}^{-1}$ 。在 $1\ 610\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰与—OH 和羰基中 C=O 的伸缩振动有关^[4,8]。在 $1\ 150\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰代表 C—O 的对称拉伸振动^[9]。在 $823\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为脂族上 C—H 的面外弯曲振动^[10]。在 $1\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰与 C=C 的伸缩振动有关^[11]。 $2\ 357\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰代表 CO_2 导致的 C—O 官能团的不对称伸缩振动,在原炭中显示为倒峰^[2,12]。

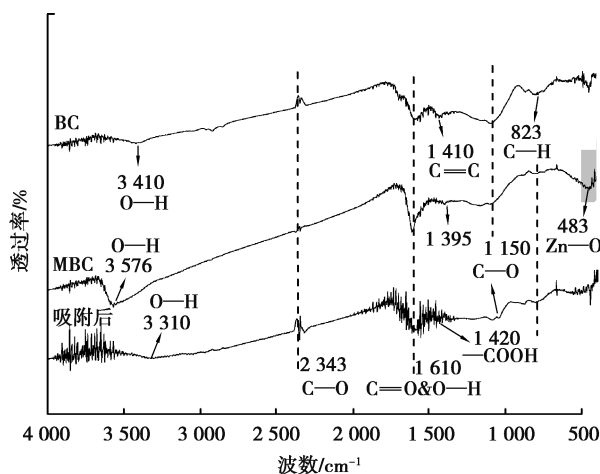


图 2 生物炭傅里叶红外光谱图

Fig. 2 Fourier transform infrared spectrum analysis of biochars

氯化锌改性后羰基 C=O 的吸收峰增强,C—H 吸收峰增强减弱,表明改性过程使生物炭的芳香化程度提高,增强了阳离子- π 作用从而为生物炭表面提供了活性位点^[13,14]。在 $483\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰与 Zn—O 的拉伸振动有关^[15-17],并且由于—OH 官能团的吸收峰增强,所以可以推测 ZnCl_2 在改性过程中生成了 Zn 的氢氧化物,这与 Xia 等^[6]的研究一致,且通过 XRD 图谱分析得到证实。

当生物炭与 Cr(VI) 发生吸附反应后,通过红外光谱可以看出部分官能团的特征峰发生了偏移。 $3\ 576, 1\ 150, 1\ 608, 1\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰的波数发生移动,表明—OH、C—O、C=O、C=C 和—COOH 等官能团均与 Cr(VI) 的吸附过程有关。代表—OH、C—O 和 C=O 基团的吸收峰在吸附后向低波数偏移,主要是因为与 Cr(VI) 基团相结合,与 Cr(VI) 的氧化还原有关^[18]。 $1\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 吸收峰发生偏移,归因于环状结构上的 C=C 或 $1\ 427\ \text{cm}^{-1}$ 处的羧基基团与 Cr(VI) 的反应^[19,20]。Hsu 等^[21] 采用 X 射线吸收光谱(XAS)结合红外研究黑炭对 Cr(VI) 的吸附指出:生物炭表面—OH 和 C—O 基团参与 Cr(VI) 的吸附过程,能够为 Cr(VI) 的还原提供质子,并且吸附剂表面的羧基基团与还原产物 Cr(III) 发生络合以及沉淀作用。Gan 等^[22] 和 Suksabye 等^[23] 同样指出—OH 和 C=O 对 Cr(VI) 氧化还原起重要作用。此外,文献[18]和[24]采用 X 射线光电子能谱(XPS)和红外结合说明了 C=C 在吸附过程中与 Cr(VI) 发生了氧化还原作用,而羧基基团—COOH 主要是通过 Cr(VI) 的还原产物 Cr(III) 发生了结合。综上所述,氯化锌改性的生物炭吸附 Cr(VI) 包括直接吸附和还原 2 种途径,其中—OH、C—O、C=O、C=C 和—COOH 等官能团对 Cr(VI) 的吸附和还原起重要的作用。

2.1.3 X 衍射图(XRD)分析

改性前后生物炭的 XRD 图谱如图 3 所示。在原炭和改性炭都观察到对应的 SiO_2 石英峰 26.6° ^[25] (PDF No.85-0930 和 PDF No.46-1045)。改性后生物炭出现了新的衍射峰 2θ 为 $15.7^\circ, 31.3^\circ, 39.5^\circ, 54.7^\circ, 56.0^\circ$ 和 57.1° ,与 Zn(OH)Cl (PDF No.72-0525) 相符,分别对应晶面(002)、(113)、(123)、(023)、(040)、(223),表明生

物炭表面 Zn 主要以 Zn—OH 的形式存在^[6]。

2.2 单因素对吸附的影响

2.2.1 改性剂比例的影响

不同质量比(氯化锌/原炭)改性的玉米秸秆生物炭对 Cr(VI)的吸附见图 4,可以明显看出,所有改性后的生物炭均比未改性的生物炭(即改性剂与原炭质量比为 0:1)对 Cr(VI)的去除效率高,说明了经过氯化锌的改性提高了生物炭对 Cr(VI)的吸附。改性剂与原炭质量比为 0.45:1 时改性的生物炭的吸附效果最好,最快达到吸附平衡且 6 h 后去除率达到 99.3%,比质量比为 0:1(25.6%),0.15:1(65.9%),0.30:1(89.8%),0.45:1(99.3%),0.60:1(97.7%),0.75:1(95.91%)改性生物炭的去除率高出 73.7%,33.4%,9.5%,1.6%,3.4%。虽然改性剂与原炭质量比为 0.60:1 和 0.75:1 时改性的生物炭在 6 h 去除率同样能达到 95% 以上,但其吸附速率远小于 0.45:1 的改性生物炭。在吸附过程进行 1 h 时,质量比为 0.45:1(氯化锌/原炭)改性生物炭的去除率(81.5%)比质量比为 0.60:1(58.4%)和 0.75:1(55.6%)的高 23.1%,25.9%。

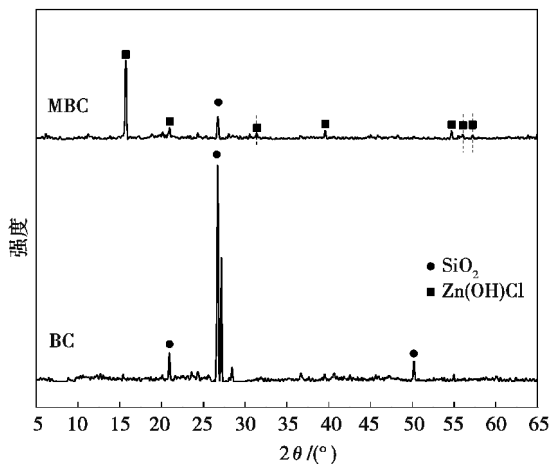


图 3 改性生物炭 XRD 谱图

Fig. 3 XRD spectrogram of modified biochar

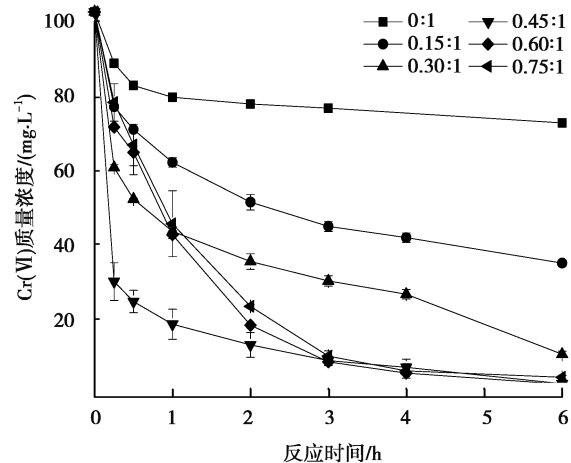


图 4 改性剂比例对吸附 Cr⁶⁺ 的影响

Fig. 4 Effect of modifier ratio on Cr⁶⁺ adsorption

当改性剂与原炭的质量比从 0:1 增加到 0.45:1 时,改性炭的 Cr(VI) 的去除率逐渐提高,可能的原因是改性过程中氯化锌的造孔作用促进生物炭微孔结构的形成^[26],吸附位点增加。然而,当改性剂过量时,吸附变慢,较长时间达到平衡,可能是因为过量金属离子堵塞了形成的微孔^[27],说明改性剂在一定的剂量范围内对改性效果是最好的。这与 Yu 等^[16]的研究结果一致。

2.2.2 pH 的影响

溶液 pH 值是吸附过程中的重要参数之一,它会对吸附剂的表面电荷以及吸附质的形态产生影响^[22]。图 5 为 pH 值影响曲线。pH 从 2 变化到 7 时,吸附容量从 68.7 mg/g 下降到 24.9 mg/g,说明随 pH 值的上升,改性生物炭对 Cr(VI) 的吸附下降。主要原因如下:1) 在 Cr(VI) 溶液中,不同的 pH 条件下 Cr 的存在形式不同,它主要以 H₂CrO₄ (pH < 1.0)、HCrO₄⁻ (1.0 < pH < 6.0) 和 CrO₄²⁻ (pH > 6) 的形式存在。OH⁻ 浓度越高,会与铬负离子竞争吸附位点从而导致吸附能力下降^[8]。2) 低 pH 下,生物炭表面正电荷变多,有利于生物炭和铬负离子之间发生静电吸附作用。而 pH 上升会导致生物炭表面官能团带负电性,从而与 HCrO₄⁻ 和 CrO₄²⁻ 发生排斥作用^[18,28]。

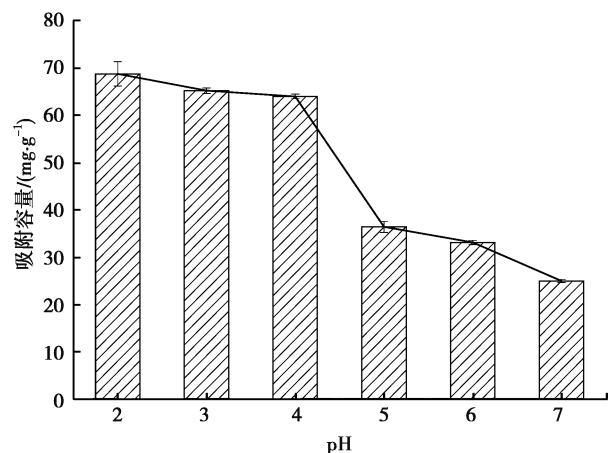


图 5 pH 对吸附 Cr⁶⁺ 的影响

Fig. 5 Effect of pH on Cr⁶⁺ adsorption

2.2.3 吸附温度的影响及热力学研究

表 1 显示了不同温度下改性生物炭的饱和吸附容量以及相关热力学参数值。从表 1 中可以看到,吸附容量随 Cr(VI)初始质量浓度的增加而提高。这是因为溶液浓度越高,单位质量生物炭所能接触到的吸附质的量增加,吸附位点被充分利用直至生物炭吸附达到饱和。此外,温度越高,吸附容量越大,是因为温度上升,Cr⁶⁺的扩散速度加快,离子间碰撞几率增加,能量越高^[29]。

热力学分别在 288.15,293.15,298.15,303.15 K 条件下进行研究。吸附过程用 3 个热力学参数,自由能变化(ΔG ,kJ/mol)、焓变化(ΔH ,kJ/mol)、熵变化(ΔS ,kJ/kmol)来描述,结果见表 1。 $\Delta G < 0$, $\Delta H > 0$ 表明吸附过程是自发的吸热反应^[30]。随着吸附反应温度的升高, ΔG 逐渐变小。表明吸附过程中温度的升高有利于反应的进行。此外, ΔS 的正值表明了吸附过程在固溶体界面上的随机性增大^[10]。从表 1 中还可以看出,质量浓度越低 ΔG 越小,表明 Cr(VI)的浓度越低,反应越剧烈,能够快速达到平衡。

表 1 改性生物炭吸附 Cr⁶⁺ 的热力学参数

Table 1 Adsorption thermodynamic parameters of Cr⁶⁺ adsorption by modified biochar

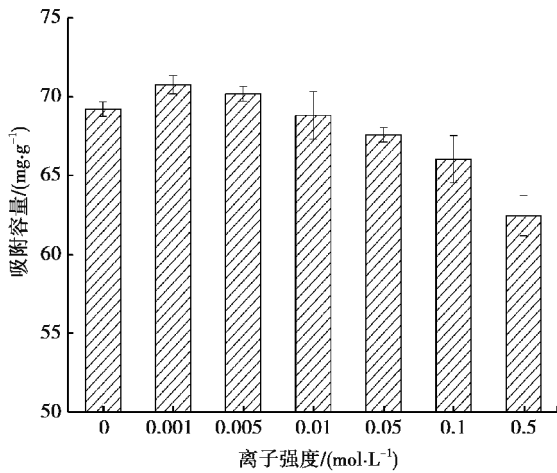
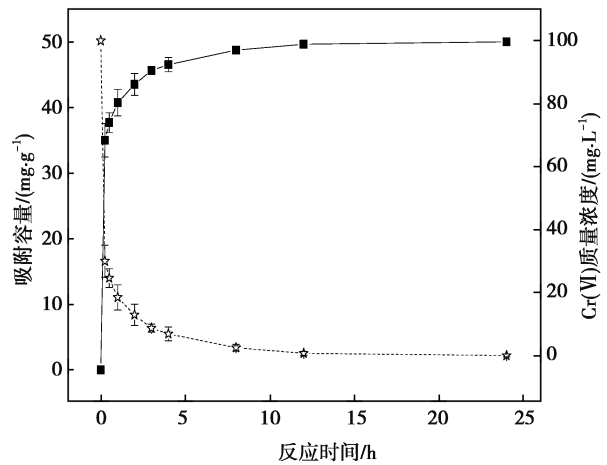
初始质量 浓度/(mg · L ⁻¹)	温度/K	吸附容量/ (mg · g ⁻¹)	ΔG / (kJ · mol ⁻¹)	ΔH / (kJ · mol ⁻¹)	ΔS / (kJ · mol ⁻¹ · K ⁻¹)
25	298.15	48.99	-69.52	117.12	0.626 0
	303.15	49.72	-72.65		
	308.15	49.88	-75.78		
	313.15	49.97	-78.91		
75	298.15	58.49	-2.96	53.114	0.188 1
	303.15	61.18	-3.91		
	308.15	64.69	-4.85		
	313.15	74.95	-5.80		
100	298.15	67.91	-1.79	18.751	0.068 9
	303.15	69.79	-2.14		
	308.15	71.09	-2.48		
	313.15	75.58	-2.82		

2.2.4 离子强度的影响

废水中一般含有大量的无机盐^[15],所以离子强度也是影响生物炭吸附 Cr(VI)的重要因素。图 6 显示了离子强度对吸附的影响。在低浓度(0.001~0.005 mol/L)NaCl 溶液中,共存离子几乎不影响 Cr(VI)的吸附。然而在较高浓度(0.01~0.05 mol/L)情况下,吸附容量从 70.7 mg/g 降低至 62.4 mg/g。原因是杂质离子会竞争生物炭上的吸附位点,对生物炭表面电荷产生影响^[29]。此外,Cr⁶⁺离子的活度系数会随之降低,从而减少与吸附剂之间的碰撞,导致吸附容量的降低^[22]。

2.3 动力学

不同接触时间的吸附过程如图 7 所示。可以看出,吸附速率在前 0.5 h 较高,吸附容量为 37.7 mg/g,是饱和时吸附容量(50.1 mg/g)的 75.4%。6 h 后吸附达到平衡,去除率为 99.3%,吸附达到饱和。在吸附开始的初期,由于生物炭表面丰富的吸附位点以及溶液与生物炭之间的浓度差促使金属离子快速迁移至生物炭表面^[1],吸附速率最大。随后吸附速率减缓,可能与吸附位点的减少、浓度梯度减小以及通过微孔通道的运动学抑制有关^[16]。因此,改性生物炭对 Cr(VI)的吸附是复杂的,与表面吸附和颗粒内扩散有关^[31-33]。

图 6 离子强度对吸附 Cr^{6+} 的影响Fig. 6 Effect of Ionic strength on Cr^{6+} adsorption图 7 $\text{Cr}(\text{VI})$ 吸附量与吸附时间的关系Fig. 7 The relationship between $\text{Cr}(\text{VI})$ adsorption capacity and adsorption time

吸附过程用准一级和准二级动力学拟合。

1) 准一级:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303}$$

2) 准二级:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2}$$

式中: q_t 和 q_e 分别为 t (min) 时刻的吸附容量和平衡时的吸附容量, mg/g ; k_1 是准一级动力学模型吸附速率, min^{-1} ; k_2 是准二级动力学模型吸附速率, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

从表 2 中可以看出, 准二级模型相关系数 R^2 (0.998) 要高于准一级, 说明吸附过程更加符合准二级动力学, 是物理-化学^[34] 的复合吸附, 化学吸附是控制速率的主要步骤。准二级动力学能够准确描述吸附反应的全过程, 这与 Shang 等^[35] 的研究类似, Shang 等^[35] 的研究表明改性生物炭去除铬符合了准二级模型, 其反应过程包含了还原、络合、离子交换等多种机制。

表 2 改性生物炭吸附 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的动力学参数Table 2 Kinetic parameters of adsorption of $\text{Cr}(\text{VI})$ onto modified biochar

动力学模型	参数		
	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_1/min^{-1}	R^2
准一级动力学	49.0	0.330	0.989
准二级动力学	52.6	0.072	0.998

2.4 吸附等温线

生物炭的吸附等温线如图 8 所示。在溶液中吸附重金属的过程通常用 Langmuir 和 Freundlich 模型来拟合。Langmuir 模型假设吸附剂上发生的是单分子层吸附, 吸附剂表面性质均一。而 Freundlich 模型是一个不均匀表面的经验吸附等温式^[36]。

Langmuir 模型:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L C_e} + \frac{1}{Q_m}$$

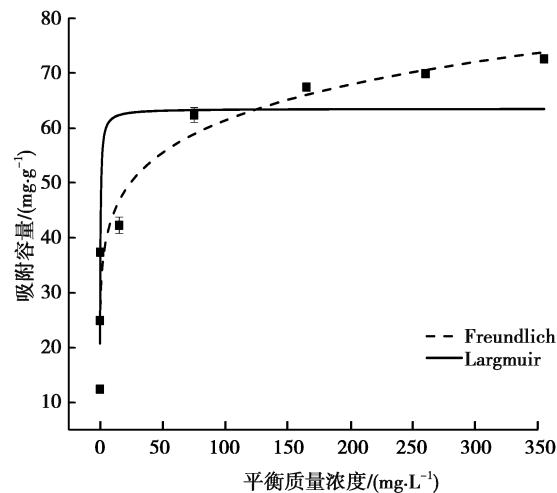


图 8 生物炭的吸附等温线

Fig. 8 Adsorption isotherms of the biochars

Freundlich 模型:

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e,$$

式中: Q_m 为饱和吸附容量, mg/g ; Q_e 是平衡时吸附容量; C_e 是平衡时溶液中 Cr(VI) 质量浓度, mg/L ; K_L 是与吸附能力相关的吸附 Langmuir 常数, L/mg ; K_F 和 $1/n$ 分别代表亲和系数和吸附强度的 Freundlich 常数。

计算出的 2 种等温线模型相关参数结果见表 3, 与 Freundlich 模型相比, Langmuir 模型具有较高的相关系数 R^2 (0.998), 较好地拟合了实验数据。因此, 基于 langmuir 模型, 改性炭对 Cr(VI) 的最大吸附容量为 72.46 mg/g , 吸附效果较好, 可有效地应用于废水中去除 Cr(VI) 。

表 3 改性生物炭等温吸附模型参数

Table 3 Parameters of modified biochar isothermal adsorption model

Langmuir 模型			Freundlich 模型		
$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$Q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	K_F	n	R^2
0.186	72.46	0.998 1	29.41	6.29	0.786 4

3 结 论

利用氯化锌对玉米秸秆生物炭进行改性实现了对 Cr(VI) 的高效去除, 通过一系列吸附试验和相关表征技术 (SEM、FTIR、XRD) 得到以下结论:

1) 通过扫描电镜可以看出氯化锌改性的玉米秸秆生物炭微孔结构明显, 生物炭表面粗糙且均匀分布有白色颗粒, XRD 和 FTIR 分析表明改性炭的芳香化程度提高, 吸附位点增加, 表面负载的白色颗粒是含锌的氢氧化物颗粒。此外, FTIR 图谱显示了生物炭表面的一OH、 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 及 $\text{C}-\text{OH}$ 等官能团对 Cr(VI) 的吸附和还原起重要的作用。

2) 当氯化锌与原炭的质量比在 $0.45:1$ 时进行改性时, 改性炭的去除率能够达到 99.3% , 比质量比为 $0:1, 0.15:1, 0.30:1, 0.45:1, 0.60:1, 0.75:1$ 改性的生物炭的去除率高出 $73.7\%, 33.4\%, 9.5\%, 1.6\%, 3.4\%$ 。当 pH 从 2.0 上升到 7.0, 改性生物炭对 Cr(VI) 的吸附容量降低。当溶液离子强度增加时, 吸附过程受到了轻微抑制。热力学研究说明该吸附是自发的吸热过程。

3) 改性生物炭对 Cr(VI) 的吸附拟合了准二级动力学和 Langmuir 模型, 表明了吸附过程是物理-化学的复合吸附, 基于 Langmuir 模型最大饱和吸附容量能够达到 72.46 mg/g 。

通过氯化锌改性制备的这种低成本生物炭吸附剂,能够高效去除废水中的 Cr(VI),对实现废物资源化利用具有重要的意义,并且具有较大的环境修复应用潜力。

参考文献:

- [1] Wang S S, Gao B, Zimmerman A R, et al. Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pinewood and natural hematite[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 175: 391-395.
- [2] Kazarian S G, Vincent M F, Bright F V, et al. Specific intermolecular interaction of carbon dioxide with polymers[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1996, 118(7): 1729-1736.
- [3] Vo A T, Nguyen V P, Ouakouak A, et al. Efficient removal of Cr(VI) from water by biochar and activated carbon prepared through hydrothermal carbonization and pyrolysis: adsorption-coupled reduction mechanism[J]. *Water*, 2019, 11(6): 1164.
- [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] Dubey S, Gopal K. Adsorption of chromium(VI) on low cost adsorbents derived from agricultural waste material: a comparative study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 145(3): 465-470.
- [6] Xia D, Tan F, Zhang C P, et al. ZnCl₂-activated biochar from biogas residue facilitates aqueous As(III) removal[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 377: 361-369.
- [7] Zhai S M, Li M, Wang D, et al. In situ loading metal oxide particles on bio-chars: reusable materials for efficient removal of methylene blue from wastewater[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 220: 460-474.
- [8] Xiao F F, Cheng J H, Cao W, et al. Removal of heavy metals from aqueous solution using chitosan-combined magnetic biochars[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 540: 579-584.
- [9] Wu J, Zheng H, Zhang F, et al. Iron-carbon composite from carbonization of iron-crosslinked sodium alginate for Cr(VI) removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362: 21-29.
- [10] Wang P, Tang L, Wei X, et al. Synthesis and application of iron and zinc doped biochar for removal of p-nitrophenol in wastewater and assessment of the influence of co-existed Pb(II)[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 392: 391-401.
- [11] Son E B, Poo K M, Chang J S, et al. Heavy metal removal from aqueous solutions using engineered magnetic biochars derived from waste marine macro-algal biomass[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 615: 161-168.
- [12] Kumar S, Rajawat S, Purohit R, et al. Optical properties of BCNO nano phosphor synthesized using novel green technology[J]. *Materials Research Express*, 2019, 6(10): 105027.
- [13] 朱银涛, 李业东, 王明玉, 等. 玉米秸秆碱化处理制备的生物炭吸附锌的特性研究[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(1): 179-185.
ZHU Yintao, LI Yedong, WANG Mingyu, et al. Adsorption characteristics of biochar prepared by corn stalk alkalization on zinc[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(1): 179-185. (in Chinese)
- [14] 刘雪梅, 赵蓓. 氯化锌造孔甘蔗渣制备的生物炭对废水中 Cr(VI) 的吸附研究[J]. *应用化工*, 2019, 48(6): 1354-1358, 1362.
LIU Xuemei, ZHAO Bei. Adsorption of Cr(VI) in wastewater by biochar prepared from zinc chloride modified bagasse[J]. *Applied Chemical Industry*, 2019, 48(6): 1354-1358, 1362. (in Chinese)
- [15] Hu Y, Zhu Y, Zhang Y, et al. An efficient adsorbent: simultaneous activated and magnetic ZnO doped biochar derived from camphor leaves for ciprofloxacin adsorption[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 288: 121511.
- [16] Yu J D, Jiang C Y, Guan Q Q, et al. Enhanced removal of Cr(VI) from aqueous solution by supported ZnO nanoparticles on biochar derived from waste water hyacinth[J]. *Chemosphere*, 2018, 195: 632-640.
- [17] 武志富, 李素娟. 氢氧化锌和氧化锌的红外光谱特征[J]. *光谱实验室*, 2012, 29(4): 2172-2175.
WU Zhifu, LI Sujuan. Infrared spectra characteristics of zinc hydroxide and zinc oxide[J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2012, 29(4): 2172-2175. (in Chinese)
- [18] 丁文川, 田秀美, 王定勇, 等. 腐殖酸对生物炭去除水中 Cr(VI) 的影响机制研究[J]. *环境科学*, 2012, 33(11): 3847-3853.
DING Wenchuan, TIAN Xiumei, WANG Dingyong, et al. Mechanism of Cr(VI) removal from aqueous solution using biochar promoted by humic acid[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(11): 3847-3853. (in Chinese)

- [19] Zhang S, Lyu H H, Tang J C, et al. A novel biochar supported CMC stabilized nano zero-valent iron composite for hexavalent chromium removal from water[J]. *Chemosphere*, 2019, 217: 686-694.
- [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] Hsu N H, Wang S L, Lin Y C, et al. Reduction of Cr(VI) by crop-residue-derived black carbon[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(23): 8801-8806.
- [22] Gan C, Liu Y G, Tan X F, et al. Effect of porous zinc-biochar nanocomposites on Cr(VI) adsorption from aqueous solution[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(44): 35107-35115.
- [23] Suksabye P, Nakajima A, Thiravetyan P, et al. Mechanism of Cr(VI) adsorption by coir pith studied by ESR and adsorption kinetic[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(2/3): 1103-1108.
- [24] Zhu Y E, Li H, Zhang G X, et al. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by different surface-modified biochars: Acid washing, nanoscale zero-valent iron and ferric iron loading [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 261: 142-150.
- [25] Wang Z W, Yang X, Qin T T, et al. Efficient removal of oxytetracycline from aqueous solution by a novel magnetic clay-biochar composite using natural attapulgite and cauliflower leaves [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(8): 7463-7475.
- [26] 张志柏, 朱义年, 刘辉利, 等. 氯化锌活化法制备甘蔗渣活性炭吸附剂[J]. *化工环保*, 2009, 29(1): 62-66.
ZHANG Zhibai, ZHU Yinian, LIU Huili, et al. Preparation of activated carbon from bagasse by activation with zinc chloride[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2009, 29(1): 62-66. (in Chinese)
- [27] 高银东, 王淑花, 于晓颖, 等. 氯化锌活化棉纤维制备成型活性炭工艺研究[J]. *应用化工*, 2019, 48(4): 853-856.
GAO Yindong, WANG Shuhua, YU Xiaoying, et al. Preparation of activated carbon from cotton fiber by zinc chloride[J]. *Applied Chemical Industry*, 2019, 48(4): 853-856. (in Chinese)
- [28] Zhu S S, Huang X C, Wang D W, et al. Enhanced hexavalent chromium removal performance and stabilization by magnetic iron nanoparticles assisted biochar in aqueous solution: Mechanisms and application potential[J]. *Chemosphere*, 2018, 207: 50-59.
- [29] 唐登勇, 胡洁丽, 胥瑞晨, 等. 芦苇生物炭对水中铅的吸附特性[J]. *环境化学*, 2017, 36(9): 1987-1996.
TANG Dengyong, HU Jieli, XU Ruichen, et al. Adsorption of lead onto reed biochar in aqueous solution [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(9): 1987-1996. (in Chinese)
- [30] Yousaf B, Liu G J, Abbas Q, et al. Enhanced removal of hexavalent chromium from aqueous media using a highly stable and magnetically separable rosin-biochar-coated TiO₂@C nanocomposite[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(46): 25983-25996.
- [31] Zhang W Y, Qian L B, Ouyang D, et al. Effective removal of Cr(VI) by attapulgite-supported nanoscale zero-valent iron from aqueous solution: Enhanced adsorption and crystallization[J]. *Chemosphere*, 2019, 221: 683-692.
- [32] Zhang X, Lv L, Qin Y Z, et al. Removal of aqueous Cr(VI) by a magnetic biochar derived from *Melia azedarach* wood[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 256: 1-10.
- [33] Zhong D L, Zhang Y R, Wang L L, et al. Mechanistic insights into adsorption and reduction of hexavalent chromium from water using magnetic biochar composite: Key roles of Fe₃O₄ and persistent free radicals[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 243: 1302-1309.
- [34] 李佳霜, 冒国龙, 赵松炎, 等. 改性生物炭对 Sb(III)的吸附行为及机理[J]. *化工环保*, 2018, 38(5): 546-551.
LI Jiashuang, MAO Guolong, ZHAO Songyan, et al. Adsorption behavior and mechanism of modified biochar to Sb(III)[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2018, 38(5): 546-551. (in Chinese)
- [35] Shang J G, Zong M Z, Yu Y, et al. Removal of chromium (VI) from water using nanoscale zerovalent iron particles supported on herb-residue biochar[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 197: 331-337.
- [36] Lonappan L, Rouissi T, Kaur Brar S, et al. An insight into the adsorption of diclofenac on different biochars: mechanisms, surface chemistry, and thermodynamics[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 249: 386-394.