

零价铁改性生物炭微球的制备及其 对水体中 Cr(VI) 去除性能的研究

赵亚文¹, 祁曼¹, 孙茹宇¹, 王艺文¹, 吕永利², 王丽¹, 延卫¹

(1. 西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安;

2. 中国石油化工股份有限公司胜利油田分公司石油工程技术研究院, 257000, 山东东营)

摘要: 针对水体中高毒性 Cr(VI) 污染治理难题, 提出通过零价铁改性生物炭微球(FeBCSA) 去除水体中 Cr(VI)。首先, 制备了一种三维多孔笼状结构的零价铁改性生物炭微球; 然后, 研究了 Fe-BCSA 对水体中 Cr(VI) 的去除性能, 以及初始浓度、吸附时间、pH、共存离子等因素对去除性能的影响; 最后, 通过 XRD、XPS 表征验证材料性能, 分析 FeBCSA 对 Cr(VI) 的去除机理。结果表明: 在 pH=4.06、Cr(VI) 初始质量浓度为 50 mg·L⁻¹ 的条件下, FeBCSA 对 Cr(VI) 的去除率达 99.47%, 反应后 Cr(VI) 浓度低至 0.27 mg·L⁻¹, 优于《污水综合排放标准》的限值; FeBCSA 对水体中 Cr(VI) 的去除率显著优于未交联的 FeBC 粉末(质量分数为 88.88%) 及无竹粉生物炭骨架的 FeSA 微球(60.06%); FeBCSA 在酸性条件下可以高效去除水体中的 Cr(VI), 适用于酸性含 Cr(VI) 废水的处理; 在 pH=4.06 时, 对 Cr(VI) 的去除兼具高效性与稳定性; 当不同干扰离子存在时, 仍能保持较高的去除率; FeBCSA 通过界面还原-吸附协同作用实现对水体中 Cr(VI) 的高效去除。该研究可为 Cr(VI) 污染水体治理提供一种兼具高效性与工程应用潜力的绿色修复材料。

关键词: 零价铁; 生物炭微球; Cr(VI) 去除; 界面还原-吸附协同作用

中图分类号: X524 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202511004 **文章编号:** 0253-987X(2025)11-0042-11

Preparation of Zero-Valent Iron-Modified Biochar Microspheres and Their Performance in Removing Cr(VI) from Water

ZHAO Yawen¹, QI Man¹, SUN Ruyu¹, WANG Yiwen¹,

LÜ Yongli², WANG Li¹, YAN Wei¹

(1. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Research Institute of Petroleum Engineering, Shengli Oilfield Branch, China Petroleum & Chemical Corporation, Dongying, Shandong 257000, China)

Abstract: To address the challenge of treating highly toxic Cr(VI) contamination in water, the use of zero-valent iron-modified biochar microspheres (FeBCSA) for Cr(VI) removal is proposed. First, a three-dimensional porous cage-structured FeBCSA is prepared. Subsequently, its performance in removing Cr(VI) from water is investigated, along with the effects of factors such as initial concentration, adsorption time, pH, and coexisting ions on the removal performance. Finally, the material's properties are verified through XRD and XPS characterization, and the

removal mechanism of Cr(VI) by FeBCSA is analyzed. The results show that under conditions of pH=4.06 and an initial Cr(VI) concentration of $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, FeBCSA achieves a Cr(VI) removal efficiency of 99.47%, reducing the post-reaction Cr(VI) concentration to $0.27 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, which is below the limit specified in the Integrated Wastewater Discharge Standard. FeBCSA exhibits significantly higher Cr(VI) removal efficiency compared to non-crosslinked FeBC powder (88.88%) and FeSA microspheres without bamboo-based biochar framework (60.06%). FeBCSA efficiently removes Cr(VI) from water under acidic conditions, making it suitable for treating acidic Cr(VI)-containing wastewater. At pH=4.06, it demonstrates both high efficiency and stability in Cr(VI) removal, maintaining a high removal rate even in the presence of different interfering ions. The efficiency of Cr(VI) removal by FeBCSA is achieved through interface reductive-adsorption synergy. This study provides a green remediation material with both high performance and potential for engineering applications in Cr(VI)-contaminated water treatment.

Keywords: zero-valent iron; biochar microspheres; Cr(VI) removal; interface reductive-adsorption synergy

铬(Cr)是一种工业废水中常见的重金属元素。其危害性通常与其氧化形态相关,一般以 Cr(III)、Cr(VI)两种状态存在^[1]。Cr(VI)具有强迁移性、强细胞毒性与生物放大性,其在水环境中通常以铬酸盐的形式存在,迁移性和溶解性远高于 Cr(III)。即使 Cr(VI)浓度很低时,也会对人体造成严重的损害^[2],我国生态环境部将 Cr(VI)列入“中国环境优先控制污染物黑名单”^[3]。我国《污水综合排放标准》(GB 8978—2002)规定,Cr(VI)的排放浓度不得超过 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。因此,如何高效地处理 Cr(VI)污染废水是当前水环境领域的热点问题。

目前,Cr(VI)废水处理技术主要包括化学沉淀、离子交换、膜分离、生物法及吸附法等。其中,吸附法因兼具高效性、可再生性和经济性等优势,成为重金属污染治理的重要途径^[3]。然而,传统吸附剂(如活性炭、膨润土等)常面临成本高、回收困难等问题,而生物炭凭借其来源广泛、环境友好及多孔结构等特点脱颖而出^[4]。生物炭由生物质热解制得,表面富含官能团与芳香族化合物,较活性炭更加具有吸附位点方面的优势^[5],但其原始形态存在比表面积小、孔隙结构简单等缺陷,制约了对 Cr(VI)的去除效率^[6]。因此,需通过改性手段(如酸碱处理、氧化改性及金属负载)提升其性能^[7],其中金属改性可通过引入还原性组分(如零价铁)实现 Cr(VI)的还原-吸附协同去除,成为研究热点^[8]。

零价铁(Fe^0)本身具有较强的还原能力,被认为是一种非常有应用前景的 Cr(VI)去除材料。 Fe^0 可以将溶液中高毒性的 Cr(VI)吸附固定在 Fe^0 表面并还原为低毒性的 Cr(III)^[9]。然而, Fe^0 在制备和

储存过程中易与空气中的氧气接触,在表面形成致密的氧化壳层^[10],阻碍其与污染物的接触,致使初期反应较慢,且反应过程中产生的沉淀物会覆盖在活性位点表面^[11],促使零价铁钝化;此外,纳米级零价铁因分子间具有较高的范德华力和吸引力,易自发团聚导致活性位点减少^[10],无法充分发挥作用,这些都限制了 Fe^0 在实际水体修复中的应用。通过铁改性生物炭负载 Fe^0 ,可解决上述瓶颈问题。改性后的生物炭不仅为 Fe^0 提供稳定分散的负载位点,还能抑制 Fe^0 氧化与团聚,同时通过增强传质效率促进其与污染物的接触。此外,生物炭的类石墨结构也可以作为电子穿梭体进一步提高材料的导电性和电子转移能力,协同提升 Fe^0 对 Cr(VI)的还原能力^[12]。Yuan 等^[13]采用拉曼光谱和电化学分析方法对生物炭和负载零价铁的生物炭进行表征,结果表明生物炭的供电子能力和类石墨结构有助于电子从零价铁向 Cr(VI)转移。

目前最常用的将零价铁负载到生物炭上的方法主要有液相还原法和高温热解法。液相还原法通过使用 NaBH_4 还原剂将铁盐还原,与生物炭混合进行制备。碳热还原法通过无氧下高温加热,生物炭作为还原剂,将铁离子或铁氧化物还原为 Fe^0 ^[14]。虽然液相还原法能够获得品质更加稳定的零价铁,但过程中需要使用高毒性的 NaBH_4 ,产生含硼酸盐的废水,造成二次污染^[15]。相比于液相还原法,碳热还原法具有低成本和环境友好的优点,因而被广泛关注。沈昱等^[16]使用绿茶滤液作为还原剂,以常见的梧桐叶作为原料,成功合成纳米零价铁和生物炭的复合材料,对 Cr(VI)的去除率达到 58.72%。

Li 等^[17]将 FeCl_3 浸渍在玉米秸秆上,通过高温热解成功合成负载纳米级零价铁的生物炭,对 Cr(VI) 的去除率达到 96.00%。

本研究基于海藻酸钠与竹粉协同交联构建三维网络结构,通过高温热解法原位生成并固定 Fe^0 颗粒,制备了一种具有三维多孔结构的零价铁改性生物炭微球(FeBCSA)。FeBCSA 可有效提高 Fe^0 在载体中的分散度,缓解 Fe^0 在反应过程中的团聚与氧化,微球形貌赋予材料优异的传质性能。研究其对水体中 Cr(VI) 的去除性能,并通过一系列表征验证材料性能,以期对 Cr(VI) 污染水体的绿色修复提供参考。

1 实验材料与表征方法

1.1 材料与试剂

本研究以产自秦岭山脉(陕西省)的竹子作为生物质原料,将竹子切成小块后进行水洗,在 60°C 下烘干 24 h,烘干后竹子经高压辊式破碎机(LG-20,浙江白信)粉碎成粉末(直径小于 1 mm)。实验中所用试剂包括四水合氯化亚铁($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、海藻酸钠(SA)、盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH)等,购自国药集团化学试剂有限公司。所使用的 Cr(VI) 溶液由分析纯的重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)溶于去离子水中制备而成($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:上海麦克林生化科技有限公司;去离子水:在 25°C 时,电阻率为 $18.25 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$)。

1.2 零价铁改性生物炭微球的制备

将去离子水加热至 60°C ,加入质量分数为 2% 的海藻酸钠,连续磁力搅拌使其完全溶解。然后将处理后的竹粉生物质以 1:10 的固液比(生物质:去离子水)缓慢加入上述海藻酸钠溶液中,连续搅拌,得到海藻酸钠生物质凝胶(BMSA)。将 BMSA 混合凝胶溶液滴入其 1.25 倍体积、浓度为 $0.40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 FeCl_2 溶液中,形成球珠,老化 18 h 后收集(为了减少 Fe^{2+} 的水解和氧化, FeCl_2 溶液用初始 $\text{pH}=3.00$ 的去离子水制备)。随后,将 FeBMSA 球珠放置在 45°C 的真空烘箱中干燥处理,避免亚铁氧化。将干燥后的微球放入管式炉中高温热解 2 h(氮气气氛下以 $8^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率加热至 1000°C),冷却得到零价铁改性生物炭微球(FeBCSA,直径为 2~3 mm)。另外制备了零价铁改性生物炭粉末(FeBC)、零价铁改性海藻酸钠微球(FeSA)作为对比样。制备 FeBC 时直接将竹粉生物质加入 FeCl_2 溶液后浸渍 18 h,其余制备方法同上;制备 FeSA 时直接将上述海藻酸钠溶液滴入 FeCl_2 溶液,其余制备方法同上。

1.3 表征方法

采用 $\text{Cu/K } \alpha$ 射线的 X 射线衍射仪(XRD-6100,日本岛津公司)对吸附前后微球的元素组成进行了检测。采用 X 射线光电子能谱(GENESIS 500,日本 Ulvac Phi 公司)测定吸附前后元素的价态,进一步解释吸附机理。

2 吸附实验

2.1 影响因素实验

在吸附实验中,取一定体积的 K_2CrO_4 溶液于烧杯中,采用氮吹除氧法(10 min)预处理 Cr(VI) 溶液,投加样品(质量浓度为 $1.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)后以 180 r/min 转速恒温振荡,采用 $0.45 \mu\text{m}$ 水系滤膜对上清液进行过滤,使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定总铬浓度,使用二苯碳酰二肼分光光度法^[18]测定溶液中 Cr(VI) 的浓度,采用差减法间接计算 Cr(III) 的浓度。

预实验:取质量均为 0.05 g 的 FeBCSA 微球、FeBC 粉末以及 FeSA 微球,分别投加到初始质量浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cr(VI) 溶液中,在体积为 50 mL、 $\text{pH}=4.00$ 、 25°C 条件下振荡 17 h。

不同影响因素对 Cr(VI) 去除性能的实验如下。

2.1.1 初始浓度对 Cr(VI) 去除性能的影响

研究初始质量浓度为 10~120 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Cr(VI) 浓度梯度下 FeBCSA 微球对 Cr(VI) 的去除性能。投加材料的质量与处理液体的体积比为 0.05 g/50 mL, $\text{pH}=4.00$, 25°C , 振荡 17 h。

2.1.2 吸附时间对 Cr(VI) 去除性能的影响

对比 FeBCSA 微球与捏碎的 FeBCSA 粉末(FeBCSA-P)在 1~500 min 内的吸附动力学特征。投加材料的质量与处理液体的体积比为 0.25 g/250 mL, $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Cr(VI) , $\text{pH}=4.00$, 25°C , 振荡 17 h。

2.1.3 pH 对 Cr(VI) 去除性能的影响

使用浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液调节 pH 至 2~9,研究 pH 对 FeBCSA 微球去除 Cr(VI) 性能的影响。投加材料的质量与处理液体的体积比为 0.05 g/50 mL, $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Cr(VI) , 25°C 振荡 17 h。

2.1.4 共存离子对 Cr(VI) 去除性能的影响

研究浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 及 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 对 FeBCSA 微球去除 Cr(VI) 性能的影响。投加材料的质量与处理液体的体积比为 0.05 g/50 mL, $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Cr(VI) , $\text{pH}=4.00$, 25°C 振荡 17 h。

2.2 吸附实验数据分析方法

2.2.1 去除率和吸附量

Cr(VI) 的去除率和吸附量计算公式如下

$$R_e = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$Q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (2)$$

式中: R_e 为 Cr(VI) 的去除率; c_0 为铬溶液的初始质量浓度; c_e 为吸附平衡时的质量浓度; Q_e 指吸附量; V 为铬溶液的体积; m 为生物炭质量。

2.2.2 吸附等温线

采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对投加了 FeBCSA 微球的不同初始浓度的 Cr(VI) 溶液进行等温线拟合。

Langmuir 模型表达式如下

$$Q_e = \frac{Q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (3)$$

式中: Q_m 表示为估算的吸附剂的最大吸附容量; K_L 表示 Langmuir 模型的吸附平衡常数, K_L 越大, 吸附能力越强。

Freundlich 模型表达式如下

$$Q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (4)$$

式中: K_F 表示 Freundlich 模型的吸附平衡常数; n 是一个线性常数, 是 Freundlich 模型的强度因子, 可以反映吸附过程的难易程度。

2.2.3 吸附动力学实验

吸附动力学是研究吸附过程中吸附随时间变化的情况, 以此来判断吸附剂与被吸附物质之间的关系, 并根据动力学模型预测吸附过程^[19]。

拟一级动力学模型

$$\ln(Q_e - Q_m) = \ln Q_e - K_1 t \quad (5)$$

拟二级动力学模型

$$Q_t = \frac{K_2 Q_e^2 t}{1 + K_2 Q_e t} \quad (6)$$

式中: Q_t 为 t 时刻的吸附量; K_1 、 K_2 分别是拟一级动力学、拟二级动力学的吸附速率常数。

Elovich 模型具有经验性, 揭示了吸附过程包含广泛的反应机理。其非线性拟合公式为

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (7)$$

式中: α 为初始吸附速率; β 为与表面覆盖率和活化能有关的常数。

3 结果与讨论

3.1 预实验

FeBCSA 微球与对比材料 FeBC、FeSA 对水体

中 Cr(VI) 的去除效果如图 1 所示。可以看出, FeSA 对 Cr(VI) 的去除率仅有 60.06%, 可能是因为缺乏竹粉生物炭支撑, 导致生成的 Fe^0 被致密的海藻酸钠基质包裹, Fe^0 无法与 Cr(VI) 充分接触, 只能依赖海藻酸钠的弱吸附作用, 所以对 Cr(VI) 的去除效果最差。FeBC 粉末对 Cr(VI) 的去除率略有提高, 达到 88.88%, 这可能是因为竹粉生物物质在热解过程中产生大量还原性气体^[20], 将 Fe^{2+} 原位还原成 Fe^0 。通过将海藻酸钠与竹粉生物物质交联成球制备 FeBCSA, 对 Cr(VI) 的去除率明显提高, 可达到 99.47%, 反应后 Cr(VI) 质量浓度低至 $0.27 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 低于《污水综合排放标准》(GB 8978—2002) 的限值 ($0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。FeBCSA 对 Cr(VI) 的去除率显著优于 FeBC、FeSA, 可能是因为海藻酸钠与竹粉生物物质交联成球后, 高温热解得到的三维多孔笼状结构, 可以更好地分散 Fe^0 以及保护 Fe^0 不被钝化。后续表征也可证明上述推论。

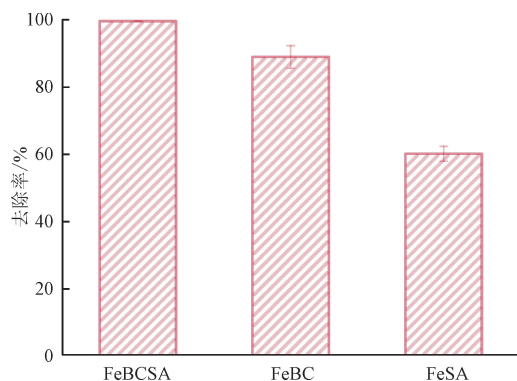


图 1 不同样品对 Cr(VI) 的去除性能

Fig. 1 Removal performance of Cr(VI) from different samples

3.2 不同因素对 Cr(VI) 去除性能的影响

3.2.1 初始浓度对 Cr(VI) 去除性能的影响

如图 2 所示, 随着 Cr(VI) 初始浓度的增加, FeBCSA 对 Cr(VI) 的去除效果整体呈现下降趋势。当 Cr(VI) 初始质量浓度小于 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, FeBCSA 对水体中的 Cr(VI) 去除率几乎可达 100%。当 Cr(VI) 初始质量浓度增加到 $70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 仍有较高的去除率 (97.47%), 表明材料在中等浓度污染的水体中仍具备高效净化能力。当污染物质量浓度升高到 $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 去除率有所下降, 处理效果不佳。需要进一步增加 FeBCSA 的投加量, 以提升去除效果。

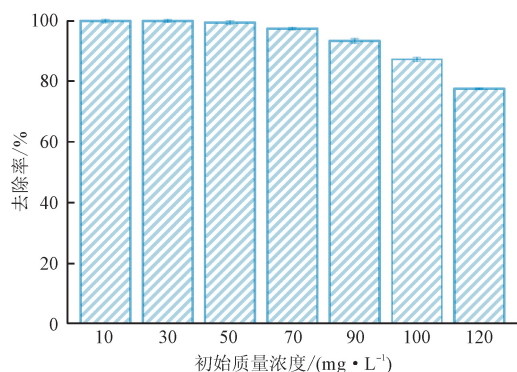


图 2 不同 Cr(VI) 初始质量浓度对 Cr(VI) 去除率的影响

Fig. 2 Effect of different initial concentrations of Cr(VI) on Cr(VI) removal rate

3.2.2 反应时间对 Cr(VI) 去除性能的影响

Cr(VI) 去除率随时间的变化趋势见图 3。可以看出,整个过程可划分为 3 个阶段:在 0~66 min 去除率快速增加到 54.49%;在 66~360 min 增速减缓,去除率增长到 93.68%;360 min 后增长趋势趋于平稳,在 450 min 后去除率达到 98.37%,达到吸附平衡。一开始水体中 Cr(VI) 的去除是较为迅速的过程,主要是因为吸附剂表面有大量的吸附活性位点,以及材料中的 Fe⁰ 与 Cr(VI) 发生快速的还原反应,因此可以在较短的时间内去除大量 Cr(VI)。随着吸附的进行,材料表面的孔道被覆盖,电子供体不足,还原反应受限^[21],活性结合位点的减少及离子间静电排斥力的增强都抑制了 Cr(VI) 的吸附与还原,所以去除率的增速较为缓慢,450 min 后去除率已经趋于最大值,吸附达到平衡。为了保证平衡,所有的吸附实验时间都采用 17 h。

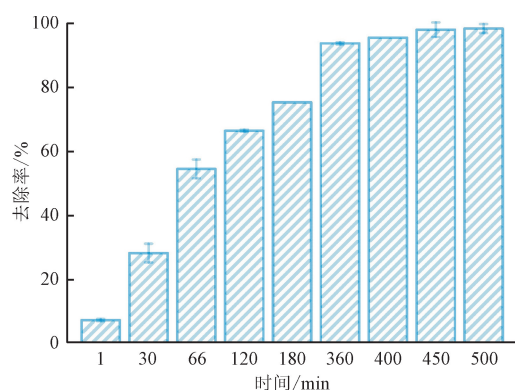


图 3 反应时间对 Cr(VI) 去除率的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on Cr(VI) removal rate

3.2.3 pH 对 Cr(VI) 去除性能的影响

从图 4 可以看出,随着 pH 的升高,FeBCSA 对

Cr(VI) 的去除率逐渐下降。当 $\text{pH} \leq 4.06$ 时,FeBCSA 对 Cr(VI) 有较好的去除效果,去除率高达 96.25% 以上。当 $\text{pH} \geq 4.80$ 时,FeBCSA 对 Cr(VI) 的去除率较 $\text{pH} \leq 4.06$ 时大幅度下降,去除率不足 $\text{pH} \leq 4.06$ 的一半。

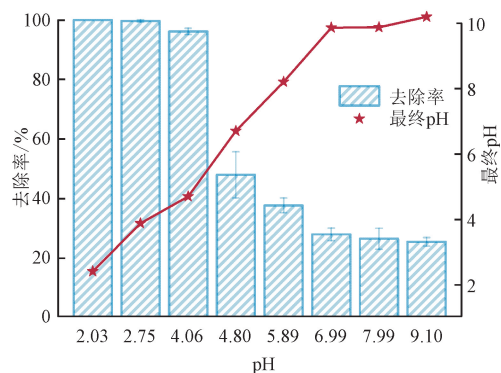
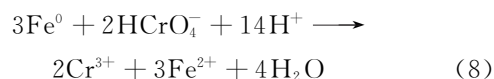


图 4 pH 对 Cr(VI) 去除率的影响

Fig. 4 Effect of different pH values on Cr(VI) removal

在酸性条件下, H⁺ 可以溶解 Fe⁰ 表面的氧化层,暴露出高活性 Fe⁰ 位点,更容易接收 FeBCSA 负载的 Fe⁰ 提供的电子,可快速将高价态的 Cr(VI) 还原为低价态的 Cr(III),并将 Fe⁰ 氧化为 Fe²⁺,如下所示



同时,酸性条件下 FeBCSA 表面含有的羧基(—COOH)和羟基(—OH)等功能基团的质子化会使材料表面带正电,对带负电的 HCrO_4^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 具有静电吸附作用。此外,通过静电吸附富集含 Cr(VI) 的阴离子也可协同促进 Fe⁰ 的还原反应。FeBCSA 处于碱性环境时,溶液中形成的氢氧化物会沉淀附着在 FeBCSA 表面,不利于材料负载的 Fe⁰ 与水体中的 Cr(VI) 发生还原反应,降低水体中 Cr(VI) 的去除率。反应式为



此外,溶液中存在的 OH⁻ 会与 CrO_4^{2-} 竞争材料表面的有效吸附位点,这些因素都会抑制 Cr(VI) 的吸附与去除。

对反应前后溶液的 pH 进行测量,发现反应后溶液 pH 均升高(如图 4)。这是因为 Cr(VI) 到 Cr(III) 的反应需要消耗大量的 H⁺(式(8)),这也可以证明 Fe⁰ 参与了还原反应,Fe⁰ 将 Cr(VI) 还原为 Cr(III) 是水体中 Cr(VI) 去除的主要机理。为了探究 FeBCSA 在不同 pH 条件下的稳定性,测量了反

应后溶液中总铁和 Fe^{2+} 的浸出量(图 5)。当 $\text{pH} > 2.75$ 时,铁浸出量较高,这是因为酸性条件下,铁易溶出。 pH 从 2.75 到 4.06 时,铁的溶出呈断崖式下降。当 $\text{pH} \geq 4.06$ 时,铁几乎没有溶出,具有较高去除率的同时也具有较好的稳定性。而工业排放的含 Cr(VI) 废水往往呈酸性,因此,FeBCSA 可以高效处理含 Cr(VI) 的工业废水。经测定,浸出的铁主要以 Fe^{2+} 的形式存在,说明负载在 FeBCSA 的 Fe^0 被 Cr(VI) 氧化成 Fe^{2+} ,再次验证了式(8)。

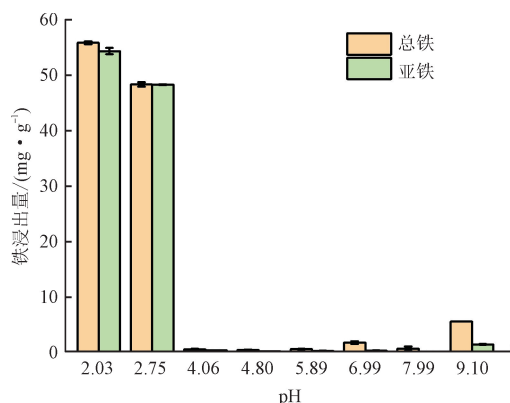


图 5 pH 对溶液中铁浸出量的影响

Fig. 5 Effect of different pH values on iron leaching in solution

3.2.4 共存离子对 Cr(VI) 去除性能的影响

浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的共存离子 (NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}) 对 FeBCSA 去除 Cr(VI) 的影响见图 6。可以看出,阴离子对 Cr(VI) 的去除无影响,虽然阴离子与 Cr(VI) 在静电吸附中存在竞争,但是 FeBCSA 对 Cr(VI) 的去除以 Fe^0 的化学还原为主导。阳离子的存在对 FeBCSA 去除 Cr(VI) 几乎无影响,仅有 Ca^{2+} 会在一定程度上降低

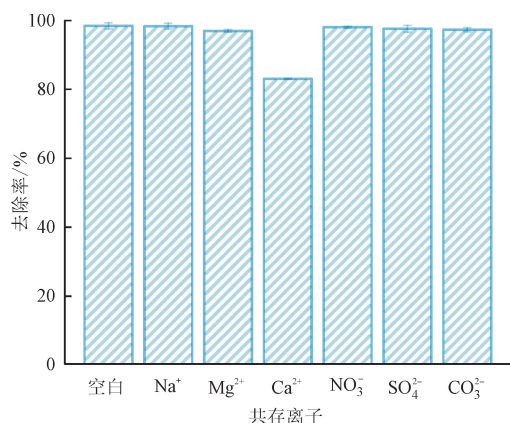


图 6 共存离子对 Cr(VI) 去除性能的影响

Fig. 6 Effect of coexisting ions on Cr(VI) removal performance

Cr(VI) 的去除率。 Ca^{2+} 的抑制作用可归因于其低水合能 (-1577 kJ/mol) 促进 Cr(VI) 阴离子形成可溶性络合物(如 CaCrO_4 , $\lg K = 3.2$),从而降低溶液中游离 Cr(VI) 的浓度,阻碍其与 Fe^0 的还原反应。总的来说,FeBCSA 在复杂离子环境中具备优异的抗干扰能力。

3.3 吸附动力学

为了进一步研究 FeBCSA 对 Cr(VI) 的吸附动力学行为,并探究其传质能力,将 FeBCSA 研磨成粉末(FeBCSA-P)作为对比材料。如图 7 所示,两者的吸附速率相当,只有在初始 120 min 内,FeBCSA-P 的吸附速率要略快于 FeBCSA,但最终 FeBCSA 的平衡吸附量甚至略高于 FeBCSA-P。说明 FeBCSA 具有与 FeBCSA-P 相当的传质性能^[22],可能归因于 FeBCSA 的三维多孔笼状结构,能够有效分散和固定原位生成的 Fe^0 。

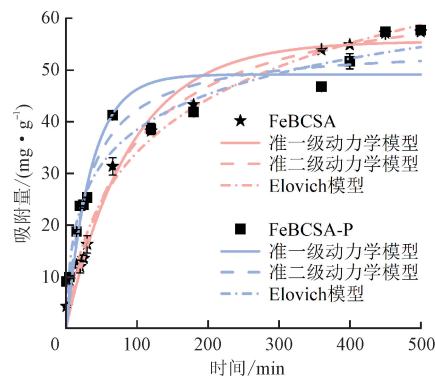


图 7 FeBCSA 和 FeBCSA-P 去除 Cr(VI) 的吸附动力学

Fig. 7 Adsorption kinetics of FeBCSA and FeBCSA-P for Cr(VI) removal

对于 FeBCSA、FeBCSA-P 去除 Cr(VI) 的反应动力学,采用准一级动力学、准二级动力学及 Elovich 动力学模型进行拟合,其中准一级模型适用于物理吸附过程、准二级模型适用于化学吸附过程, Elovich 模型适用于非均一表面吸附。根据动力学拟合数据(表 1),对于 FeBCSA、FeBCSA-P,准一级动力学模型 ($R^2 = 0.9762, 0.8798$)、准二级动力学模型 ($R^2 = 0.9876, 0.9276$) 以及 Elovich 动力学模型 ($R^2 = 0.9876, 0.9562$) 的拟合结果表明,准二级动力学、Elovich 动力学模型的拟合程度较高,尤其是准二级动力学模型的相关系数 $R^2 > 0.98$,表明 FeBCSA 对 Cr(VI) 的吸附过程主要受化学吸附机制控制^[23],且吸附速率较快,能够在较短时间内达到吸附平衡。

表 1 拟合动力学数据
Table 1 Fitting kinetic data

动力学模型	拟合参数	FeBCSA	FeBCSA-P
准一级动力学模型	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	55.520 0	46.780 0
	K_1/min^{-1}	0.011 0	0.028 5
	R^2	0.976 2	0.879 8
准二级动力学模型	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	66.520 0	52.040 0
	$K_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	0.000 2	0.000 7
	R^2	0.987 6	0.927 6
Elovich 模型	$\alpha/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	16.400 0	9.330 0
	$\beta/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1})$	0.178 3	0.405 9
	R^2	0.987 6	0.956 2

3.4 吸附等温线

采用 Langmuir、Freundlich 两种等温线模型进行拟合,等温线如图 8 所示,等温吸附参数见表 2。

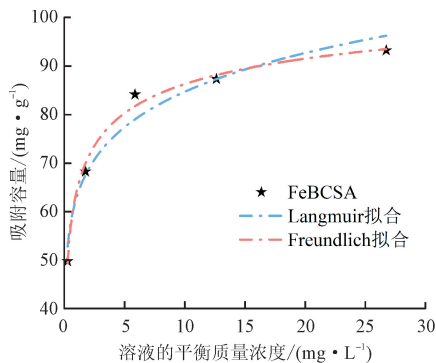


图 8 FeBCSA 去除 Cr(VI)的等温线

Fig. 8 Adsorption isotherm for FeBCSA removal of Cr(VI)

表 2 拟合等温线数据
Table 2 Fit isotherm data

等温模型	拟合参数	FeBCSA
Langmuir 模型	$Q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	114.135 1
	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	1.272 2
	R^2	0.992 3
Freundlich 模型	K_F	62.743 3
	$1/n$	0.130 2
	R^2	0.964 0

Langmuir 模型的拟合结果显示,其相关系数 $R^2=0.992\ 3$,表明该模型能够较好地描述 FeBCSA 对 Cr(VI)的吸附行为,最大理论吸附容量为 $114.14\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,吸附平衡常数 $K=1.272\ 2\ \text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$,表明 FeBCSA 对 Cr(VI)的吸附过程主要发生在材料表面的均一活性位点上,吸附过程主要发生在单分子层上,说明 FeBCSA 具有的三维多孔笼状结构对 Fe^0 具有较好的分散性。Freundlich 模型的拟合结果显示,其相关系数 $R^2=0.964\ 0$,虽然拟合程度略低于 Langmuir 模型,但仍能较好地描述 FeBCSA 微球对 Cr(VI)的吸附行为。Freundlich 模型的强度因子 $(1/n)$ 为 $0.130\ 2<1$,说明 FeBCSA 对 Cr(VI)的反应亲和性更高^[24],有利于 Cr(VI)的去除。与其他铁改性材料相比,FeBCSA 对 Cr(VI)的去除性能优于现有文献报道的大多数吸附剂,如表 3 所示。

表 3 FeBCSA 与文献报道的吸附剂吸附容量对比

Table 3 Comparison of the adsorption capacity of FeBCSA and the adsorbent reported in the literature

吸附剂	实验条件(25℃)	吸附容量/ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	去除机理
生物炭负载纳米级零价铁 ^[17] (nZVI/BC)	pH:4.00	35.30	还原-吸附
	$c_0:50\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$		
	投加量: $1.50\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$		
稻草生物炭负载纳米级零价铁 ^[25] (nZVI-RS700)	pH:3.50	96.40	还原-吸附
	$c_0:50\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$		
	投加量: $1.50\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$		
Fe 改性生物炭 ^[26] (FeBC)	pH:2.00	77.80	还原-吸附-沉淀
	$c_0:100\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$		
	投加量: $10.00\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$		
纳米零价铁改性污泥生物炭 ^[27] (TP-nZVI/BC)	pH:4.00	73.69	还原-吸附-沉淀
	$c_0:75\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$		
	投加量: $1.00\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$		
纳米零价铁改性甘蔗渣生物炭 ^[28] (SBB/nZVI)	pH:2.00	112.41	还原-吸附
	$c_0:175\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$		
	投加量: $1.00\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$		

续表

吸附剂	实验条件(25℃)	吸附容量/(mg·g ⁻¹)	去除机理
活性炭纤维负载纳米零价铁 ^[29] (ACF-nZVI-b)	pH:4.00 c_0 :100 mg·L ⁻¹ 投加量:1.00 g·L ⁻¹	98.9	还原-吸附
杏仁壳生物炭负载纳米零价铁 ^[30] (nZVI-ASBC)	pH:4.00 c_0 :50 mg·L ⁻¹ 投加量:1.00 g·L ⁻¹	26.63	还原-吸附
零价铁改性竹粉生物炭(本文) (FeBCSA)	pH:4.00 c_0 :10~120 mg·L ⁻¹ 投加量:1.00 g·L ⁻¹	114.14	还原-吸附

3.5 FeBCSA 对 Cr(VI)去除机理的探究

为了验证 Cr(VI)在 FeBCSA 表面是否发生还原反应,测量了反应后水体中 Cr(III)浓度。如图 9 所示,Cr(VI)初始质量浓度为 120 mg·L⁻¹时,反应后水体中检测到较为明显的 Cr(III),说明 FeBCSA 将水体中的 Cr(VI)还原为 Cr(III);在 70 mg·L⁻¹条件下,反应后水体中几乎未检出 Cr(III),表明生成的 Cr(III)可能主要以沉积或吸附状态固定于 FeBCSA 表面。初步印证了 FeBCSA 对 Cr(VI)的界面还原能力,同时也表明材料对 Cr(III)具有良好的吸附固定性能。

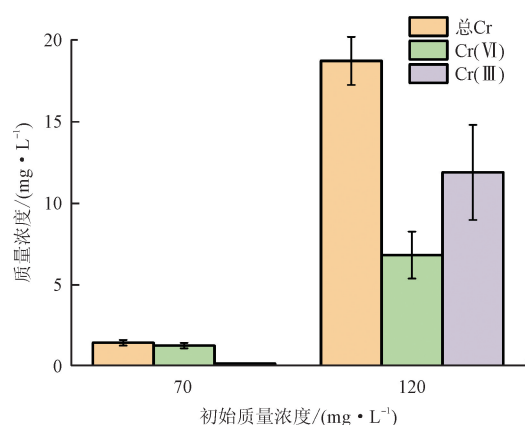


图 9 反应后水体不同价态 Cr 浓度

Fig. 9 Different valence Cr concentrations in water after the reaction

对 FeBCSA 及对比材料反应前后的样品进行了 X 射线衍射(XRD)表征,结果如图 10(a)所示。反应前,3 种材料在 44.67°附近都观察到了明显的 Fe⁰ 特征峰,表明 3 种材料中的生物质都在高温热解下释放出了还原性气体(CO、H₂),原位生成了 Fe⁰。

反应后,FeBCSA、FeBC 上 Fe⁰ 的特征峰强度明显降低(图 10(b)),说明 FeBCSA 和 FeBC 去除 Cr(VI)的主要机理是 Fe⁰ 对 Cr(VI)的还原作用。而反应后 FeSA 上的 Fe⁰ 的特征峰强度未出现明显变化,这是因为 FeSA 缺乏竹粉生物炭骨架的支撑,热解形成的致密碳层阻碍 Fe⁰ 与 Cr(VI)的接触,导致 FeSA 对 Cr(VI)的去除效果不佳(图 1)。相比之下,FeBCSA 因具有竹粉生物炭的支撑,形成了稳定的三维多孔笼状结构,实现 Fe⁰ 的有效分散,故具有最高的 Cr(VI)去除率(图 1)。

此外,FeBC 粉末的 XRD 图谱还出现了 SiO₂ 的特征峰,可能是因为在热解过程中使用石英舟作为容器,易引入二氧化硅杂质。FeBCSA 和 FeSA 的 XRD 没有出现杂质峰,说明微球形态可以有效避免硅杂质的引入(图 10(a))。

为了进一步探究 FeBCSA 对 Cr(VI)的去除机理,通过 XPS 表征分析反应后 Fe、Cr 的价态变化。如图 11(a),反应后,FeBCSA-Cr 中的铁元素主要以 Fe²⁺(结合能为 710.4 eV)、Fe³⁺(结合能为 712.0 eV)的形式存在,几乎未检测到 Fe⁰。说明 Fe⁰ 发生了还原反应,在反应中被氧化为 Fe²⁺、Fe³⁺,将水体中的 Cr(VI)还原为 Cr(III),与 XRD 表征结果相符(图 10(b))。而反应后 Cr 2p 图谱(图 11(b))表明,FeBCSA-Cr 中的 Cr 元素主要以 Cr(VI)(结合能为 579.0 eV)和 Cr(III)(结合能 576.4 eV)两种形式存在。其中 Cr(III)为主要存在形式,占比高达 62.17%,而 Cr(VI)占比仅为 37.83%。说明 Fe⁰ 对 Cr(VI)的还原反应是去除 Cr(VI)的主要机理。除此之外,少量 Cr(VI)的存在也说明除了还原机理之外,还伴随其它吸附机理,如静电吸附、多孔吸附等。

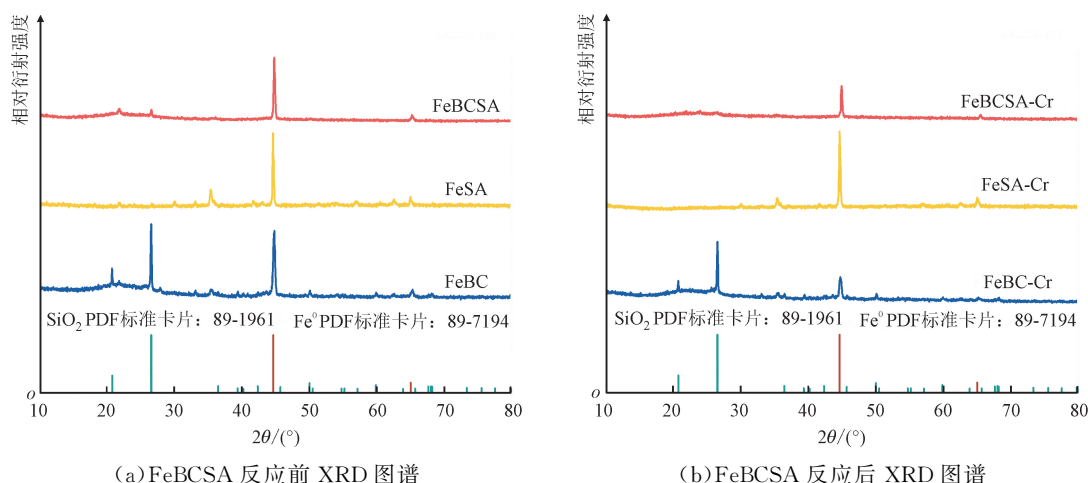


图 10 FeBCSA 反应前后 XRD 分析

Fig. 10 XRD analysis before and after FeBCSA reaction

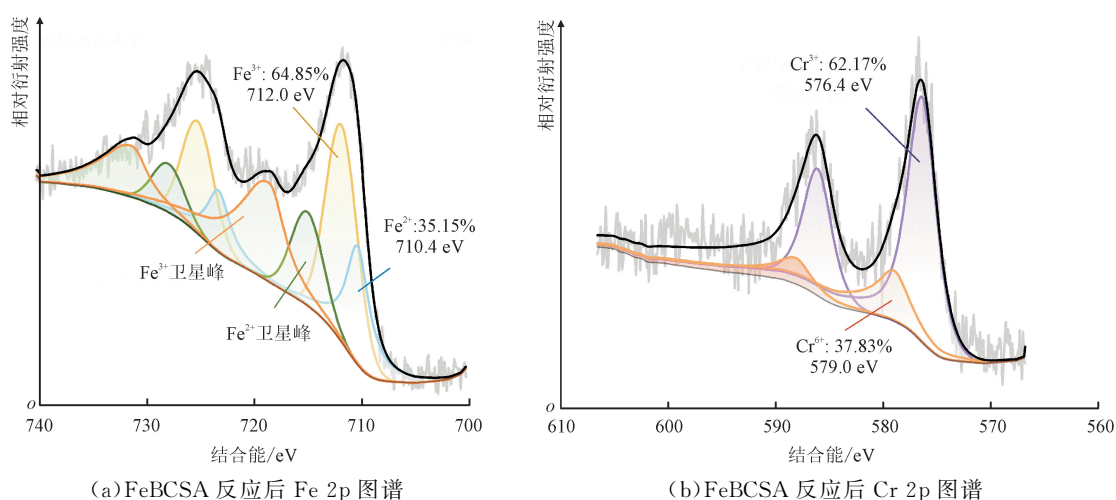


图 11 FeBCSA 反应后 XPS 分析

Fig. 11 XPS analysis after FeBCSA reaction

综上所述,XRD 表征结果证明了 Fe^0 在高温热解过程中的原位生成,而且可以较好地分散在三维多孔笼状结构的内部。相比于 FeBC 粉末,微球形态还可以有效避免杂质的引入。FeBCSA 中负载的 Fe^0 通过界面电子转移将 $\text{Cr}(\text{VI})$ 还原为 $\text{Cr}(\text{III})$,而生物炭骨架则通过其三维多孔结构吸附富集 $\text{Cr}(\text{III})$ 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 。FeBCSA 通过界面还原-吸附协同作用实现对水体中的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的高效去除。反应后,XRD 中 Fe^0 特征峰的明显降低、XPS 中 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的出现以及 $\text{Cr}(\text{III})$ 的高占比(62.17%),这些表征共同验证了 Fe^0 与 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的还原反应是 FeBCSA 去除 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的主要机理。

4 结 论

(1)本研究成功制备了零价铁改性生物炭微球

(FeBCSA),其在低质量浓度(小于 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)条件下,对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的去除率接近 100%,而在高质量浓度(大于 $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)条件下最大吸附容量可达 $93.24 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,显著优于现有文献报道的其他同类吸附剂。

(2)在酸性条件下,FeBCSA 可以高效处理水体中的 $\text{Cr}(\text{VI})$,适用于酸性含 $\text{Cr}(\text{VI})$ 工业废水的处理。同时,在不同干扰离子存在时,仍能保持较高的去除率,展现出良好的环境适应性和实际应用潜力。FeBCSA 微球的直径为 $2 \sim 3 \text{ mm}$,在实际工程应用中便于固液分离。后续工作将重点围绕材料的循环利用与长期应用效果开展深入探索。

(3)动力学分析表明,吸附过程更符合准二级动力学模型($R^2=0.9876$),说明吸附过程主要受化学吸附机制控制。等温线与 Langmuir 模型($R^2 =$

0.992 3) 高度拟合,表明吸附过程主要发生在单分子层上,说明 FeBCSA 具有的三维多孔笼状结构对 Fe^0 具有较好的分散性。

(4) XRD 和 XPS 的表征进一步阐明了 FeBCSA 对 Cr(VI) 的去除机理。 Fe^0 与 Cr(VI) 发生还原反应,将 Cr(VI) 还原为 Cr(III),反应后 Cr(III) 的占比高达 62.17%,说明还原是 FeBCSA 去除水体中 Cr(VI) 的主要机理,而依旧存在部分 Cr(VI) 则说明过程中还存在其他吸附机理。

综上所述,FeBCSA 通过界面还原-吸附协同作用,实现了对 Cr(VI) 的高效去除,可为去除水体中的 Cr(VI) 提供新的思路。FeBCSA 解决了传统零价铁易失活和生物炭吸附性能不足两大难题,为 Cr(VI) 污染水体的绿色修复提供了高效稳定的解决方案,也便于实际工程应用。

参考文献:

- [1] WANG Yafei, SU Hong, GU Yuanliang, et al. Carcinogenicity of chromium and chemoprevention: a brief update [J]. *OncoTargets and Therapy*, 2017, 10: 4065-4079.
- [2] DENG Yujiao, WANG Meng, TIAN Tian, et al. The effect of hexavalent chromium on the incidence and mortality of human cancers: a meta-analysis based on published epidemiological cohort studies [J]. *Frontiers in Oncology*, 2019, 9: 24.
- [3] 朱韻洁, 朱晓艳, 林英姿, 等. 辽东湾优先控制污染物的筛选 [J]. *环境工程技术学报*, 2021, 11(3): 459-467.
ZHU Yunjie, ZHU Xiaoyan, LIN Yingzi, et al. Screening of priority pollutants in Liaodong Bay [J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2021, 11(3): 459-467.
- [4] QIU Bingbing, TAO Xuedong, WANG Hao, et al. Biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal: a review [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021, 155: 105081.
- [5] KIM J Y, CANFIELD N L, BONNETT J F, et al. A duplex $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ solid electrolyte consisting of a thin dense layer and a porous substrate [J]. *Solid State Ionics*, 2015, 278: 192-197.
- [6] LIU Haoyu, LIU Yani, TANG Lin, et al. Egg shell biochar-based green catalysts for the removal of organic pollutants by activating persulfate [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 745: 141095.
- [7] XIE Yanqi, WANG Liang, LI Hailong, et al. A critical review on production, modification and utilization of biochar [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2022, 161: 105405.
- [8] FENG Yu, LIU Peng, WANG Yanxin, et al. Distribution and speciation of iron in Fe-modified biochars and its application in removal of As(V), As(III), Cr(VI), and Hg(II): an X-ray absorption study [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121342.
- [9] SU Yiming, ADELEYE A S, KELLER A A, et al. Magnetic sulfide-modified nanoscale zerovalent iron (SnZVI) for dissolved metal ion removal [J]. *Water Research*, 2015, 74: 47-57.
- [10] YANG Chun, GE Chazhong, LI Xiaoliang, et al. Does soluble starch improve the removal of Cr(VI) by nZVI loaded on biochar? [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 208: 111552.
- [11] 杨全菊, 吴泽演, 张烨, 等. Cu^{2+} 掺杂纳米零价铁氧化降解罗丹明 B 性能研究 [J]. *化学研究与应用*, 2024, 36(7): 1632-1638.
YANG Quanju, WU Zeyan, ZHANG Ye, et al. Study on the performance of Cu^{2+} doped nano zero-valent iron for the oxidative degradation of Rhodamine B [J]. *Chemical Research and Application*, 2024, 36(7): 1632-1638.
- [12] ZHANG Jian, YANG Xianni, SHI Jun, et al. Carbon matrix of biochar from biomass modeling components facilitates electron transfer from zero-valent iron to Cr(VI) [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(16): 24309-24321.
- [13] YUAN Yangfan, ZHOU Min, SHI Jun, et al. The significant role of electron donating capacity and carbon structure of biochar to electron transfer of zero-valent iron [J]. *Chemosphere*, 2022, 287 (Part 4): 132381.
- [14] ZHANG Yuting, LIU Na, YANG Yadong, et al. Novel carbothermal synthesis of Fe, N co-doped oak wood biochar (Fe/N-OB) for fast and effective Cr(VI) removal [J]. *Colloids and Surfaces: A Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 600: 124926.
- [15] WANG Bo, ZHU Chi, AI Dan, et al. Activation of persulfate by green nano-zero-valent iron-loaded biochar for the removal of p-nitrophenol: performance, mechanism and variables effects [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 417: 126106.
- [16] 沈昱, 周申玥, 马君玲, 等. 纳米零价铁/生物炭材料吸附 Cr(VI) 的研究 [J]. *环境科学与技术*, 2023, 46(10): 99-103.
SHEN Yu, ZHOU Shenyue, MA Junling, et al. Treatment of Cr(VI) in water on biochars loaded by

- zero-valent iron nanoparticles [J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 46(10): 99-103.
- [17] LI Shifeng, YOU Tingting, GUO Yang, et al. High dispersions of nano zero valent iron supported on biochar by one-step carbothermal synthesis and its application in chromate removal [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(22): 12428-12435.
- [18] 李云红, 林雪梅, 张伟亚. 二苯碳酰二肼分光光度法测定实验废水中六价铬含量的研究 [J]. *环境科学与管理*, 2022, 47(8): 111-115.
- LI Yunhong, LIN Xuemei, ZHANG Weiya. Determination of Cr(VI) by spectrophotometry with diphenyl carbamide in experimental wastewater [J]. *Environmental Science and Management*, 2022, 47(8): 111-115.
- [19] WANG Jianlong, GUO Xuan. Adsorption kinetic models: physical meanings, applications, and solving methods [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 390: 122156.
- [20] SUN Liming, WU Xuan, JIAO Yubing, et al. Millisecond self-heating and quenching synthesis of Fe/carbon nanocomposite for superior reductive remediation [J]. *Applied Catalysis: B Environmental*, 2024, 342: 123361.
- [21] YANG Tingting, XU Yingming, HUANG Qingqing, et al. Adsorption characteristics and the removal mechanism of two novel Fe-Zn composite modified biochar for Cd(II) in water [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 333: 125078.
- [22] FENG Kanghong, XU Zibo, GAO Bin, et al. Mesoporous ball-milling iron-loaded biochar for enhanced sorption of reactive red: performance and mechanisms [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 290: 117992.
- [23] YANG Qi, WANG Xiaolin, LUO Wei, et al. Effectiveness and mechanisms of phosphate adsorption on iron-modified biochars derived from waste activated sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 247: 537-544.
- [24] FEBRIANTO J, KOSASIH A N, SUNARSO J, et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(2/3): 616-645.
- [25] QIAN Linbo, LIU Sining, ZHANG Wenying, et al. Enhanced reduction and adsorption of hexavalent chromium by palladium and silicon rich biochar supported nanoscale zero-valent iron [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 533: 428-436.
- [26] SU Chunli, WANG Sheng, ZHOU Ziyi, et al. Chemical processes of Cr(VI) removal by Fe-modified biochar under aerobic and anaerobic conditions and mechanism characterization under aerobic conditions using synchrotron-related techniques [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 768: 144604.
- [27] MA Fengfeng, ZHAO Hao, ZHENG Xudong, et al. Green synthesis of nZVI-modified biochar significantly enhanced the removal of Cr(VI) from aqueous solution [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2024, 31(23): 33993-34009.
- [28] DERMAWAN D, SATRIAVI A D, NURHIDAYATI D I, et al. Composite adsorbent from sugarcane (*Saccharum officinarum*) bagasse biochar generated from atmospheric pressure microwave plasma pyrolysis process and nano zero valent iron (nZVI) for rapid and highly efficient Cr(VI) adsorption [J]. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2025, 11: 101123.
- [29] CHEN Shengwen, LI Meng, WU Yundun, et al. Activated carbon fiber-supported nano zero-valent iron on Cr(VI) removal [C] // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. Bristol, UK: IOP Publishing, 2021: 012170.
- [30] SHU Yaorong, JI Bin, CUI Baihui, et al. Almond shell-derived, biochar-supported, nano-zero-valent iron composite for aqueous hexavalent chromium removal: performance and mechanisms [J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(2): 198.

(编辑 亢列梅)