

两种新型复合改性生物炭对Cr(VI)吸附机理研究

韩亚¹, 张晨¹, 李娜¹, 张宁博², 乔子豪¹

(1. 河南省地质科学研究所有限公司, 郑州 450016; 2. 华北水利水电大学 生态环境学院, 郑州 450046)

摘要: Cr(VI)作为一种具有强毒性、易迁移和强致癌性的重金属污染物,对水环境安全和人体健康构成严重威胁,其高效去除已成为环境修复领域的研究热点。生物炭具有良好的吸附重金属离子的能力,利用农业废弃物制备生物炭并对其进行改性,不仅是实现农业废弃物资源化利用的一种有效途径,还可有效提升生物炭对Cr(VI)的去除效率。本研究分别以花生壳和芝麻秸秆为原料制备原始生物炭,然后分别采用“氯化铁+海藻酸钠”和“氯化铁+氯磷灰石”复合改性的方法,制备出SF-HBC、PF-ZBC两种复合改性生物炭。之后通过试验探究了生物炭种类、pH值、生物炭投加量对水中Cr(VI)吸附效率的影响,并结合吸附动力学、吸附等温线、吸附热力学理论对两种复合改性生物炭(SF-HBC、PF-ZBC)对Cr(VI)的吸附过程进行探讨,同时综合运用SEM、FTIR、XRD、XPS等表征手段分析两种复合改性生物炭对Cr(VI)的吸附机制和差异。研究表明:酸性条件更有利于SF-HBC和PF-ZBC对水中Cr(VI)的吸附;两者相比,SF-HBC有着更广的pH应用范围,其在pH=8条件下对水中Cr(VI)的去除效率仍保持在63%,显著高于PF-ZBC(17.5%);SF-HBC和PF-ZBC对Cr(VI)的吸附过程均符合准二级动力学模型与Langmuir等温吸附模型,说明两者对Cr(VI)的吸附过程均以单分子层的化学吸附为主,且为自发的吸热过程;对比准二级动力学参数 k_2 、Langmuir等温吸附参数 K_L 发现,SF-HBC具有更快的吸附速率,而PF-ZBC与Cr(VI)的结合力更强,说明两者在吸附行为上存在明显差异。SF-HBC对Cr(VI)的吸附机理包括物理吸附、氧化还原和络合作用,PF-ZBC对Cr(VI)的吸附机理为物理吸附、氧化还原、络合和共沉淀作用;比较发现,SF-HBC对Cr(VI)的吸附以有机官能团络合和氧化还原为主导机制,PF-ZBC则以氧化还原、络合、磷酸根共沉淀作用为主要途径实现对Cr(VI)的高效去除,两者对Cr(VI)的吸附机理存在显著差异。研究成果可为农业废弃物的高效资源化利用和Cr(VI)的高效治理提供理论依据和技术参考,对促进重金属污染治理及绿色环保功能材料的开发具有积极意义。

关键词: 生物炭; 复合改性; Cr(VI); 吸附机理

中图分类号: X52; X705; O647.33

文献标志码: A

文章编号: 1004-3918(2026)02-0279-14

Study on the Adsorption Mechanism of Cr(VI) by Two New Composite Modified Biochars

HAN Ya¹, ZHANG Chen¹, LI Na¹, ZHANG Ningbo², QIAO Zihao¹

(1. Henan Institute of Geological Sciences Co. Ltd., Zhengzhou 450016, China;

2. School of Ecology and Environment, North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450046, China)

Abstract: Cr(VI) has been identified as a significant contaminant in the environment, exhibiting properties of high toxicity, easy migration and strong carcinogenicity. These characteristics render it a substantial hazard to both water environment safety and human health. The efficient removal of Cr(VI) has consistently been a focal point in the field

收稿日期: 2025-06-05

修回日期: 2025-10-22

接受日期: 2025-11-28

基金项目: 河南省科技攻关计划项目(252102320147); 河南省豫地科技集团有限公司科技项目(JTZCKY2024022)

作者简介: 韩亚(1989-),女,工程师,硕士,主要研究方向为水工环地质、土壤和地下水生态环境保护等

通信作者: 张晨(1996-),女,工程师,硕士,主要研究方向为水工环地质、土壤和地下水生态环境保护等,E-mail: 932758953@qq.com

引用格式: 韩亚,张晨,李娜,等. 两种新型复合改性生物炭对Cr(VI)吸附机理研究[J]. 河南科学, 2026, 44(2): 279-292.

Han Y, Zhang C, Li N, et al. Study on the adsorption mechanism of Cr(VI) by two new composite modified biochars [J]. Henan Science, 2026, 44(2): 279-292.

of environmental remediation. Biochar has been demonstrated to possess a good ability to adsorb heavy metal ions. The preparation and modification of biochar from agricultural waste is not only an effective approach to realize the resource utilization of agricultural waste, but also can effectively enhance the removal efficiency of Cr(VI) by biochar. In this study, peanut shell and sesame straw were utilised as raw materials to prepare original biochar, and consequently SF-HBC and PF-ZBC were prepared by composite modification methods of “ferric chloride+sodium alginate” and “ferric chloride+chloroapatite”, respectively. Then, the experiments were conducted to investigate the impacts of biochar type, pH value and biochar dosage on the adsorption efficiency of Cr(VI) in water. Combined with the theories of adsorption kinetics, adsorption isotherms and adsorption thermodynamics, the adsorption processes of Cr(VI) by two kinds of composite-modified biochars (SF-HBC, PF-ZBC) were analyzed. At the same time, by comprehensively applying characterization methods such as SEM, FTIR, XRD and XPS, the adsorption mechanisms and differences of Cr(VI) in water by SF-HBC and PF-ZBC were analyzed. The research results showed that acidic conditions were more conducive to the adsorption of Cr(VI) in water by SF-HBC and PF-ZBC. In comparison with PF-ZBC, SF-HBC exhibited a broader pH application range. The removal efficiency of Cr(VI) by SF-HBC in water maintained at 63% at pH=8, which was significantly higher than that of PF-ZBC(17.5%). The adsorption processes of Cr(VI) by SF-HBC and PF-ZBC both conformed to the pseudo-second-order kinetic model and the Langmuir isothermal adsorption model, indicating that the adsorption processes of Cr(VI) by the two were mainly chemical adsorption of monolayer and were spontaneous endothermic processes. A comparison was made for the pseudo-second-order kinetic parameter k_2 and the Langmuir isothermal adsorption parameter K_L . It was determined that SF-HBC exhibited a faster adsorption rate, while PF-ZBC demonstrated a stronger binding force with Cr(VI), indicating that there were significant differences in the adsorption behaviors between the two. The mechanism study demonstrated that the adsorption mechanism of Cr(VI) by SF-HBC was a multifaceted process involving physical adsorption, redox and complexation. The adsorption mechanism of Cr(VI) by PF-ZBC was found to be physical adsorption, redox, complexation and co-precipitation. It was determined that the adsorption of Cr(VI) by SF-HBC was predominantly governed by the complexation of organic functional groups and redox reactions, while PF-ZBC mainly exhibited a more efficacious removal of Cr(VI) through the combination of redox, complexation, and phosphate co-precipitation mechanisms. A significant disparity was observed in the adsorption mechanism of Cr(VI) between SF-HBC and PF-ZBC. The study findings can provide theoretical basis and technical reference for the efficient resource utilisation of agricultural waste and the efficient treatment of Cr(VI), which is of positive significance for promoting the treatment of heavy metal pollution and the development of green environmental functional materials.

Key words: biochar; composite modification; Cr(VI); adsorption mechanism

0 引言

重金属铬具有难降解性,其主要以Cr(Ⅲ)和Cr(VI)两种形式存在于自然界中,其中,Cr(VI)具有毒性强、易迁移、致癌致突变等特性^[1],对生态系统和人体健康构成严重威胁^[2]。如何采取有效措施对水中Cr(VI)污染进行治疗一直是当前的研究热点。

吸附法因具有效果显著、操作简单、来源广泛、成本较低等特点,被广泛用于水体Cr(VI)的污染治理中^[3-4]。常用的吸附剂包括生物炭、矿物质、农林废弃物、泥沙等,其中生物炭因其具有比表面积大、

孔隙结构发达、官能团种类多等优点,在重金属污染治理中表现出良好潜力^[5-6]。然而,原始生物炭的吸附容量有限,直接采用原始生物炭去除水体中的Cr(VI)具有去除率低的缺点。故研究常采用物理、化学、生物等方法对生物炭进行改性^[7],以提高其对Cr(VI)的吸附和去除能力。Flores等^[8]对废弃物生物炭进行胺化改性,实现了在复杂的铬污染环境中对Cr(Ⅲ)和Cr(VI)的选择性去除。Xu等^[9]比较了3种酸改性方式对玉米秸秆生物炭的影响,发现HNO₃改性可显著提升玉米秸秆生物炭对Cr(VI)的去除率。贺圭益等^[10]采用碳化法和共沉淀法对甘

蔗渣纤维改性制得BC@MnAl-LDHs,结果表明BC@MnAl-LDHs含有丰富的含氧官能团,对Cr(VI)表现出优良的吸附性能。

河南作为农业大省,每年都会产生大量的农业废弃物,其中农作物秸秆可收集资源量约8000万t,若对其处理不当会造成严重的资源浪费和环境污染问题^[11]。利用农业废弃物制备生物炭,并对其进行复合改性,不仅可提升其对Cr(VI)的吸附能力,也是实现农业废弃物资源化利用和提高Cr(VI)治理效率的一种双赢举措。但是目前通过不同的改性方法制备出的改性生物炭的吸附性能与吸附机理的差异仍缺乏系统对比,其背后机制也尚待进一步研究。

鉴于此,本研究首先分别以花生壳和芝麻秸秆两种废弃物为原料制备生物炭,然后采用“氯化铁+海藻酸钠”对花生壳生物炭进行复合改性制得SF-HBC,采用“氯化铁+氯磷灰石”对芝麻秸秆生物炭进行共浸渍复合改性制得PF-ZBC,并将两种复合改性生物炭(SF-HBC、PF-ZBC)用于去除水中的Cr(VI)。最后通过试验重点探讨了两种复合改性生物炭对Cr(VI)的吸附性能差异,并通过多种表征手段分析其主导吸附机制,以期为实现农业废弃物的高效资源化利用和Cr(VI)的高效治理提供理论依据和技术参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

花生壳和芝麻秸秆均取自河南某农场,经粉碎机破碎后过20目筛,避光保存备用。试验所用主要试剂包括:无水氯化钙(CaCl_2)、海藻酸钠($\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na}$)、六水合三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、磷酸氢二铵($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$),以上试剂均为分析纯。

1.2 生物炭的制备及改性

1.2.1 花生壳生物炭(HBC)的制备

将过20目筛的花生壳生物质粉末放入氧化铝坩埚中,压实放入真空管式炉中,通入氮气,400℃下热解2h,自然冷却至室温,洗涤、烘干,研磨过100目筛,即获得花生壳生物炭(HBC),避光保存备用。

1.2.2 “氯化铁+海藻酸钠”复合改性花生壳生物炭(SF-HBC)的制备

首先按照1:25的固液比将获得的HBC与氯化铁溶液进行浸渍改性,具体操作如下:取4g HBC置于烧杯中,加入0.26 mol/L的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液100 mL,

磁力搅拌4h,洗涤、烘干,研磨过100目筛,得到铁改性花生壳生物炭;随后取两份50 mL的去离子水,分别加入1g海藻酸钠和1.5g铁改性花生壳生物炭,充分搅拌均匀后将以上两种溶液混合;之后将混合溶液逐滴滴加到400 mL 0.1 mol/L的 CaCl_2 溶液中,即可形成黑色凝胶小球,搅拌12h后抽滤,冲洗4~5次,再将其加到400 mL 0.1 mol/L的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液中搅拌12h后抽滤,洗涤、干燥,即可得到“氯化铁+海藻酸钠”复合改性花生壳生物炭(SF-HBC),密封保存备用。

1.2.3 芝麻秸秆生物炭(ZBC)的制备

将过20目筛的芝麻秸秆生物质粉末置于陶瓷坩埚中并压实,用铝箔密封后放置于马弗炉内,550℃限氧热解2h,热解结束后,自然冷却并过100目筛,即获得芝麻秸秆生物炭(ZBC),避光保存备用。

1.2.4 “氯化铁+氯磷灰石”复合改性芝麻秸秆生物炭(PF-ZBC)的制备

按照固:液:液=1:20:20的比例依次将获得的ZBC与氯化铁溶液和氯磷灰石溶液共浸渍,具体操作如下:先将10g ZBC加入200 mL 0.26 mol/L的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液中,在室温下搅拌4h;随后转移至100 mL 0.334 mol/L的 CaCl_2 溶液中,剧烈搅拌30 min后,逐滴滴加100 mL 0.2 mol/L的 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液,搅拌24h,过滤、洗涤、烘干。烘干后抽滤,洗涤4~5次,再次烘干、研磨、过100目筛,最终即可得到“氯化铁+氯磷灰石”复合改性芝麻秸秆生物炭(PF-ZBC),将其密封保存备用。

1.3 吸附效果分析

1.3.1 不同种类生物炭对Cr(VI)的吸附效果

为探究四种生物炭(HBC、ZBC、SF-HBC、PF-ZBC)对Cr(VI)的吸附效果,将50 mL质量浓度为10 mg/L的Cr(VI)污染液加入100 mL锥形瓶中,调节pH至 5 ± 0.1 ,分别加入50 mg的HBC、ZBC、SF-HBC、PF-ZBC于100 mL锥形瓶,于25℃、120 r/min的恒温振荡器中振荡培养24h。随后取样用0.45 μm滤膜过滤,并测定上清液中残留的Cr(VI)浓度。最后依据式(1)~(2)计算四种生物炭对Cr(VI)的吸附量和去除率。每组试验均设置3个平行样。

$$q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}, \quad (1)$$

$$\eta = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\%, \quad (2)$$

式中: q 为单位质量生物炭对Cr(VI)的吸附量,mg/g;

η 为生物炭对Cr(VI)的去除率; C_0 为污染液中Cr(VI)的初始质量浓度,mg/L; C_t 为 t 时刻污染液中Cr(VI)的质量浓度,mg/L; V 为Cr(VI)污染液的体积,L; m 为生物炭的质量,g。

1.3.2 不同pH条件下两种复合改性生物炭对Cr(VI)的吸附效果

将50 mL质量浓度为10 mg/L的Cr(VI)污染液加入100 mL锥形瓶中,再分别加入50 mg的SF-HBC、PF-ZBC于100 mL锥形瓶,分别调节溶液pH至2、3、4、5、6、7、8,于25℃、120 r/min的恒温振荡器中振荡培养24 h,随后取样用0.45 μm滤膜过滤,并测定上清液中残留的Cr(VI)浓度。最后依据式(1)~(2)计算两种复合改性生物炭对Cr(VI)的吸附量和去除率。每组试验均设置3个平行样。

1.3.3 不同生物炭投加量条件下两种复合改性生物炭对Cr(VI)的吸附效果

将50 mL质量浓度为10 mg/L的Cr(VI)污染液加入100 mL锥形瓶中,调节溶液pH至5±0.1,分别加入30、40、50、60、80、100、150 mg的SF-HBC、PF-ZBC于100 mL锥形瓶,在25℃、120 r/min的恒温振荡器中振荡培养24 h,随后取样用0.45 μm滤膜过滤,并测定上清液中残留的Cr(VI)浓度。最后依据式(1)~(2)计算两种复合改性生物炭对Cr(VI)的吸附量和去除率。每组试验均设置3个平行样。

1.4 吸附过程分析

1.4.1 吸附动力学分析

在100 mL锥形瓶中加入初始质量浓度为10 mg/L的Cr(VI)污染液50 mL,调节溶液pH至5±0.1,分别加入50 mg的SF-HBC、PF-ZBC于100 mL锥形瓶,于25℃、120 r/min的恒温振荡器中振荡培养24 h。分别在培养的第5、15、120、240、480、720、960、1200、1440、2160、2880 min时取样,用0.45 μm滤膜过滤,并测定上清液中残留的Cr(VI)浓度。之后依据式(1)~(2)计算两种复合改性生物炭对Cr(VI)的吸附量,并采用准一级动力学模型(式(3))和准二级动力学模型(式(4))对试验数据进行拟合分析。每组试验均设置3个平行样。

准一级动力学模型:

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1t}), \tag{3}$$

准二级动力学模型:

$$Q_t = \frac{k_2Q_e^2t}{1 + k_2Q_e t}, \tag{4}$$

式中: Q_t 为 t 时刻单位质量生物炭对Cr(VI)的吸附量,mg/g; Q_e 为吸附平衡时单位质量生物炭对Cr(VI)的吸附量,mg/g; k_1 为准一级动力学吸附速率常数,min⁻¹; k_2 为准二级动力学吸附速率常数,g/(mg·min)。

1.4.2 吸附等温线分析

分别取50 mL初始质量浓度为5、10、15、20、30、40 mg/L的Cr(VI)污染液装入100 mL锥形瓶中,调节pH至5±0.1,分别加入50 mg的SF-HBC、PF-ZBC于100 mL锥形瓶,在25℃、120 r/min的恒温振荡器中振荡培养24 h,随后取样用0.45 μm的滤膜过滤,并测定上清液中残留的Cr(VI)浓度。之后依据式(1)~(2)计算两种复合改性生物炭对Cr(VI)的吸附量,并采用Langmuir等温吸附模型(式(5)~(6))和Freundlich等温吸附模型(式(7))对试验数据进行拟合分析。每组试验均设置3个平行样。

Langmuir等温吸附模型:

$$Q_e = \frac{Q_{\max}K_L C_e}{1 + K_L C_e}, \tag{5}$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}, \tag{6}$$

Freundlich等温吸附模型:

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}, \tag{7}$$

式中: Q_e 为吸附平衡时单位质量生物炭对Cr(VI)的吸附量,mg/g; C_e 为吸附平衡时污染液中Cr(VI)的质量浓度,mg/L; $Q_{\max}$ 为理论单分子层饱和吸附量,mg/g; K_L 为Langmuir等温吸附模型平衡常数,L/mg; C_0 为污染液中Cr(VI)的初始质量浓度,mg/L; R_L 为Langmuir等温吸附模型无因次平衡参数; K_F 为Freundlich等温吸附模型平衡常数,(mg^{1-1/n}·L^{1/n})/g; n 为无因次参数。

1.4.3 吸附热力学分析

分别取50 mL初始质量浓度为10、20、30、40、50 mg/L的Cr(VI)污染液加入100 mL锥形瓶中,调节pH至5±0.1,分别加入50 mg的SF-HBC、PF-ZBC于100 mL锥形瓶,分别在25、35、45℃(即298、308、318 K)条件下,于120 r/min的恒温振荡器中振荡培养24 h,随后取样用0.45 μm滤膜过滤,并测定上清液中残留的Cr(VI)浓度。之后依据式(1)~(2)计算两种复合改性生物炭对Cr(VI)的吸附量,并采用吸附热力学模型(式(8)~(10))对试验数据进行拟合分析。每组试验均设置3个平行样。

$$K_c = \frac{V(C_0 - C_t)}{mC_t}, \quad (8)$$

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K_c, \quad (9)$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^\theta}{RT} + \frac{\Delta S^\theta}{R}, \quad (10)$$

式中: ΔG^θ 为吉布斯自由能变, J/mol; ΔS^θ 为熵变, J/(mol·K); ΔH^θ 为焓变, J/mol; R 为摩尔气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为热力学温度, K; K_c 为吸附平衡常数; C_0 为污染液中Cr(VI)的初始质量浓度, mg/L; C_t 为 t 时刻污染液中Cr(VI)的质量浓度, mg/L; V 为Cr(VI)污染液的体积, L; m 为生物炭的质量, g。

1.5 表征分析

采用全自动比表面积及孔径分析仪测定复合改性生物炭的比表面积和孔径大小;利用扫描电子显微镜(SEM, FEG450, 美国)观察复合改性生物炭在不同放大倍数下的表面微观形貌特征;采用傅里叶变换红外光谱(FIR, IS10, 美国),通过溴化钾压片制样法在400~4000 cm^{-1} 的扫描波数范围内对样品进行测定,分析吸附前后复合改性生物炭表面的官能团种类及变化;采用X射线光电子能谱(XPS, Escalab 250Xi+, 美国)分析吸附前后复合改性生物炭的化学元素组成;采用X射线衍射光谱(XRD, Smartlab, 日本)在扫描范围为 $10^\circ \sim 70^\circ$ 、扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$ 条件下分析吸附前后复合改性生物炭的晶体结构组成。

2 结果分析与讨论

2.1 吸附效果分析

2.1.1 不同种类生物炭对Cr(VI)的吸附效果

如图1所示, HBC、ZBC、SF-HBC、PF-ZBC对Cr(VI)的吸附量分别为0.48、0.37、7.02、5.36 mg/g, 去除率分别为4.78%、3.68%、70.18%、53.64%, 这表明复合改性大大提升了生物炭对Cr(VI)的吸附能力。鉴于两种复合改性生物炭(SF-HBC、PF-ZBC)对Cr(VI)的吸附能力和去除效果远优于两种原始生物炭(HBC、ZBC), 且考虑到经济成本与实际应用潜力, 本研究后续只分析两种复合改性生物炭(SF-HBC和PF-ZBC)对Cr(VI)的吸附性能及吸附机理。

2.1.2 不同pH条件下两种复合改性生物炭对Cr(VI)的吸附效果

如图2所示, 随着pH值的升高, SF-HBC和PF-ZBC对Cr(VI)的吸附量和去除率均逐渐降低。当

pH为2时, PF-ZBC和SF-HBC对Cr(VI)的吸附量分别为9.97、8.79 mg/g, 对Cr(VI)的去除率分别为99.7%、87.9%, 此时两种复合改性生物炭对Cr(VI)的去除效果最好。当pH=8时, PF-ZBC和SF-HBC对Cr(VI)的吸附量分别降至1.75、6.31 mg/g, 对Cr(VI)的去除率分别降至17.5%、63.0%。分析原因如下: 在酸性条件下, Cr(VI)主要以 HCrO_4^- 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 形式存在, 而生物炭表面质子化带正电, 可通过静电吸附带负电的含铬阴离子^[12]。随着pH的升高, Cr(VI)形态发生变化, HCrO_4^- 比例降低, OH^- 会占据生物炭内部孔隙及活性位点, 导致生物炭表面静电作用减

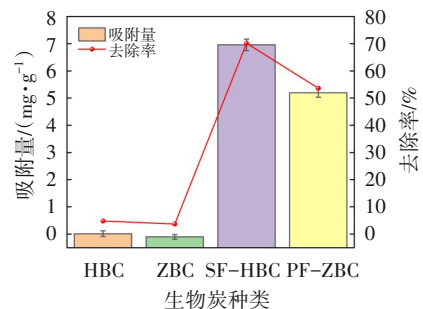


图1 不同种类生物炭对Cr(VI)的吸附量和去除率

Fig.1 Adsorption capacity and removal rate of Cr(VI) by different types of biochar

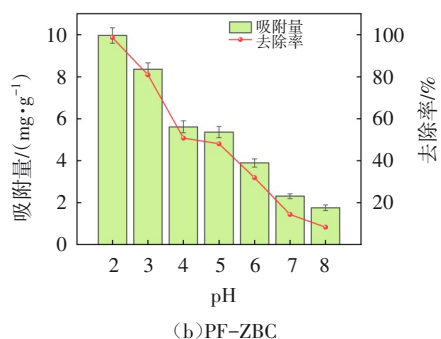
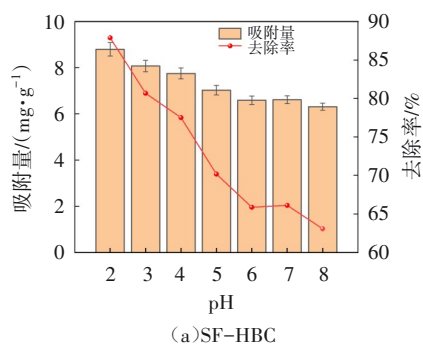


图2 不同pH条件下两种复合改性生物炭对Cr(VI)的吸附量和去除率

Fig.2 Adsorption capacity and removal rate of Cr(VI) by two kinds of composite modified biochar under different pH conditions

弱、对Cr(VI)的吸附效率大幅下降^[13]。上述结果表明,酸性条件有利于SF-HBC、PF-ZBC对Cr(VI)的去除,且与PF-ZBC相比,SF-HBC对Cr(VI)的吸附效果受pH值影响较小,在碱性条件下仍能保持对Cr(VI)较高的去除率,这是由于SF-HBC表面相对平整,在碱性条件下其表面官能团及活性位点未发生显著改变,因此在pH为8时SF-HBC对Cr(VI)仍具有一定的吸附能力,说明其可以在更广的pH范围内应用。

2.1.3 不同生物炭投加量条件下两种复合改性生物炭对Cr(VI)的吸附效果

如图3所示,随着生物炭投加量的增加,SF-HBC和PF-ZBC对Cr(VI)的吸附量均呈下降趋势,对Cr(VI)的去除率均呈上升趋势。分析原因如下:当生物炭投加量较低时,总的吸附位点有限,从而导致生物炭对Cr(VI)的去除率较低;随着生物炭投加量的逐渐增加,总的吸附位点也逐渐增加,故生物炭对Cr(VI)的去除率逐渐上升;但是当生物炭投加量大于100 mg时,其对Cr(VI)的去除率上升幅度逐渐减缓,这是因为虽然生物炭的吸附位点随着生物炭投加量的增加而增加,但是污染液中Cr(VI)的浓度是一定的,所以当生物炭投加量增加到一定程度时,生物炭的吸附位点未达到饱和状态,且生物炭投加量增加时,生物炭与溶液的有效接触面积减小,最终导致生物炭对Cr(VI)的吸附量变小^[14]。考虑到去除效率和经济成本等因素,后续试验中的生物炭投加量均选择50 mg。

2.2 吸附过程分析

2.2.1 吸附动力学分析

由图4可知,试验数据与准二级动力学模型拟合效果更好,结合表1可以看出,准二级动力学模型的相关系数(R^2)均大于准一级动力学模型的相关系数(R^2),表明SF-HBC和PF-ZBC对Cr(VI)的吸附更符合准二级动力学模型,说明这两种复合改性生物炭对Cr(VI)的吸附主要以化学吸附为主^[15-16]。

由图4可知,在吸附初期,SF-HBC和PF-ZBC因表面活性位点多而快速吸附Cr(VI),随后因生物

炭的活性位点逐渐被占据,SF-HBC和PF-ZBC对Cr(VI)的吸附速率逐渐变缓,直至趋于饱和状态。从表1可以看出,准二级动力学吸附速率常数 k_2 大小关系为:SF-HBC($0.001\ 48\ \text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$)>PF-ZBC($0.000\ 07\ \text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$),说明SF-HBC的单位吸附位点达到吸附平衡的半衰期更短,其表面化学吸附反应发生得更快。

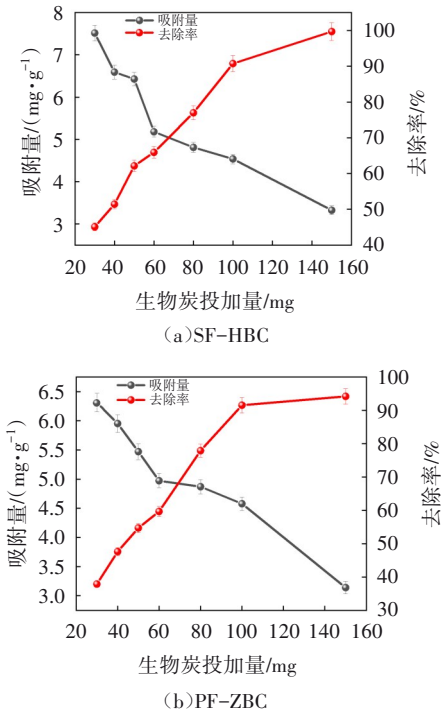


图3 不同生物炭投加量条件下两种复合改性生物炭对Cr(VI)的吸附量和去除率

Fig.3 Adsorption capacity and removal rate of Cr(VI) by two kinds of composite modified biochar under different biochar dosage conditions

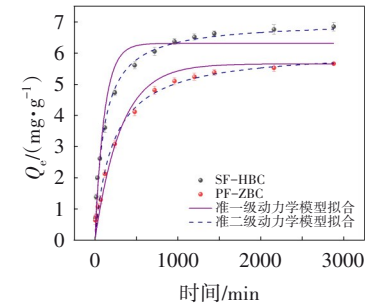


图4 SF-HBC、PF-ZBC吸附Cr(VI)的动力学拟合结果

Fig.4 Kinetic fitting results of Cr(VI) adsorption by SF-HBC and PF-ZBC

表1 SF-HBC、PF-ZBC吸附Cr(VI)的动力学拟合参数

Tab.1 Kinetic fitting parameters of Cr(VI) adsorption by SF-HBC and PF-ZBC

生物炭种类	准一级动力学模型拟合参数			准二级动力学模型拟合参数		
	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	R^2	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	R^2
SF-HBC	6.324 9	0.006 94	0.913	6.863 1	0.001 48	0.961
PF-ZBC	5.353 3	0.003 31	0.929	6.091 6	0.000 07	0.961

2.2.2 吸附等温线分析

两种复合改性生物炭对Cr(VI)的等温吸附拟合结果如图5和表2所示。可以看出,Langmuir等温吸附模型与试验数据的拟合程度更高,表明SF-HBC和PF-ZBC对Cr(VI)的吸附过程为均匀的单分子层吸附,且吸附位点之间无相互作用。

由图5可知,在吸附初期,PF-ZBC对Cr(VI)吸附量的增长速率快于SF-HBC,这与表2中拟合参数 K_L 值一致:PF-ZBC(0.763 L/mg)>SF-HBC(0.490 L/mg), K_L 反映了吸附质与吸附剂表面的结合强度,对比可知,PF-ZBC对Cr(VI)的亲合性更强,易与Cr(VI)结合。在吸附平衡时,SF-HBC对Cr(VI)的吸附容量稍大,这可能是由于海藻酸钠改性引入了复杂的官能

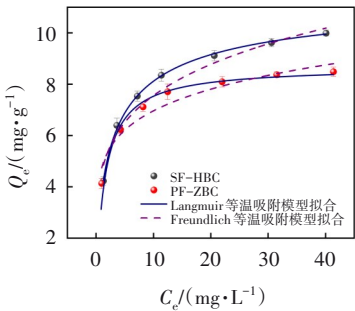


图5 SF-HBC、PF-ZBC对Cr(VI)的吸附等温线拟合结果

Fig.5 Adsorption isotherm fitting results of Cr(VI) by SF-HBC and PF-ZBC

表2 SF-HBC、PF-ZBC对Cr(VI)的吸附等温线拟合参数

Tab.2 Adsorption isotherm fitting parameters of Cr(VI) by SF-HBC and PF-ZBC

生物炭种类	Langmuir等温吸附模型拟合参数			Freundlich等温吸附模型拟合参数		
	$Q_{max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	$K_F/(\text{mg}^{1-1/n}\cdot\text{L}^{1/n}\cdot\text{g}^{-1})$	n	R^2
SF-HBC	11.689	0.490	0.998	5.343	5.573	0.903
PF-ZBC	8.600	0.763	0.988	4.499	5.421	0.973

表3 SF-HBC、PF-ZBC吸附Cr(VI)的热力学拟合参数

Tab.3 Fitting parameters of thermodynamic model for adsorption of Cr(VI) by SF-HBC and PF-ZBC

生物炭种类	$C_0/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\Delta H^\theta/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S^\theta/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$\Delta G^\theta/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		
				298 K	308 K	318 K
SF-HBC	10	14.219	0.108	-18.040	-19.001	-20.205
	20	19.312	0.120	-16.433	-17.743	-18.832
	30	12.918	0.094	-15.169	-16.370	-17.054
	40	16.756	0.104	-14.266	-14.974	-16.348
	50	12.033	0.085	-13.652	-13.907	-14.949
PF-ZBC	10	46.732	0.216	-17.573	-19.554	-19.991
	20	30.015	0.151	-15.105	-16.564	-18.132
	30	26.159	0.965	-13.440	-15.358	-16.082
	40	16.971	0.102	-13.368	-14.666	-15.397
	50	12.304	0.086	-13.234	-14.364	-14.941

团,而PF-ZBC的活性位点在低浓度下易于饱和,限制了其在高浓度下的吸附量增长。

2.2.3 吸附热力学分析

设置298、308、318 K三个温度梯度,探究两种复合改性生物炭对不同浓度Cr(VI)污染液的吸附过程并进行热力学拟合分析,其拟合参数如表3所示。在这三个温度下, ΔH^θ 值均为正值,表明SF-HBC和PF-ZBC对Cr(VI)的吸附过程均为吸热反应。相比而言,PF-ZBC的 ΔH^θ 值更大,说明PF-ZBC在吸附Cr(VI)时需要吸收更多能量去克服能障或形成新键,这可能是由于PF-ZBC比表面积更大、活性位点更多,或形成强化学键的官能团导致其在吸附时吸收的热量更多。 ΔS^θ 值均大于零,意味着吸附过程中体系混乱度增加,自由度增大,有利于SF-HBC和PF-ZBC对Cr(VI)的吸附。 ΔG^θ 均为负值,证明两种复合改性生物炭对Cr(VI)的吸附均是自发进行的; ΔG^θ 绝对值随着温度升高而增大,这表明温度升高有利于SF-HBC和PF-ZBC对Cr(VI)的吸附;在相同温度和浓度下,SF-HBC的 ΔG^θ 绝对值整体略大于PF-ZBC,说明SF-HBC对Cr(VI)的吸附过程的自发程度略高于PF-ZBC。

2.3 吸附机理分析

2.3.1 基本理化性质分析

如表4所示,SF-HBC和PF-ZBC的 $w(\text{H})/w(\text{C})$

表4 SF-HBC、PF-ZBC的基本理化性质

生物炭种类	pH值	元素质量分数/%					$w(\text{H})/w(\text{C})$	$w(\text{O})/w(\text{C})$	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	平均孔径/nm	孔容/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
		C	H	O	N	S					
SF-HBC	1.69	45.16	3.621	25.78	0.69	0.00	0.080	0.571	1.841	0.062	13.40
PF-ZBC	2.78	82.27	2.30	15.28	1.48	0.16	0.028	0.186	249.48	7.57	1.45

分别为0.08和0.028，SF-HBC和PF-ZBC的 $w(\text{O})/w(\text{C})$ 分别为0.571和0.186。SF-HBC的 $w(\text{H})/w(\text{C})$ 、 $w(\text{O})/w(\text{C})$ 较高是由于海藻酸钠富含羧酸基团，在与氯化铁对花生壳生物炭进行复合改性过程中，引入大量其他元素或发生氧化还原反应，导致C的相对含量降低，O和H的相对含量增加。PF-ZBC的 $w(\text{H})/w(\text{C})$ 、 $w(\text{O})/w(\text{C})$ 较低是由于芝麻秸秆生物炭在氯磷灰石和氯化铁复合改性下仍保留了秸秆的纤维和孔隙结构，形成了更稳定的碳骨架结构，在改性过程中可能去除了非碳成分，导致C的相对含量显著增高；此外，PF-ZBC的 $w(\text{H})/w(\text{C})$ 比较低表明其芳香化程度高，碳骨架向更稳定的石墨化结构转变，或部分-OH和-COOH在改性过程中参与反应，导致H含量降低。

表4显示，PF-ZBC的比表面积为249.48 m^2/g ，约是SF-HBC(1.841 m^2/g)的135倍；PF-ZBC的平均孔径为7.57 nm，约是SF-HBC(0.062 nm)的122倍；而SF-HBC的孔容较大，为13.40 cm^3/g ，PF-ZBC的孔容为1.45 cm^3/g 。这种差异主要源于改性方法的不同：花生壳生物炭经海藻酸钠和氯化铁复合改性时孔隙发生堵塞，结构致密化导致SF-HBC的比表面积低；芝麻秸秆生物炭在氯磷灰石与氯化铁的协同改性作用下，原细微孔道得到有效疏通，孔壁经气化破裂形成更大孔径的介孔与大孔结构^[17]，形成以介孔为主体的分级多孔材料，促使颗粒物均匀附着在材料表面，进一步增大了PF-ZBC的比表面积。

2.3.2 SEM分析

由图6(a)可知，SF-HBC表面相对平整，形貌为球状，有细微的褶皱和纹理，具有丰富的孔隙结构，有利于对重金属的吸附。图6(b)表明，PF-ZBC保留了秸秆本身的纤维结构，内部多为导管状，表面凹凸不平褶皱很多，有明显的颗粒物附着^[18]，从而增大其比表面积，同时PF-ZBC中有较多大小不一的孔洞且大孔的内部分布了小孔，增加了孔隙结构复杂性，从而有利于PF-ZBC对Cr(VI)的吸附^[19]。这与两种复合改性生物炭的理化性质分析结果一致。

2.3.3 FTIR分析

由图7(a)可知，SF-HBC表面存在大量-COOH作为电子供体将Cr(VI)还原为Cr(III)，导致吸附后SF-HBC位于1440 cm^{-1} 处的-COOH特征吸收峰强度减弱；与吸附Cr(VI)前相比，吸附Cr(VI)后SF-HBC位于3422 cm^{-1} 处的-OH伸缩振动峰发生蓝移，这是由于SF-HBC将Cr(VI)还原为Cr(III)，Cr(III)

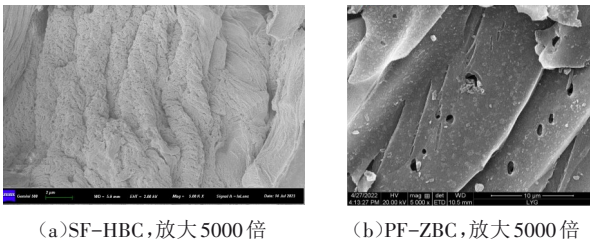


图6 SF-HBC、PF-ZBC的SEM图像
Fig.6 SEM images of SF-HBC and PF-ZBC

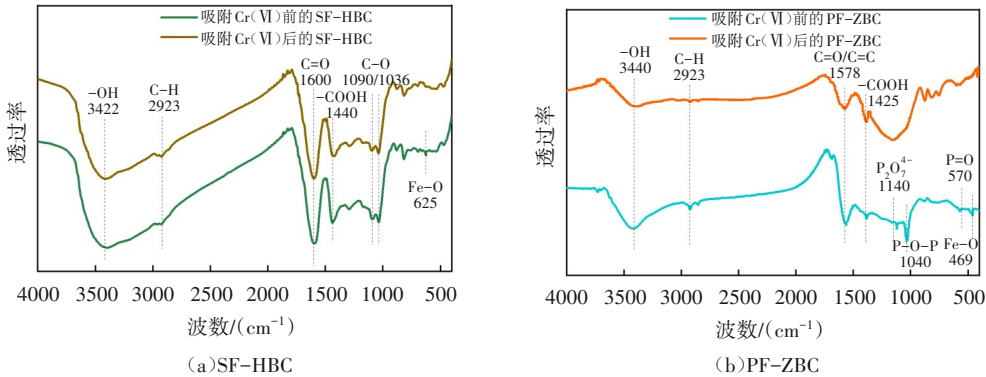


图7 吸附前后SF-HBC、PF-ZBC的FTIR谱图

Fig.7 FTIR spectra of SF-HBC and PF-ZBC before and after adsorption

与-OH官能团结合,从而形成稳定的络合物;位于 1600 cm^{-1} 处的C=O、 1090 cm^{-1} 和 1036 cm^{-1} 处的C-O特征吸收峰强度减弱,表明含氧官能团参与SF-HBC对Cr(VI)的吸附过程;位于 625 cm^{-1} 处的特征峰强度减弱,说明Fe-O键参与了吸附过程,进一步表明Cr(VI)与SF-HBC表面的羟基和Fe-O键发生反应,进而促进SF-HBC对Cr(VI)的去除^[20]。综上所述,SF-HBC对Cr(VI)的吸附存在氧化还原和络合作用。

由图7(b)可知,与吸附Cr(VI)前相比,吸附Cr(VI)后PF-ZBC位于 1040 cm^{-1} 和 1140 cm^{-1} 处的P-O-P和 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 吸收峰显著变宽并向高波数方向偏移,说明Cr(VI)被还原为Cr(III)沉淀或发生络合反应;位于 1578 cm^{-1} 处的C=O特征峰强度减弱,表明Cr(VI)被还原;位于 469 cm^{-1} 处的Fe-O振动峰消失,说明 Fe_3O_4 通过电子转移参与还原反应。通过分析认为,PF-ZBC规则的层状结构为氧化还原和络合反应提供了比表面积和物质传输通道,促进P-O官能团和Fe相关官能团发挥作用。由此可知,PF-ZBC去除Cr(VI)的机理存在物理吸附、氧化还原及络合作用。

2.3.4 XPS分析

为深入探究两种复合改性生物炭对Cr(VI)的吸附机制,利用XPS对吸附前后SF-HBC和PF-ZBC的表面元素及其相对含量进行分析。图8和图9分别

为吸附Cr(VI)前后SF-HBC的XPS谱图。由吸附前后的C 1s谱图可知,吸附后C-C、C-O、C=O官能团相对含量发生明显变化,表明这些官能团参与了SF-HBC对Cr(VI)的吸附过程。吸附前后的Fe 2p谱图显示,吸附后Fe(II)的峰面积占比相对减少,而Fe(III)的峰面积占比有所上升,说明Fe(II)参与了Cr(VI)的还原过程,自身被氧化为Fe(III),同时Fe的存在为SF-HBC提供了更多活性吸附位点。吸附前后的O 1s谱图显示,C=O、-OH的峰面积占比分别从33.7%、25.35%上升到40.35%、41.07%,同时在吸附后的O 1s图谱中观察到新生成的C-O/Fe-O/Cr-O结合峰,说明Cr(VI)被还原为Cr(III)之后与这些官能团发生络合反应形成稳定的络合物,该结果与FTIR中C=O和C-O吸收峰强度减弱的结论一致,共同证实了SF-HBC中的含氧官能团在络合中的作用。吸附后的Cr 2p谱图分峰拟合结果表明,吸附后Cr(III)的峰面积占比为65.78%,Cr(VI)为34.23%,这进一步证实了溶液中Cr(VI)被有效还原为Cr(III)的结论,为FTIR所推断的氧化还原机制提供直接证据。以上结果表明,SF-HBC对Cr(VI)的去除机理主要为氧化还原和络合作用。

吸附Cr(VI)前后PF-ZBC的XPS谱图如图10和图11所示。吸附前后的Fe 2p谱图显示,吸附后Fe(II)的峰面积占比由57.96%下降至54.62%,Fe(III)的峰面积占比由42.04%上升至45.38%,说明PF-

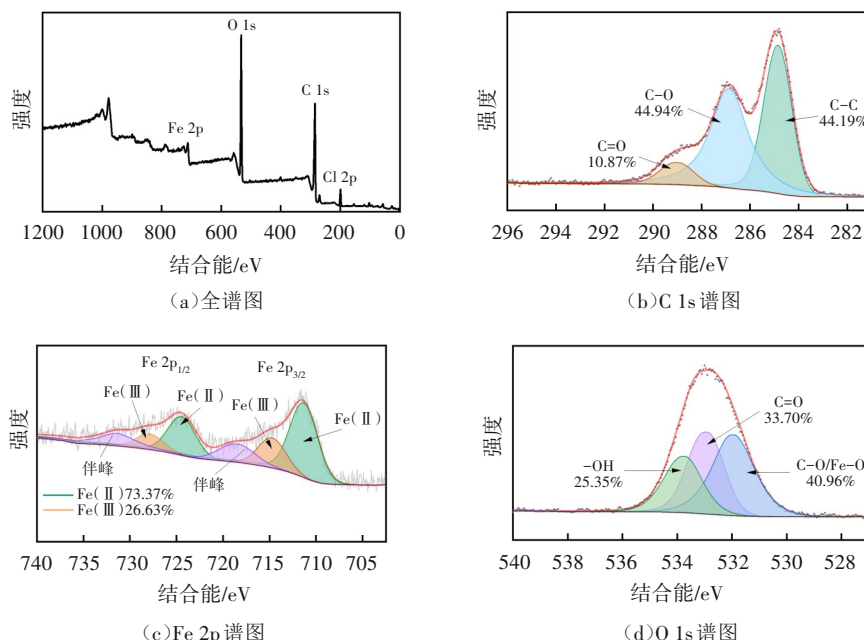


图8 吸附前SF-HBC的XPS谱图

Fig.8 XPS spectra of SF-HBC before adsorption

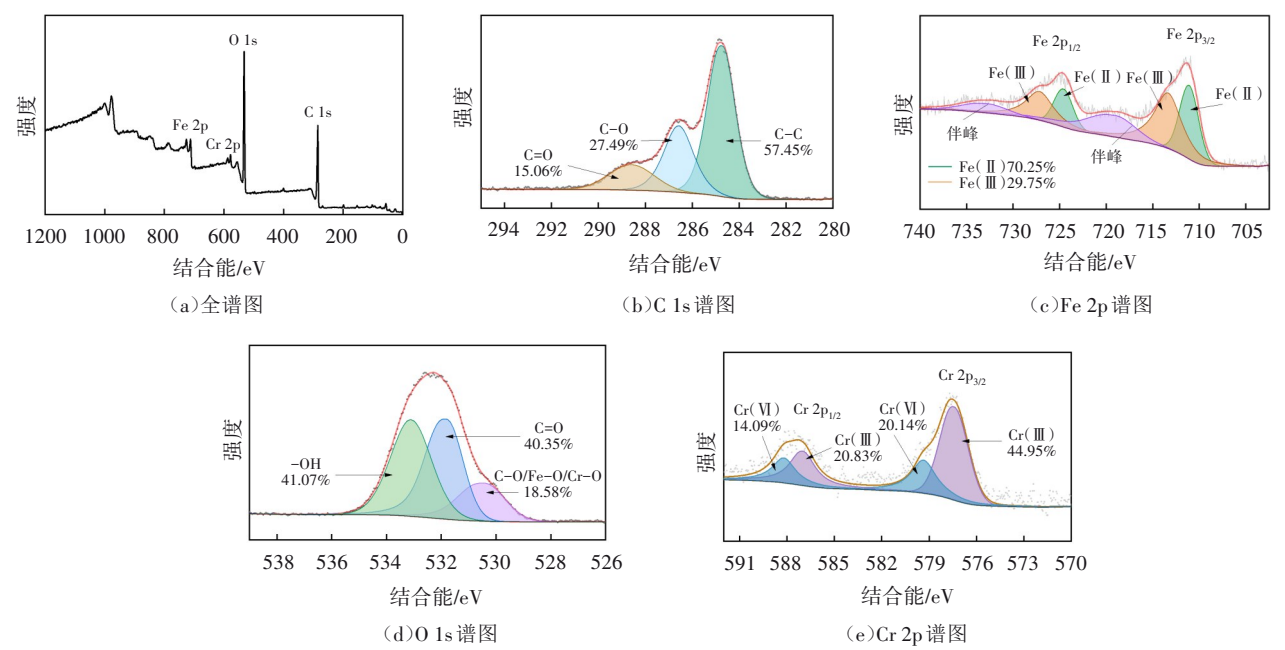


图9 吸附后SF-HBC的XPS谱图

Fig.9 XPS spectra of SF-HBC after adsorption

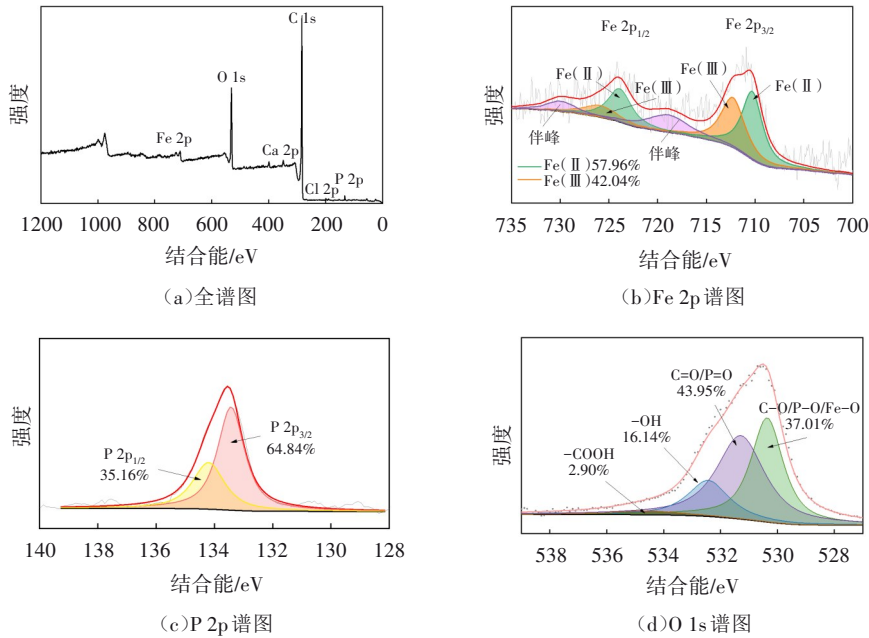


图10 吸附前PF-ZBC的XPS谱图

Fig.10 XPS spectra of PF-ZBC before adsorption

ZBC借助Fe(Ⅱ)将Cr(Ⅵ)还原为Cr(Ⅲ),随后Cr(Ⅲ)与PF-ZBC表面官能团络合形成稳定的配位体。吸附前后的O 1s谱图中, -OH、C-O/P-O/Fe-O的峰面积占比分别由16.14%、37.01%降为13.73%、27.28%,而-COOH的峰面积占比由2.90%增加至15.08%,说明这些官能团共同参与PF-ZBC对Cr(Ⅵ)的吸附过程,也进一步证实了化学吸附在PF-ZBC对Cr(Ⅵ)的去除中起重要作用。吸附前后的P 2p谱图中,

P 2p_{1/2}和P 2p_{3/2}的峰面积占比及对应的结合能发生明显变化,表明P元素参与反应,研究认为可能是磷酸根离子与Cr(Ⅲ)发生共沉淀作用,该机制在后续的XRD分析中被进一步证实。综上所述,PF-ZBC去除Cr(Ⅵ)的机理包括氧化还原和络合作用,同时存在由氯磷灰石引入的磷酸根离子与Cr(Ⅲ)发生的共沉淀作用。

总之,XPS结果进一步证实了SF-HBC、PF-ZBC

对Cr(VI)的去除均以化学吸附为主,吸附过程符合准二级动力学模型,与拟合结果一致。

2.3.5 XRD 分析

两种复合改性生物炭吸附Cr(VI)前后的XRD谱图如图12所示。可以看出,SF-HBC保留了较宽的无定形碳峰,说明物质在热解过程中形成了微

晶结构和无序石墨层^[21],且结构相对无序,这可能是海藻酸钠和氯化铁复合改性花生壳生物炭时改变了花生壳生物炭的晶体结构;吸附后SF-HBC的XRD谱图中仅出现微弱的CrOOH和FeCr₂O₄晶体衍射峰,表明部分Cr(VI)被还原为Cr(III)并与Fe发生反应形成稳定化合物,该结果与XPS中Cr(III)含量占

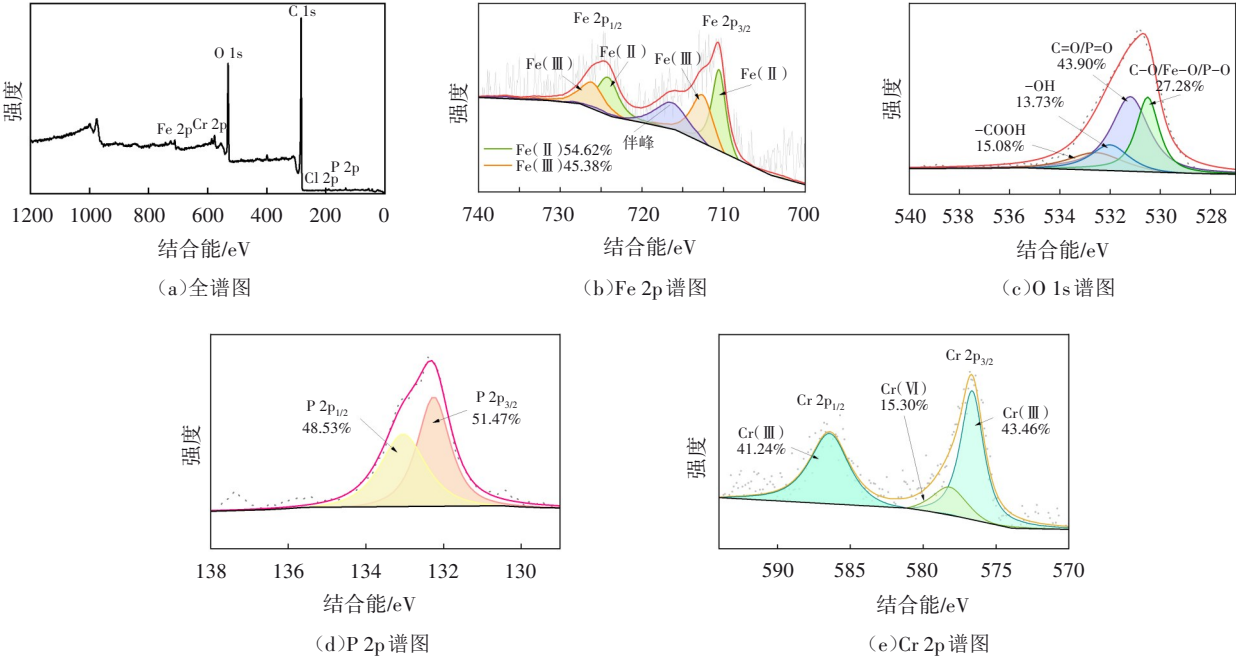


图 11 吸附后PF-ZBC的XPS谱图

Fig.11 XPS spectra of PF-ZBC after adsorption

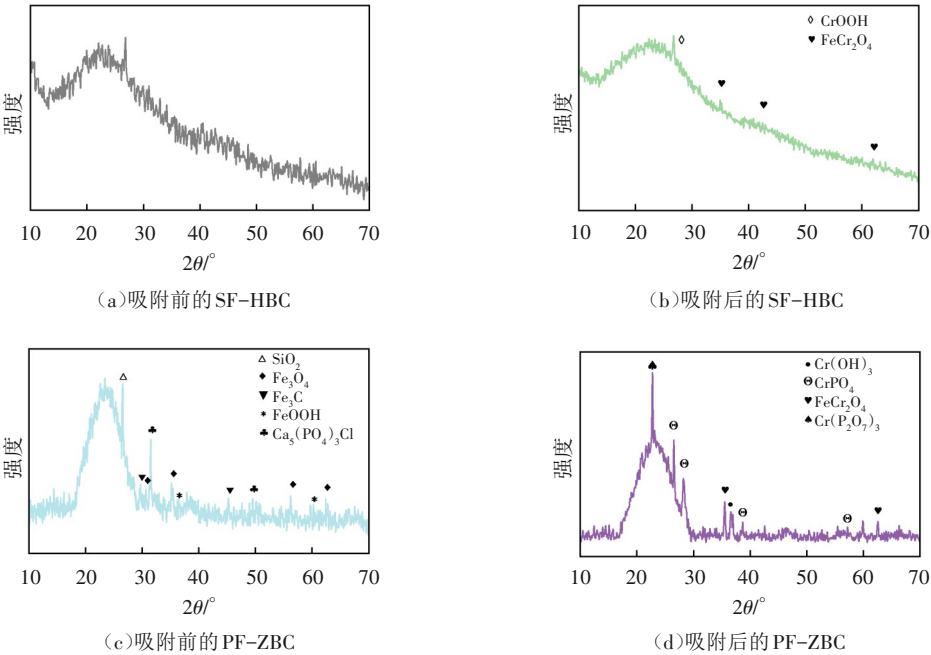


图 12 吸附前后SF-HBC、PF-ZBC的XRD谱图

Fig.12 XRD spectra of SF-HBC and PF-ZBC before and after adsorption

主导以及Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ)价态转化的结果完全吻合,进一步说明SF-HBC对Cr(VI)的吸附主要以络合、氧化还原作用为主,同时该过程中形成了新的晶体化合物。

吸附前PF-ZBC的XRD谱图中,Fe₃O₄和Ca₅(PO₄)₃Cl的特征衍射峰强度较弱,这可能是由于Fe₃O₄磁性颗粒和氯磷灰石晶体不仅附着于芝麻秸秆生物炭外表面,而且还大量嵌入芝麻秸秆生物炭内部孔隙结构中,而XRD探测深度有限,难以探测孔隙内部结构^[22-23]。吸附后PF-ZBC的XRD谱图中,除原有峰之外,出现了明显的Cr(OH)₃、CrPO₄、Cr(P₂O₇)₃、FeCr₂O₄特征衍射峰,表明Cr(Ⅲ)在碱性条件下能生成Cr(OH)₃,并与磷酸根离子形成难溶性的Cr-P化合物沉淀,这也证实了XPS分析中P元素参与反应与Cr(Ⅲ)发生共沉淀作用的结论以及Fe(Ⅱ)以及-OH基团参与还原过程,将Cr(VI)还原为Cr(Ⅲ),而生物炭表面官能团又与生成的Cr(Ⅲ)发生络合反应,形成稳定的络合物的结论。总之,XRD分析结果进一步证实了PF-ZBC对Cr(VI)的去除机理主要为氧化还原、络合和共沉淀作用。

2.3.6 吸附机制分析

由基本理化性质和SEM分析结果可知,SF-HBC和PF-ZBC对Cr(VI)的吸附过程均存在物理吸附作用,其中PF-ZBC具有更优异的比表面积和孔隙结构,提供了更多的氧化还原位点,增强了传质能力。FTIR分析揭示,SF-HBC和PF-ZBC对Cr(VI)的吸附机理均包括氧化还原和络合作用,且与SF-HBC相比,吸附前后PF-ZBC的FTIR谱图中的波峰变化更加显著,说明其氧化还原能力更强。XPS进一步分析发现,SF-HBC由于海藻酸钠改性引入大量含氧官能团,官能团C-C、C-O、C=O、-OH的比例变化明显,其中SF-HBC的O 1s谱图中C=O、-OH比例分别上升6.65%、15.72%,C-O/Fe-O占比下降22.38%,且生成新的C-O/Fe-O/Cr-O结合峰;PF-ZBC的O 1s谱图中,-COOH占比提高12.18%,C-O/P-O/Fe-O占比下降9.73%,这些结果证实了FTIR分析中SF-HBC和PF-ZBC对Cr(VI)的吸附是以氧化还原和络合为主导机制的推断。相比之下,SF-HBC在吸附前后官能团含量变化更大,说明其所发生的氧化还原和络合作用更强烈。在吸附前后PF-ZBC P 2p谱图中,P 2p_{1/2}和P 2p_{3/2}的结合能和峰面积占比存在显著差异,说明由氯磷灰石引入的磷酸根离子参与共沉淀作用,可知共沉淀作用也是PF-ZBC

吸附Cr(VI)的主要机理之一。通过XRD对材料晶体结构进行分析发现,吸附后SF-HBC中形成新的晶体化合物且结晶态含Cr产物含量较少,说明SF-HBC主要是通过络合作用固定还原得到的Cr(Ⅲ);PF-ZBC在吸附后出现了明显的难溶性Cr-P化合物沉淀,生成如CrPO₄等低溶解度沉淀,直接证明磷酸根的消耗与共沉淀相关;相较于SF-HBC,PF-ZBC的共沉淀作用更为显著,更有利于Cr(Ⅲ)的稳定固定。

综上所述,SF-HBC对Cr(VI)的吸附机理以有机官能团的氧化还原和络合作用为主导,而PF-ZBC对Cr(VI)的吸附机理主要为氧化还原、络合和磷酸根共沉淀作用,且两者对Cr(VI)的吸附过程均伴随着物理吸附作用,以上这些机制共同作用实现了SF-HBC和PF-ZBC对Cr(VI)的去除。

3 结论

1)酸性条件更有利于SF-HBC和PF-ZBC对Cr(VI)的吸附,在pH=2时,PF-ZBC对Cr(VI)的去除率高达99.7%,SF-HBC为87.9%;SF-HBC和PF-ZBC对Cr(VI)的吸附量随着pH值的升高而下降,在pH=8时,PF-ZBC对Cr(VI)的去除率为17.5%,而SF-HBC仍能保持63%的去除率,说明与PF-ZBC相比,SF-HBC的pH适用范围更广。

2)SF-HBC和PF-ZBC对Cr(VI)的吸附符合准二级动力学模型,为化学吸附过程,参数 k_2 的大小为:SF-HBC(0.001 48 g/(mg·min))>PF-ZBC(0.000 07 g/(mg·min)),说明SF-HBC表面对Cr(VI)的化学吸附反应发生得更快;两种复合改性生物炭对Cr(VI)的吸附均符合Langmuir等温吸附模型,为单分子层吸附,参数 K_L 大小为:PF-ZBC(0.763 L/mg)>SF-HBC(0.490 L/mg),说明PF-ZBC对Cr(VI)的结合力更强;SF-HBC和PF-ZBC对Cr(VI)的吸附过程均为自发的吸热反应,且温度越高越有利于吸附的进行。

3)通过基本理化性质、SEM、FTIR、XPS、XRD分析可知,SF-HBC对Cr(VI)的吸附机理存在物理吸附、氧化还原和络合作用,PF-ZBC对Cr(VI)的吸附机理包括物理吸附、氧化还原、络合和共沉淀作用。

4)研究认为,SF-HBC对Cr(VI)的吸附机理以有机官能团络合和氧化还原为主,PF-ZBC对Cr(VI)的吸附机理以氧化还原、络合、磷酸根共沉淀作用为主。两者对Cr(VI)的吸附机理存在明显差异,SF-

HBC 由于海藻酸钠改性引入了大量的含氧官能团,故其主要通过氧化还原及络合作用将Cr(VI)还原为Cr(III)并形成络合物,以实现Cr(VI)的去除,且其在吸附Cr(VI)的过程中形成少量的结晶态含Cr产物;PF-ZBC除了通过官能团的氧化还原和络合作用去除Cr(VI)外,还可通过磷酸根离子与Cr(III)发生的共沉淀作用,形成难溶性Cr-P化合物沉淀,进而实现对Cr(VI)的去除。

参考文献:

- [1] 胡念,柯军,邱远卓,等. 铬渣无害化处理研究进展[J]. 应用化工,2024,53(10):2458-2463.
Hu N, Ke J, Qiu Y Z, et al. Research progress in harmless treatment of chromium slag[J]. Applied Chemical Industry, 2024, 53(10): 2458-2463.
- [2] 温午阳,郭慧慧,黄芯,等. 黄河流域农田土壤重金属污染与健康风险空间分布及分区管控[J]. 河南科学, 2025, 43(5): 742-754.
Wen W Y, Guo H H, Huang X, et al. Spatial distribution characteristics and zoning control strategies of heavy metal pollution and associated health risks in farmland soil in the Yellow River Basin[J]. Henan Science, 2025, 43(5): 742-754.
- [3] 邓天天,李晗晟,马培,等. 花生壳生物炭的响应面法优化制备及其对水中Cr(VI)的吸附[J]. 河北大学学报(自然科学版),2022,42(4):384-394.
Deng T T, Li H S, Ma P, et al. Optimization of preparation of peanut shell biochar by response surface methodology and its adsorption of Cr(VI) in water[J]. Journal of Hebei University (Natural Science Edition), 2022, 42(4): 384-394.
- [4] 李维俊,璩莫汗,蒋昊言. 生物炭对水中有机污染物的吸附研究[J]. 广州化工,2023,51(6):6-8.
Li W J, Nao M H, Jiang H Y. Study on adsorption of organic pollutants in water by biochar [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2023, 51(6): 6-8.
- [5] 蔡名旋,朱小平,黑亮,等. 利用废弃物制备生物炭资源化研究与应用进展[J]. 广东农业科学,2019,46(3): 85-92.
Cai M X, Zhu X P, Hei L, et al. Research and application progress on the preparation of biological carbon from waste[J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2019, 46(3): 85-92.
- [6] 宋晨浩,陈玉保,家安琪,等. 生物炭材料对重金属离子吸附性能的研究进展[J]. 应用化工, 2025, 54(7): 1828-1832, 1840.
Song C H, Chen Y B, Jia A Q, et al. Research progress on the adsorption performance of biochar materials on heavy metal ions[J]. Applied Chemical Industry, 2025, 54(7): 1828-1832, 1840.
- [7] 马爽,李莎,常思静,等. 生物炭改性及修复重金属污染环境的研究进展[J]. 炭素技术,2025,44(3):5-14.
Ma S, Li S, Chang S J, et al. Research progress on biochar modification and the application in remediation of heavy metal contaminated environment[J]. Carbon Techniques, 2025, 44(3): 5-14.
- [8] Flores K, Gonzalez D F, Morales H M, et al. Amino-modified upcycled biochar achieves selective chromium removal in complex aqueous matrices[J]. Journal of Environmental Management, 2024, 360: 121160.
- [9] Xu Y G, Bai T X, Yan Y B, et al. Enhanced removal of hexavalent chromium by different acid-modified biochar derived from corn straw: Behavior and mechanism [J]. Water Science and Technology, 2020, 81(10): 2270-2280.
- [10] 贺圭益,颜智勇,刘耀驰. 生物炭负载水滑石复合材料的制备及其对Cr(VI)的吸附性能[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版),2024,50(5):83-91.
He G Y, Yan Z Y, Liu Y C. Preparation of biochar-loaded hydrotalcite composites and their adsorption performance on Cr(VI) [J]. Journal of Hunan Agricultural University (Natural Sciences), 2024, 50(5): 83-91.
- [11] 徐贺. 固体废弃物资源化与环境保护措施探究[J]. 皮革制作与环保科技,2025,6(5):36-38.
Xu H. Research on solid waste resource utilization and environmental protection measures [J]. Leather Manufacture and Environmental Technology, 2025, 6(5): 36-38.
- [12] 赵啟超,白红娟,韩群英,等. 低温热解磷酸改性花生壳生物炭的制备及对水中Cr(VI)的去除[J]. 中北大学学报(自然科学版),2024,45(4):503-512.
Zhao Q C, Bai H J, Han Q Y, et al. Preparation of H₃PO₄-modified peanut shell biochar at low temperature pyrolytic and efficient removal of Cr(VI) from water[J]. Journal of North University of China (Natural Science Edition), 2024, 45(4): 503-512.
- [13] 邹继颖,刘辉. 生物吸附剂对重金属Cr(VI)吸附性能的研究[J]. 环境工程,2014,32(2):64-67.
Zhou J Y, Liu H. Preliminary study on Cr(VI) adsorption capability of biosorbents [J]. Environmental Engineering, 2014, 32(2): 64-67.
- [14] 张雯雯,高和军,廖运文,等. 聚乙烯亚胺改性碳纳米管对溶液中甲基橙的吸附[J]. 工业水处理,2015,35(5): 83-86.

- Zhang L L, Gao H J, Liao Y W, et al. Adsorption of methyl orange in solution onto modified carbon nano-tubes [J]. Industrial Water Treatment, 2015, 35(5): 83-86.
- [15] Gupta S S, Bhattacharyya K G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2011, 162(1/2): 39-58.
- [16] Mohan D, Rajput S, Singh V K, et al. Modeling and evaluation of chromium remediation from water using low cost bio-char, a green adsorbent [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 188(1-3): 319-333.
- [17] 魏存, 吕豪豪, 汪玉瑛, 等. 铁改性稻壳生物炭对铵态氮的吸附效果研究[J]. 植物营养与肥料学报, 2021, 27(4): 595-609.
Wei C, Lyu H H, Wang Y Y, et al. Adsorption effectiveness of ammonium nitrogen by iron-modified rice husk biochars [J]. Journal of Plant Nutrition and Fertilizers, 2021, 27(4): 595-609.
- [18] 程新惠. 改性生物炭对六价铬污染土壤的钝化修复研究[D]. 郑州: 华北水利水电大学, 2023.
Cheng X H. Study on passivation remediation of hexavalent chromium contaminated soil by modified biochar [D]. Zhengzhou: North China University of Water Resources and Electric Power, 2023.
- [19] 徐靖文. 铁离子加强生物炭对Cr(VI)的去除机制研究[D]. 沈阳: 辽宁大学, 2018.
Xu J W. Enhanced removal of Cr(VI) by biochar with Fe as electron shuttles [D]. Shenyang: Liaoning University, 2018.
- [20] 杨立娇. 生物炭对人工湿地植物去除铬的强化效能及机制[D]. 桂林: 桂林理工大学, 2024.
Yang L J. Enhancement effect and mechanism of biochar on chromium removal by constructed wetland plants [D]. Guilin: Guilin University of Technology, 2024.
- [21] Gourai M, Nayak A K, Nial P S, et al. Thermal plasma processing of *Moringa oleifera* biochars: Adsorbents for fluoride removal from water [J]. RSC Advances, 2023, 13(7): 4340-4350.
- [22] 谷春云, 廖高明, 邓一荣, 等. FeS介导下的1,2-二溴乙烷非生物自然衰减[J]. 中国环境科学, 2023, 43(9): 4632-4638.
Gu C Y, Liao G M, Deng Y R, et al. The abiotic natural attenuation of 1, 2-dibromoethane mediated by FeS [J]. China Environmental Science, 2023, 43(9): 4632-4638.
- [23] 刘思言, 杨潇, 冯依涛, 等. 改性褐铁矿对砷吸附的强化机制和效果研究[J]. 环境科学学报, 2022, 42(3): 418-430.
Liu S Y, Yang X, Feng Y T, et al. Enhanced arsenic adsorption by modified limonites: Mechanisms and performance [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2022, 42(3): 418-430.

(编辑 杨晓燕)