

引用格式:

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.

投稿网址: <http://xb.hunau.edu.cn>



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

贺圭益¹, 颜智勇^{1*}, 刘耀驰²

(1.湖南农业大学环境与生态学院, 湖南 长沙 410128; 2.中南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410083)

摘要:以甘蔗渣纤维为原材料, 采用碳化法和共沉淀法制备改性生物炭类吸附材料 BC@MnAl-LDHs, 通过静态试验研究 BC@MnAl-LDHs 的投加量(0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0 g/L)、溶液初始 pH(3、4、5、6、7、8)、污染物初始质量浓度(5、10、20、40、60、80、100 mg/L)、温度(298、303、308、313 K)和吸附反应时间(2、15、60、120、180、240、480、600、720 min)对其吸附 Cr(VI)的影响, 并运用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、比表面积及孔隙度分析(BET)对吸附 Cr(VI)前后的 BC@MnAl-LDHs 进行表征与分析, 同时分析其吸附机理。结果表明: 当 BC@MnAl-LDHs 投加量为 2.0 g/L、Cr(VI)初始质量浓度为 10 mg/L、pH 为 3 时, Cr(VI)去除率可达 95%以上, 改性提高了甘蔗渣活性炭对 Cr(VI)的去除效率; BC@MnAl-LDHs 对 Cr(VI)的吸附等温线更符合 Freundlich 吸附模型, 在 313 K 下, 用 Langmuir 模型拟合得到其饱和吸附量为 56.42 mg/g, 符合拟二级动力学模型, 吸附过程为多分子层、自发、吸热的化学吸附过程; BC@MnAl-LDHs 含有丰富的含氧官能团, 有助于其对 Cr(VI)的去除, BC@MnAl-LDHs 对 Cr(VI)的吸附作用主要包括氧化还原、离子交换和静电吸附。

关键词: 甘蔗渣; 生物炭; 层状双金属氢氧化物(水滑石); BC@MnAl-LDHs 复合材料; 吸附性能; Cr(VI)
中图分类号: TB332; O647.31; X703.5 文献标志码: A 文章编号: 1007-1032(2024)05-0083-09

Preparation of biochar-loaded hydrotalcite composites and their adsorption performance on Cr(VI)

HE Guiyi¹, YAN Zhiyong^{1*}, LIU Yaochi²

(1.College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha, Hunan 410128, China; 2.College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha, Hunan 410083, China)

Abstracts: Modified biochar-like adsorbent material BC@MnAl-LDHs was prepared by carbonation and co-precipitation method using sugarcane bagasse fibre as raw material. The effects of the dosages(0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0 g/L), initial pH of the solution(3, 4, 5, 6, 7, 8), initial pollutant mass concentrations(5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 mg/L), temperatures(298, 303, 308, 313 K) and adsorption reaction times(2, 15, 60, 120, 180, 240, 480, 600, 720 min) on the adsorption of Cr(VI) were analyzed by static experiments. The X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscopy(X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscopy(SEM), fourier transform infrared spectroscopy(FTIR) and specific surface area and porosity analysis(BET) were used to characterize and analyze BC@MnAl-LDHs before and after adsorption of Cr(VI), as well as to analyze the adsorption mechanism. The results showed that when the dosage of BC@MnAl-LDHs was 2.0 g/L, the initial mass concentration of Cr(VI) was 10 mg/L, and the pH was 3, the removal rate of Cr(VI) could reach more than 95%. The modification improved the removal efficiency of bagasse activated carbon for Cr(VI). The adsorption isotherm of Cr(VI) by BC@MnAl-LDHs was more in line with the Freundlich adsorption model.

收稿日期: 2023-08-22

修回日期: 2024-08-15

基金项目: 湖南省重点领域研发计划项目(2019WK2031)

作者简介: 贺圭益(1999—), 女, 湖南湘潭人, 硕士研究生, 主要从事水环境与水处理技术研究, 2325377207@qq.com; *通信作者, 颜智勇, 博士, 教授, 主要从事水环境与水处理技术研究, zhyyan111@163.com

The saturated adsorption amount of 56.42 mg/g was obtained by fitting the Langmuir model at 313 K, which was in line with the proposed second-order kinetic model, and the adsorption process was a multimolecular-layer, spontaneous, and heat-absorbing chemisorption process. BC@MnAl-LDHs containing abundant oxygen-containing functional groups contributed to its removal of Cr(VI), and the adsorption of Cr(VI) by BC@MnAl-LDHs mainly included redox, ion exchange and electrostatic adsorption.

Keywords: bagasse; biochar; layered bimetallic hydroxide(hydrotalcite); BC@MnAl-LDHs composite material; adsorption property; Cr(VI)

吸附法因具有工艺简单、处理效率较高、运行成本低等优点,在重金属废水处理领域得到了广泛应用^[1-3]。吸附剂是吸附法的核心要素,获得高效、化学稳定性好、低成本的吸附剂是科研工作者追求的目标^[4]。生物炭类吸附剂^[5]因其成本低、容易获取,并能在一定程度上解决农业固体废物囤积的问题^[6],受到广泛关注,但生物炭的吸附能力较弱^[7],离子选择性较差,限制了其在实际工程上的应用。天然矿物类吸附剂^[8]虽然吸附性能优异,但储量稀少、开采困难、难以提纯。合成的层状双金属氢氧化物(水滑石, LDHs)表面在较大 pH 范围内带正电性,在吸附重金属 Cr(VI)方面表现优异^[9],但在水溶液中其结构不稳定,易团聚,难以满足在更广泛领域应用的需求^[10]。

为拓展生物炭和 LDHs 在环保领域的应用,对生物炭进行功能化改性就显得尤为重要。生物炭经过酸碱化处理后吸附能力提高,同时为进一步的负载改性提供了条件^[11]。可将金属类化合物负载于生物炭表面,改变其物理化学性质和元素组成,从而提升生物炭的吸附性能^[12];同时生物炭也可有效分散金属类化合物,避免其堆积形成致密结构,进而防止其表面活性位点减少,有助于保持其高效的吸附性能^[13]。

本研究中,结合生物炭和 LDHs 材料的优势,以甘蔗渣为原材料,采用碳化法和共沉淀法制备 BC@MnAl-LDHs 材料,并将其应用于 Cr(VI)的去除;通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、比表面积及孔隙度分析(BET)等分析方法探究新材料的吸附机理,并研究吸附剂投加量、溶液初始 pH、溶液初始质量浓度和反应时间对吸附性能的影响,以期 Cr(VI)废水的处理提供依据。

1 材料与方法

1.1 甘蔗渣生物炭改性材料的制备

将切碎的甘蔗渣用蒸馏水清洗 3 次后在 80 °C 下干燥,再用粉碎机研磨并过孔径 0.3 mm 的筛,最后用聚乙烯袋密封保存备用。称取干燥研磨后的甘蔗渣 3 份,每份 1.0 g,分别放入 100 mL 的烧杯中,每个烧杯中加入 50 mL 质量分数为 65%的 ZnSO₄ 溶液;将烧杯中的混合液升温至 80 °C,浸渍 12 h;然后将混合液倒入管式炉(GSL-1400x)的瓷舟中,通入 N₂ 保护气,在 600 °C 下进行炭化,炭化 4 h 后冷却到室温;用 0.1 mol/L 的 HCl 和蒸馏水依次冲洗瓷舟,冲洗物放入真空抽滤器抽滤;再将得到的生物炭放入 80 °C 的真空干燥箱内干燥 12 h,冷却后得到的生物炭命名为 BC600,将其用聚乙烯袋密封保存于干燥器中备用。重复多次进行上述试验得到后续试验所需的生物炭。

将 0.4 mol/L 的 MnSO₄ 溶液和 0.2 mol/L 的 AlCl₃ 溶液按照体积比 1 : 1 配制 MnSO₄ 和 AlCl₃ 混合液;取 40 mL 该混合溶液和 5.0 g BC600 放入 250 mL 烧瓶中,再向烧瓶中缓慢加入 20 mL 0.4 mol/L Na₂CO₃ 溶液,用 0.1 mol/L NaOH 溶液和 0.01 mol/L HCl 溶液调节 pH 为 10,然后磁力搅拌 2 h 后静置 12 h;最后,将烧瓶中的沉淀物倒入真空抽滤器中抽滤,所得固态物置于 80 °C 真空干燥箱内干燥 24 h,研磨过孔径 0.1 mm 的筛网,得到 BC@MnAl-LDHs 复合材料,将其用聚乙烯袋密封保存在干燥器中备用。重复多次进行上述试验得到后续试验所需的 BC@MnAl-LDHs 材料。

1.2 材料表征方法

采用 N₂ 吸附静态容量法,运用 BET 仪(Gemini VII 2390)测定比表面积和孔径参数;运用 SEM(JSM-6360LV)分析表面形貌;运用傅里叶变换红外分光光度计(Nicolet 6700)对表面官能团的性

质进行表征；运用 XRD 仪(Bruker D8 Venture)测定 BC600 和 BC@MnAl-LDHs 的表面晶体结构；采用电位分析仪(JS94H)测定材料在不同 pH 水溶液下的 Zeta 电位，水溶液的 pH 通过 0.01 mol/L HNO₃ 和 0.1 mol/L NaOH 溶液进行调节。

1.3 Cr(VI)去除试验设计与指标测定方法

取一定量的吸附剂和 20 mL Cr(VI)溶液混匀，置于水浴振荡器上恒温振荡反应，进行 Cr(VI)去除试验。在未明确最佳反应条件时，设定 Cr(VI)初始质量浓度、反应温度和反应时间分别为 10 mg/L、298 K 和 12 h。以下各条件下的 Cr(VI)去除试验均设置 3 次平行试验。

先选择吸附剂投加量为 0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0 g/L 进行 Cr(VI)去除试验，确定最佳吸附剂投加量。

按上述试验结果选择吸附剂的最佳投加量，使用 0.01 mol/L HNO₃ 和 0.1 mol/L NaOH 溶液调节反应体系的初始 pH 为 3、4、5、6、7、8，其他条件不变，进行 Cr(VI)去除试验，研究反应体系初始 pH 对吸附性能的影响。

按前述试验结果选择吸附剂的最佳投加量和反应体系初始 pH，Cr(VI)初始质量浓度分别设为 5、10、20、40、60、80、100 mg/L，控制水浴振荡器温度为 298、303、308、313 K，反应 12 h，进行吸附等温线试验，研究污染物初始质量浓度和反应温度对吸附性能的影响。

综合前述试验结果选择吸附剂的最佳投加量、反应体系初始 pH、反应温度的最佳条件，Cr(VI)初始质量浓度 40 mg/L，进行吸附动力学试验，于试验 2、15、60、120、180、240、480、600、720 min 时采样测定 Cr(VI)去除率，研究反应时间(t)对吸附性能的影响。该试验同时选择 BC600 和 BC@MnAl-LDHs 两种吸附剂进行，研究生物炭改性前后的吸附性能差异。

采用石墨炉原子分光光度法测定反应体系中 Cr(VI)的含量。

1.4 吸附模型拟合

参照文献[14]的方法，采用 Langmuir 和 Freundlich 等温线方程将吸附等温线试验所得数据进行拟合；通过 Langmuir 吸附等温方程式计算

BC@MnAl-LDHs 的最大吸附容量；进一步通过 $\ln K_d$ (K_d 为平衡常数)随 $1/T$ (T 为热力学温度)变化的线性曲线和范特霍夫方程计算得出标准自由能变(ΔG^0)、标准焓变(ΔH^0)以及标准熵变(ΔS^0)；为了进一步考察反应时间对其吸附特性的影响，将吸附动力学试验所得数据通过拟一级动力学模型和拟二级动力学模型进行拟合分析；在此基础上，利用粒子内部扩散理论对各不同吸附阶段的反应所得数据进行拟合，并对各不同吸附阶段的反应拟合数据进行分析。

2 结果与分析

2.1 改性前后甘蔗渣生物炭的表征与特性

通过 BET 仪得到改性前后甘蔗渣生物炭的比表面积和孔径参数，如表 1 所示。BC@MnAl-LDHs 的比表面积小于 BC600 的，这可能是由于负载物堵塞了部分生物炭的孔道所致。由改性前后吸附材料的孔径分布(图 1)和 N₂ 吸附-解析曲线(图 2)可知，2 种材料均属于微孔材料，等温线初始部分均遵循 Langmuir 吸附等温线的单分子层吸附规律。由图 2 中低压段可知，BC600 的等温线属于 III 型等温线，而 BC@MnAl-LDHs 的等温线则为 IV 型等温线。BC@MnAl-LDHs 的 N₂ 吸附-解析曲线

表 1 改性前后生物炭的比表面积和孔径参数

Table 1 Specific surface area and pore size parameters of biochar before and after modification

样品	比表面积/ (m ² g ⁻¹)	总孔容/ (cm ³ g ⁻¹)	单位质量 微孔体积/ (cm ³ g ⁻¹)	平均 孔径/nm
BC600	27.82	0.047	0.036	31.31
BC@MnAl-LDHs	20.18	0.099	0.099	17.71

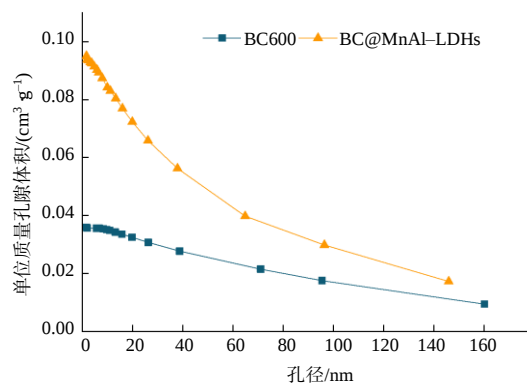
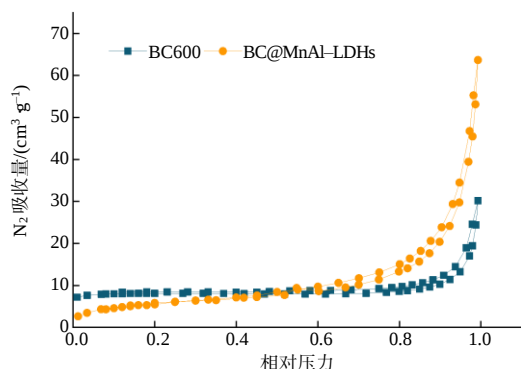


图 1 改性前后生物炭的孔径分布

Fig.1 Pore size distribution of biochar before and after modification

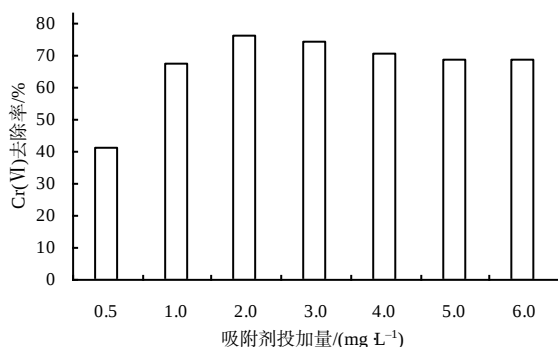
图2 改性前后生物炭的 N_2 吸附-解析曲线Fig.2 N_2 adsorption-desorption curves of biochar before and after modification

在中压段出现了吸附回滞环,说明吸附剂出现了毛细凝聚的体系;在毛细凝聚结束后,没有出现吸附终止平台,高压段 N_2 吸附量继续上升,表明发生了进一步的多分子层吸附;同时, $BC@MnAl-LDHs$ 等温线中出现的回滞环为 H_3 型^[15],说明吸附剂孔隙构造并不规整。

2.2 吸附条件对吸附性能的影响

2.2.1 吸附剂投加量对吸附性能的影响

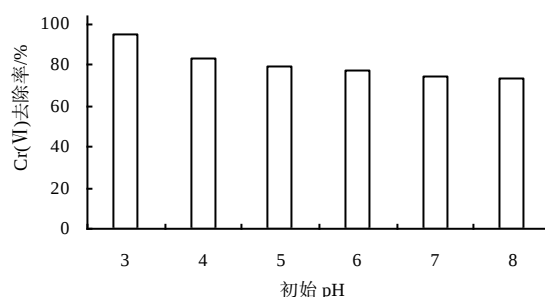
从图 3 可知,吸附剂投加量 ≤ 2.0 g/L 时, $Cr(VI)$ 的去除率随 $BC@MnAl-LDHs$ 投加量的增加而增加;吸附剂投加量 > 2.0 g/L 后,去除率略微下降,推测可能是由于 $BC@MnAl-LDHs$ 中含有一定量的 $-OH$, 溶液中的羟基自由基随着 $BC@MnAl-LDHs$ 的进一步投加而增多,溶液 pH 升高,从而导致 $Cr(VI)$ 去除率下降。根据试验结果和经济实用性,选取 $BC@MnAl-LDHs$ 的最佳投加量为 2.0 g/L。

图3 $BC@MnAl-LDHs$ 不同投加量对 $Cr(VI)$ 的去除率Fig.3 Removal of $Cr(VI)$ by different dosages of $BC@MnAl-LDHs$

2.2.2 溶液初始 pH 对吸附性能的影响

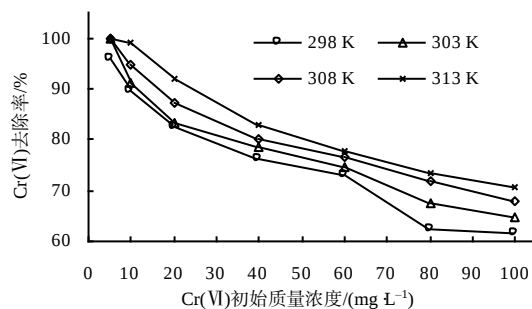
从图 4 可知,随着溶液初始 pH 的升高,

$BC@MnAl-LDHs$ 对 $Cr(VI)$ 的去除率逐渐降低,当 pH 为 3 时去除率最大,达 95% 以上,表明调节溶液初始 pH 为 3 最适。

图4 不同初始 pH 下 $BC@MnAl-LDHs$ 对 $Cr(VI)$ 的去除率Fig.4 Removal of $Cr(VI)$ by $BC@MnAl-LDHs$ under different initial pH

2.2.3 污染物初始质量浓度和反应温度对吸附性能的影响

从图 5 可知,同一反应温度下,随着溶液中初始 $Cr(VI)$ 质量浓度的增大, $BC@MnAl-LDHs$ 材料对 $Cr(VI)$ 的去除率呈下降趋势,这可能是当污染物浓度过高时,更多的吸附质被吸附到吸附剂表面,导致了材料表面吸附位点饱和;在相同的初始 $Cr(VI)$ 质量浓度下,提高反应温度能有效提高 $Cr(VI)$ 的去除率。

图5 不同 $Cr(VI)$ 初始质量浓度和反应温度下 $BC@MnAl-LDH$ 对 $Cr(VI)$ 的去除率Fig.5 Removal of $Cr(VI)$ by $BC@MnAl-LDH$ under different $Cr(VI)$ initial mass concentrations and reaction temperatures

2.2.4 吸附反应时间对吸附性能的影响

从图 6 可知, $BC@MnAl-LDHs$ 对于 $Cr(VI)$ 的去除率远大于 $BC600$ 的,说明 $MnAl-LDHs$ 的负载提高了 $BC600$ 对 $Cr(VI)$ 的吸附量;同时, $BC@MnAl-LDHs$ 的吸附反应在 8 h 时达到平衡,比 $BC600$ 更快。可见, $BC@MnAl-LDHs$ 对 $Cr(VI)$ 的吸附性能优于 $BC600$ 的,生物炭改性后对 $Cr(VI)$ 的去除效率得到了提高。

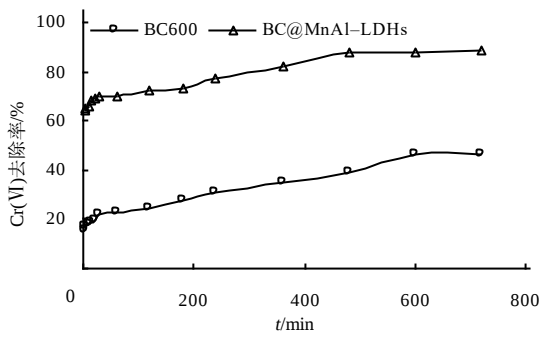
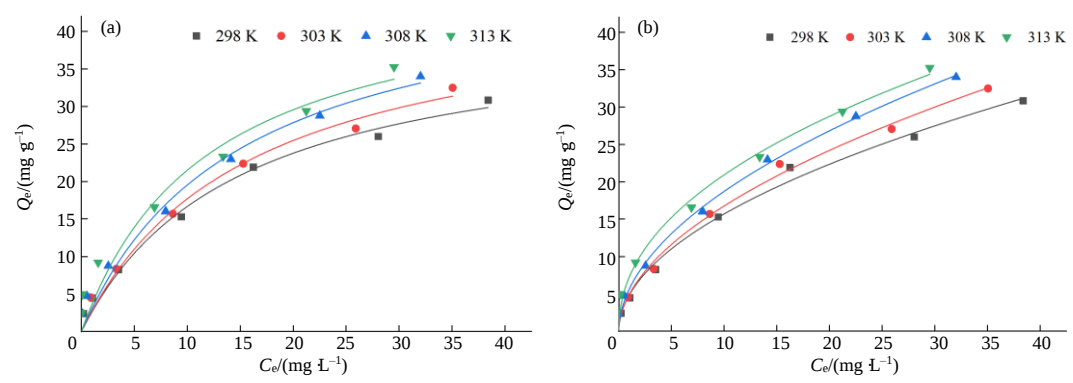


图 6 不同反应时间下 BC@MnAl-LDHs 和 BC600 对 Cr(VI)的去除率

Fig.6 Removal of Cr(VI) by BC@MnAl-LDHs and BC600 at different reaction times



(a) Langmuir 方程; (b) Freundlich 方程; C_e 平衡时体系中 Cr(VI)的质量浓度; Q_e 平衡时 Cr(VI)的吸附量。

图 7 BC@MnAl-LDHs 吸附 Cr(VI)的 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合曲线

Fig.7 Langmuir and Freundlich equation fitting curves for the adsorption of Cr(VI) by BC@MnAl-LDHs

表 2 BC@MnAl-LDHs 吸附 Cr(VI)的 Langmuir 和 Freundlich 方程参数

温度/K	Langmuir 方程参数			Freundlich 方程参数		
	$B/(\text{L mg}^{-1})$	$Q_m/(\text{mg g}^{-1})$	R^2	K_F	n	R^2
298	11.67	44.91	0.937	4.85	0.48	0.993
303	13.61	50.42	0.924	4.95	0.49	0.988
308	15.91	55.03	0.920	5.66	0.50	0.981
313	17.72	56.42	0.887	7.27	0.51	0.984

B 与吸附能量相关的 Langmuir 吸附常数; K_F Freundlich 吸附常数; n 经验常数。

参数可知，等温吸附结果符合 Langmuir 和 Freundlich 方程，其中 Freundlich 拟合的 R^2 更高 ($R^2>0.98$)，表明 Freundlich 模型更适合描述 BC@MnAl-LDHs 对 Cr(VI)的吸附过程，从而推测 BC@MnAl-LDHs 对 Cr(VI)的吸附为非均相的多分子层吸附。

2.3.2 吸附动力学分析

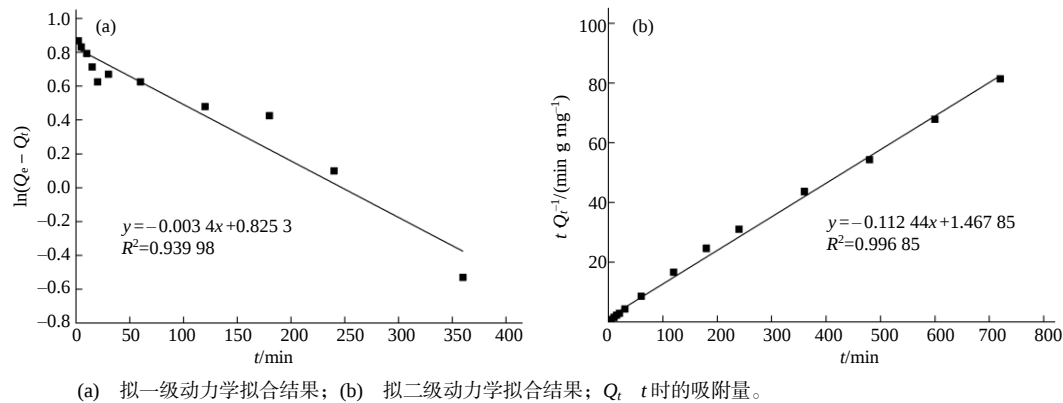
由图 8 可知，试验数据与拟二级动力学模型拟合更好。由表 3 可知，拟二级动力学模型中的 $R^2(0.996)$ 高于拟一级动力学模型中的 $R^2(0.940)$ ，

2.3 吸附模型拟合分析

2.3.1 吸附等温线分析

BC@MnAl-LDHs 吸附 Cr(VI)的 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合曲线如图 7 所示；Langmuir 和 Freundlich 方程参数如表 2 所示。由表 2 可知，通过 Langmuir 方程计算，在 298、303、308、313 K 时，BC@MnAl-LDHs 对 Cr(VI)的饱和吸附量(Q_m)分别为 44.91、50.42、55.03、56.42 mg/g， Q_m 随温度的升高而逐渐增大，说明该吸附过程为吸热反应，温度升高可促进反应的进行；由动力学拟合

表明 Cr(VI)在 BC@MnAl-LDHs 上的吸附过程以化学吸附为主，通过拟二级动力学能更好地描述其吸附行为。推测 BC@MnAl-LDHs 主要通过静电吸引和离子交换等作用来捕获 Cr(VI)^[16]。根据颗粒内扩散模型参数 k_p (速率常数)可知，反应过程包括膜扩散、粒子内扩散和平衡吸附等 3 个阶段。从表 4 可知，膜扩散、粒子内扩散和平衡吸附的速率常数(k_{p1} 、 k_{p2} 、 k_{p3})依次降低，说明第一阶段膜扩散的速率最快，其次是粒子内扩散的，平衡吸附阶段最慢。



(a) 拟一级动力学拟合结果; (b) 拟二级动力学拟合结果; Q_t t 时的吸附量。

图 8 拟一级动力学和拟二级动力学拟合结果

Fig.8 Fitting results of pseudo-first-order kinetics and pseudo-second-order kinetics

表 3 BC@MnAl-LDHs 吸附 Cr(VI)的动力学参数

Table 3 Kinetic parameters for the adsorption of Cr(VI) by BC@MnAl-LDHs

拟一级动力学模型参数			拟二级动力学模型参数		
$Q_e/(\text{mg g}^{-1})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	R^2	$Q_e/(\text{mg g}^{-1})$	$k_2/(\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$	R^2
2.283	0.003 4	0.940	8.894	0.008 6	0.996

k_1 、 k_2 为拟一级、拟二级动力学模型速率常数。

表 4 BC@MnAl-LDHs 吸附 Cr(VI)的粒子内扩散模型参数

Table 4 Intra-particle diffusion model parameters for the adsorption of Cr(VI) by BC@MnAl-LDHs

吸附温度/K	膜扩散参数			粒子内扩散参数			平衡吸附参数		
	k_{p1}	C_1	R^2	k_{p2}	C_2	R^2	k_{p3}	C_3	R^2
298	0.161 4	6.190 7	0.938 3	0.099 2	6.204 3	0.923 8	0.000 1	8.839 3	0.979 4

C_1 、 C_2 、 C_3 为关于边界层厚度的参数。

2. 3. 3 吸附热力学分析

由表 5 可知：当温度为 298~313 K 时， ΔG^0 均为负，表明在该温度范围内，BC@MnAl-LDHs 对 Cr(VI)的吸附是自发的； ΔH^0 为正， ΔG^0 随着温度的升高而减小，说明该吸附过程是吸热反应，升温有利于 BC@MnAl-LDHs 对 Cr(VI)的吸附；

$\Delta S^0 > 0$ ，说明其吸附过程中混乱度增大，可能是 Cr(VI)离子吸附的同时伴随着其他离子的脱附，而脱附离子在水溶液中浓度的增大，导致 Cr(VI)离子在吸附剂表面的运动更为自由。综上可知，该吸附过程为自发吸热过程。

表 5 BC@MnAl-LDHs 吸附 Cr(VI)的热力学参数

Table 5 Adsorption thermodynamic parameters for the adsorption of Cr(VI) by BC@MnAl-LDHs

$C_0/(\text{mg L}^{-1})$	$\Delta H^0/(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta S^0/(\text{J mol}^{-1})$	$\Delta G^0/(\text{kJ mol}^{-1})$			
			298 K	303 K	308 K	313 K
40	288.6	1.025 0	-16.74	-21.86	-26.98	-32.11
80	389.4	1.336 0	-8.73	-15.42	-22.09	-28.78
100	292.1	0.997 2	-5.04	-10.03	-15.01	-19.99

C_0 为 Cr(VI)初始质量浓度。

2.4 吸附机理分析

不同 pH 下 BC@MnAl-LDHs 的 Zeta 电位如图 9 所示。当 pH 为 3 到 4 之间时，BC@MnAl-LDHs 处于零电荷电位点附近，在 pH 为 3 时材料

表面的正电荷最大，表面羟基度随着溶液从酸性变为碱性而逐渐减弱。当 pH 为 3~7 时，Cr(VI)在水溶液中主要以 HCrO_4^- 存在，BC@MnAl-LDHs 的吸附能力随着 pH 的增加而减弱，这是吸附剂表面对 HCrO_4^- 产生的静电引力越来越小所致；在碱

性条件下,由于 Cr(VI)以 CrO_4^{2-} 或 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的形式存在,其与吸附剂表面的氢氧根离子产生静电斥力,导致去除率降低^[17]。这说明 BC@MnAl-LDHs 对 Cr(VI)的吸附机制包括静电吸附作用。

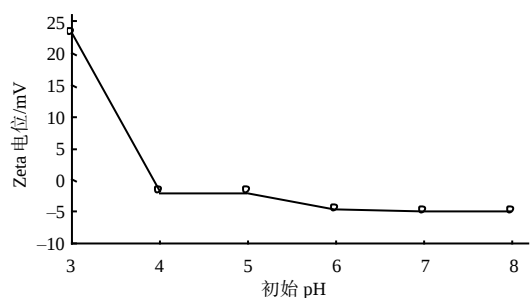
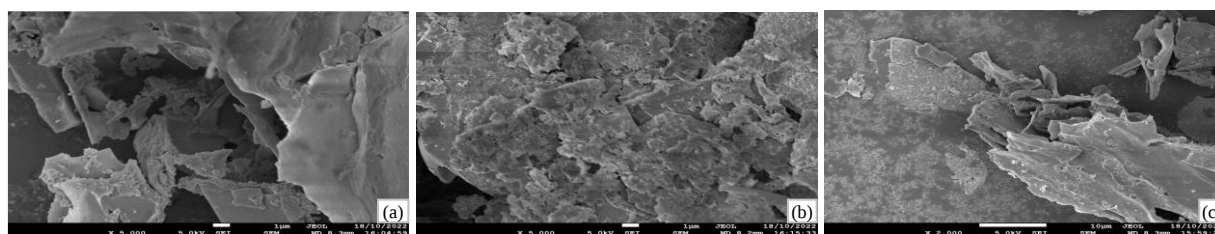


图 9 不同初始 pH 下 BC@MnAl-LDHs 的 Zeta 电位

Fig.9 Zeta potential of BC@MnAl-LDHs under different pH



(a) BC600; (b) 吸附 Cr(VI)前的 BC@MnAl-LDHs; (c) 吸附 Cr(VI)后的 BC@MnAl-LDHs。

图 10 BC600 和 BC@MnAl-LDHs 吸附 Cr(VI)前后的微观形貌

Fig.10 Microscopic morphology of BC600 and BC@MnAl-LDHs before and after adsorption of Cr(VI)

BC600 和 BC@MnAl-LDHs 吸附 Cr(VI)前后的 FTIR 表征结果如图 11 所示。从图 11 可知:在 3420 cm^{-1} 处的宽峰是由 —OH 拉伸振动引起的^[18],这可能是材料表面存在物理吸附水所致; 1610 cm^{-1} 处的尖峰是源于层间水或金属氢氧化物的 —OH 振动^[19]; 1120 cm^{-1} 处的峰可能为酚醛类 C—O—C 的伸缩振动峰^[20]; 1080 cm^{-1} 处的吸收峰可能是材料合成过程中有少量的 S 元素残留所致^[21]; BC@MnAl-LDHs 在 $800\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 出现宽而强的振动峰,这归因于 M—O 和 O—M—O (M 为 Zn、Mn、Al)的伸缩振动^[22],这证实了改性后的材料表面有锌、锰和铝氧化物或氢氧化物的存在;吸附 Cr(VI)后, $800\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 特征峰带信号被增强,这可能是 Cr—O 或 O—Cr—O 吸收峰的加入所致^[23],表明 Cr(VI)成功吸附在材料表面;出现在 1384 cm^{-1} 处的峰与 NO_3^- 的振动有关^[24],配置模拟废水时用了硝酸溶液,在吸附 Cr(VI)之后材料表面存在少量残留,也侧面说明 Cr(VI)被 BC@MnAl-LDHs 成

运用 SEM 观察的 BC600 和 BC@MnAl-LDHs 吸附 Cr(VI)前后的微观形貌如图 10 所示。BC600 为平板狭缝结构,为后面的改性提供了大量的负载空间,狭缝中有少量 Zn 元素负载,呈不规则颗粒状(图 10(a))。与 BC600 的相比,吸附 Cr(VI)前的 BC@MnAl-LDHs 表面出现负载颗粒物,可为其提供丰富的活性位点,表面孔隙疏松,具有微孔结构(图 10(b))。结合表 1 可知, MnAl-LDHs 的负载增大了生物炭的总孔容,从而提高了 BC@MnAl-LDHs 对 Cr(VI)的吸附效率。在吸附 Cr(VI)后, BC@MnAl-LDHs 表面明显变得平整,颗粒空间出现明显收缩(图 10(c)),这归因于 Cr(VI)被吸附在吸附剂表面。

功吸附。FTIR 表征结果显示, BC@MnAl-LDHs 表面存在具有吸附性能的表面官能团,使其比 BC600 更具优势,并能够成功将 Cr(VI)固定在材料表面。

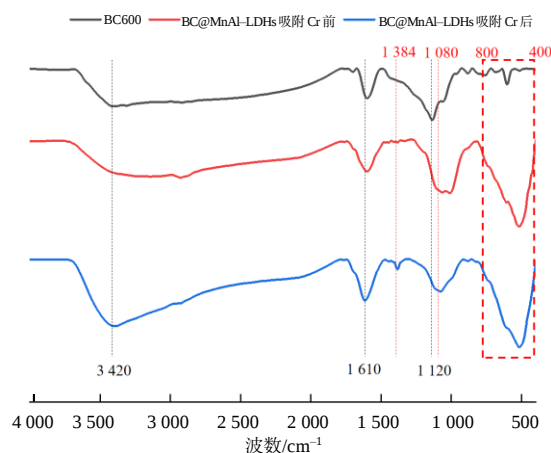


图 11 BC600 和 BC@MnAl-LDHs 吸附 Cr(VI)前后的 FTIR 表征谱

Fig.11 FTIR characterisation spectra of BC600 and BC@MnAl-LDHs before and after adsorption of Cr(VI)

BC600 和 BC@MnAl-LDHs 吸附 Cr(VI)前后的 XRD 表征谱如图 12 所示。从图 12 可知:与 BC600 的表征谱相比,BC@MnAl-LDHs 的杂峰有所减少,曲线变得平缓,表明 BC600 经 MnAl-LDHs 负载后,材料表面杂质减少;BC@MnAl-LDHs 表征谱中出现 $\text{Mn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的特征衍射峰(PDF#51-1526),表明 MnAl-LDHs 已被成功合成并负载在材料表面;在吸附 Cr(VI)后,BC@MnAl-LDHs 的 XRD 表征谱中 $\text{Mn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的特征衍射峰均变得平缓,从而推测 BC@MnAl-LDHs 复合材料对 Cr(VI)的吸附反应主要是化学吸附,这与吸附动力学的分析结果一致。

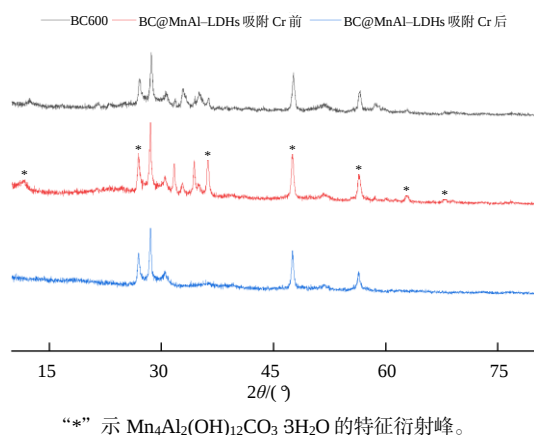


图 12 BC600 和 BC@MnAl-LDHs 吸附 Cr(VI)前后的 XRD 表征谱

Fig.12 XRD characterisation spectra of BC600 and BC@MnAl-LDHs before and after adsorption of Cr(VI)

3 结论

1) 本研究中,采用碳化法和共沉淀法制备了生物炭-矿物复合材料 BC@MnAl-LDHs,这一改性方法有效防止了水滑石的团聚,同时也丰富了生物炭的活性位点,提高了材料的吸附性能。

2) BC@MnAl-LDHs 对 Cr(VI)具有良好的吸附性能,当吸附剂投加量为 2.0 g/L, Cr(VI)初始质量浓度为 10 mg/L, pH 为 3 时, Cr(VI)去除率可达 95%以上。

3) BC@MnAl-LDHs 对 Cr(VI)的吸附过程可认为是发生在多分子层的化学吸附; BC@MnAl-LDHs 对 Cr(VI)的去除作用主要是氧化还原、离子交换和静电吸附等。

参考文献:

- [1] RAJORIA S, VASHISHTHA M, SANGAL V K. Treatment of electroplating industry wastewater: a review on the various techniques[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022, 29(48): 72196-72246.
- [2] CHAI W S, CHEUN J Y, KUMAR P S, et al. A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 296: 126589.
- [3] SINGH A, PAL D B, MOHAMMAD A, et al. Biological remediation technologies for dyes and heavy metals in wastewater treatment: new insight[J]. Biore-source Technology, 2022, 343: 126154.
- [4] ZHOU N, WANG Y F, YAO D H, et al. Novel wet pyrolysis providing simultaneous conversion and activation to produce surface-functionalized biochars for cadmium remediation[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 221: 63-72.
- [5] 杨世梅, 何腾兵, 杨丽, 等. 秸秆与生物炭覆盖对土壤养分及温室气体排放的影响[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2022, 48(1): 75-81.
- [6] 安青, 陈德珍, 钦佩, 等. 生物炭活化技术及生物炭催化剂的研究进展[J]. 中国环境科学, 2021, 41(10): 4720-4735.
- [7] ZHANG M, SONG G, GELARDI D L, et al. Evaluating biochar and its modifications for the removal of ammonium, nitrate, and phosphate in water[J]. Water Research, 2020, 186: 116303.
- [8] 杨丽华, 龚道新, 周健, 等. 二氯喹啉酸在几种矿物上的吸附特性及其机理[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2015, 41(2): 202-208.
- [9] LEI C S, ZHU X F, ZHU B C, et al. Superb adsorption capacity of hierarchical calcined Ni/Mg/Al layered double hydroxides for Congo red and Cr(VI) ions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 321: 801-811.
- [10] CAI G R, YAN P, ZHANG L L, et al. Metal-organic framework-based hierarchically porous materials: synthesis and applications[J]. Chemical Reviews, 2021, 121(20): 12278-12326.
- [11] 邢楠楠, 朱泰忠, 王莉雨, 等. 改性甘蔗渣吸附水中 Cr^{6+} 的研究[J]. 五邑大学学报(自然科学版), 2020, 34(3): 59-63.
- [12] WANG C B, WANG X T, LI N, et al. Adsorption of lead from aqueous solution by biochar: a review[J]. Clean Technologies, 2022, 4(3): 629-652.
- [13] WAN S, WANG S S, LI Y C, et al. Functionalizing biochar with Mg-Al and Mg-Fe layered double hydroxides

- for removal of phosphate from aqueous solutions[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 47: 246–253.
- [14] HE G Y, ZENG M Q, YAN Z Y, et al. Preparation of MgFeMn-LDOs and its thallium(I) adsorption performance in aqueous and mechanism[J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2023, 191: 109420.
- [15] AKHIL D, LAKSHMI D, KARTIK A, et al. Production, characterization, activation and environmental applications of engineered biochar: a review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2021, 19(3): 2261–2297.
- [16] ZHOU J J, LIU Y C, ZHOU X H, et al. Magnetic multi-porous bio-adsorbent modified with amino siloxane for fast removal of Pb(II) from aqueous solution[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 427: 976–985.
- [17] ZHANG Y Q, LIU J X, WU X H, et al. Ultrasensitive detection of Cr(VI)($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{CrO}_4^{2-}$) ions in water environment with a fluorescent sensor based on metal-organic frameworks combined with sulfur quantum dots[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1131: 68–79.
- [18] KAREEM A A, RASHEED H K. Electrical and thermal characteristics of MWCNTs modified carbon fiber/epoxy composite films[J]. *Materials Science-Poland*, 2019, 37(4): 622–627.
- [19] WANG D Y, DAS A, COSTA F R, et al. Synthesis of organo cobalt-aluminum layered double hydroxide via a novel single-step self-assembling method and its use as flame retardant nanofiller in PP[J]. *Langmuir*, 2010, 26(17): 14162–14169.
- [20] MATTA E, TAVERA-QUIROZ M J, BERTOLA N. Active edible films of methylcellulose with extracts of green apple(Granny Smith) skin[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 124: 1292–1298.
- [21] GARBEV K, STEMMERMANN P, BLACK L, et al. Structural features of C-S-H(I) and its carbonation in air: a Raman spectroscopic study. part I: fresh phases[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90(3): 900–907.
- [22] ZHANG M, GAO B, YAO Y, et al. Phosphate removal ability of biochar/MgAl-LDH ultra-fine composites prepared by liquid-phase deposition[J]. *Chemosphere*, 2013, 92(8): 1042–1047.
- [23] VATS V, MELTON G, ISLAM M, et al. FTIR spectroscopy as a convenient tool for detection and identification of airborne Cr(VI) compounds arising from arc welding fumes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 448: 130862.
- [24] 曾美清, 钟楚彬, 王康杰, 等. 高铁酸盐和活性硅铝酸盐复合材料的制备及其铈吸附性能[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2021, 52(12): 4415–4423.

责任编辑: 邹慧玲
英文编辑: 柳 正