

苗玉杰,汪院生,郭西亚,等. 膨润土改性微囊藻基生物炭对Cr(VI)的吸附性能[J]. 江苏农业学报, 2024, 40(2): 270-280.
doi:10.3969/j.issn.1000-4440.2024.02.009

膨润土改性微囊藻基生物炭对Cr(VI)的吸附性能

苗玉杰^{1,2}, 汪院生³, 郭西亚⁴, 梁庆华³, 卢 信⁵, 邓建才¹

(1.中国科学院南京地理与湖泊研究所湖泊与环境国家重点实验室,江苏 南京 210008; 2.中国科学院大学,北京 100049;
3.江苏省太湖水利规划设计研究院有限公司,江苏 苏州 215128; 4.江苏省环境工程技术有限公司,江苏 南京 210019; 5.江
苏省农业科学院农业资源与环境研究所,江苏 南京 210014)

摘要: 针对高毒性含铬废水处理难、水华藻类资源化利用率低等问题,本研究拟制备膨润土改性微囊藻基生物炭(BMC),使用扫描电镜、X射线衍射和比表面积分析等方法对使用膨润土改性前后的微囊藻基生物炭的属性进行表征,研究初始pH、生物炭投加量对改性前后微囊藻基生物炭吸附Cr(VI)效果的影响,并对吸附过程进行动力学和等温模型拟合。结果表明,膨润土改性后微囊藻基生物炭表面官能团和阳离子交换容量均大幅增加,改性前后微囊藻基生物炭对Cr(VI)的吸附过程均符合准二级动力学模型和Langmuir等温模型;在pH=2、投加量为2 g/L的试验条件下,改性微囊藻基生物炭对Cr(VI)的饱和吸附容量达到10.87 mg/g,是改性前微囊藻基生物炭(MC)饱和吸附容量的3.94倍,微囊藻基生物炭改性后显著促进了对Cr(VI)的吸附;静电吸附和氧化还原作用是微囊藻基生物炭去除Cr(VI)的主要机制。本研究成果可为含铬废水处理提供新方法,并可为水华藻类的资源化利用提供新思路。

关键词: 微囊藻基生物炭; 膨润土; Cr(VI); 吸附

中图分类号: X52 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4440(2024)02-0270-11

Adsorption properties of bentonite-modified *Microcystis*-based biochar to Cr(VI)

MIAO Yu-jie^{1,2}, WANG Yuan-sheng³, GUO Xi-ya⁴, LIANG Qing-hua³, LU Xin⁵, DENG Jian-cai¹

(1.State Key Laboratory of Lake Science and Environment, Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3.Jiangsu Taihu Planning and Design Institute of Water Resources Co., Ltd., Suzhou 215128, China; 4.Jiangsu Environmental Engineering Technology Co., Ltd., Nanjing 210019, China; 5.Institute of Agricultural Resource and Environmental Sciences, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China)

Abstract: Aiming at the problems such as difficult treatment of highly toxic chromium-containing wastewater and poor efficiency of resource utilization of algae, bentonite-modified *Microcystis*-based biochar (BMC) was to be prepared in this study. The properties of *Microcystis*-based biochar before and after modified by bentonite were characterized by scanning

electron microscope, X-ray diffraction and specific surface area analysis. The effects of initial pH and biochar dosage on the Cr(VI) adsorption of *Microcystis*-based biochar before and after modified were studied, and the adsorption processes were fitted by kinetic and isothermal models. The results show that, the surface functional groups and cation exchange capacity of *Microcystis*-based biochar increased significantly after modified by bentonite, and the adsorp-

收稿日期:2023-02-07

基金项目:国家自然科学基金项目(32273137);国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07205-02)

作者简介:苗玉杰(1997-),男,河南济源人,硕士研究生,主要研究方向为湖泊生态环境与污染修复。(E-mail) 1037792265@163.com

通讯作者:邓建才,(E-mail) jcdeng@niglas.ac.cn

tion process of Cr(VI) by the *Microcystis*-based biochar before and after modified were all characterized by the quasi-secondary kinetic model and Langmuir isothermal model. Under the experimental conditions of pH=2 and dosage of 2 g/L, the saturated adsorption capacity of Cr(VI) by modified *Microcystis*-based biochar reached 10.87 mg/g, which was 3.94 times of *Microcystis*-based biochar (MC) before modification. The adsorption of Cr(VI) was significantly promoted by the modified *Microcystis*-based biochar. Electrostatic adsorption and redox were the key mechanisms for Cr(VI) removal by *Microcystis*-based biochar. The research results can provide new methods for the treatment of chromium-containing wastewater and new ideas for resource utilization of algae blooms.

Key words: *Microcystis*-based biochar; bentonite; Cr(VI); adsorption

生物炭是生物质在缺氧、高温条件下裂解形成的一种多孔材料,拥有丰富的微孔结构和高比表面积,是一种较为理想的吸附剂,常用于土壤质量改良、水污染治理等^[1-6]。制备生物炭的原料通常包括农作物秸秆类生物质、木质类生物质、家禽粪肥类生物质、污泥类生物质等。与木质素类生物质相比,藻类具有生长不受土地资源限制、生物量高、蛋白质丰富和脂质含量高等特点^[7],但关于以淡水藻类为原料制备生物炭及其在环境中应用方面的研究仍较少。在生物炭制备过程中,裂解温度是影响生物炭性能的重要因素,通过比较不同裂解温度下生物炭的性能,发现 700 °C 制备的微囊藻基生物炭的比表面积、孔容积较大,碳元素、灰分含量也较高,对污染物吸附效果较好^[8]。

铬(Cr)是一种重金属元素,常被用于冶金、电镀、纺织、制革等行业,工业活动中产生的大量含铬废液,可通过多种途径进入自然环境,导致水体 Cr 浓度显著升高,电镀行业废水中六价铬[Cr(VI)]的质量浓度一般为 50~100 mg/L^[9],制革行业废水中平均总铬质量浓度为 60~100 mg/L^[10],均远高于各自行业的总铬最高允许排放标准(电镀行业:1.0 mg/L,制革行业:1.5 mg/L),废水中铬离子的存在形态以三价铬[Cr(III)]和六价铬为主,Cr(VI)因具有更强毒性和高生物富集性而备受关注。

生物炭可作为铬离子吸附剂,戴泽军等^[11]制备的载铁污泥生物炭对Cr(VI)饱和吸附容量为 75.23 mg/g,Cr(VI)去除率达 99.8%^[11];Ding 等^[12]制备的 ZnCl₂改性酸性醋渣生物炭对Cr(VI)饱和吸附容量为 236.81 mg/g,静电吸引、还原作用、络合/共沉淀作用和离子交换作用等是 Cr 离子的去除机制。研究表明,不同生物质生物炭的阳离子交换量(CEC)存在差异,例如藻类生物炭 CEC 为 16~36 cmol/kg^[13],低于纤维素类生物炭(46~50 cmol/kg)和市政垃圾类生物炭(49~334 cmol/kg)^[14]。膨润

土是一种以蒙脱石为主的非金属矿产,具有良好的离子交换性能。膨润土改性生物炭可以增加其阳离子交换量,这在膨润土改性的纤维素类生物炭应用中已得到证实^[15-16],但膨润土对藻类生物炭的改性研究尚未见报道。

本研究以太湖蓝藻为原料,制备膨润土改性的微囊藻基生物炭,采用扫描电子显微镜、X 射线衍射、傅里叶红外光谱等技术表征改性前后微囊藻基生物炭的表面特性;研究改性前后微囊藻基生物炭吸附Cr(VI)的吸附性能及主要影响因素,并探讨主要吸附机制。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

本研究所用的微囊藻来自太湖,膨润土购自灵寿县德航矿产品有限公司。重铬酸钾、氢氧化钠、1,5-二苯基碳酰二肼和硫酸均为分析纯,硝酸为优级纯,均购自国药集团化学试剂有限公司;磷酸和丙酮为分析纯,购自南京化学试剂股份有限公司。本研究中所用的Cr(VI)溶液均由重铬酸钾配制。

1.2 试验方法

1.2.1 膨润土改性微囊藻基生物炭制备 使用浮游生物网捞取太湖水华微囊藻并用密封袋密封,使用纯水冲洗杂质后在-35 °C 冷冻保存。使用冷冻干燥机(宁波新芝生物科技股份有限公司产品)干燥后,将微囊藻研磨粉碎,过 100 目筛,称取 10 g 粉末,放入管式马弗炉内,以 10 °C/min 速率升温至 700 °C 并厌氧裂解 2 h,获得微囊藻基生物炭(MC),研磨,过 100 目筛后,保存备用。

称取 2 g 膨润土加入到 500 ml 去离子水中,超声处理 30 min,然后称取 10 g 冷冻干燥后的微囊藻浸入膨润土悬浮液中并用磁力搅拌器剧烈搅拌 2 h,按照微囊藻基生物炭制备方法获得膨润土改性的微囊藻基生物炭(BMC)。

1.2.2 生物炭特征表征 使用扫描电子显微镜 (SEM, 日本电子株式会社产品) 测定膨润土改性微囊藻基生物炭的形貌, 使用 X 射线衍射仪 (XRD, 日本理学公司产品) 测定其晶型结构, 使用 X 射线能谱分析仪 (EDS, 赛默飞世尔科技有限公司产品) 测定其化学元素组成, 使用傅里叶红外光谱仪 (FTIR, 赛默飞世尔科技有限公司产品) 测定其表面官能团, 使用比表面积仪 (BET, 美国康塔仪器公司产品) 测定其比表面积和孔径等参数, 使用元素分析仪 (EA, 德国元素公司产品) 测定其元素含量, 使用 X 射线光电子能谱 (XPS, 赛默飞世尔科技公司产品) 测定反应前后生物炭表面的元素变化, 阳离子交换容量采用 Shen 等^[17]的研究方法测定, 具体过程: 将 1 g 生物炭添加到 20 ml 0.5 mol/L BaCl₂ 中, 以 200 r/min 的速度振荡 2 h, 取上清液过 0.45 μm 滤膜, 滤液稀释酸化后利用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES) 测量滤液中钠、镁、铝、钾、钙、锰和铁等离子的浓度。通过浓度计算得到生物炭 CEC。

1.2.3 影响因素 在酸性环境中生物炭对 Cr(VI) 的吸附性能最高^[18]。本研究中 pH 取值范围为 2~7。取 40 ml 100 mg/L 的 Cr(VI) 溶液加入到 100 ml 锥形瓶中, 用 HNO₃ 和 NaOH 溶液调节溶液 pH 为 2、3、4、5、6、7, 加入 0.05 g MC 和 0.05 g BMC, 超声 3 min 后置于摇床中, 在 25 °C 条件下, 以 180 r/min 的转速振荡 24 h, 取上清液过 0.45 μm 滤膜, 滤液的 Cr(VI) 质量浓度使用二苯基碳酰二肼分光光度法 (GB 7467-1987) 和紫外分光光度计测定, 具体过程为: 取 0.5 ml 滤液加入 50 ml 比色管, 稀释至标线, 加入 0.5 ml 的 (1+1) 硫酸 (浓硫酸和超纯水体积比为 1:1 的混合溶液) 和 (1+1) 磷酸 (磷酸和超纯水体积比为 1:1 的混合溶液), 摇匀, 加入 2 ml 显色剂 (0.2 g 二苯基碳酰二肼溶于 50 ml 丙酮并加水稀释至 100 ml), 用 10 mm 比色皿在 540 nm 波长处测定吸光度。

Cr(VI) 的去除效果受生物炭投加量影响^[19], 为确定最佳生物炭投加量, 本研究设置微囊藻基生物炭投加量为 1~6 g/L。取 40 ml 100 mg/L 的 Cr(VI) 溶液加入到 100 ml 锥形瓶中, 调节溶液 pH 为 2, 分别加入 0.04 g、0.08 g、0.12 g、0.16 g、0.20 g、0.24 g MC 和 0.04 g、0.08 g、0.12 g、0.16 g、0.20 g、0.24 g BMC, 超声 3 min 后置于摇床振荡 24 h, 取上清液过 0.45 μm 滤膜, 测定滤液中 Cr(VI) 浓度。

1.2.4 吸附动力学 取 100 ml 100 mg/L 的 Cr(VI) 溶液加入 250 ml 锥形瓶中, 调节溶液 pH 为 2, 分别加入 0.20 g 改性前、改性后的微囊藻基生物炭, 超声 3 min 后置于摇床振荡 24 h, 分别在 5 min、10 min、20 min、30 min、40 min、50 min、60 min、120 min、180 min、240 min、300 min、360 min 后取上清液过 0.45 μm 滤膜, 测量溶液中的 Cr(VI) 含量。

动力学模型及参数如下:

(1) 准一级动力学方程:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{K_1}{2.303} t$$

式中, q_t 为吸附剂 t 时刻吸附量 (mg/g); q_e 为吸附剂平衡吸附量 (mg/g); K_1 为准一级吸附速率常数。

(2) 准二级动力学方程:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

式中, K_2 为准二级吸附速率常数。

(3) Weber-Morris 颗粒内扩散方程:

$$q_t = K_{pi} t^{0.5} + C_i$$

式中, K_{pi} 为颗粒内扩散速率常数; C_i 为截距。

(4) Elovich 动力学方程:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t)$$

式中, α 为初始吸附速率; β 为解吸速率。

1.2.5 吸附等温 分别取 40 ml 质量浓度为 10 mg/L、20 mg/L、30 mg/L、50 mg/L、100 mg/L、400 mg/L 的 Cr(VI) 溶液, 加入到 100 ml 锥形瓶中, 调节溶液 pH 为 2, 分别加入 0.08 g MC 和 0.08 g BMC, 超声 3 min 后置于摇床振荡 24 h, 取上清液过 0.45 μm 滤膜, 测量溶液中 Cr(VI) 含量。

等温线模型及参数如下:

(1) Langmuir 等温式:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{\max}}$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

式中, q_{\max} 为吸附剂饱和吸附量 (mg/g); q_e 为吸附剂平衡吸附量 (mg/g); C_e 为吸附平衡时吸附质质量浓度 (mg/L); K_L 为 Langmuir 平衡常数 (L/mg); R_L 为分离因子; C_0 为吸附质初始质量浓度 (mg/L)。

(2) Freundlich 等温式:

$$\ln q_e = \left(\frac{1}{n} \right) \ln C_e + \ln K_F$$

式中, K_F 为 Freundlich 系数, n 为常数。

(3) Temkin 等温式:

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e$$

式中, K_T 为 Temkin 等温线平衡常数 (L/g), B 为等温线常数。

1.3 数据处理

利用 Office 2019 Excel 软件进行数据计算, 利用 OriginPro 2023 软件进行数据拟合和绘图。

2 结果与分析

2.1 膨润土改性微囊藻基生物炭理化性质

生物炭改性可使其表面的理化性质发生变化。由图 1 可知, MC 材料表面较为光滑, 存在较多孔状

结构, 膨润土改性后, 其表面褶皱程度增加, 但未观察到孔状结构。表 1 显示 MC 和 BMC 的比表面积分别为 $9.49 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $1.53 \text{ m}^2/\text{g}$, BMC 比表面积低于 MC, 这是膨润土颗粒填充孔隙所致。X 射线衍射 (XRD) 特征谱线显示, 改性后微囊藻基生物炭的表面结构发生变化, MC 的峰形为馒头峰 (图 2), 表明材料无定形, 为非晶体结构^[20], 仅在 $2\theta = 26.56^\circ$ 处存在一个明显尖锐峰, 此为 C 峰, 而 BMC 材料表面除了在 $2\theta = 26.56^\circ$ 处出现 C 峰外, 在 $2\theta = 21.66^\circ$ 处出现 SiO_2 峰, 在 $2\theta = 27.58^\circ$ 和 29.80° 处出现蒙脱石结构峰, 在 $2\theta = 37.32^\circ$ 处出现 CaO 峰, 众多尖锐吸收峰的出现表明改性后微囊藻基生物炭转变为晶体结构, 表面官能团增加, 可以为其吸附 Cr(VI) 提供更多的吸附位点。

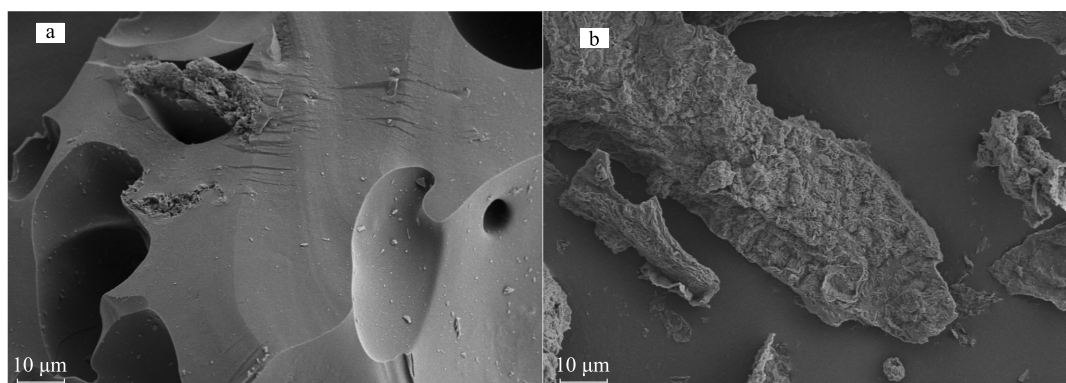


图 1 微囊藻基生物炭 (a) 和膨润土改性的微囊藻基生物炭 (b) 的扫描电镜 (SEM) 结果

Fig.1 Scanning electron microscopy (SEM) images of *Microcystis*-based biochar (a) and bentonite-modified *Microcystis*-based biochar (BMC) (b)

表 1 微囊藻基生物炭 (MC) (a) 和膨润土改性的微囊藻基生物炭 (BMC) 的理化性质

Table 1 Physicochemical properties of *Microcystis*-based biochar (MC) and bentonite-modified *Microcystis*-based biochar (BMC)

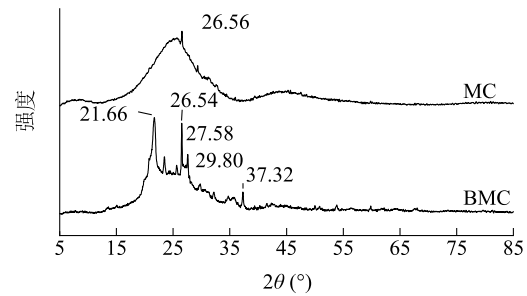
材料	SSA (m^2/g)	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	O (%)	灰分含量 (%)	H/C	(O+N)/C	O/C	CEC (cmol/kg)
MC	9.49	7.36	67.49	1.32	0.64	8.10	15.10	0.020	0.23	0.12	22.86
BMC	1.53	4.31	37.54	0.85	0.38	9.46	47.47	0.022	0.37	0.25	33.59

SSA: 比表面积; N: 氮含量; C: 碳含量; H: 氢含量; S: 硫含量; O: 氧含量; H/C: 氢和碳的含量比; (O+N)/C: 氧+氮的含量与碳含量的比值; O/C: 氧和碳的含量比; CEC: 阳离子交换容量。

由图 3 可知, 微囊藻基生物炭的元素组成以 C 和 O 为主, 质量分数分别为 67.3% 和 13.4%, 膨润土的主要成分为蒙脱石, 元素组成以 O、Si 和 Al 为主, 膨润土改性微囊藻基生物炭的 O、Si 和 Al 元

素含量较改性前均有增加, 分别由 13.4% 增加至 22.4%、0.3% 增加至 7.7%、0.2% 增加至 1.9%, 这与 XRD 结果一致。元素分析 (EA) 结果 (表 1) 也证实, BMC 的 O 元素含量由 8.10% 增加至 9.46%, 灰

分含量也从 15.10% 上升至 47.47%, 而 N、C、H 和 S 元素含量均下降。改性后微囊藻基生物炭的 H/C 比值略有升高, 表明其芳香性降低, 缩聚程度减小; $(O+N)/C$ 比值略有增加, 表明其极性增加, 疏水性降低; O/C 比值升高, 表明膨润土改性生物炭在炭化过程中保留了更多氧元素, 其表面官能团数目更高, 其阳离子交换容量从 22.86 cmol/kg 增加至 33.59 cmol/kg, 含氧官能团和阳离子交换容量的增加, 可为 BMC 吸附 Cr(VI) 提供更多的吸附位点, 这与人研究结果^[21]一致。



MC:微囊藻基生物炭;BMC:膨润土改性的微囊藻基生物炭;2θ:入射 X 射线与衍射线间的夹角。

图 2 改性前后微囊藻基生物炭的 X 射线衍射 (XRD) 特征谱线
Fig.2 X-ray diffraction (XRD) characteristic spectra of *Microcystis*-based biochar before and after modification

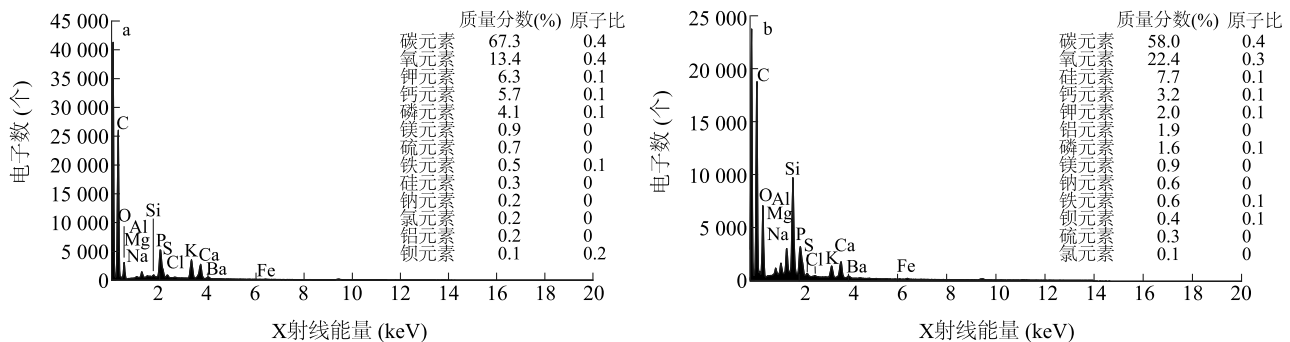


图 3 微囊藻基生物炭 (MC) (a) 和膨润土改性的微囊藻基生物炭 (BMC) (b) 的能谱 (EDS) 结果

Fig.3 Energy dispersive spectrum (EDS) plots of *Microcystis*-based biochar (MC) (a) and bentonite-modified *Microcystis*-based biochar (BMC) (b)

2.2 改性前后微囊藻基生物炭的吸附容量的影响因素

2.2.1 pH 对微囊藻基生物炭的 Cr(VI) 吸附容量的影响 图 4 显示不同 pH 条件下微囊藻基生物炭的 Cr(VI) 吸附容量, 结果表明, 改性前后微囊藻基生物炭的吸附容量整体上随 pH 值增加而降低。当 pH 由 2 增加至 7 时, MC 对 Cr(VI) 的吸附容量由 2.57 mg/g 下降至 1.56 mg/g; BMC 对 Cr(VI) 的吸附容量则由 10.20 mg/g 下降至 0.61 mg/g, 表明微囊藻基生物炭对 Cr(VI) 吸附过程高度依赖 pH 值。这与微囊藻基生物炭的表面性质、Cr(VI) 存在形态有关^[22]。一方面, 在低 pH 条件下, 微囊藻基生物炭表面官能团与 H^+ 发生质子化反应, 产生带正电的 $-OH_2^+$ 官能团, 通过静电作用方式与 Cr(VI) 结合^[19]。另一方面, pH 值可改变水体中 Cr(VI) 的赋存形态, 当 pH 为 1.0~6.0 时, Cr(VI) 以 $Cr_2O_7^{2-}$ 和 $HCrO_4^-$ 形态为主, 当 pH>6.0 时, 以 CrO_4^{2-} 形态为主^[23], 随着 pH 增大, 微囊藻基生物炭表面负电荷增多, 和以阴离子

形式存在的 Cr(VI) 之间发生静电排斥作用, 导致微囊藻基生物炭的 Cr(VI) 吸附容量降低。当 pH 为 6 和 7 时, BMC 吸附量低于 MC, 这是因为 BMC 表面官能团较 MC 更多, 负电性更强, 和 Cr(VI) 之间的静电斥力更强, 同时, 溶液中的 OH^- 还会和 Cr(VI) 产生竞争吸附, 导致其吸附容量降低。因此, 后续吸附试验选择 pH 值为 2 的酸性环境进行。

2.2.2 投加量对微囊藻基生物炭的 Cr(VI) 吸附容量的影响 从图 5 中可以发现, 随着 MC、BMC 的投加量增加, Cr(VI) 的去除率均呈线性增加, 当投加量从 1 g/L 增加到 6 g/L 时, MC 和 BMC 对 Cr(VI) 的去除率分别从 2.2% 和 11.1% 逐渐增加至 15.6% 和 70.9%。而 Cr(VI) 吸附容量则表现出先增加后降低的趋势, 具体而言, 当微囊藻基生物炭投加量从 1 g/L 增加到 6 g/L 时, MC 对 Cr(VI) 的吸附容量从 1.56 mg/g 先增加至 2.31 mg/g, 后下降至 2.25 mg/g; BMC 对 Cr(VI) 的吸附容量则从 9.58 mg/g 增加至 10.65 mg/g 后下降至 10.23 mg/g, 最大吸附容

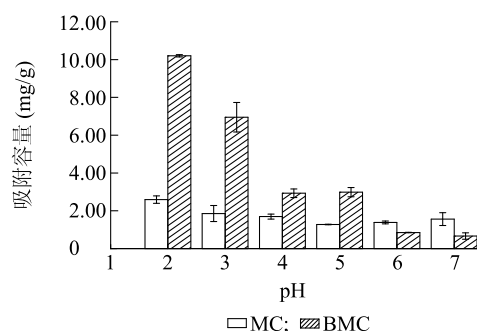


图4 pH对微囊藻基生物炭(MC)和膨润土改性的微囊藻基生物炭(BMC)去除Cr(VI)的影响

Fig.4 Effect of pH on the removal of Cr(VI) by *Microcystis*-based biochar (MC) and bentonite-modified *Microcystis*-based biochar (BMC)

量均出现在4 g/L投加量时,此时BC和BMC对Cr(VI)的去除率分别为10.7%和49.3%,这是因为随着微囊藻基生物炭投加量的增加,生物炭颗粒之间发生团聚,遮蔽了生物炭颗粒接触部位的吸附位点,从而减少与Cr(VI)发生静电吸附的有效位点数量,最终导致微囊藻基生物炭Cr(VI)吸附容量下降。当微囊藻基生物炭投加量从1 g/L增加到2 g/L时,BC和BMC对Cr(VI)的吸附容量分别从1.56 mg/g和9.58 mg/g上升至2.02 mg/g和10.17 mg/g;当微囊藻基生物炭投加量超过2 g/L时,改性前后藻类生物炭吸附容量并未出现大幅度增加,因此,采用2 g/L的投加量进行后续试验。

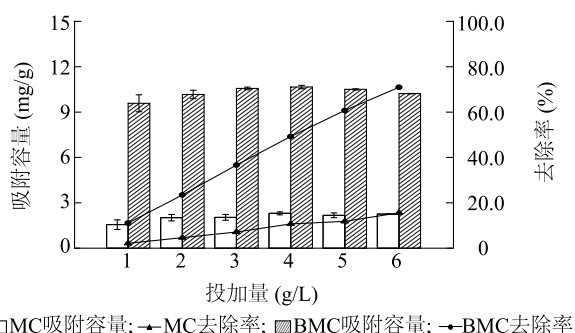


图5 生物炭投加量对微囊藻基生物炭(MC)和膨润土改性的微囊藻基生物炭(BMC)去除Cr(VI)的影响

Fig.5 Effect of biochar dosage on the removal of Cr(VI) by *Microcystis*-based biochar (MC) and bentonite-modified *Microcystis*-based biochar (BMC)

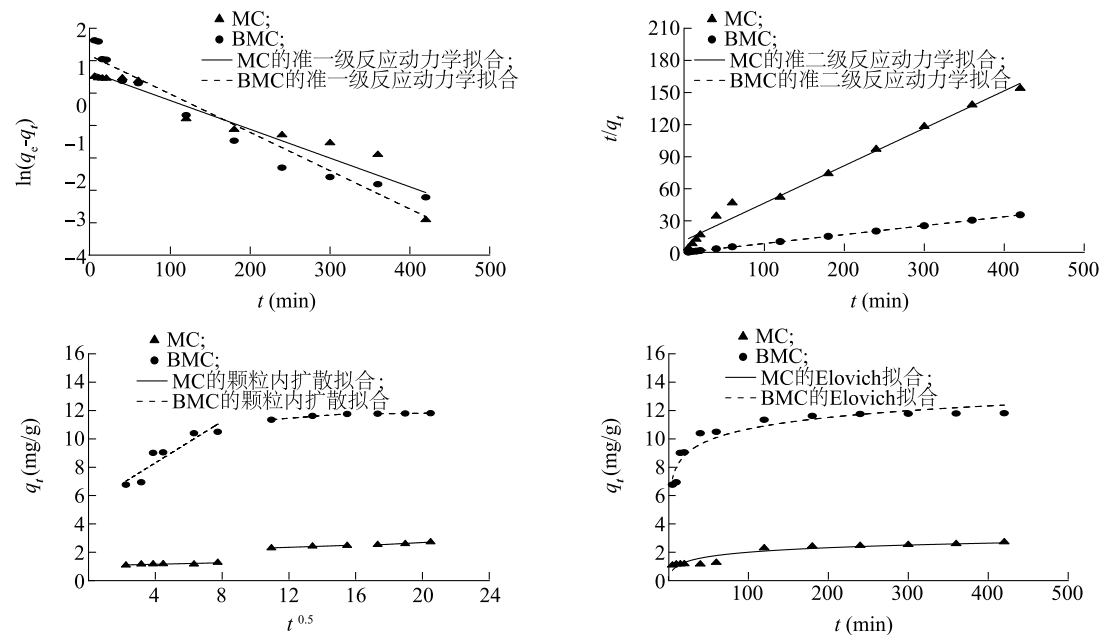
2.3 吸附过程的动力学和等温线拟合

2.3.1 吸附动力学拟合 Weber-Morris 颗粒内扩散方程拟合结果显示,改性前、后微囊藻基生物炭对

Cr(VI)的吸附均可分为3个阶段,其中0~60 min为膜扩散阶段,Cr(VI)迁移至微囊藻基生物炭表面;120~240 min为颗粒内扩散阶段,Cr(VI)从微囊藻基生物炭外表面扩散至内部孔隙;300~420 min为吸附平衡阶段,Cr(VI)在微囊藻基生物炭表面覆盖接近饱和(图6),这与Tan等^[24]研究的结果一致。改性前后微囊藻基生物炭在各阶段对Cr(VI)吸附速率存在明显差异,MC对Cr(VI)的吸附速率随着接触时间的增加而增加,第三阶段颗粒内扩散速率常数($K_{p3MC} = 0.061$)分别是第一($K_{p1MC} = 0.026$)、第二阶段($K_{p2MC} = 0.039$)的2.35倍和1.56倍;而BMC对Cr(VI)的吸附速率逐渐下降,第一阶段颗粒内扩散速率常数($K_{p1BMC} = 0.731$)分别是第二($K_{p2BMC} = 0.090$)、第三阶段($K_{p3BMC} = 0.011$)的8.12和66.45倍(表2)。此外,Cr(VI)在BMC颗粒内扩散的初始阶段的扩散速率常数($K_{p1BMC} = 0.731$)远大于在MC颗粒内的($K_{p1MC} = 0.026$)(表2),表明膨润土改性微囊藻基生物炭显著促进了Cr(VI)吸附。

通过对比动力学模型拟合的决定系数,发现准二级动力学模型对MC和BMC吸附Cr(VI)的吸附动力学过程的拟合效果($R_{MC}^2 = 0.984$, $R_{BMC}^2 = 0.999$)均优于准一级动力学模型($R_{MC}^2 = 0.912$, $R_{BMC}^2 = 0.939$)和Elovich动力学方程($R_{MC}^2 = 0.866$, $R_{BMC}^2 = 0.909$),表明MC、BMC对Cr(VI)的吸附以化学吸附为主。此外,准二级动力学方程拟合得到的BMC吸附Cr(VI)的效果($q_e = 12.00$ mg/g)优于MC($q_e = 2.86$ mg/g)。

2.3.2 吸附等温线 本研究采用Langmuir、Freundlich和Temkin等温线模型,研究吸附反应达到平衡后微囊藻基生物炭对Cr(VI)的吸附量与溶液中Cr(VI)的残留质量浓度的关系。Langmuir等温模型对MC、BMC的Cr(VI)吸附量与溶液中Cr(VI)的残留质量浓度关系的拟合效果($R_{MC}^2 = 0.981$, $R_{BMC}^2 = 0.994$)均优于Freundlich等温模型($R_{MC}^2 = 0.891$, $R_{BMC}^2 = 0.851$)和Temkin等温模型($R_{MC}^2 = 0.856$, $R_{BMC}^2 = 0.910$),表明改性前后微囊藻基生物炭对Cr(VI)的吸附以单分子层吸附为主(图7、表3)。Bulut等^[25]用分离因子 R_L 描述Langmuir等温线基本特征,当 $0 < R_L < 1$ 时表示吸附性能良好,当 $R_L > 1$ 时表示吸附性能差,本研究中MC和BMC的 R_L 值分别为0.093和0.053,表明改性前后微囊藻基生物炭均对Cr(VI)有良好的吸附性能。MC和BMC对



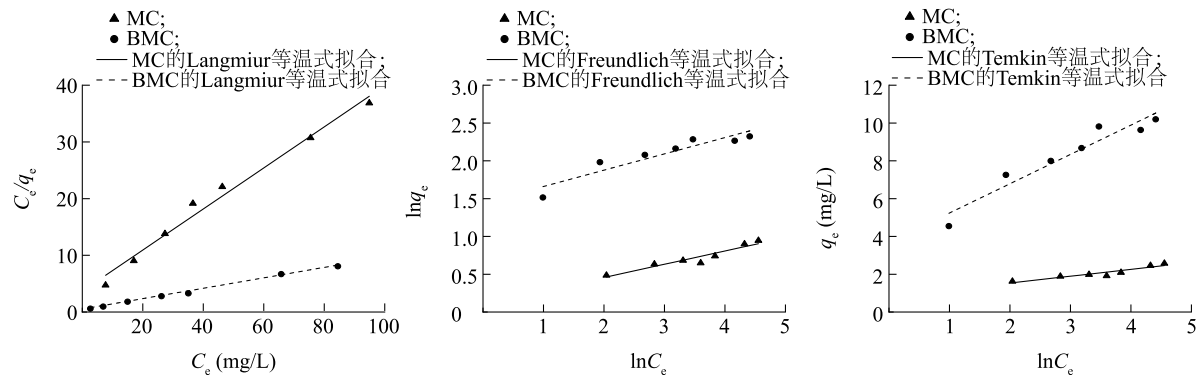
MC:微囊藻基生物炭;BMC:膨润土改性的微囊藻基生物炭; t 为反应时间 (min); q_t 为吸附剂 t 时刻吸附量 (mg/g); q_e 为吸附剂平衡吸附量 (mg/g); $t^{0.5}$ 、 t/q_t 和 $\ln(q_e - q_t)$ 均为动力学公式中的计算项。

图 6 改性前后生物炭对Cr(VI)的吸附动力学模型拟合曲线
Fig.6 Kinetic model fitting curves of Cr(VI) adsorption by biochar before and after modification

表 2 改性前后微囊藻基生物炭对Cr(VI)的吸附动力学模型拟合参数

材料	准一级动力学方程			准二级动力学方程			Weber-Morris 颗粒内扩散方程			Elovich 动力学方程		
	q_e (mg/g)	K_1	R^2	q_e (mg/g)	K_2	R^2	K_{p1}	K_{p2}	K_{p3}	α	β	R^2
MC	1.93	0.020	0.912	2.86	0.011	0.984	0.026	0.039	0.061	0.34	2.15	0.866
BMC	3.16	0.027	0.939	12.00	0.014	0.999	0.731	0.090	0.011	106.00	0.85	0.909

MC:微囊藻基生物炭;BMC:膨润土改性的微囊藻基生物炭。 q_e 为吸附剂平衡吸附量 (mg/g); K_1 为准一级吸附速率常数; R^2 为拟合优度; K_2 为准二级吸附速率常数; K_{p1} 、 K_{p2} 、 K_{p3} 为 Weber-Morris 颗粒内扩散方程阶段吸附速率常数; α 为 Elovich 动力学方程初始吸附速率; β 为 Elovich 动力学方程解吸速率。



MC:微囊藻基生物炭;BMC:膨润土改性的微囊藻基生物炭。 q_e 为吸附剂平衡吸附量 (mg/g); C_e 为吸附平衡时吸附质的质量浓度 (mg/L); C_e/q_e 、 $\ln q_e$ 、 $\ln C_e$ 均为等温式计算项。

图 7 改性前后微囊藻基生物炭对Cr(VI)的吸附等温模型拟合曲线
Fig.7 Isothermal model fitting curve of Cr(VI) adsorption by Microcystis-based biochar before and after modification

表3 改性前后微囊藻基生物炭对Cr(VI)的吸附等温模型拟合参数

Table 3 Isothermal model fitting parameters for Cr(VI) adsorption by *Microcystis*-based biochar before and after modification

材料	Langmuir 等温模型			Freundlich 等温模型			Temkin 等温模型		
	q_{\max} (mg/g)	K_L	R^2	$1/n$	K_F	R^2	B	K_T	R^2
MC	2.76	0.098	0.981	0.175	1.113	0.891	0.362	9.434	0.856
BMC	10.87	0.177	0.994	0.215	4.244	0.851	1.551	10.76	0.910

MC:微囊藻基生物炭;BMC:膨润土改性的微囊藻基生物炭。 q_{\max} 为吸附剂饱和吸附量(mg/g); K_L 为Langmuir平衡常数(L/mg); R^2 为拟合优度; K_F 为Freundlich系数, n 为常数; K_T 为Temkin等温线平衡常数(L/g), B 为等温线常数。

Cr(VI)饱和吸附量分别为2.76 mg/g和10.87 mg/g,改性后微囊藻基生物炭吸附量提高了2.94倍,表明膨润土改性微囊藻基生物炭促进了对Cr(VI)的吸附,且其对Cr(VI)的吸附效果优于负载零价铁生物炭(10.60 mg/g)^[26]和城市污泥生物炭(7.00 mg/g)^[27]。Freundlich等温模型能较好地描述微囊藻基生物炭对Cr(VI)的吸附($R^2>0.850$),模型中的因子 $1/n$ 可以反映吸附位点异质性和吸附强度,当 $1/n<1$ 时易于吸附,当 $1/n>1$ 时难于吸附^[28],本研究拟合获得MC和BMC吸附Cr(VI)的 $1/n$ 值分别为0.175和0.215,均小于1.000,表明改性前、改性后生物炭均易于吸附Cr(VI),模型参数 K_F 与相对吸附量有关,其值越大,表明吸附容量越高^[29],本研究拟合获得BMC的 K_F 值为4.244,大于MC的 K_F 值(1.113)(表3),表明改性促进了微囊藻基生物炭对Cr(VI)的吸附。本研究中Temkin模型也能较好地描述微囊藻基生物炭对Cr(VI)的吸附($R^2>0.850$),表明静电作用和离子交换是改性前、改性后微囊藻基生物炭对Cr(VI)吸附的重要机制,Leng等^[30]的研究结果也佐证了这一结果。

2.4 吸附机制分析

由傅里叶变换红外光谱图(图8)可知,MC和BMC在3 440 cm^{-1} 、1 631 cm^{-1} 和1 088 cm^{-1} 处出现振动峰,分别是由-OH、芳香族的C=C的伸缩振动和Si-O-Si键反对称伸缩振动引起的,且BMC的振动更强,表明其表面的-OH、C=C官能团和Si-O-Si键更多。此外,BMC在793 cm^{-1} 处出现了蒙脱石硅氧四面体外振动MgAl-OH峰,在469 cm^{-1} 处出现了Mg-O-Si键振动峰,表明改性后微囊藻基生物炭表面出现了膨润土有效成分,表面官能团数目增加,这与X射线衍射(XRD)结果一致。MC和BMC吸附Cr(VI)后,表面的-OH、C=C和Si-O-Si键的峰强均减弱,表明-OH、C=C和Si-O-Si键参与Cr(VI)

吸附,BMC的MgAl-OH和Mg-O-Si键的峰强也均减弱,这是因为BMC在吸附Cr(VI)的过程中发生了离子交换。

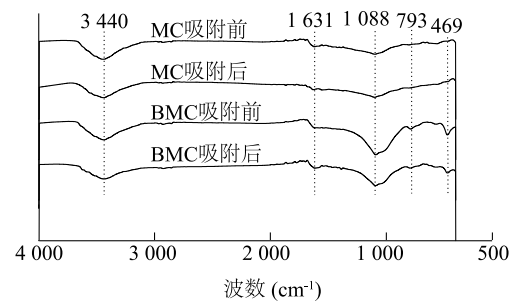
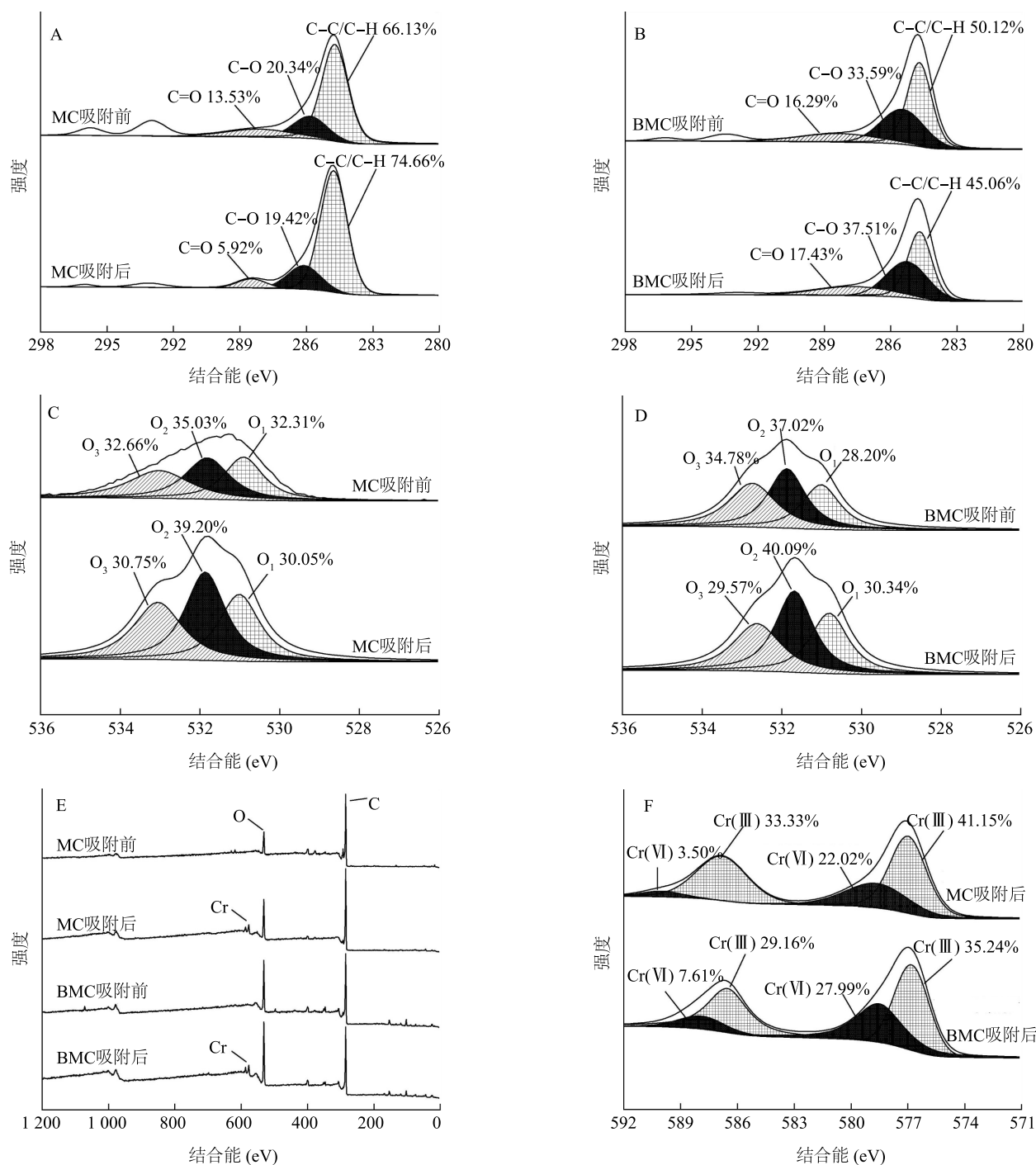


图8 微囊藻基生物炭(MC)和膨润土改性的微囊藻基生物炭(BMC)吸附Cr(VI)前后的傅里叶变换红外(FTIR)光谱

Fig.8 Fourier transform infrared (FTIR) spectra of *Microcystis*-based biochar (MC) and bentonite-modified *Microcystis*-based biochar (BMC) before and after adsorption of Cr(VI)

为进一步确定Cr(VI)的吸附机制,对吸附Cr(VI)前后的MC、BMC进行X射线能谱(XPS)分析。由碳元素1s电子轨道谱图(图9A、图9B)可知,MC吸附Cr(VI)前在284.68 eV、285.88 eV和288.18 eV处分别出现了C-C/C-H、C-O和C=O的峰,吸附后各峰分别转移至284.78 eV、286.08 eV和288.48 eV处;BMC吸附Cr(VI)前在284.68 eV、285.48 eV和288.48 eV处分别出现了C-C/C-H、C-O和C=O的峰,吸附后各峰分别转移至284.78 eV、285.28 eV和287.78 eV处,吸附后电子结合能发生了变化,表明吸附过程存在电子转移,即表面官能团和Cr(VI)之间发生了化学作用。由氧元素1s电子轨道图谱(图9C、图9D)可知,MC在530.9 eV(O_1)、531.80 eV(O_2)和533.00 eV(O_3)出现了3个反卷积峰,而BMC的反卷积峰出现在530.80 eV(O_1)、531.70 eV(O_2)和532.80 eV(O_3),这3个反



MC:微囊藻基生物炭;BMC:膨润土改性的微囊藻基生物炭。A:MC 吸附Cr(VI)前后的碳元素 1s 电子轨道谱;B:BMC 吸附Cr(VI)前后的碳元素 1s 电子轨道谱;C:MC 吸附Cr(VI)前后的氧元素 1s 电子轨道谱;D:BMC 吸附Cr(VI)前后的氧元素 1s 电子轨道谱;E:MC 和 BMC 吸附Cr(VI)前后的总谱;F:MC 和 BMC 吸附Cr(VI)后的铬元素 2p 电子轨道谱。

图 9 吸附Cr(VI)前后 MC 和 BMC 材料的 X 射线光电子能谱(XPS)

Fig.9 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of *Microcystis*-based biochar and bentonite-modified *Microcystis*-based biochar materials before and after adsorption of Cr(VI)

卷积峰分别属于金属-氧键(M-O)、表面羟基官能团(-OH)和物理吸附水(H₂O)^[31],MC 和 BMC 吸

附Cr(VI)后各峰面积变大,表明其表面氧元素有所增加,其中 O₁峰面积增加表明吸附剂表面 M-O 键

(Cr-O 键)增加, O_2 峰面积增加表明吸附剂表面-OH增加。全谱图(图 9E)显示,吸附Cr(VI)后微囊藻基生物炭表面出现 Cr 峰。铬元素 2p 电子轨道(Cr 2p)图谱(图 9F)显示,微囊藻基生物炭表面同时存在 Cr(Ⅲ)和Cr(VI),其中,MC 吸附 Cr(Ⅲ)结合能的峰值出现在 577.10 eV 和 586.80 eV,吸附Cr(VI)结合能的峰值出现在 578.90 eV 和 590.00 eV;而 BMC 吸附 Cr(Ⅲ)结合能的峰值出现在 576.80 eV 和 586.40 eV,吸附Cr(VI)结合能的峰值出现在 578.80 eV 和 588.80 eV,这表明 BMC 比 MC 更容易吸附 Cr(VI)。MC 和 BMC 表面吸附的 Cr(Ⅲ)主要存在形式为 Cr_2O_3 和 $Cr(OH)_3$,通过还原作用和络合作用结合在生物炭表面,Cr(VI)主要存在形式为 CrO_4^{2-} 和 $Cr_2O_7^{2-}$,通过物理吸附直接结合在生物炭表面,这也解释了 $O 1s$ 图谱中 O_1 和 O_2 峰面积增加的原因。XPS 拟合结果显示,MC 吸附的 Cr 中 Cr(Ⅲ)和Cr(VI)分别占 74.48% 和 25.52%,BMC 吸附的 Cr 中 Cr(Ⅲ)和Cr(VI)分别占 64.40% 和 35.60%,表明还原作用和络合作用是微囊藻基生物炭去除Cr(VI)的重要机制。

3 结 论

(1) MC 和 BMC 吸附Cr(VI)的最佳条件是pH=2、生物炭投加量为 2 g/L。

(2) MC 和 BMC 对Cr(VI)的吸附过程符合准二级动力学方程和 Langmuir 等温吸附模型,膨润土改性微囊藻基生物炭对Cr(VI)的饱和吸附容量增加,促进了对溶液中Cr(VI)的吸附。

(3) MC 和 BMC 对 Cr(VI) 的吸附机制是将 Cr(VI)还原为 Cr(Ⅲ),再通过离子交换和络合作用形成 $Cr(OH)_3$ 和 Cr_2O_3 吸附,静电作用等表面物理吸附也可将少部分Cr(VI)吸附在生物炭表面。

参考文献:

- [1] 李明玉. 生物炭调节黏土覆盖层的渗透特性及其影响机制[J]. 排灌机械工程学报,2023,41(5):505-510.
- [2] 梅 婷,李 洋,宋天顺,等. 改良剂结合羽毛发酵液施用对吹填土的改良效果[J]. 生物加工过程,2022,20(5):558-564.
- [3] 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.
- [4] 赵 鹏,黄占斌,任忠秀,等. 中国主要退化土壤的改良剂研究与应用进展[J]. 排灌机械工程学报,2022,40(6):618-625.
- [5] 刘丽珠,范如芹,卢 信,等. 农业废弃物生物质炭在设施栽培中应用的研究进展[J]. 江苏农业学报,2016,32(6):1434-1440.
- [6] 王世斌,高佩玲,赵亚东,等. 微咸水对生物炭作用下盐碱土水盐运移特征的影响[J]. 排灌机械工程学报,2022,40(2):181-187.
- [7] 卜小燕. 复合添加剂下微藻的微波热解特性及动力学研究[D]. 南宁:广西大学,2020.
- [8] 来张汇,吴 山,李 涵,等. 不同热解温度的秸秆源生物炭对Cd(Ⅱ)吸附机理[J]. 南昌大学学报(理科版),2022,46(4):446-453.
- [9] 叶锦韶,尹 华,彭 辉,等. 高效生物吸附剂处理含铬废水[J]. 中国环境科学,2005(2):245-248.
- [10] 李晓星,俞从正,马兴元. 制革废水处理的研究进展[J]. 中国皮革,2003(19):26-31.
- [11] 戴泽军,李炳堂,李鹏飞,等. 烟厂污泥热解制备载铁生物炭吸附水中Cr(VI)的研究[J]. 环境科学与技术,2020,43(11):116-123.
- [12] DING K, ZHOU X, HADIATULLAH H, et al. Removal performance and mechanisms of toxic hexavalent chromium [Cr(VI)] with $ZnCl_2$ enhanced acidic vinegar residue biochar[J]. Journal of Hazardous Materials,2021,420:126551.
- [13] BIRD M I, WURSTER C M, DE PAULA SILVA P H, et al. Algal biochar: effects and applications[J]. GCB Bioenergy,2012,4(1):61-69.
- [14] 王 群. 生物质源和制备温度对生物炭构效的影响[D]. 上海:上海交通大学,2013.
- [15] LAYSANDRA L, SANTOSA F, AUSTEN V, et al. Rarasaponin-bentonite-activated biochar from durian shells composite for removal of crystal violet and Cr(VI) from aqueous solution[J]. Environmental Science and Pollution Research,2018,25:30680-30695.
- [16] WANG H, YANG N C, QIU M Q. Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by biochar-clay derived from clay and peanut shell[J]. Journal of Inorganic Materials,2020,35(3):301-308.
- [17] SHEN Z T, JIN F, WANG F, et al. Sorption of lead by Salisbury biochar produced from British broadleaf hardwood[J]. Bioresource Technology,2015,193:553-556.
- [18] LIU N, ZHANG Y T, XU C, et al. Removal mechanisms of aqueous Cr(VI) using apple wood biochar: a spectroscopic study[J]. Journal of Hazardous Materials,2020,384:121371.
- [19] 朱翼洋. 铁锰氧化物-生物炭复合材料对水中Cr(VI)的吸附性能研究[D]. 广州:广东工业大学,2020.
- [20] KEILUWEIT M, NICO P, JOHNSON M, et al. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar)[J]. Environmental Science & Technology,2010,44:1247-1253.
- [21] LEE J W, KIDDER M, EVANS B R, et al. Characterization of biochars produced from cornstovers for soil amendment[J]. Environmental Science & Technology,2010,44(20):7970-7974.
- [22] SHI S, YANG J, LIANG S, et al. Enhanced Cr(VI) removal from

- acidic solutions using biochar modified by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ particles[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 628/629: 499-508.
- [23] MOHAN D, PITTMAN C U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(2): 762-811.
- [24] TAN K L, HAMEED B H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 74: 25-48.
- [25] BULUT E, ÖZACAR M, ŞENGİL İ A. Adsorption of malachite green onto bentonite: equilibrium and kinetic studies and process design[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 115(3): 234-246.
- [26] ZHOU Y, GAO B, ZIMMERMAN A R, et al. Biochar-supported zerovalent iron for removal of various contaminants from aqueous solutions[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 152: 538-542.
- [27] CHEN T, ZHOU Z Y, XU S, et al. Adsorption behavior comparison of trivalent and hexavalent chromium on biochar derived from municipal sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 190: 388-394.
- [28] HAMED M M, RIZK H E, AHMED I M. Adsorption behavior of zirconium and molybdenum from nitric acid medium using low-cost adsorbent[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 249: 361-370.
- [29] 张 博, 李 杰, 谈广才, 等. 生物炭对双酚 A 和 17 α -乙炔基雌二醇在土壤中吸附的影响[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(9): 5255-5261.
- [30] LENG L, YUAN X Z, HUANG H J, et al. Bio-char derived from sewage sludge by liquefaction: characterization and application for dye adsorption[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 346: 223-231.
- [31] LI M Z, WU G H, LIU Z H, et al. Uniformly coating ZnAl layered double oxide nanosheets with ultra-thin carbon by ligand and phase transformation for enhanced adsorption of anionic pollutants [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 397: 122766.

(责任编辑:陈海霞)