

# FeS负载活化甘蔗渣生物炭吸附Cr(VI)性能研究

陈明<sup>1,2</sup>, 陈鼎都<sup>1</sup>, 关景如<sup>1</sup>, 王戈明<sup>1,2</sup>, 张义强<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉

<sup>2</sup>工业烟尘污染控制湖北省重点实验室(江汉大学), 湖北 武汉

收稿日期: 2022年11月10日; 录用日期: 2022年12月9日; 发布日期: 2022年12月26日

## 摘要

本文以甘蔗渣为原材料, 成功制备了一种用于Cr(VI)吸附去除的高活性FeS负载KOH改性甘蔗渣多孔生物炭材料(简称FeS-KBC)。采用XRD和FESEM分析了FeS-KBC的晶体结构和表面形貌, 系统研究了含Cr(VI)溶液中初始pH、反应时间、Cr(VI)溶度等因素对吸附性能的影响。基于此, 本文运用等温吸附模型和动力学模型探索了FeS-KBC的吸附行为和机理。结果表明, FeS-KBC对Cr(VI)的最大吸附量( $q_m$ )高达198.21 mg·g<sup>-1</sup>。数据拟合结果揭示, FeS-KBC对Cr(VI)的吸附行为遵循Sips等温吸附模型和Elovich模型, 表明FeS-KBC对Cr(VI)的吸附主要为单分子层非均匀化学吸附。本研究为开发多孔生物炭材料在含重金属废水处理方面的实际应用奠定了一定的工艺基础和理论指导。

## 关键词

生物炭, Cr(VI), FeS, 甘蔗渣

# Adsorption of Hexavalent Chromium with FeS Coated Activated Bagasse Biochar

Ming Chen<sup>1,2</sup>, Dingdu Chen<sup>1</sup>, Jingru Guan<sup>1</sup>, Geming Wang<sup>1,2</sup>, Yiqiang Zhang<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>School of Materials and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

<sup>2</sup>Hubei Key Laboratory of Industrial Fume and Dust Pollution Control (Jiangnan University), Wuhan Hubei

Received: Nov. 10<sup>th</sup>, 2022; accepted: Dec. 9<sup>th</sup>, 2022; published: Dec. 26<sup>th</sup>, 2022

## Abstract

A kind of highly active KOH modified activated porous bagasse biochar material coated with FeS

\*通讯作者。

文章引用: 陈明, 陈鼎都, 关景如, 王戈明, 张义强. FeS 负载活化甘蔗渣生物炭吸附 Cr(VI) 性能研究[J]. 环境保护前沿, 2022, 12(6): 1214-1221. DOI: 10.12677/aep.2022.126150

for Cr (VI) adsorption and removal was successfully prepared with bagasse as raw material (FeS-KBC for short). The crystal structure and surface morphology of FeS-KBC was analyzed by diffraction of x-rays (XRD) and field emission scanning electron microscope (FESEM). The effects of initial pH, reaction time and initial solubility of Cr (VI) containing solution on its adsorption performance were systematically studied. The adsorption behavior and mechanism of FeS-KBC were explored by isothermal adsorption models and kinetic models. The results showed that the maximum theoretical adsorption capacity ( $q_m$ ) of Cr (VI) by FeS-KBC was 194.87 mg/g at pH 2. The data fitting results reveal that the adsorption behavior of FeS-KBC on Cr (VI) follows the Sips isothermal adsorption model and Elovich model, indicating that the adsorption of FeS-KBC on Cr (VI) is mainly a single molecular layer heterogeneous chemical adsorption. This study has laid a certain technological foundation and theoretical guidance for the development of porous biochar materials in the practical application of heavy metal-containing wastewater treatment.

## Keywords

Biochar, Hexavalent Chromium, Ferrous Sulfide, Bagasse

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 前言

近年来,工业化和城市化的快速进程,不可避免地引发诸多环境污染问题,特别是大量含重金属污染物的排放严重威胁着生态系统和人民健康[1] [2] [3] [4]。重金属(如 Cr(VI)等),主要来自工业、交通、采矿和农业等生产活动,以烟气、废水和固体废物等形式排放,将直接污染大气、地表水资源和土壤。同时,大气和废水中的重金属也可通过降水作用,在土壤中迁移和积累。重金属的存在,不仅会降低土壤质量、微生物活性和作物生产力,还会危害生态安全[5] [6]。在重金属处理方面,吸附法被认为是一种高效和廉价的工艺方法。吸附法是指吸附剂通过物理或化学方法将重金属离子转移至吸附剂上的活性位点进而吸附或还原,从而达到去除重金属离子的目的。然而,常用吸附剂,如活性炭,存在吸附周期长、效率较低、难以回收等问题。因此,针对吸附剂种类、微结构和性能的改性研究,开发操作简便、适应范围广、处理效果好、可再生和成本低的新型吸附剂已成为国内外含重金属废水处理领域的研究热点[7] [8] [9]。本文以农业废弃物甘蔗渣为原料,先采用 KOH 改性工艺得到活化后的甘蔗渣多孔生物炭,再通过壳聚糖负载磁性 FeS,成功制备一种新型 FeS 负载甘蔗渣活化生物炭材料(简称 FeS-KBC)。本文系统研究了 FeS-KBC 处理水中 Cr(VI)的吸附性能和机理,为生物炭材料在水中 Cr(VI)去除方面的应用奠定了一定的理论和工艺基础。

## 2. 实验部分

### 2.1. 生物炭材料的制备

所制备生物炭材料的原料来源于广西某企业榨糖之后剩下的甘蔗渣。收集来的甘蔗渣,经清洗干燥后在  $N_2$  气氛保护下在  $600^\circ C$  煅烧 2 h,所得碳化物经清洗干燥后过 100 目筛保存备用。随后,将碳化物和 KOH 以 1:2 的质量比混合并加入适量去离子水,经超声震荡 1 h 和磁力搅拌 12 h 后干燥处理,所得混合物在  $N_2$  气氛保护下  $950^\circ C$  煅烧 1 h。混合物自然冷却后,清洗、干燥并过 50 目筛(简称 KBC)。然后,

将 1 g 壳聚糖溶于 50 mL 2 % 的乙酸溶液中, 经超声和搅拌混合均匀后, 加入 3.1591 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 搅拌均匀后加入 1 g KBC, 混合均匀后缓慢加入 30 mL  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液(2.7273 g  $\text{Na}_2\text{S}$ ), 持续搅拌 2 h 后清洗离心, 真空干燥后过 100 目筛, 所得样品即为 FeS-KBC。

## 2.2. 实验方法

本研究对 FeS-KBC 吸附水中 Cr(VI) 的性能开展了系列实验。吸附实验过程如下: 实验温度设置为 298 K, 先将 20 mg 生物炭(FeS-KBC)和 100 mL Cr(VI)溶液加入 150 mL 锥形瓶中, 接着将锥形瓶置于  $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  的恒温振荡器中。通过改变水溶液 pH (2、3、4、5、6、7、8)、水溶液 Cr(VI) 浓度(5、10、25、50、100、200、400、600  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )和吸附时间(10、20、30、60、90、120、180、360、540、720、1440 min)开展批量吸附实验。

取 100 mL 浓度为 50  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 Cr(VI) 溶液分别置于 150 mL 的锥形瓶中, 分别用 0.1  $\text{MH}_2\text{SO}_4$  和 0.1  $\text{MNaOH}$  调节 pH 为 2、3、4、5、6、7、8, 各加入 20 mg 生物炭, 用橡胶塞封口, 于 298 K 下在恒温振荡器中反应 24 h 后取样测定。

分别取 100 mL 浓度为 5、10、25、50、100、200、400、600  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 Cr(VI) 溶液置于 150 mL 的锥形瓶中, 用 0.1  $\text{MH}_2\text{SO}_4$  调节 pH 为 2, 各加入 20 mg 生物炭, 用橡胶塞封口, 于 298 K 下在恒温振荡器中反应 24 h 后取样测定。

取 100 mL 浓度为 50  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 Cr(VI) 溶液分别置于 150 mL 的锥形瓶中, 用 0.1  $\text{MH}_2\text{SO}_4$  调节 pH 为 2, 各加入 20 mg 生物炭, 用橡胶塞封口, 于 298 K 下在恒温振荡器中振荡, 分别在反应 10、20、30、60、90、120、180、360、540、720、1440 min 后取样测定。

## 2.3. 表征方法

反应溶液通过 0.22  $\mu\text{m}$  注射器过滤器过滤并收集, 用紫外-可见分光光度计在 540 nm 处通过二苯碳酰分光光度法测定溶液 Cr(VI) 的实时浓度。采用  $\text{Cu K}\alpha$  辐射的 X 射线衍射分析仪(XRD, 德国 Brucker D8 ADVANCE)分析样品的晶体结构和相组成。采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, ZEISS GeminiSEM 300)和配套的能谱仪(EDS)观测样品的微观机构和表面元素组成。

## 3. 实验结果与讨论

### 3.1. 材料表征

图 1 是 FeS-KBC 样品的 XRD 图谱。由图可知, 样品中出现以  $2\theta = 23.9^\circ$  为中心的宽衍射峰, 可归属于石墨晶体。此外, 样品在  $2\theta = 17.79^\circ$ 、 $21.24^\circ$ 、 $36.65^\circ$ 、 $47.25^\circ$ 、 $61.27^\circ$  处的衍射峰分别对应为 FeS 的(020)、(110)、(111)、(041)、(002)晶面, 表明 FeS 成功负载到生物炭上。

图 2 是 FeS-KBC 的 FESEM 图谱和对应的表面元素分布图。从图 2(a)中可以看到 FeS-KBC 的具有粗糙多孔的形貌特征, 表面和孔壁上可以清晰观察到不规则的颗粒状物质。从图 2(b)~(d)的元素分布图中, 可以发现 Fe、S 较为均匀的分布在生物炭上, 这说明 FeS 成功负载到了生物炭上, 该结果与 XRD 的结果相一致。

### 3.2. 吸附去除 Cr(VI)的机理分析

图 3 展示了在不同溶液 pH 下, FeS-KBC 对 Cr(VI) 的吸附性能的影响。可见, FeS-KBC 对 Cr(VI) 的吸附量随着溶液 pH 增大而整体呈减小趋势。当 pH 为 2 时, FeS-KBC 对 Cr(VI) 的吸附量可达  $120.87 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。溶液的 pH 值是影响吸附 Cr(VI) 的重要因素, 不仅会影响生物炭表面官能团分布, 也会影响 Cr 离子在溶

液中的存在形式。已有研究证实,当  $2 < \text{pH} < 6$  时,  $\text{Cr(VI)}$  以  $\text{HCrO}_4^-$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  三种阴离子形式存在。据此可知,在酸性环境下,  $\text{FeS-KBC}$  的表面将与过量  $\text{H}^+$  结合从而带正电,从而易于吸附以阴离子形式存在的带负电  $\text{Cr(VI)}$ 。当  $\text{pH}$  逐渐增大时,随之增多的  $\text{OH}^-$  将与含  $\text{Cr(VI)}$  竞争吸附位点,从而抑制了  $\text{FeS-KBC}$  对  $\text{Cr(VI)}$  的吸附。后续吸附实验均在  $\text{pH} = 2$  的条件下进行。

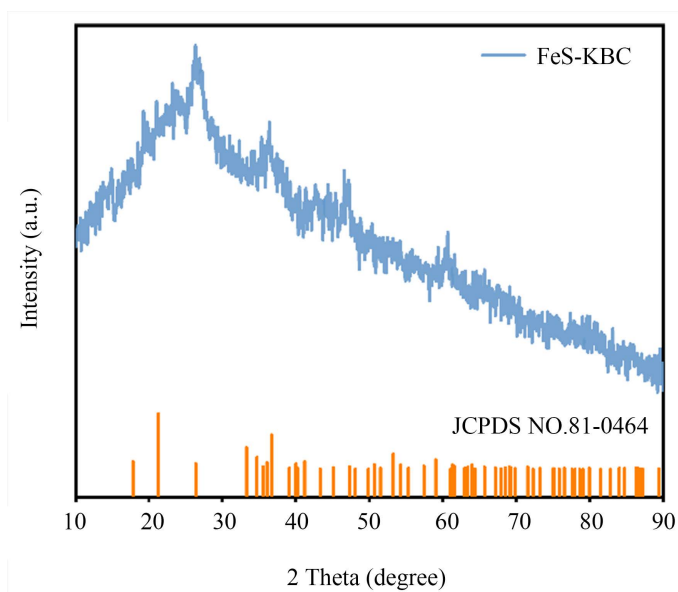


Figure 1. XRD pattern of FeS-KBC

图 1. FeS-KBC 的 XRD 图

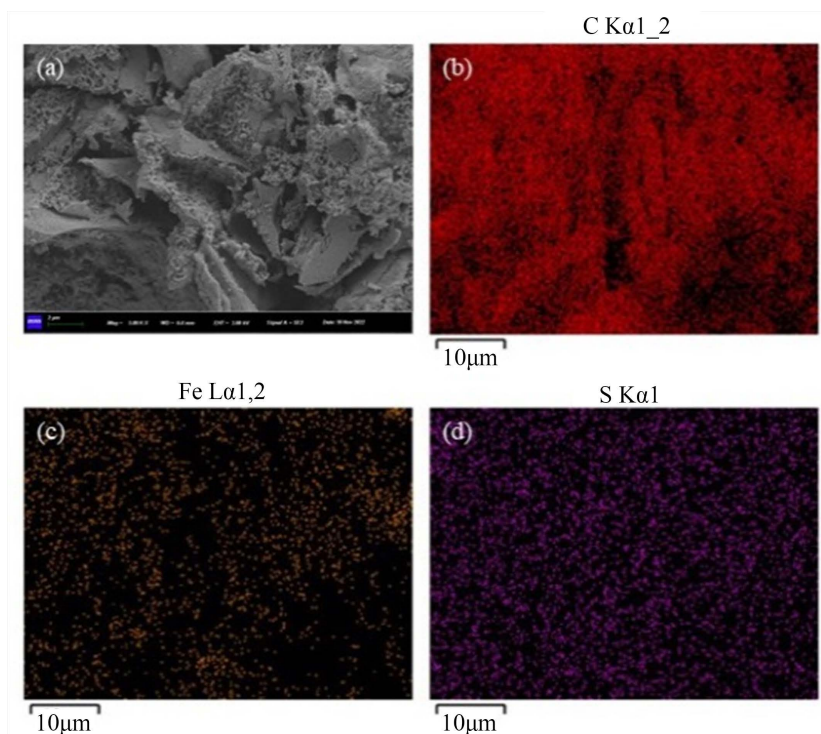
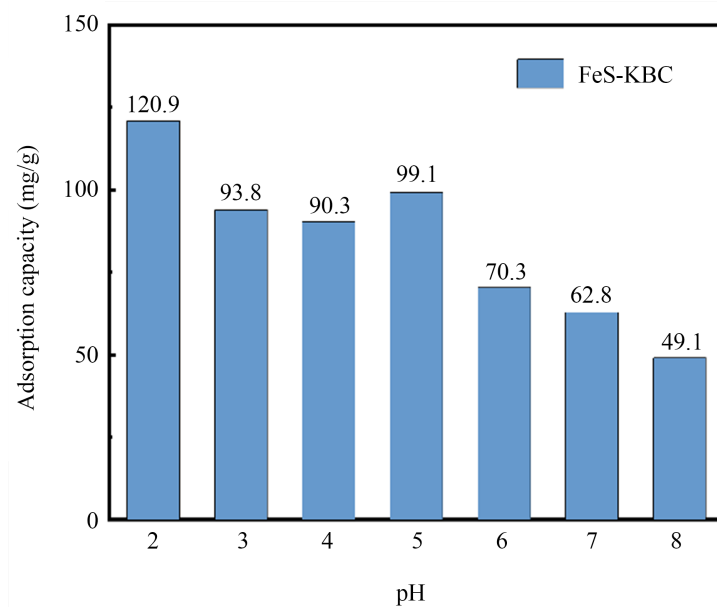


Figure 2. The SEM image and the elemental mapping of FeS-KBC

图 2. FeS-KBC 的 FESEM 和对应的表面元素分布图



**Figure 3.** Effects of different initial pH of solutions on adsorption of Cr(VI)  
**图 3.** 不同溶液初始 pH 对吸附 Cr(VI)的影响

为进一步分析 FeS-KBC 吸附 Cr(VI)机理, 本文使用 Langmuir、Freundlich 和 Sips 三种等温吸附模型, 来拟合吸附实验数据。其中, Langmuir、Freundlich 和 Sips 模型表达式, 分别如式(1)、(2)和(3)所示:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (2)$$

$$q_e = q_s (K_S C_e)^{1/m} / [1 + (K_S C_e)^{1/m}] \quad (3)$$

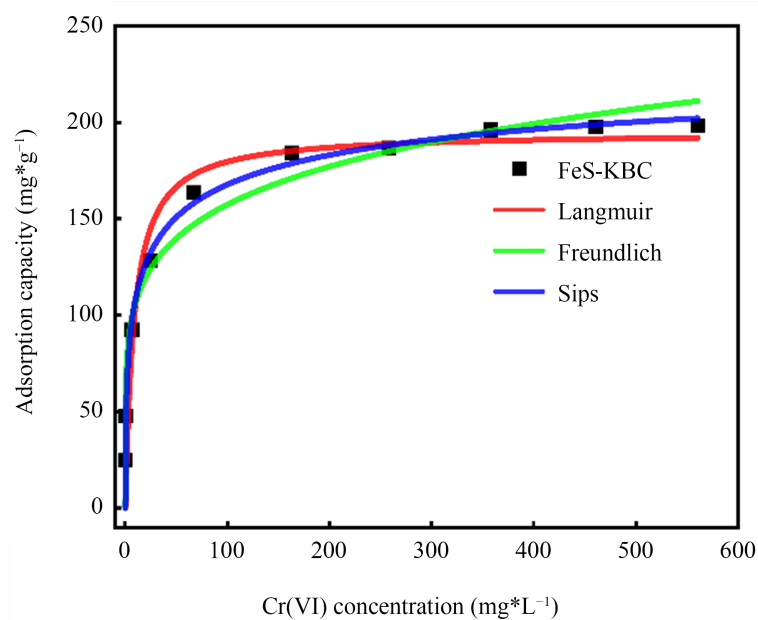
式中,  $q_e$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )为平衡吸附量;  $q_m$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )和  $q_s$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )为饱和吸附量;  $K_L$  ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ )为 Langmuir 吸附模型参数;  $K_F$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )和  $n_F$ 为 Freundlich 吸附模型参数;  $K_S$  ( $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n})^{-1}$ )和  $m$ 为 Sips 吸附模型参数。

图 4 为 FeS-KBC 的等温吸附模型拟合图, 可以看出随着溶液 Cr(VI)的初始溶度升高, FeS-KBC 对 Cr(VI)的吸附逐渐达到饱和。从表 1 可知, Langmuir、Freundlich 和 Sips 模型的  $R^2$  值分别为 0.933、0.959、0.980, Langmuir 模型拟合所得最大吸附量  $194.87 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  与实验结果  $198.21 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  相符合。可见 Langmuir、Freundlich 和 Sips 等温模型  $R^2 > 0.9$  均适合描述 FeS-KBC 对 Cr(VI)的吸附行为, 但 Sips 拟合效果最好。此外, Sips 模型中  $m$  的值为 2.353。  $m$  表示吸附剂的不均一性, 当  $m$  的值越接近 1 时吸附剂表面越均一, Sips 模型将转变为 Langmuir 模型; 而当  $m$  的值偏离 1 时, 更接近 Freundlich 模型, 这表明吸附主要为单分子层非均匀吸附。

**Table 1.** Isothermal adsorption model and parameters of Cr(VI) Adsorption by FeS-KB

**表 1.** FeS-KBC 吸附 Cr(VI)的等温吸附模型及参数

	Langmuir			Freundlich			Sips			
	$K_L$	$q_m$	$R^2$	$K_F$	$n_F$	$R^2$	$q_s$	$m$	$K_S$	$R^2$
FeS-KBC	0.117	194.87	0.933	71.90	5.876	0.959	249.36	2.353	0.054	0.980



**Figure 4.** Adsorption isotherms of FeS-KBC (Test conditions: pH = 2;  $T = 298\text{ K}$ ;  $t = 1440\text{ min}$ ;  $V = 100\text{ mL}$ )

**图 4.** FeS-KBC 吸附等温线(测试条件: pH = 2;  $T = 298\text{ K}$ ;  $t = 1440\text{ min}$ ;  $V = 100\text{ mL}$ )

为分析 FeS-KBC 吸附 Cr(VI)的机理,本研究分别使用准一级动力学模型、准二级动力学模型、颗粒内扩散模型和 Elovich 动力学模型拟合吸附量与时间的关系,来探讨生物炭的吸附动力学,其中,这四种动力学的模型表达式,如式(4)、(5)、(6)和(7)所示:

$$q_t = q_e \left(1 - e^{-k_1 t}\right) \quad (4)$$

$$q_t = \frac{k_2 t q_e^2}{1 + k_2 t q_e} \quad (5)$$

$$q_t = k_p t^{1/2} + C_i \quad (6)$$

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

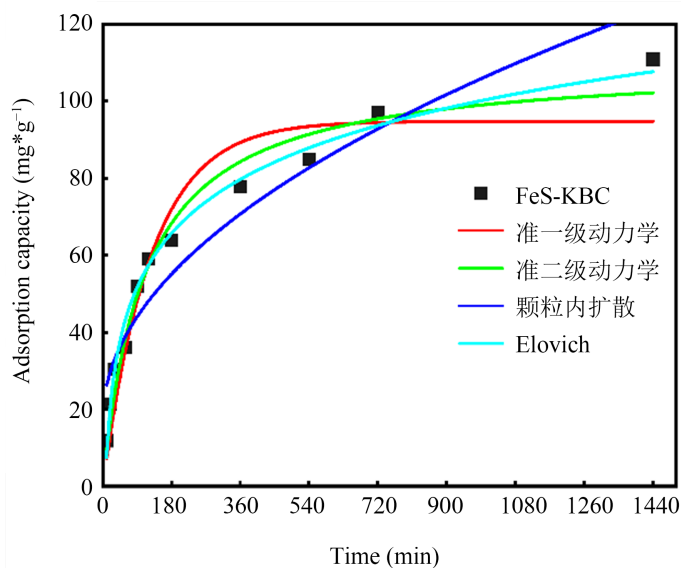
式中,  $q_t$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )为在  $t$  时刻的吸附量;  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ )、 $k_2$  ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )、 $k_p$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1/2}$ )为对应模型的吸附参数;  $C_i$ 为颗粒内扩散模型的截距;  $\alpha$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )和  $\beta$  ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$ )为 Elovich 模型初始吸附速率和参数。

图 5 为吸附动力学实验数据及其拟合结果。由图可知, FeS-KBC 对 Cr(VI)的吸附速率开始较快,随后逐渐下降。动力学拟合参数如表 2 所示,可见准二级动力学模型和 Elovich 模型的拟合效果较好。准二级动力学模型是基于假定吸附速率受化学吸附机理的控制,涉及到吸附剂与吸附质之间的电子共用或电子转移。准二级动力学模型拟合得到平衡吸附量为  $109.99\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,此结果与实验结果  $110.96\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  相符,说明 FeS-KBC 对 Cr(VI)吸附以化学吸附为主。Elovich 模型是对反应速率和扩散因子综合调控的非均相扩散过程的描述,其拟合平衡吸附量为  $108.64\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  也与实测值接近,这表明吸附物质表面的能量是不均匀的,此外, Elovich 模型中的参数  $\alpha$  值远大于  $\beta$  值,表明 FeS-KBC 对 Cr(VI)的吸附速率远高于解吸速率。



**Table 2.** Adsorption kinetic model and parameters of Cr(VI) adsorption by FeS-KBC  
**表 2.** FeS-KBC 吸附 Cr(VI) 的吸附动力学模型及参数

	准一级动力学模型			准二级动力学模型			颗粒内扩散模型			Elovich 模型		
	$k_1$	$q_e$	$R^2$	$k_2$	$q_e$	$R^2$	$k_p$	$C_i$	$R^2$	$\beta$	$\alpha$	$R^2$
FeS-KBC	0.007	94.79	0.928	$8.28 \times 10^{-5}$	109.99	0.973	2.813	17.356	0.921	0.049	2.908	0.988



**Figure 5.** Adsorption kinetics of FeS-KBC (Test conditions: pH = 2;  $T = 298 \text{ K}$ ;  $C_o = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $V = 100 \text{ mL}$ )

**图 5.** FeS-KBC 吸附动力学曲线(基本条件: pH = 2;  $T = 298 \text{ K}$ ;  $C_o = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $V = 100 \text{ mL}$ )

#### 4. 结论

- 1) 本文以甘蔗渣为原材料, 成功制备了一种 FeS 负载的 KOH 活化改性后的多孔生物炭材料。所制备生物炭表面粗糙且存在大量孔隙, 不规则的 FeS 颗粒附着多孔生物炭材料表面和孔壁上。
- 2) 总体上, 该生物炭吸附 Cr(VI) 的效果随着溶液 pH 增大而下降。
- 3) 等温线拟合结果显示吸附行为符合 Sips 模型, 表明生物炭对 Cr(VI) 的吸附是单分子层非均匀吸附。
- 4) 动力学结果显示 Cr(VI) 在生物炭上的吸附符合 Elovich 模型, 表明生物炭表面能量不均匀。生物炭对 Cr(VI) 的吸附符合准二级动力学模型, 表明化学吸附在吸附过程中起了主导作用。
- 5) 该生物炭对 Cr(VI) 最大吸附值可达  $198.21 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 展现出优异的去 Cr(VI) 性能和在污水处理领域良好的应用前景。

#### 基金项目

本文受武汉工程大学研究生教育创新基金项目(NO: CX2021197)和工业烟尘污染控制湖北省重点实验室 2022 年度开放基金(HBIK2022-12)资助。

#### 参考文献

- [1] Ahmad, E., Zaidi, A., Khan, M.S., *et al.* (2012) Toxicity of Heavy Metals to Legumes and Bioremediation. Springer, Vienna. <https://doi.org/10.1007/978-3-7091-0730-0>

- 
- [2] Cai, Q., Long, M.L., Zhu, M., *et al.* (2009) Food Chain Transfer of Cadmium and Lead to Cattle in a Lead-Zinc Smelter in Guizhou, China. *Environmental Pollution*, **157**, 3078-3082. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.05.048>
- [3] Chary, N.S., Kamala, C.T., Raj, D.J.E., *et al.* (2008) Assessing Risk of Heavy Metals from Consuming Food Grown on Sewage Irrigated Soils and Food Chain Transfer. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **69**, 513-524. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2007.04.013>
- [4] El-Kady, A.A. and Abdel-Wahhab, M. (2018) Occurrence of Trace Metals in Foodstuffs and Their Health Impact. *Trends in Food Science & Technology*, **75**, 36-45. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.03.001>
- [5] Liu, B., Ai, S., Zhang, W., *et al.* (2017) Assessment of the Bioavailability, Bioaccessibility and Transfer of Heavy Metals in the Soil-Grain-Human Systems near a Mining and Smelting Area in NW China. *Science of the Total Environment*, **609**, 822-829. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.215>
- [6] Zhang, C., Nie, S., *et al.* (2016) Effects of Heavy Metals and Soil Physicochemical Properties on Wetland Soil Microbial Biomass and Bacterial Community Structure. *Science of the Total Environment*, **557-558**, 785-790. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.170>
- [7] 张庆乐, 董建, 张丽青, 等. 草酸改性杨树叶对六价铬的吸附性能[J]. 环境工程, 2015, 33(5): 64-69, 94.
- [8] 龙小平, 王丽平, 黄慧, 等. 改性柚子皮对六价铬的吸附性能研究[J]. 山东化工, 2015, 44(10): 173-174, 176.
- [9] 张双杰, 邢宝林, 黄光许, 贾建波, 徐冰, 张效铭, 张传祥. 核桃壳水热炭对六价铬的吸附特性[J]. 化工进展, 2016, 35(3): 950-956.