

Cu负载花生壳生物炭对Cr(VI)的吸附性能研究

卢坤, 石柳, 邓泉荣, 张义强*

武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2022年12月27日; 录用日期: 2023年1月14日; 发布日期: 2023年1月19日

摘要

本文以花生壳作为原料, 成功制备出了活化生物炭与Cu负载生物炭。所制备的活化生物炭对Cr(VI)去除量可达 $225.7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, Cu负载后, 去除量达到 $244.74 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。等温吸附模型的数据拟合结果表明活化生物炭更加符合Freundlich模型, 而负载生物炭更加符合Langmiur模型, 说明负载使得生物炭从非理想多层吸附向理想单层吸附转变。动力学吸附模型的数据拟合结果表明活化生物炭更加符合Elovich模型, 而负载生物炭更加符合准二级动力学模型, 说明负载后生物炭的吸附过程转变为化学吸附。本文的研究成果在废水中Cr(VI)的处理方面具有良好的应用前景。

关键词

生物炭, Cu负载, Cr(VI)吸附

Adsorption Properties of Cr(VI) by Cu/Peanut Shell Biochar

Kun Lu, Liu Shi, Quanrong Deng, Yiqiang Zhang*

School of Materials and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

Received: Dec. 27th, 2022; accepted: Jan. 14th, 2023; published: Jan. 19th, 2023

Abstract

In this paper, peanut shell was used as raw material to successfully prepare activated biochar and Cu-supported biochar. The maximum removal amount of Cr(VI) by the prepared activated biochar can reach $225.7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, and the maximum removal amount further reaches $244.74 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ after Cu loading. The data fitting results of the isothermal adsorption model indicated that the loaded biochar changed from non-ideal multilayer adsorption to ideal single-layer adsorption. The data fitting results of the kinetic adsorption model showed that the activated biochar was more consistent with the Elovich model, while the loaded biochar was more consistent with the quasi-second-

*通讯作者。

order kinetic model, indicating that the adsorption process of biochar after loading was transformed into chemical adsorption. The research content of this paper has a good application prospect in the treatment of Cr(VI) in wastewater.

Keywords

Biochar, Cu Loading, Cr(VI) Adsorption

Copyright © 2023 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

地球上的生命都是离不开水的, 清洁的水源对人类与生态系统至关重要。然而, 随着工业化快速发展以及城市化水平不断提高, 水的质量受到严重威胁[1]。其中, 重金属具有生物积累性与持久性而受到广泛关注, 许多重金属离子是有毒或致癌的, 即使浓度很低, 它们也可能引起多器官损伤[2]。重金属还对水生生物(浮游植物、浮游动物和鱼类)有一定的毒害作用[3]。

自然界中的铬(Cr)主要以三价铬(Cr(III))和六价铬(Cr(VI))的形式存在[4]。其自然来源主要是岩石风化, 大多呈三价。它的人为污染来源主要为金属加工、电镀、制革等行业含 Cr 废气和废水的排放[5], 工业废水中主要是 Cr(VI)的化合物[6]。铬的毒性与迁移率高度依赖于其价态, Cr(VI)被发现具有高度致癌性和致畸性, 其对生物体的毒性是 Cr(III)的 500~1000 倍[7] [8], 世界卫生组织将饮用水中的 Cr(VI)最大浓度限制为 0.05 mg/L [9], 而 Cr(III)可以在废水中以 Cr(OH)₃ 的形式沉淀出来[10], 并且 Cr(III)对人体具有一定的益处, 如防治动脉硬化、高血压、糖尿病等, 因此研究 Cr(VI)的还原与固化具有重大意义。

2. 实验部分

负载生物炭的制备

将清洗后的花生壳置于烘箱中 105℃ 过夜烘干, 研磨后于管式炉中氮气保护 600℃ 加温处理 3 h, 冷却得到碳化生物炭。将碳化生物炭研磨并过 100 目过滤筛, 取 500 mg 碳化生物炭, 依次加入 50 ml 去离子水与 2 g KOH, 充分搅拌 1 h 后静置 24 h, 然后于烘箱中 105℃ 烘干, N₂ 保护 700℃ 加温处理 3 h, 冷却后研磨并过滤至中性, 烘干得活化生物炭。在称取碳化生物炭时, 加入 CuI 作为铜源, 碳化生物炭 + Cu = 500 mg, 按照上述制作活化生物炭的方法制得质量百分比为 40% 的 Cu 负载花生壳生物炭。

将 100 ml 不同浓度的 Cr(VI)溶液置于 250 ml 烧杯中, 用 0.1 mol·L⁻¹ 的 H₂SO₄ 对其 PH 分别调节至 2、3、4, 随后各加入 20 mg 生物炭, 用保鲜膜密封烧杯, 磁力搅拌不同时间取样。

使用 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。利用 Cr(VI)在酸性下可以与二苯碳酰二肼反应生成紫红色化合物, 使用紫外可见分光光度计测量其在 540 nm 处吸光度, 获得含 Cr(VI)溶液的浓度。

3. 实验结果与讨论

3.1. 材料表征

图 1 是 Cu 负载生物炭样品的 XRD 图谱, 在 $2\theta = 22^\circ$ 为中心的宽衍射峰, 可归属于石墨晶体, 负载

物的存在使得其晶格略有偏移。其余主峰完全与单质 Cu 重合，说明 Cu 成功负载到花生壳生物炭上。

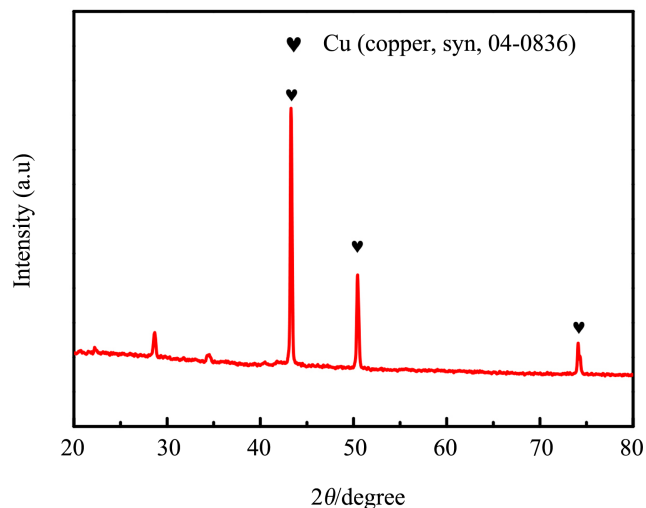


Figure 1. XRD pattern of Cu-loaded biochar

图 1. Cu 负载生物炭 XRD 图

图 2 是 Cu 负载生物炭样品的 FESEM 图谱与其对应的元素分布图，从图 2(a)中可以看出 Cu 负载生物炭具有多孔的结构，其表面和孔洞内部都含有一些不规则的物质。从图 2(b)和图 2(c)的元素分布图中可以发现 Cu 在生物炭上面的分布并非十分均匀，这说明生物炭给 Cu 提供的活性位点并非所含能量并不一致，因此负载 Cu 具有优先负载位点。

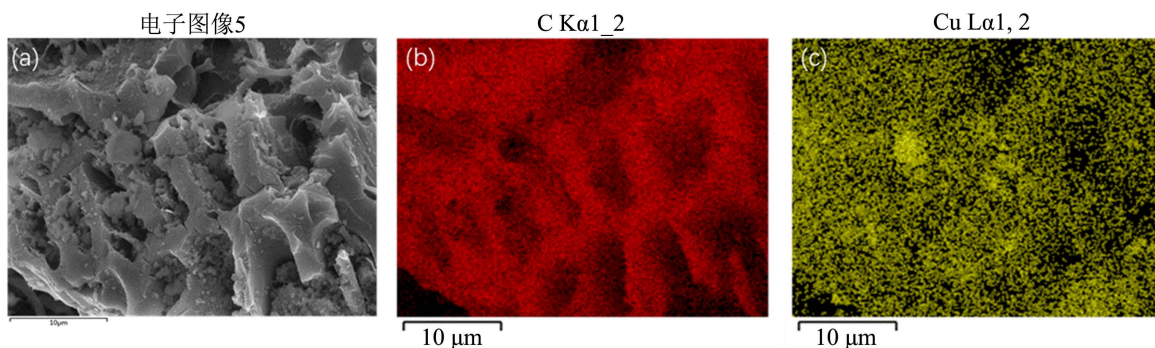


Figure 2. FESEM and the corresponding surface element distribution diagram of Cu-loaded biochar

图 2. Cu 负载生物炭的 FESEM 和对应的表面元素分布图

3.2. 去除 Cr(VI)的机理分析

图 3 是在不同 PH 下，活化生物炭与 Cu 负载生物炭对 50 mg/L Cr(VI)的吸附性能。显然，无论负载与否，PH 升高都会使得生物炭的性能降低，且吸附过后的 PH 都会有所升高，这说明 H^+ 也参与了反应。当 PH = 2 时，活化生物炭的最大吸附量可以达到 $225.7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ，Cu 负载生物炭的最大吸附量可以进一步提高至 $244.74 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。PH 升高后，Cu 负载生物炭的性能明显低于活化生物炭。众所周知，Cr(VI)在 PH < 6 时以 HCrO_4^- 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 形式存在，当 PH > 7 时以 CrO_4^{2-} 形式存在，而生物炭表面的官能团在酸性条件下可以质子化，从而吸引含有 Cr(VI)的负离子团，故较低 PH 时生物炭具有较优的除 Cr(VI)性能对于活化生物炭，其表面具有丰富的官能团结构并且含有较多的孔洞结构，较低 PH 时的质子化对生物炭的官能

团与孔隙除 Cr(VI)都有极大的促进作用，故活化生物炭对 PH 的变化十分明显；对于负载生物炭，负载的 Cu 占据了部分官能团的活性位点并且堵住部分孔隙，当 PH = 2 时，其除 Cr(VI)性能相较于活化生物炭明显提高，当 PH 升高后其性能显著降低，推测在较低 PH 时，较高浓度的硫酸可以作为催化剂促进 Cu 与 Cr(VI)的氧化还原反应。为了得到最优吸附性能，后续实验 PH 均为 2。

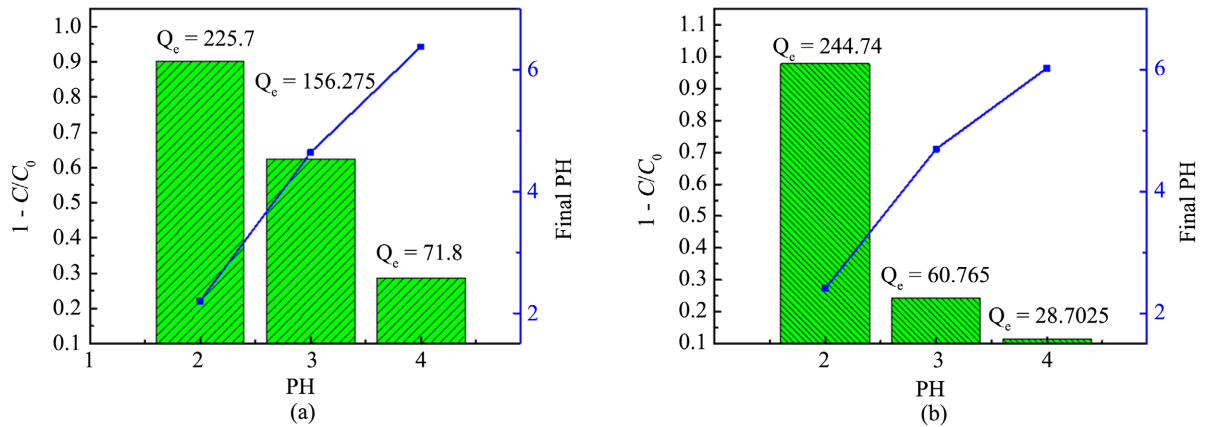


Figure 3. (a) Effect of different initial PH of solutions on the adsorption of Cr(VI) by activated biochar, (b) Effect of different initial PH of solutions on the adsorption of Cr(VI) by Cu-supported biochar

图 3. (a) 不同溶液初始 PH 对活化生物炭吸附 Cr(VI)的影响, (b) 不同溶液初始 PH 对 Cu 负载生物炭吸附 Cr(VI)的影响

为了探索吸附剂与吸附质之间的相互作用，本文使用常见的 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型来拟合实验数据；Langmuir 和 Freundlich 模型的表达式如(1)和(2)所示：

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{1}$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \tag{2}$$

式中， q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)为平衡吸附量； q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)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。

显然，从图 4 可以看出，随着 Cr(VI)的初始浓度升高，活化生物炭与 Cu 负载生物炭对 Cr(VI)的吸附均逐渐达到饱和。从表 1 可以看出，活化生物炭更加符合 Freundlich 模型，这说明活化生物炭对 Cr(VI)的吸附是非理想吸附与多层吸附，Cu 负载生物炭则更加符合 Langmuir 模型，故 Cu 负载生物炭是单分子层吸附且活性位点与吸附剂之间的亲和力是相同的。因此 Cu 负载可以使生物炭对 Cr(VI)的吸附从非理想与多层吸附向理想单层吸附转变。

Table 1. The isothermal adsorption model and parameters of activated biochar and Cu-supported biochar for Cr(VI) adsorption

表 1. 活化生物炭与 Cu 负载生物炭吸附 Cr(VI)的等温吸附模型及参数

	Langmuir			Freundlich		
	K_L	q_m	R^2	K_F	n_F	R^2
活化生物炭	3.2	299.6	0.912	163.2	4.88	0.952
Cu 负载生物炭	7.7	287.1	0.972	188.6	7.37	0.835

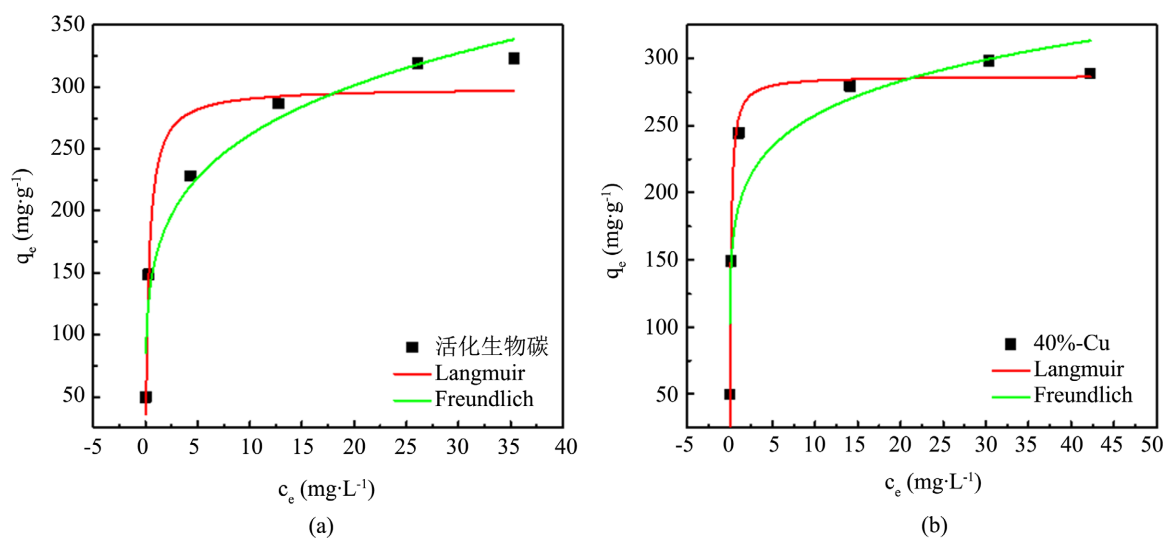


Figure 4. (a) Adsorption isotherms of activated biochar, (b) Adsorption isotherms of Cu-loaded biochar
图 4. (a) 活化生物炭的吸附等温线, (b) Cu 负载生物炭吸附等温线

为分析吸附剂吸附 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, 这三种动力学的模型表达式, 如式(3)、(4)和(5)所示:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \tag{3}$$

$$q_t = \frac{k_2 t q_e^2}{1 + k_2 t q_e} \tag{4}$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \tag{5}$$

式中, q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)为在 t 时刻的吸附量; k_1 (min^{-1})、 k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)为对应模型的吸附参数; α ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)和 β ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$)为 Elovich 模型初始吸附速率和参数。

从图 5 可以看出, 无论活化生物炭还是 Cu 负载生物炭, 随着吸附时间的增加, 吸附速度逐渐降低, 且 Cu 负载生物炭先达到饱和。从表 2 得到活化生物炭更加符合 Elovich 模型, 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, 此外, Elovich 模型中的参数 α 值远大于 β 值, 表明活化生物炭对 Cr(VI)的吸附速率远高于解吸速率。而 Cu 负载生物炭则更加符合准二级动力学模型, 这说明 Cu 负载生物炭的吸附过程受到化学机理的控制, 且该化学吸附涉及到吸附剂与吸附质之间的电子公用或者电子转移。因此, 负载会使得生物炭的吸附作用向化学转变。

Table 2. Adsorption kinetics model and parameters of Cr(VI) adsorption by activated biochar and Cu-supported biochar
表 2. 活化生物炭与 Cu 负载生物炭吸附 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			Elovich 模型		
	k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2	β	α	R^2
活化生物炭	0.0356	186.196	0.36845	0.000224	206.405	0.73222	0.0403	156.563	0.988
Cu 负载生物炭	0.01837	226.759	0.88124	0.00010569	250.396	0.99303	0.0281	44.322	0.92928

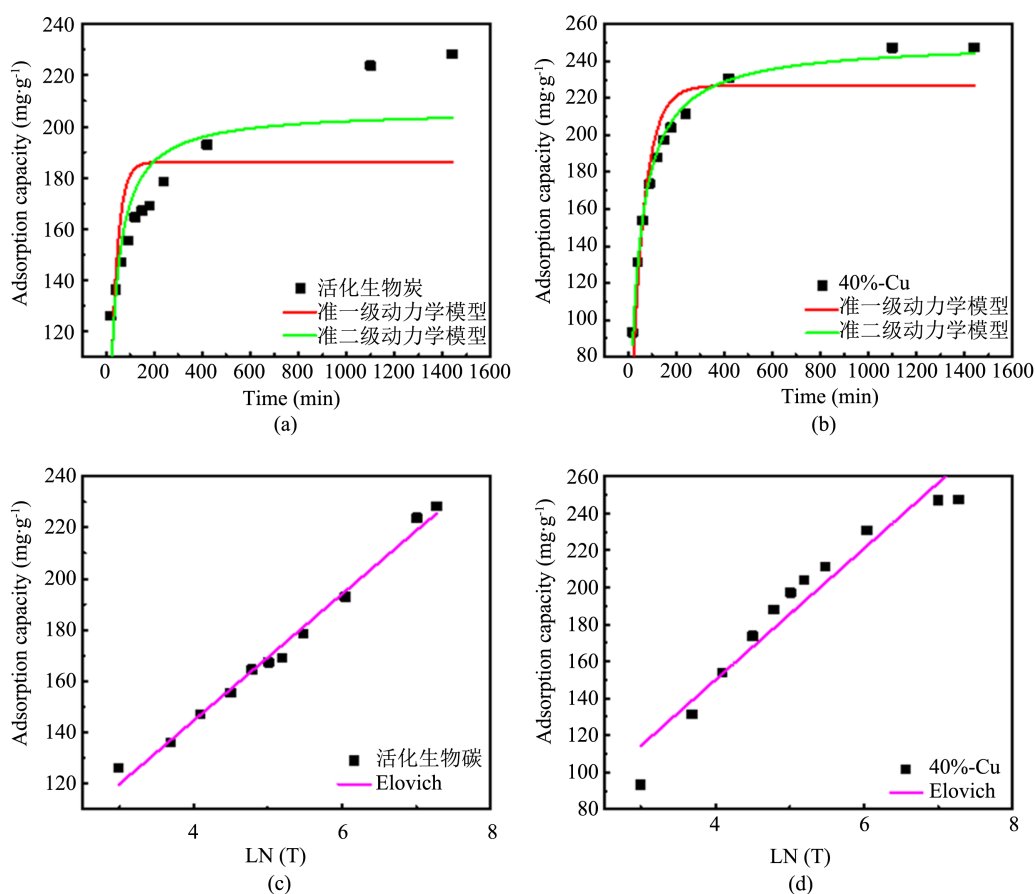


Figure 5. (a) Quasi-first-order kinetic model and quasi-second-order kinetic model of activated biochar, (b) Quasi-first-order kinetic model and quasi-second-order kinetic model of Cu-loaded biochar, (c) The Elovich model of activated biochar, (d) The Elovich model of Cu-loaded biochar

图 5. (a) 活化生物炭的准一级动力学模型与准二级动力学模型, (b) Cu 负载生物炭的准一级动力学模型与准二级动力学模型, (c) 活化生物炭的 Elovich 模型, (d) Cu 负载生物炭的 Elovich 模型

4. 结论

本文以花生壳为原料, 利用 KOH 作为活化剂, CuI 作为负载 Cu 源, 成功制备出了活化生物炭与 Cu 负载生物炭, 所制备的负载生物炭具有许多孔隙, 且孔隙内外都存在不规则负载物。等温线拟合说明负载使得生物炭从非理想与多层吸附向理想单层吸附转变。动力学结果表明负载后生物炭的吸附过程转变为化学吸附。负载生物炭可以在 PH = 2 时获得更加优异的除 Cr(VI)性能, 在去除污水中的 Cr(VI)方面具有很好应用前景。

参考文献

- [1] Aguilar-Pérez, K.M., Avilés-Castrillo, J.I., Ruiz-Pulido, G., *et al.* (2021) Nanoadsorbents in Focus for the Remediation of Environmentally-Related Contaminants with Rising Toxicity Concerns. *Science of the Total Environment*, **779**, 146465. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146465>
- [2] Zamora-Ledezma, C., Negrete-Bolagay, D., Figueroa, F., *et al.* (2021) Heavy Metal Water Pollution: A Fresh Look about Hazards, Novel and Conventional Remediation Methods. *Environmental Technology & Innovation*, **22**, 101504. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101504>
- [3] Xie, J., Lei, C., Chen, W., *et al.* (2021) Catalytic Properties of Transition Metals Modified Nanoscale Zero-Valent Iron for Simultaneous Removal of 4-Chlorophenol and Cr(VI): Efficacy, Descriptor and Reductive Mechanisms. *Journal of*

-
- Hazardous Materials*, 403, 123827. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123827>
- [4] Dhal, B., Thatoi, H.N., Das, N.N., *et al.* (2013) Chemical and Microbial Remediation of Hexavalent Chromium from Contaminated Soil and Mining/Metallurgical Solid Waste: A Review. *Journal of Hazardous Materials*, **250-251**, 272-291. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.01.048>
- [5] Kumar, V. and Dwivedi, S.K. (2021) A Review on Accessible Techniques for Removal of Hexavalent CHROMIUM and Divalent Nickel from Industrial Wastewater: Recent Research and Future Outlook. *Journal of Cleaner Production*, **295**, 126229. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126229>
- [6] Kerur, S.S., Bandekar, S., Hanagadakar, M.S., *et al.* (2021) Removal of Hexavalent Chromium-Industry Treated Water and Wastewater: A Review. *Materials Today: Proceedings*, **42**, 1112-1121. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.492>
- [7] Mouedhen, G., Feki, M., De Petris-Wery, M., *et al.* (2009) Electrochemical Removal of Cr(VI) from Aqueous Media Using Iron and Aluminum as Electrode Materials: Towards a Better Understanding of the Involved Phenomena. *Journal of Hazardous Materials*, **168**, 983-991. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.117>
- [8] Mo, X., Yang, Z.H., Xu, H.Y., *et al.* (2015) Combination of Cathodic Reduction with Adsorption for Accelerated Removal of Cr(VI) through Reticulated Vitreous Carbon Electrodes Modified with Sulfuric Acid-Glycine Co-Doped Polyaniline. *Journal of Hazardous Materials*, **286**, 493-502. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.01.002>
- [9] Li, J., Fan, M.J., Li, M., *et al.* (2020) Cr(VI) Removal from Groundwater Using Double Surfactant-Modified Nanoscale Zero-Valent Iron (nZVI): Effects of Materials in Different Status. *Science of the Total Environment*, **717**, 137112. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137112>
- [10] Zhang, Z.Y., Daniel, L.B., Lucía, A., *et al.* (2014) Separation and Recovery of Cr(III) and Cr(VI) Using Electrodeionization as an Efficient Approach. *Separation & Purification Technology*, **137**, 86-93. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.09.030>