刁静茹,祝海玲,沈博峰,等.沙蒿绿色合成 nZVI 改性生物炭去除水中 Cr(Ⅵ) [J]. 中国环境科学, 2025,45(7):3753-3761.
Diao J R, Zhu H L, Shen B F, et al. Biochar supported green synthesized nZVI modified with *Artemisia arenaria* to remove Cr(Ⅵ) from water [J]. China Environmental Science, 2025,45(7):3753-3761.

沙蒿绿色合成 nZVI 改性生物炭去除水中 Cr(Ⅵ)

刁静茹[1,2*],祝海玲[1],沈博峰[1],赵梦婷[1],周艳姿[1],马锋锋[1,2],蒋煜峰[1] (1.兰州交通大学环境与市政工程学院,甘肃 兰州 730070；2.兰州交通大学,寒旱地区水资源综合利用教育部工程研究中心,甘肃 兰州 730070)

摘要：利用沙蒿和玉米秸秆废弃物,通过沙蒿提取液绿色还原得到纳米零价铁(nZVI)并负载在玉米秸秆生物炭上,得到复合材料 CBC-nZVI,用以去除水中的 Cr(Ⅵ).考察了吸附动力学和热力学特征,以及 pH 值、投加量和共存离子对 CBC-nZVI 去除 Cr(Ⅵ)的影响;利用 SEM、FTIR、XRD 和 XPS 对材料进行表征,探究复合材料的除 Cr(Ⅵ)机制.结果表明:CBC-nZVI 对 Cr(Ⅵ)的吸附动力学数据最适合用 Elovich 方程描述,颗粒内扩散为主要控速步骤;吸附等温线符合 Freundlich 模型,吸附为自发的吸热熵增过程.CBC-nZVI 对 Cr(Ⅵ)的去除率随反应温度、材料投加量和溶液酸度的升高而增大,在适宜条件(温度为 298K、pH 值为 2、投加量 1.0g/L)下对 Cr(Ⅵ)(30mg/L)的去除率达 100%;溶液中共存阳离子或阴离子均会不同程度地抑制吸附剂对 Cr(Ⅵ)的去除,影响顺序分别为 $Cd^{2+}>Mg^{2+}>Ca^{2+}>Cu^{2+}$,$CO_3^{2-}>Cl^->NO_3^->SO_4^{2-}$.CBC-nZVI 与 Cr(Ⅵ)的反应机制主要包括静电吸附、化学还原、官能团吸附和沉淀吸附等过程.nZVI 将吸附在材料上的 Cr(Ⅵ)还原为 Cr(Ⅲ),再通过表面官能团络合和形成 Cr(Ⅲ)-Fe(Ⅲ)共沉淀的方式将其去除.负载后 nZVI 与 CBC 在复合材料去除 Cr(Ⅵ)的过程中表现出协同作用.

关键词：沙蒿；绿色合成；Cr(Ⅵ)；生物炭；纳米零价铁
中图分类号：X703.5 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)07-3753-09

Biochar supported green synthesized nZVI modified with *Artemisia arenaria* to remove Cr(Ⅵ) from water.

DIAO Jing-ru[1,2*], ZHU Hai-ling[1], SHEN Bo-feng[1], ZHAO Meng-ting[1], ZHOU Yan-zi[1], MA Feng-feng[1,2], JIANG Yu-feng[1] (1.School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China；2.Ministry of Education Engineering Research Center of Water Resource Comprehensive Utilization in Cold and Arid Regions, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China). *China Environmental Science*, 2025,45(7)：3753~3761

Abstract：A composite material (CBC-nZVI) was synthesized by green reduction of *Artemisia arenaria* extract to produce nanoscale zero-valent iron (nZVI), which was subsequently loaded onto biochar derived from waste corn straw. This composite was employed for the removal of hexavalent chromium (Cr(VI)) from aqueous solutions. The study investigated the adsorption kinetics and thermodynamics, as well as the effects of pH, dosage, and coexisting ions on Cr(VI) removal by CBC-nZVI. The material was characterized using SEM, FTIR, XRD, and XPS to elucidate the Cr(VI) removal mechanisms. The adsorption kinetics of Cr(VI) onto CBC-nZVI fit best with the Elovich model, indicating that intraparticle diffusion was the rate-controlling step. The adsorption isotherm fitted the Freundlich model, indicating that the adsorption was a spontaneous endothermic and entropy-increasing process. The Cr(VI) removal efficiency improved with increasing reaction temperature, material dosage, and solution acidity. Under optimal conditions (298K, pH 2, and dosage of 1.0g/L), 100% removal efficiency was achieved for a Cr(VI) concentration of 30mg/L. The presence of coexisting cations or anions in the solution inhibited the removal of Cr(Ⅵ) by the CBC-nZVI to varying degrees, with the order of inhibition being $Cd^{2+}>Mg^{2+}>Ca^{2+}>Cu^{2-}$, and $CO_3^{2-}>Cl^->NO_3^->SO_4^{2-}$. The results of characterization of CBC-nZVI and batch adsorption experiments showed that the Cr(VI) removal mechanism by CBC-nZVI involves electrostatic adsorption, chemical reduction, functional group complexation, and precipitation. nZVI reduces adsorbed Cr(VI) to Cr(III), which is then removed through surface complexation with functional groups and co-precipitation with Fe(III) as Cr(III)-Fe(III) complexes. The loaded nZVI and CBC exhibited a synergistic effect in the removal of Cr(Ⅵ) by the composite material.

Key words：*Artemisia arenaria*；green synthesis；Cr(Ⅵ)；biochar；nZVI

Cr(Ⅵ)因具有强毒害性和三致效应,且在水土介质中的溶解性和迁移能力较强,严重威胁着生态环境安全和人类健康[1-2].Cr(Ⅲ)是较稳定的存在形态,迁移性和毒性均较低,微量存在的 Cr(Ⅲ)对人体几乎无影响.

收稿日期：2024-11-16
基金项目：甘肃省教育厅高校科研创新平台重大培育项目(2024CXPT-14);兰州交通大学-天津大学联合创新基金资助项目(2022069);甘肃省自然科学基金资助项目(23JRRA874);甘肃省高等学校创新基金资助项目(2021B-102)
* 责任作者, 副教授, diaojr@qq.com

生物炭(BC)廉价易得且环境友好,具有多孔结构,比表面积大,富含官能团和离子交换性等特点[3-4],可有效吸附水体中的重金属离子,但由于材料的还原能力不足,对 Cr(Ⅵ)的去除性能往往欠佳.Cr(Ⅵ)污染修复的还原剂中,纳米零价铁(nZVI)具有成本低,吸附性好,还原性强的优点[5],但传统的液相还原法制备 nZVI,需使用昂贵有毒的硼氢化钠,所得 nZVI 还会因氧化团聚问题导致反应活性降低[6].为了解决上述问题,研究者将 nZVI 负载于生物炭上进行改性,结合二者优势,提高nZVI的反应性和稳定性,以增强修复材料性能,提高 Cr(Ⅵ)去除效率[7].近年来,利用具有还原性的植物提取物制备 nZVI 的绿色合成研究时有报道[8],这为生物炭负载 nZVI 改性材料的制备及其在 Cr(Ⅵ)污染修复领域的应用提供了新的思路.

研究表明,植物提取物中包含酚、酮、醛、胺等多种有机化合物,其中富含还原性基团(如-OH、C=O、-CHO)的有机物可用于制备 nZVI,而其他类型的有机物会包覆在 nZVI 表面,有效防止其氧化聚集,从而减缓 nZVI 钝化,提高反应活性[9].nZVI 制备过程中,植物多酚的含量和抗氧化性起到关键作用,已经报道的绿茶、石榴叶、红茶、桉树叶、葡萄叶、蒲桃等植物适宜绿色合成 nZVI,均是由于叶片提取液中多酚含量较高[9-12].沙蒿(*Arternisia arenaria*)属于菊科蒿属的半灌木类,是我国荒漠半荒漠地带的优良牧草及防风固沙的先驱植物[13].沙蒿体内含丰富的多酚、黄酮类等还原性物质[14-15],但将其作为天然还原剂的来源,制备生物炭负载 nZVI 的相关研究较少.

基于此,本文以沙蒿提取液作为还原剂,通过绿色途径合成 nZVI,再以玉米秸秆生物炭(CBC)为载体,制备生物炭负载纳米零价铁复合材料(CBC-nZVI).采用批平衡实验方法,考察 CBC-nZVI 对 Cr(Ⅵ)的去除效果,分析吸附动力学和热力学特征,并结合表征结果探究去除 Cr(Ⅵ)机制,以期为北方蒿草及玉米废弃生物质的资源化利用及其对水体 Cr(Ⅵ)污染的绿色治理提供参考.

1 材料与方法

1.1 实验材料

生物质:沙蒿(地上部,带籽)采自陕西省定边县毛乌素沙漠,自然风干后剪碎研磨,过 25 目筛保存备用;玉米秸秆采自甘肃省武威市某农田,自然风干后用粉碎机粉碎,过 40 目筛备用.

化学试剂:七水合硫酸亚铁,重铬酸钾,无水乙醇,丙酮,二苯碳酰二肼,硫酸,磷酸,盐酸,无水硫酸钠,硝酸钠,氯化钠,无水碳酸钠,硝酸钙,硝酸镉,六水合硝酸镁,三水合硝酸铜与氢氧化钠,购自天津市光复科技发展有限公司,均为分析纯,实验用水为去离子水.

1.2 CBC-nZVI 的制备

取适量玉米秸秆粉末于石英坩埚中压实加盖,放入马弗炉中 500℃炭化 2h,冷却至室温后取出,经 1.0mol/L HCl 充分洗涤去除灰分,抽滤后用去离子水洗至中性,60℃烘干后置于棕色瓶中保存备用.标记为 CBC.

根据预试验探究的最佳条件制备材料,具体方法为:称取 15.0g 沙蒿粉末置入碘量瓶中,加入 300mL 去离子水,封口于 80℃恒温水浴提取 1h,经离心分离得到沙蒿提取液.移取 250mL 上述提取液于四口烧瓶中,加入 2.0g 生物炭,在氮气保护及搅拌的条件下逐滴加入 0.2mol/L $FeSO_4$ 溶液 250mL,持续搅拌至溶液完全变黑,真空抽滤后将改性材料依次用蒸馏水和无水乙醇洗涤 3 遍,50℃真空干燥 24h,置于棕色瓶中备用,标记为 CBC-nZVI.

nZVI 的制备方法与 CBC-nZVI 相似,仅无添加生物炭负载步骤.

1.3 实验方法

批平衡实验:移取 20mLCr(Ⅵ)溶液于 50mL 碘量瓶中,加入一定量的吸附材料,封口置于气浴恒温振荡箱中(力辰邦西仪器科技有限公司,上海),转速为 200r/min,按下述设置的不同条件进行反应,振荡结束后取上清液过 0.45μm 滤膜,采用紫外/可见分光光度计(美谱达仪器有限公司,上海),波长 540nm 测定 Cr(Ⅵ)浓度,每组实验平行 3 次.

吸附动力学:CBC-nZVI(CBC 或 nZVI)投加量为 1.0g/L,Cr(Ⅵ)溶液浓度 30mg/L,初始 pH 值为 3,25℃恒温振荡不同时间(0.083~12h),取样并测定.

吸附等温线:CBC-nZVI 投加量为 1.0g/L, Cr(Ⅵ)溶液浓度梯度为 5~500mg/L,初始 pH 值为 3,分别在不同温度下(298,308,318K)进行 4h 的等温振荡实验,取样并测定.

影响因素:在 Cr(Ⅵ)溶液浓度 30mg/L,振荡时间

4h,温度 25℃下,分别探究以下因素对 CBC−nZVI 去除 Cr(Ⅵ)的影响:①CBC−nZVI 投加量:0.1~2.0g/L;②体系 pH 值:1~8;③共存不同浓度(5~20mmol/L)单一阳离子(Mg^{2+}、Ca^{2+}、Cu^{2+}或 Cd^{2+})或单一阴离子(Cl^-、NO_3^-、CO_3^{2-}或 SO_4^{2-}).

1.4　分析测试与表征

利用扫描电子显微镜(SEM)(ZEISS,德国)分析 CBC,nZVI 和 CBC−nZVI 的表面形貌;真空型傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)(VERTEX 70V,德国)测定材料表面官能团的变化;X 射线衍射仪(XRD)(BRUKER 8D ADVANCE,德国)分析吸附引起的材料物相组成变化;X 射线光电子能谱(XPS)(Thermo Kalpha,美国)表征吸附前后材料表面化学物质成分的变化.

1.5　数据处理

1.5.1　吸附量和吸附效率　CBC−nZVI 对 Cr(Ⅵ)的吸附效率(R)及吸附量(q),分别按式(1)~(2)计算:

$$R=\frac{(c_0-c_t)}{c_0}\times 100\% \tag{1}$$

$$q=\frac{(c_0-c_t)V}{m} \tag{2}$$

式中:c_0 和 c_t 分别为溶液中 Cr(Ⅵ)的初始浓度和 t 时刻浓度,mg/L;V 为溶液的体积,mL;m 为材料的投加量,g.

1.5.2　吸附动力学　分别采用准一级动力学,准二级动力学,Elovich 和颗粒内扩散模型拟合动力学实验数据[8].

1.5.3　吸附热力学　采用 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合温度为 298,308,318K 时的等温吸附数据,并根据 $\ln K_F$ 与 $1/T$ 间线性方程的相关参数计算热力学数据[12].

2　结果与讨论

2.1　吸附材料表面形貌分析

由图 1 可以看出,CBC 表面光滑呈多孔蜂窝状结构,nZVI 颗粒呈现团簇状聚集分布,而负载改性后的 CBC−nZVI 表面和孔隙中均匀分散了大量的纳米微粒,说明 nZVI 被成功负载.由于沙蒿提取液中富含的酚类、酮类和醛类等天然有机物包覆在 nZVI 表面,有效抑制了 nZVI 颗粒的聚集和氧化,使负载的 nZVI 暴露出更多活性吸附点位,大大增强了材料的吸附能力.

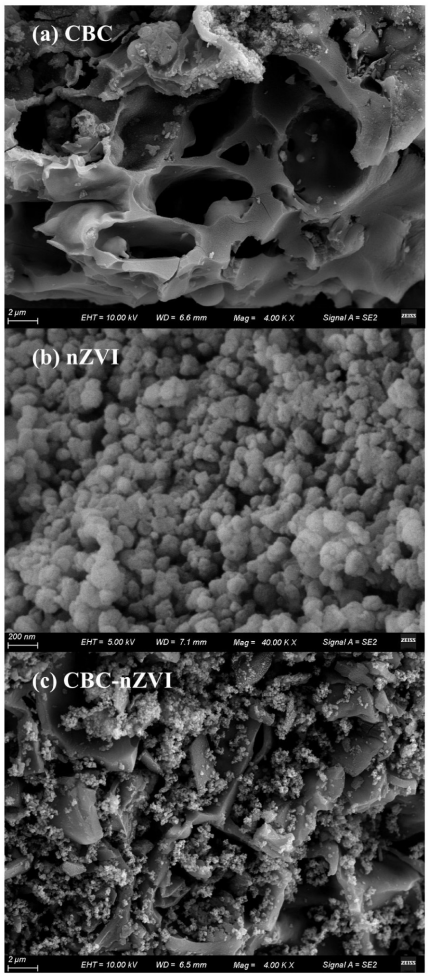


图 1　不同材料的 SEM 图

Fig.1　SEM images of different materials

2.2　CBC−nZVI 对 Cr(Ⅵ)的吸附特性

2.2.1　吸附动力学分析　图 2(a)中,CBC 的平衡吸附量 q_e 为 8.22mg/g,明显小于 nZVI(24.91mg/g)和 CBC−nZVI(26.73mg/g),说明 nZVI 的还原性在 Cr(Ⅵ)的去除过程中起主要作用.通过比较 CBC−nZVI 和 nZVI 的吸附动力学曲线,可以看出 CBC−nZVI 在吸附前期吸附速率和吸附量均显著大于 nZVI,吸附平衡时间约为 nZVI 的一半,表明 CBC−nZVI 的吸附效率高,稳定性好,这与复合材料中 CBC 和 nZVI 协同除 Cr(Ⅵ)作用有关.

图 2(b)表明,吸附量随时间的延长呈现先快速增加(1h 内),而后逐渐平缓(1~4h),最终趋于平衡的变化过程,q_e 为 26.73mg/g.表 1 中的模型拟合参数表明 Elovich 方程(R^2=0.9825)最适合描述 CBC−nZVI 去除 Cr(Ⅵ)的动力学过程,说明吸附为非均相扩散

过程[16].准二级动力学方程也能够较好地拟合(R^2=0.9694),且理论平衡吸附量为 26.49mg/g 与实验值 26.73mg/g 十分吻合,表明该过程主要受化学吸附控制[17].

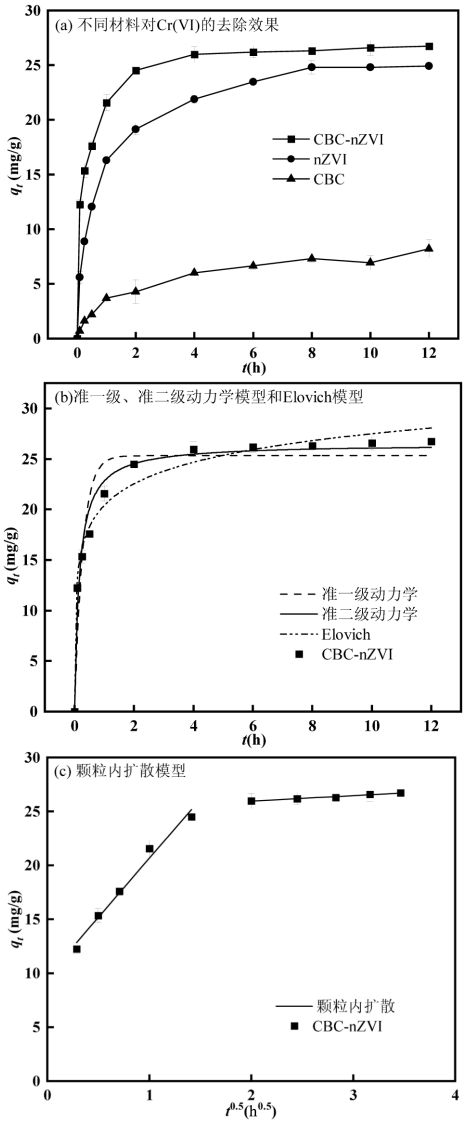


图 2 不同材料对 Cr(Ⅵ)的去除效果和 CBC−nZVI 去除 Cr(Ⅵ)的动力学模型

Fig.2 Removal of Cr(VI) by different materials and the adsorption kinetics models of Cr(VI) by CBC−nZVI

表 1 CBC−nZVI 去除 Cr(VI)的动力学拟合参数

Table 1 Kinetic parameters of CBC−nZVI removes Cr(VI)

动力学模型	参数值 1	参数值 2	R^2
准一级动力学	q_e=25.32	k_1=3.6204	0.9052
准二级动力学	q_e=26.49	k_2=0.2342	0.9694
Elovich	α=2304.8	β=0.3245	0.9825
颗粒内扩散	k_{d1}=10.961	c_1=9.6835	0.9754
	k_{d2}=0.0080	c_2=24.906	0.9713

注:q_e(mg/g)为平衡吸附量;k_1(h^{-1}),k_2[g/(mg·h)],k_{di}[mg/(g·$h^{0.5}$)]为速率常数;α[mg/(g·h)],β(g/mg),c_i为相关常数.

为了更好地评价控速步骤,采用颗粒内扩散方程进一步拟合吸附过程,结合图 2(c)和表 1 可看出,整个过程包含 2 个阶段.第 1 阶段 Cr(Ⅵ)通过液膜扩散到 CBC−nZVI 表面并被吸附,第 2 阶段 Cr(Ⅵ)进入孔道内部被进一步固定,颗粒内扩散起主导作用.两阶段线性拟合参数 $k_{d1}>k_{d2}$ 而 $c_1<c_2$,说明吸附初期材料表面存在大量的活性点位,吸附速率较快,但随着吸附点位逐渐被占据,颗粒内扩散则成为主要的控速步骤.图 2(c)中多线性图未通过坐标原点,表明颗粒内扩散并非唯一控速步骤,吸附速率可能还受到膜扩散、沉淀反应、离子交换反应的影响[18-19].

2.2.2 吸附热力学分析 由图 3(a)可看出,吸附量随 Cr(Ⅵ)平衡浓度增大先急剧增加,而后渐趋平缓;温度由 298K 升高至 318K,最大吸附量 q_m 由 93.47mg/g 增至 116.43mg/g.表 2 中,3 个温度下 Freundlich 模型均呈现较高的拟合度(R^2=0.9727~0.9921),说明该过程主要为多层吸附[20];K_F 从 20.366[(mg/g)(L/mg)$^{1/n}$]升高至 45.695[(mg/g)(L/mg)$^{1/n}$],说明吸附过程为吸热反应[21].1/n 小于 1,说明吸附易于发生,CBC−nZVI 是 Cr(Ⅵ)的优良吸附剂[22].

图 3(b)为 lnK_F 与 1/T 的线性关系,通过方程参数计算得到的热力学数据列于表 2.ΔG^0 均为负值,且随温度升高而减小,而 ΔH^0 和 ΔS^0 大于零,说明 CBC−nZVI 对 Cr(VI)的吸附是自发的吸热熵增过程,升高温度有利于反应进行[23].

表 2 CBC−nZVI 去除 Cr(VI)的等温线拟合参数

Table 2 Isotherm parameters of CBC−nZVI removes Cr(VI)

温度(K)	Langmuir 模型			Freundlich 模型			ΔG^0	ΔH^0	ΔS^0
	q_m	K_L	R^2	K_F	1/n	R^2			
298	93.47	0.0436	0.8635	20.366	0.2592	0.9818	−7.427		
308	109.73	0.0781	0.8930	29.430	0.2328	0.9921	−8.743	31.793	131.611
318	116.43	0.4039	0.8529	45.695	0.1805	0.9727	−10.059		

注:q_m(mg/g)为最大吸附量;K_L(L/mg)为Langmuir等温方程常数;K_F[(mg/g)(L/mg)$^{1/n}$]为Freundlich等温方程常数,n为吸附因子;ΔG^0(kJ/mol)为吉布斯自由能;ΔH^0(kJ/mol)为焓变;ΔS^0[J/(mol·K)]为熵变.

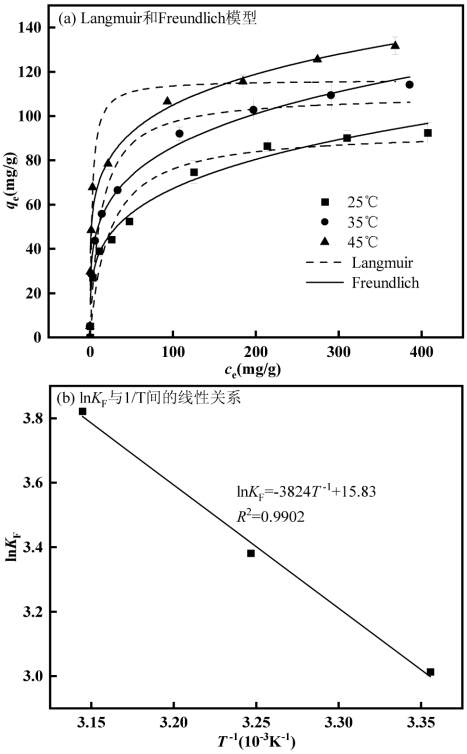


图 3　CBC−nZVI 去除 Cr(Ⅵ)的等温线模型和 lnK_F 与 1/T 的线性关系

Fig.3　The adsorption isotherm models of Cr(VI) by CBC−nZVI, and the relation between lnK_F and 1/T

2.2.3　投加量和溶液 pH 值对去除 Cr(Ⅵ)的影响　由图 4(a)可知,CBC−nZVI 投加量由 0.1g/L 增加至 1.0g/L,Cr(Ⅵ)的去除率由 10.06%快速提高至 87.28%.继续增大用量,去除率增幅明显减缓,当 2.0g/L 时达 100%,而吸附量的变化趋势则与去除率情况相反,最小降至 15.25mg/g.这是由于增大投加量,可以提供更多的活性位点与 Cr(Ⅵ)结合,有利于 Cr(Ⅵ)的去除,但体系中 Cr(Ⅵ)总量一定,不断增大投加量,会造成吸附位点产生重合聚集现象且难以饱和,单位吸附量反而逐渐下降.综合考虑去除效率和材料利用率,最佳投加量为 1.0g/L 较为适宜.

由图 4(b),溶液初始 pH 值在 1~8 范围内,Cr(Ⅵ)的去除率逐渐降低,在强酸性条件下(pH=1~2)可达 100%,而碱性条件(pH=8)时降至 30.99%,这与已有的研究报道相似[24-26].可以结合 pH 值对铬的赋存形态、材料表面电荷和官能团结构的影响进行说明.当 pH≤3 时,Cr(Ⅵ)的主要存在形式为 $HCrO_4^-$,吸附自由能低于 $Cr_2O_4^{2-}$,有利于吸附反应发生[24],同时强酸环境可溶解 nZVI 表面钝化层,提高其反应活性[27],另外生物炭表面官能团的质子化,亦可促进 Cr(Ⅵ)阴离子的静电吸附[25].随着体系初始 pH 值的升高,$HCrO_4^-$ 逐渐转换为 $Cr_2O_7^{2-}$(pH=3~6)和 CrO_4^{2-}(pH>6),吸附自由能也相应升高,而材料表面负电荷密度的升高会引起静电斥力增大,这些均不利于 Cr(Ⅵ)的去除,故而吸附量相应减小.碱性条件下,OH^- 会与 Cr(Ⅵ)竞争吸附位点,此外体系中相应地生成沉淀物[$Cr(OH)_3$,$Fe(OH)_3$ 或 $Cr_xFe_{(1-x)}(OH)_3$]覆盖在材料表面,导致 nZVI 活性降低,造成 Cr(Ⅵ)的去除率迅速下降[28].图 4(b)还可以看出,反应后 pH 值在 5.5~8.5 范围内,较反应前均有所提高,初始 pH 值为 1~3 的体系升幅尤为明显,说明 Cr(VI)还原消耗了大量的 H^+.由于强酸条件会增加应用成本,因此 pH=3 为较优反应条件.

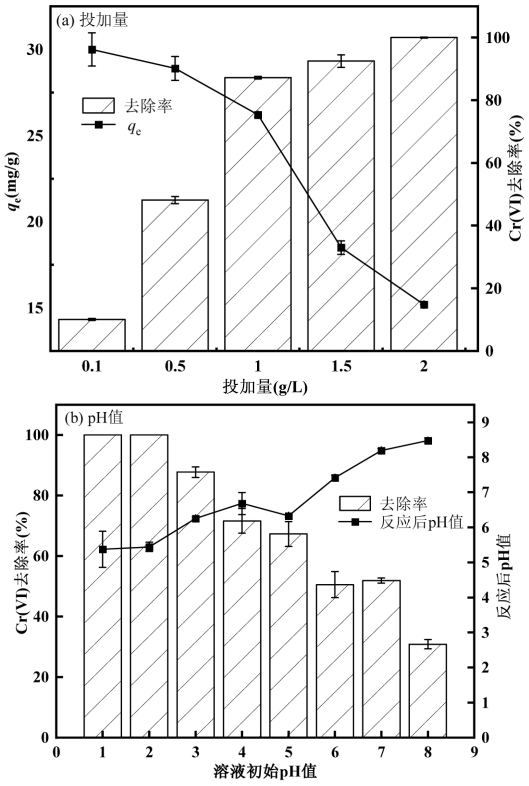


图 4　CBC−nZVI 投加量和溶液 pH 值对去除 Cr(Ⅵ)的影响

Fig.4　Effect of CBC−nZVI dosage and solution pH value on the removal of Cr(VI)

2.2.4　共存离子对去除 Cr(Ⅵ)的影响　体系中无共存离子时 CBC-nZVI 的平衡吸附量 q_e 为 26.05mg/g.表 3 显示,阳离子或阴离子的存在均会干扰 Cr(Ⅵ)的去除,导致平衡吸附量降低,且离子浓度越高影响越大.

共存阳离子对 Cr(Ⅵ)的吸附影响顺序为 Cd^{2+}>

Mg^{2+}>Ca^{2+}>Cu^{2+},当 10mmol/L 的上述不同 M^{2+}离子存在时,Cr(Ⅵ)的吸附量分别降低 38.46%, 37.54%, 28.02%和 11.98%.研究表明,金属离子的竞争吸附与其自身性质有关,吸附量和离子半径呈现线性正相关[29].M^{2+}存在羟基配位效应,在 pH=2~6 范围内,会逐渐形成 $M(OH)^+$和 $M(OH)_2$,而 $M(OH)_2$ 在非极性表面上的吸附程度大于 $M(OH)^+$[30].由表 4 可知,Cd^{2+}和 Ca^{2+}离子半径相近,但 Cd^{2+}的影响最大,说明电子构型、有效核电荷数和电负性等因素亦在起作用[29]. $Cd(OH)_2$ 的 *K*sp 最小,形成表面沉淀吸附也是原因之一.Mg^{2+}和 Ca^{2+}同属ⅡA,前者影响大于后者,可能是 $Mg(OH)^+$和 $Mg(OH)_2$ 较易形成沉淀引起 nZVI 钝化,从而抑制电子转移所导致[31-32].Cu^{2+}与 Cd^{2+}同属 ds 区,虽然二者 *K*sp 值相近,但 Cu^{2+}可氧化腐蚀 Fe^0,能够充当反应中的电荷转移介质[33],使得它对 Cr(Ⅵ)的去除影响最小.此外,共存 M^{2+}还可能与铬酸盐或重铬酸盐结合而降低 Cr(Ⅵ)的去除率[34].

表 3 共存离子对 CBC−nZVI 去除 Cr(Ⅵ)(q_e,mg/g)的影响

Table 3 Effect of coexisting ions on the removal of Cr(Ⅵ)(q_e,mg/g) by CBC−nZVI

浓度 (mmol/L)	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Cl^-	NO_3^-	CO_3^{2-}	SO_4^{2-}
5	17.62	19.78	26.44	16.72	17.06	22.10	5.98	20.06
10	16.27	18.75	22.93	16.03	15.46	18.44	4.85	19.52
20	14.80	15.54	21.70	14.85	12.84	17.58	4.39	18.41

共存阴离子对 Cr(Ⅵ)的吸附影响顺序为 CO_3^{2-}>Cl^->NO_3^->SO_4^{2-},当 10mmol/L 的上述不同离子存在时,吸附量分别降低了 81.38%,40.65%,29.21%和 25.07%,可见阴离子的抑制作用整体高于阳离子.Cr(Ⅵ)吸附量的下降可从两方面进行解释:一方面共存的阴离子与铬阴离子竞争相同吸附位点,导致与 Cr(Ⅵ)结合的有效位点减少;另一方面固体吸附剂通过静电作用与吸附物形成双电层,从而增加了共存阴离子强度和压缩双电层厚度[33,35].二价阴离子的离子能和静电吸附能力高于一价,而 CO_3^{2-}的抑制作用尤为显著,可能是体系中生成 $FeCO_3$ 沉淀,不仅会消耗 Fe^{2+}而且阻塞了反应位点[36].Cl^-(简单离子)向吸附剂表面扩散速度较快,使得其影响大于 NO_3^-.SO_4^{2-}对带正电的表面具有较强的竞争结合力,从而减弱了对 $HCrO_4^-$的吸附,但硫酸盐可以从材料表面除去铁氧化物或氢氧化物,缓解沉积钝化[29],因而使得 SO_4^{2-}的抑制程度最小.

表 4 金属离子的基本理化性质

Table 4 Basic physicochemical properties of metal ions

金属离子	价电子构型	电负性	离子半径(pm)	标准还原电位(V)	
Cr^{6+}	$3d^54s^1$	1.66	52	$Cr^{6+}+3e^-→Cr^{3+}$	1.100
Mg^{2+}	$3s^2$	1.31	72	$Mg^{2+}+2e^-→Mg$	−2.356
Ca^{2+}	$4s^2$	1.00	100	$Ca^{2+}+2e^-→Ca$	−2.840
Cu^{2+}	$3d^{10}4s^1$	1.90	73	$Cu^{2+}+2e^-→Cu$	0.340
Cd^{2+}	$4d^{10}5s^2$	1.69	95	$Cd^{2+}+2e^-→Cd$	−0.403

2.3 CBC−nZVI 对 Cr(Ⅵ)的去除机制探讨

2.3.1 FTIR 分析 图 5 中 3 种材料的 FTIR 图谱在 3418cm^{-1}(−OH),1629cm^{-1}(C=O/C=C),1370cm^{-1}(−COOH)和 1077cm^{-1}(C−O−C)处均出现吸收峰,说明 CBC 表面含有丰富的官能团,而 nZVI 呈现上述峰值应该是由沙蒿提取液中的有机基团所引入[37].CBC−nZVI 表面官能团的峰强较 CBC 有明显增强,反映了负载后 CBC−nZVI 表面官能团的存在以及沙蒿提取物中生物分子的覆盖,这些具有还原性和吸附性的官能团均有利于去除 Cr(Ⅵ).此外,nZVI 和 CBC−nZVI 在 531cm^{-1} 处出现明显的 Fe−O 峰,后者峰强增大,证明了 nZVI 被成功负载,且均匀分布在 CBC 上促进了 Fe−O 峰的伸缩振动[38].

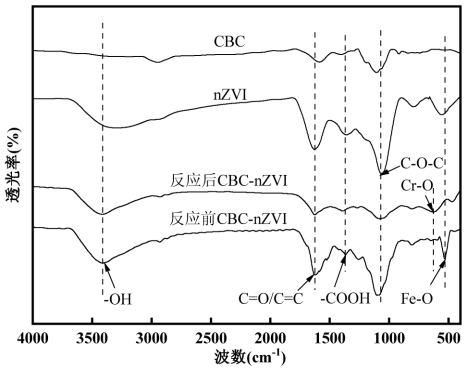


图 5 CBC,nZVI 和 CBC−nZVI 反应前后的 FTIR 图谱

Fig.5 FTIR spectra of CBC,nZVI, and CBC−nZVI before and after the reaction

CBC−nZVI 与 Cr(Ⅵ)反应后,627cm^{-1} 处新出现了 Cr−O 特征峰[39],是 Cr(Ⅵ)被吸附的有力验证.与反应前相比,各特征峰的位置基本未变,但强度均明显减弱,表明各官能团均参与了对 Cr(Ⅵ)的去除,nZVI 与 Cr(Ⅵ)发生了反应.可见,在复合材料中 CBC 与 nZVI 发挥着协同去除作用.

2.3.2　XRD 分析　由图 6 可以看出,反应前在 2θ=42.5°和 2θ=45.8°处存在 Fe_2O_3 和 Fe^0 的衍射峰[37], 2θ=22.3°处出现的宽峰主要是由提取物中充当还原剂和封端剂的生物分子成分所引起,其包裹在材料表面,削弱了 Fe^0 和其他晶体物质的衍射峰[9,27].反应后 Fe^0 峰几乎消失,在 2θ=26.6°和 2θ=35.6°/69°处新出现了 FeOOH 与 $FeCr_2O_4$ 的衍射峰,表明 Cr(Ⅵ)还原为 Cr(Ⅲ)后被吸附在 CBC−nZVI 上[39].

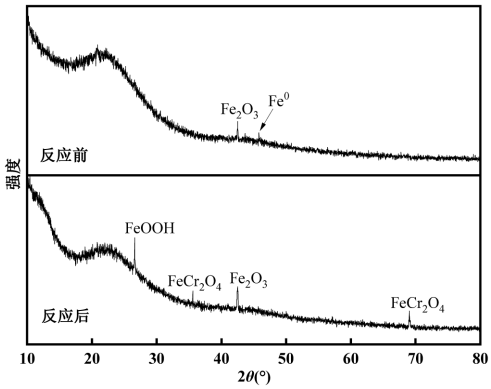


图 6　CBC−nZVI 反应前后的 XRD 图谱

Fig.6　XRD spectra before and after the CBC−nZVI reaction

2.3.3　XPS 分析　由全谱图(图 7(a))可见,反应前后均存在 Fe 2p 峰,反应后峰值减弱,结合能 577.0eV 附近出现 Cr 2p 峰,证明反应过程中 Fe^0 被消耗而 Cr 被吸附.由 Cr 2p 窄峰拟合结果(图 7(b))可得到 Cr(Ⅲ)含量占比高达 83.64%,而 Cr(Ⅵ)含量只有 16.36%,说明体系中大部分的 Cr(Ⅵ)被还原成 Cr(Ⅲ).在结合能 577.08,578.58eV(Cr $2p_{3/2}$)和 587.88eV(Cr $2p_{1/2}$)处出现 3 个强峰,说明 Cr(Ⅲ)主要以 $Cr(OH)_3$, Cr_2O_3, $Cr_xFe_{(1-x)}(OH)_3$ 的形式被材料吸附[21].由 Fe 2p 窄峰拟合(图 7(c))发现,反应前的 Fe 主要以 Fe^0 (705.3eV)、Fe(Ⅱ)(711.8eV)、Fe(Ⅲ)(714.6eV)和 Fe_2O_3(725.3eV)的形式存在,反应后 Fe^0 峰几乎消失,Fe(Ⅱ)的含量从 29.13%下降至 26.85%,而 Fe(Ⅲ)由 22.69%增加至 24.60%,说明 Fe^0 和 Fe(Ⅱ)均参与了 Cr(Ⅵ)的还原并转化为 Fe(Ⅲ),而体系中相应地生成 FeOOH、Fe_2O_3、$FeCr_2O_4$ 和 $Cr_xFe_{(1-x)}(OH)_3$ 被吸附在材料中[25],其中 Cr(Ⅲ)−Fe(Ⅲ)之间的共沉淀吸附作用明显[40].

2.3.4　去除机制　结合吸附动力学和热力学特征及表征分析结果,推测 CBC−nZVI 对 Cr(Ⅵ)的去除机制包括:静电吸附,化学还原,官能团吸附和沉淀吸附等过程(图 8),负载后零价铁的强还原能力为复合材料去除 Cr(Ⅵ)提供了有力支撑.涉及的主要反应依据本研究及文献报道[25,41]推测如下:

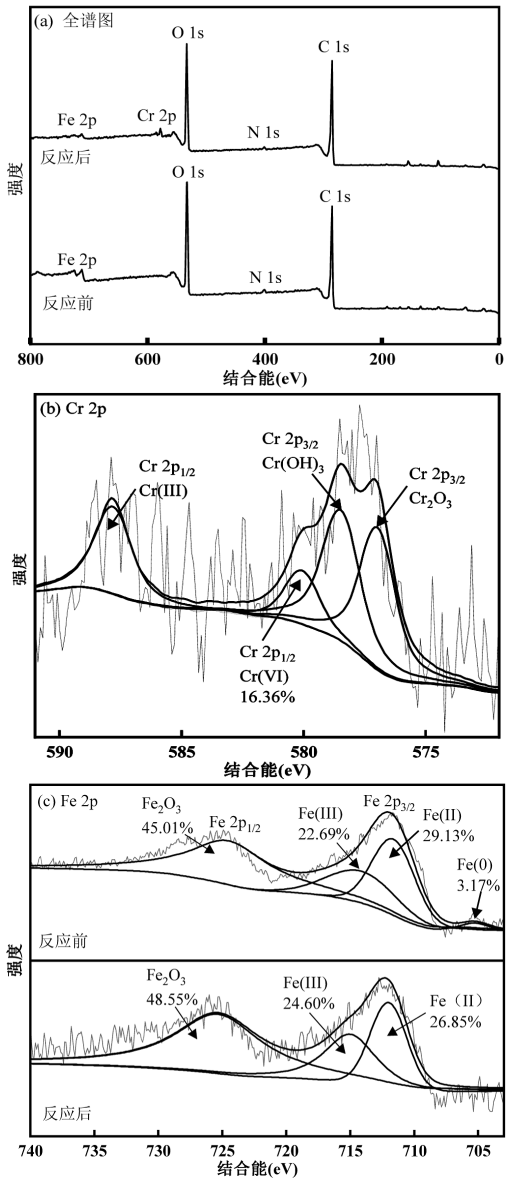


图 7　CBC−nZVI 反应前后的 XPS 图谱

Fig.7　XPS spectra before and after the CBC−nZVI reaction

$$Fe^0 + HCrO_4^- + 7H^+ \rightarrow Fe^{3+} + Cr^{3+} + 2H_2O \quad (3)$$

$$3Fe^0 + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 3Fe^{2+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad (4)$$

$$3Fe^{2+} + HCrO_4^- + 7H^+ \rightarrow 3Fe^{3+} + Cr^{3+} + 4H_2O \quad (5)$$

$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 6Fe^{2+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad (6)$$

$$(1-x)Fe^{3+} + xCr^{3+} + 3H_2O \rightarrow Cr_xFe_{(1-x)}(OH)_3 + 3H^+ \quad (7)$$

$$(1-x)Fe^{3+} + xCr^{3+} + 3H_2O \rightarrow Cr_xFe_{(1-x)}OOH + 3H^+ \quad (8)$$

$$2Cr^{3+} + Fe^{2+} + 4H_2O \rightarrow FeCr_2O_4 + 8H^+ \quad (9)$$

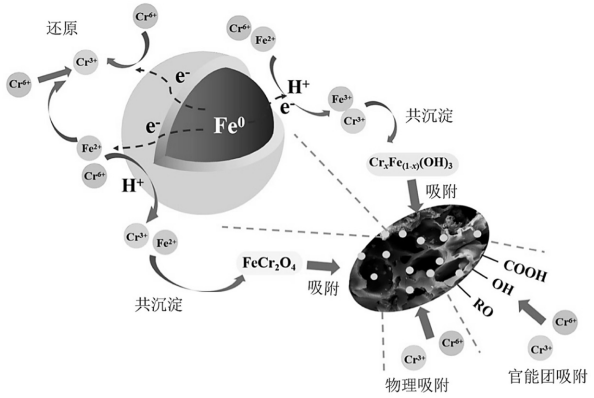


图 8 CBC−nZVI 去除 Cr(Ⅵ)的反应机制

Fig.8 Reaction mechanism of Cr(Ⅵ) removal by CBC−nZVI

2.4 可循环性分析

图 9 中, 选用 0.5mol/L NaOH 溶液作为解吸剂, 经过 5 次循环使用,CBC−nZVI 对 Cr(Ⅵ)的去除率虽然有所下降,但仍可保持 71.24%,说明该材料为一种易于再生利用的吸附剂.随重复次数的增加去除率下降, 这与 nZVI 的氧化、脱附不完全、表面官能团变化以及材料回收损失均有关.

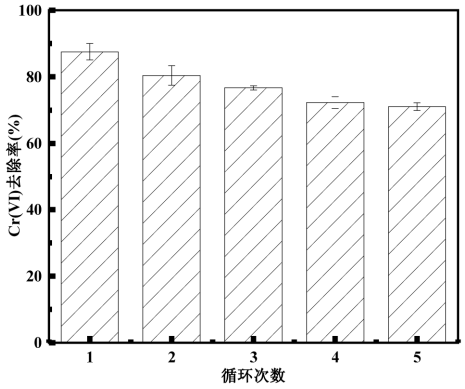


图 9 CBC−nZVI 循环使用后的去除率变化

Fig.9 Changes in removal rates after CBC−nZVI cycle

3 结论

3.1 以沙蒿提取液为还原剂和封端剂,通过绿色合成方法制备了复合材料 CBC−nZVI.SEM 表征结果表明 CBC 经负载改性后,材料表面和孔隙中均匀分散着大量 nZVI 微粒,并且 nZVI 的团聚钝化减缓.

3.2 CBC−nZVI 对 Cr(Ⅵ)的吸附动力学符合 Elovich 模型,吸附等温线符合 Freundlich 模型.复合材料表面发生多层非均相扩散过程,化学吸附和颗粒内扩散为主要限速步骤.CBC−nZVI 吸附 Cr(Ⅵ)是一个自发的吸热熵增过程.

3.3 CBC−nZVI 对 Cr(Ⅵ)的去除率可达 100%,适度增大投加量和溶液酸度能够明显提高去除率,共存阳/阴离子均不利于 Cr(Ⅵ)的去除,其中 Cd^{2+}和 CO_3^{2-}的抑制作用明显.复合材料经 5 次重复使用后对 Cr(Ⅵ)的去除率为 71.24%.

3.4 CBC−nZVI 去除 Cr(Ⅵ)的机理包括静电吸附、化学还原、官能团吸附和沉淀吸附等过程.nZVI 和 Fe(Ⅱ)将吸附的 Cr(Ⅵ)还原转化为 Cr(Ⅲ),再通过表面官能团络合和共沉淀等作用方式将其去除.

参考文献:

[1] Wise J P, Young J L, Cai J, et al. Current understanding of hexavalent chromium [Cr(VI)] neurotoxicity and new perspectives [J]. Environment International, 2022,158:106877.

[2] Aharchaou I, Rosabal M, Liu F, et al. Bioaccumulation and subcellular partitioning of Cr(III) and Cr(VI) in the freshwater green alga Chlamydomonas reinhardtii [J]. Aquatic Toxicology, 2017,182:49−57.

[3] Bian R, Joseph S, Cui L, et al. A three−year experiment confirms continuous immobilization of cadmium and lead in contaminated paddy field with biochar amendment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014,272:121−128.

[4] Su H, Fang Z, Tsang P E, et al. Remediation of hexavalent chromium contaminated soil by biochar−supported zero−valent iron nanoparticles [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016,318:533−540.

[5] Zhang S, Lyu H, Tang J, et al. A novel biochar supported CMC stabilized nano zero−valent iron composite for hexavalent chromium removal from water [J]. Chemosphere, 2019,217:686−694.

[6] Lu H, Zhu F, Xu H, et al. Insights of mechanism into enhanced removal of Cr(VI) by Ginkgo biloba leaves synthesized bimetallic nano−zero−valent iron/copper [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023,675:132094.

[7] Sathish T, Ahalya N, Thirunavukkarasu M, et al. A comprehensive review on the novel approaches using nanomaterials for the remediation of soil and water pollution [J]. Alexandria Engineering Journal, 2024,86:373−385.

[8] Haider F U, Zulfiqar U, Ain N U, et al. Harnessing plant extracts for eco−friendly synthesis of iron nanoparticle (Fe−NPs): Characterization and their potential applications for ameliorating environmental pollutants [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2024,281: 116620.

[9] 王嘉瑜,蒲生彦,侯国庆.植物提取液绿色合成纳米铁去除地下水中 Cr(Ⅵ) [J]. 环境工程学报, 2020,14(9):2537−2547.
Wang J Y, Pu S Y, Hou G Q. Plant extract green synthesis of nanoferron to remove Cr(VI.) from groundwater [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020,14(9):2537−2547.

[10] Wang T, Lin J, Chen Z, et al. Green synthesized iron nanoparticles by green tea and eucalyptus leaves extracts used for removal of nitrate in aqueous solution [J]. Journal of Cleaner Production, 2014,83:413−419.

[11] Machado S, Stawiński W, Slonina P, et al. Application of green zero−valent iron nanoparticles to the remediation of soils contaminated with ibuprofen [J]. Science of The Total Environment, 2013,461−462: 323−329.

[12] Gaminda K A P, Thomas I B K, Lakmauri P, et al. Green synthesis of iron nanoparticles using Syzygium aromaticum extracts and their applications: Nitrate removal, malachite green degradation and antibacterial activity [J]. Environmental Nanotechnology, Monitoring

& Management, 2024,21:100925.

[13] 鲁　客,贺一鸣,毛　伟,等.未来气候变化下黑沙蒿在中国的潜在地理分布及变迁 [J]. 应用生态学报, 2020,31(11):3758-3766.
Lu K, He Y M, Mao W, et al. The potential geographical distribution and changes of Artemisia nigra in China under future climate change [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2020,31(11):3758-3766.

[14] 杨玉霞.黑沙蒿和凤尾茶中二氢黄酮类化合物及其抗自由基活性研究 [D]. 郑州:河南大学, 2005.
Yang Y X. Study on dihydroflavonoids and their anti-free radical activities in Artemisia nigra and anchovy tea [D]. Zhengzhou: Henan University, 2005.

[15] Miu B A, Dinischiotu A. New Green Approaches in Nanoparticles Synthesis: An Overview [J]. MOLECULES, 2022,27(19):6472.

[16] 马锋锋,郑旭东,张　建,等.污泥生物炭对水体中磷的吸附 [J]. 中国环境科学, 2024,44(3):1347-1356.
Ma F F, Zheng X D, Zhang J, et al. Adsorption of phosphorus in water by sludge biochar [J]. China Environmental Science, 2024,44(3): 1347-1356.

[17] Zubair M, Manzar M S, Mu'azu N D, et al. Functionalized MgAl-layered hydroxide intercalated date-palm biochar for Enhanced Uptake of Cationic dye: Kinetics, isotherm and thermodynamic studies [J]. Applied Clay Science, 2020,190:105587.

[18] Shi Y, Shan R, Lu L, et al. High-efficiency removal of Cr(VI) by modified biochar derived from glue residue [J]. Journal of Cleaner Production, 2020,254:119935.

[19] Zhou L, Liu Y, Liu S, et al. Investigation of the adsorption-reduction mechanisms of hexavalent chromium by ramie biochars of different pyrolytic temperatures [J]. Bioresource Technology, 2016,218:351-359.

[20] Xu Y, Guo J, Wen S, et al. Amino-modified biochar-supported S-nZVI for Cr(VI) and total Cr removal from water: Parameter regulation, kinetic and mechanistic analysis [J]. Journal of Water Process Engineering, 2024,66:105936.

[21] 马　芳,白妙妍,毛仁俊,等.茶树枝叶制备生物炭负载纳米零价铁净化水中 Cr(Ⅵ) [J]. 农业工程学报, 2023,39(11):212-219.
Ma F, Bai M Y, Mao R J, et al. Preparation of biochar-loaded nano ZVI in water from tea tree branches and leaves for purification of Cr(VI) [J]. Transactions of the CSAE, 2023,39(11):212-219.

[22] 王戊婵,王一鹏,李莉莉,等.S-nZVI 复合材料修复 Cr(Ⅵ)和 TCE 复合污染地下水的效能 [J]. 中国环境科学, 2025,45(2):841-853.
Wang X C, Wang Y P, Li L L, et al. Performance of S-nZVI composite material for remediation of Cr(VI) and TCE co-contaminated groundwater. [J]. China Environmental Science, 2025,45(2):841-853.

[23] Zeng H, Zeng H, Zhang H, et al. Efficient adsorption of Cr (VI) from aqueous environments by phosphoric acid activated eucalyptus biochar [J]. Journal of Cleaner Production, 2021,286:124964.

[24] Deng M, Wang X, Li Y, et al. Reduction and immobilization of Cr(VI) in aqueous solutions by blast furnace slag supported sulfidized nanoscale zerovalent iron [J]. Science of The Total Environment, 2020, 743:140722.

[25] Yang K, Wang X, Lynch I, et al. Green construction of MBI corrosion-resistant interfaces modified NZVI@MOFs-regulated 3D PAN cryogel film to enhance Cr(VI) removal [J]. Separation and Purification Technology, 2024,333:125902.

[26] Khelaifia F Z, Hazourli S, Nouacer S, et al. Valorization of raw biomaterial waste-date stones-for Cr (VI) adsorption in aqueous solution: Thermodynamics, kinetics and regeneration studies [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2016,114:76-86.

[27] Qian L, Zhang W, Yan J, et al. Nanoscale zero-valent iron supported by biochars produced at different temperatures: Synthesis mechanism and effect on Cr(VI) removal [J]. Environmental Pollution, 2017,223: 153-160.

[28] Tian H, Huang C, Wang P, et al. Enhanced elimination of Cr(VI) from aqueous media by polyethyleneimine modified corn straw biochar supported sulfide nanoscale zero valent iron: Performance and mechanism [J]. Bioresource Technology, 2023,369:128452.

[29] Weng C H, Sharma Y C, Chu S H. Adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions by spent activated clay [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008,155(1):65-75.

[30] Tobin J M, Cooper D G, Neufeld R J. Uptake of metal ions by rhizopus arrhizus biomass [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1984,47(4):821-824.

[31] Qu J, Zhang X, Bi F, et al. Polyethylenimine-grafted nitrogen-doping magnetic biochar for efficient Cr(VI) decontamination: Insights into synthesis and adsorption mechanisms [J]. Environmental Pollution, 2022,313:120103.

[32] YuhFan S, ChungYu H, YangHsin S. Effects of various ions on the dechlorination kinetics of hexachlorobenzene by nanoscale zero-valent iron [J]. Chemosphere, 2012,88(11):1346-1352.

[33] Hou M, Wan H, Liu T, et al. The effect of different divalent cations on the reduction of hexavalent chromium by zerovalent iron [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008,84(1):170-175.

[34] 胡雨露,王　驰,王　涛,等.水稳定 PEI@UIO-67-bpy 复合材料的制备及对 Cr(Ⅵ)的吸附 [J]. 中国环境科学, 2024,44(12):6741-6752.
Hu Y L, Wang C, Wang T, et al. Preparation of water-stabilized PEI@UIO-67-bpy composites and adsorption of Cr(VI). [J]. China Environmental Science, 2024,44(12):6417-6752.

[35] Wang H, Zhang R, Li H, et al. Aqueous cadmium removal with ferrate: Influencing factors, removal mechanism, and effect of coexisting ions [J]. Water Environment Research, 2019,91(7):628-633.

[36] Zhu F, He S, Liu T. Effect of pH, temperature and co-existing anions on the Removal of Cr(VI) in groundwater by green synthesized nZVI/Ni [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018,163: 544-550.

[37] Ma F F, Zhao H, Zheng X, et al. Green synthesis of nZVI-modified biochar significantly enhanced the removal of Cr(VI) from aqueous solution [J]. Environmental science and pollution research international, 2024,31(23):33993-34009.

[38] Ma W, Gao J, Chen Z, et al. A new method of Cr(VI) reduction using SiC doped carbon electrode and Cr(III) recovery by hydrothermal precipitation [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021,610:125724.

[39] Jaswal V S, Arora A K, Kinger M, et al. Synthesis and characterization of chromium oxide nanoparticles [J]. Oriental Journal of Chemistry, 2014,30(2):559-566.

[40] Wang H, Wang Y, Liu Z, et al. Rational construction of micron-sized zero-valent iron/graphene composite for enhanced Cr(VI) removal from aqueous solution [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022,10(6):109004.

[41] Huang X, Niu X, Zhang D, et al.Fate and mechanistic insights into nanoscale zerovalent iron (nZVI) activation of sludge derived biochar reacted with Cr(VI) [J]. Journal of Environmental Management, 2022,319:115771.

作者简介：刁静茹(1977-),女,山东平原人,副教授,博士,主要研究方向为污染控制化学.发表论文 30 余篇.diaojr@qq.com.