

茶叶生物炭磁性材料对水中重金属铬的 超声吸附研究

高海荣, 韩玟玟, 刘晓乐, 程远卓, 胡金洋, 扶新怡

(郑州师范学院 化学化工学院, 河南 郑州 450044)

摘要: 采用共沉淀法合成了茶叶生物炭磁性材料, 并进行了FT-IR和XRD表征, 将其应用于废水中重金属Cr(VI)的超声去除研究, 探究了反应条件对材料吸附Cr(VI)效果的影响, 并对其吸附过程进行了动力学和等温吸附拟合。研究表明: 室温下, 最优吸附条件为pH=1、吸附剂用量0.025 g、质量浓度60 mg·L⁻¹、超声功率250 W、超声时间40 min。在该条件下Cr(VI)的去除率为90.93%, 吸附量为43.64 mg·g⁻¹, 三次重复利用去除率仍可达70.91%。该吸附过程符合准二级动力学吸附方程和Langmuir等温吸附模型, 为单分子层化学吸附, 螯合作用及静电作用是吸附的主要机制。该材料制备工艺简单、原料廉价易得, 对水体Cr(VI)有较高的吸附容量且便于磁回收, 在绿色化治理水环境重金属污染方面有着潜在的应用价值。

关键词: 茶叶生物炭; 磁性材料; 六价铬; 吸附

中图分类号: TQ 424.2

文献标识码: A

doi: 10.62756/jnuc.issn.1673-3193.2025.10.0023

引用格式: 高海荣, 韩玟玟, 刘晓乐, 等. 茶叶生物炭磁性材料对水中重金属铬的超声吸附研究[J]. 中北大学学报(自然科学版), 2026, 47(4): 491-499.

Gao Hairong, Han Wenwen, Liu Xiaole, et al. Study on the ultrasonic adsorption of Cr(VI) in water by tea biochar magnetic materials [J]. Journal of North University of China (Natural Science Edition), 2026, 47(4): 491-499.

Study on the Ultrasonic Adsorption of Cr(VI) in Water by Tea Biochar Magnetic Materials

Gao Hairong, Han Wenwen, Liu Xiaole, Cheng Yuanzhuo, Hu Jinyang, Fu Xinyi

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Zhengzhou Normal University, Zhengzhou 450044, China)

Abstract: Tea biochar magnetic materials were synthesized by co-precipitation method and characterized by FT-IR and XRD, and applied to the study of Cr(VI) removal from aqueous solution. The effects of reaction conditions on Cr(VI) adsorption were investigated, and the kinetics and isothermal adsorption fitting of its adsorption process were carried out. The results showed that at room temperature, the optimal adsorption conditions were pH=1, adsorbent dosage of 0.025 g, mass concentration 60 mg·L⁻¹, ultrasonic power 250 W, and ultrasonic time 40 min. Under these condition, the removal rate of Cr(VI) was 90.93%, with adsorption capacity of 43.64 mg·g⁻¹. The removal rate can still reach 70.91% after three cycles. This adsorption process conforms to the quasi-second-order kinetic adsorption equation and the

收稿日期: 2025-10-27

基金项目: 河南省高等学校重点科研项目(25B150030); 郑州师范学院专创融合特色示范课程项目(ZCRHTSKC-0001242998); 大学生创新项目(SDCJH-263973)

作者简介: 高海荣(1973—), 女, 副教授, 硕士, 主要从事环境分析及应用的研究。E-mail: gaohairong2004@163.com。

Langmuir isothermal adsorption model, which is a monolayer chemical adsorption. Chelation and electrostatic interaction are the main adsorption mechanisms. This material has a simple preparation process, cheap and easy raw materials, a high adsorption capacity for Cr(VI) in water and is convenient for magnetic recovery. It has potential application value in the green treatment of heavy metal pollution in water.

Key words: tea biochar; magnetic material; Cr(VI) ; adsorption

0 引言

随着冶金、制革、颜料、电镀等行业的快速发展,工业废水的排放造成了严重的水体铬污染^[1]。 Cr(VI) 因其强高毒性、高迁移性及“三致”效应成为全球性的重大环境威胁因素^[2]。 Cr(VI) 具有高水溶性,并可通过食物链积累及逐级放大,威胁水产品安全和人体健康。研究表明, Cr(VI) 可造成人体肝和肾的毒性损伤,甚至诱发肺癌、鼻咽癌乃至脑损伤^[3]。因此,开发高效、经济、绿色的 Cr(VI) 处理技术成为解决铬污染问题的关键。铬废水的处理方法^[4]主要有化学沉淀法、电化学处理法、离子交换法、反渗透、吸附法等。传统的含铬废水处理方法虽有效,但普遍存在成本高、易产生二次污染等问题。近年来应对水污染的生物炭吸附法,由于具备原料来源广泛、制备工艺简单、材料比表面积大、孔穴结构丰富以及稳定性强的优势而受到广泛学者的关注^[5]。但一般碳基质纳米材料粒径小,废水处理过程吸附剂回收难,不仅增加了废水处理成本,还会引发水体二次污染。若将磁性材料负载到高比表面积生物炭上形成磁性复合材料,不仅能充分利用生物炭的高吸附性能,还可使吸附剂具备磁性而便于磁回收再利用,大大节约了处理成本,处理过程绿色环保^[6],茶叶作为我国重要农产品之一,在生产加工过程产生许多粗茶、滞销茶及废弃茶,然而茶叶磁性生物炭对重金属铬的吸附鲜见报道。因此,探究茶叶生物炭磁性材料吸附 Cr(VI) ,对于筛选高选择性铬吸附生物优势物种和高值化利用农业废弃物具有重要的理论和应用价值。

超声吸附技术是利用超声波在媒介中的振动作用引起的空化效应、机械效应和微流动等效应力来增强吸附剂对污染物的吸附能力,从而将污染物去除的一种技术。该技术在废水处理中显示了吸附速度快、效率高的特点^[7]。课题组前期研究水溶液中超声吸附孔雀石绿染料时发现^[8],超声辅助吸附与传统的振荡吸附比,可显著缩短吸附

平衡时间,同时还能提高污染物的吸附容量。基于以上综合考虑,本文选取茶叶作为原料,通过磷酸活化煅烧制备改性生物炭,以化学共沉淀法将茶叶生物炭与 Fe_3O_4 复合制备茶基磁性复合材料,并辅以超声技术来研究该材料去除水体 Cr(VI) ,通过批量实验探究溶液pH、吸附剂用量、起始浓度、超声功率、反应时间等条件对吸附效果的影响,从而优化 Cr(VI) 吸附工艺条件。进一步模拟实际水体环境,探讨了水体共存重金属离子对 Cr(VI) 吸附的影响,考察材料在实际水体中的应用潜力。最后通过吸附过程动力学和热力学拟合,初步探讨了吸附机理。实验结果可为水体铬污染处理材料及技术的选择提供新视角。

1 材料与方法

1.1 原材料、仪器及试剂

茶叶采自河南信阳农家茶园,将其依次清洗、烘干、粉碎后过100目(约0.150 mm)筛备用。仪器:紫外-可见分光光度计(T6新世纪,北京普析通用仪器有限公司);超声仪(KQ-500DE,昆山市超声仪器有限公司);箱式电阻炉(SX-4-10,北京市永光明医疗仪器有限公司);高速离心机(TG16-WS,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司);集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S,上海秋佐科学仪器有限公司)。试剂:重铬酸钠、二苯基碳酰二肼、硫酸亚铁、磷酸、盐酸、氢氧化钠(均为分析纯,购于天津市科密欧化学试剂有限公司)。

1.2 茶叶生物炭磁性材料的制备

1.2.1 茶叶生物炭的制备

准确称取3.00 g茶叶粉末,与50%的磷酸溶液以1:3(g:mL)的固液比于瓷坩埚混合,静置活化24 h后置于450 °C箱式电阻炉中碳化2 h,得到茶叶生物炭TBC。

1.2.2 茶叶生物炭磁性材料的制备

称取1.64 g六水三氯化铁和1.66 g七水硫酸亚铁置于三颈烧瓶中,加入30 mL水溶解,在

70 °C 的集热式恒温加热磁力搅拌器中均匀搅拌 30 min。再加入 1.00 g 茶叶生物炭超声 10 min 使其充分混匀。以氢氧化钠作为沉淀剂,将溶液 pH 调至 11。升温至 85 °C 后再恒温反应 60 min。将反应后的复合物离心,洗至中性,干燥,即得茶叶生物炭磁性材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TBC}$ 。

1.3 Cr(VI) 的超声吸附实验

取 20 mL 六价铬溶液置于玻璃试管内,加入一定量的茶叶生物炭磁性材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TBC}$, 在一定的超声功率下吸附一段时间后,对溶液进行磁分离,取上清液,使用 0.22 μm 针头式过滤器进行过滤,取 6 mL 稀释后滤液进行显色,测定溶液中残留的 Cr(VI) 质量浓度,计算去除率 R 及吸附量 Q 。计算公式分别为式(1)和式(2)。通过设置单因素实验考察了溶液 pH、吸附剂用量、Cr(VI) 起始质量浓度、超声功率以及超声时间对 Cr(VI) 吸附的影响。通过向 Cr(VI) 液中加入其它重金属离子 Mn(II)、Pb(II)、Ni(II)、Cu(II) 来考察水体其它重金属对 Cr(VI) 吸附的影响。

$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\%, \quad (1)$$

$$Q = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V, \quad (2)$$

式中: R 为去除率,%; C_0 为 Cr(VI) 的初始质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_e 为 Cr(VI) 的平衡质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; Q 为吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; m 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TBC}$ 的质量, g; V 为溶液体积, L。

1.4 Cr(VI) 的检测方法

Cr(VI) 测定采用国标(GB 7467—1987)分光光度法^[9]。六价铬在酸性环境下能与二苯基碳酰二肼发生紫红色的显色反应,可使用紫外-可见分光光度计进行测定。具体操作:将 Cr(VI) 待测液先后加入 0.12 mL 的 0.75 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸溶液、0.24 mL 的 0.002 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 二苯基碳酰二肼显色剂,静置 30 min。显色完成后,使用紫外-可见分光光度计,以水为参比,在最大波长 541 nm 处测定 Cr(VI) 的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 茶叶生物炭磁性材料的结构表征

2.1.1 FT-IR 分析

对茶叶生物炭 TBC、 Fe_3O_4 以及茶叶生物炭磁

性材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TBC}$ 进行红外光谱分析,结果见图 1。可以看出,茶叶生物炭 TBC 在 3 415 cm^{-1} 、1 604 cm^{-1} 、1 164 cm^{-1} 处分别对应 O—H、C=O 和 C—O—C 的伸缩振动峰,表明 TBC 表面含有丰富的含氧基团。 Fe_3O_4 在 582 cm^{-1} 处出现的吸收峰为 Fe—O—Fe 的特征伸缩振动峰^[10]。在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TBC}$ 复合材料中 3 415 cm^{-1} 、1 604 cm^{-1} 和 1 132 cm^{-1} 处的吸收峰与 TBC 特征吸收峰一致;且在 620 cm^{-1} 处的吸收峰为 Fe—O—Fe 特征吸收峰,说明 Fe_3O_4 与 TBC 复合过程中二者不是简单的物理混合,可能是 Fe_3O_4 与 TBC 表面的含氧基团发生了配位作用所致。

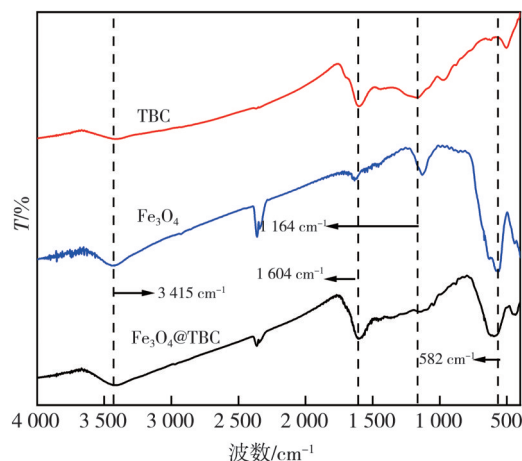


图 1 TBC、 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TBC}$ 的红外光谱

Fig. 1 FT-IR spectra of TBC, Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TBC}$

2.1.2 XRD 分析

对茶叶生物炭 TBC、 Fe_3O_4 以及茶叶生物炭磁性材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TBC}$ 进行衍射分析,结果见图 2。

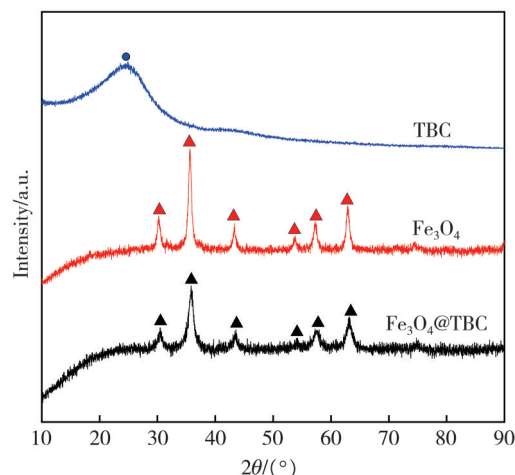


图 2 TBC、 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TBC}$ 的 XRD 图谱

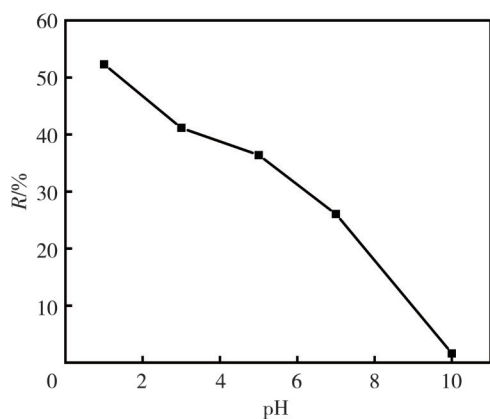
Fig. 2 XRD diffraction pattern of TBC, Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TBC}$

由图2可知: TBC在 2θ 为 24.92° 处有特征吸收峰。 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TBC}$ 均在 2θ 为 30.48° , 35.72° , 43.42° , 53.54° , 57.3° , 62.92° 处出现了6个特征峰, 分别对应 Fe_3O_4 标准谱图的晶面(220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440), 说明 Fe_3O_4 与茶叶生物炭复合成功。而在复合物中 2θ 为 24.92° 处的TBC特征衍射峰消失, 可能是由于 Fe_3O_4 与TBC复合过程中造成了TBC晶型的改变。

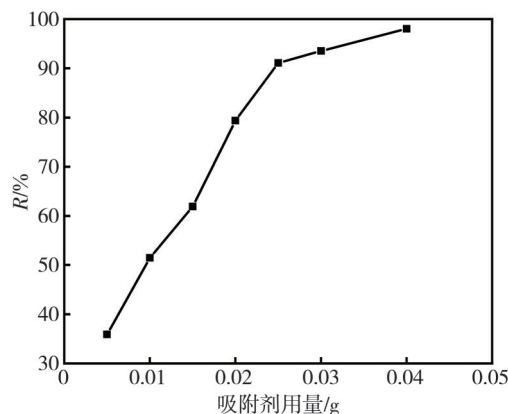
2.2 茶叶生物炭磁性材料对Cr(VI)的超声吸附

2.2.1 pH对吸附的影响

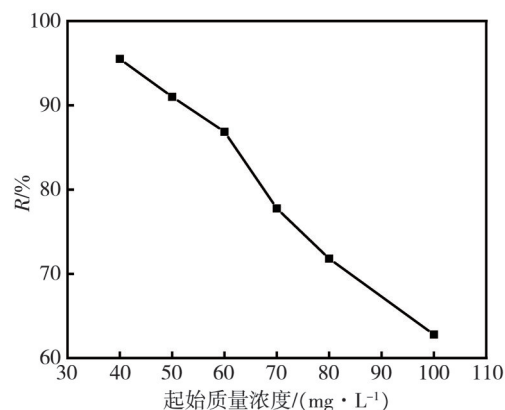
取20 mL质量浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的六价铬溶液, 改变 $\text{pH}=1\sim 10$, 室温下, 控制吸附条件(超声功率200 W、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TBC}$ 用量0.01 g、时间40 min), 分别进行吸附实验, 探究pH对吸附效果的影响, 结果见图3(a)。由图可知, pH的变化对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TBC}$ 吸附Cr(VI)效果的影响很大, 随着pH的减小, 去除率一直呈现升高趋势。当 $\text{pH}=1$ 时吸附效果最好, 去除率达52.29%, 而 $\text{pH}=10$ 时, 去除率仅为1.59%, 表现为pH过大不利于吸附。



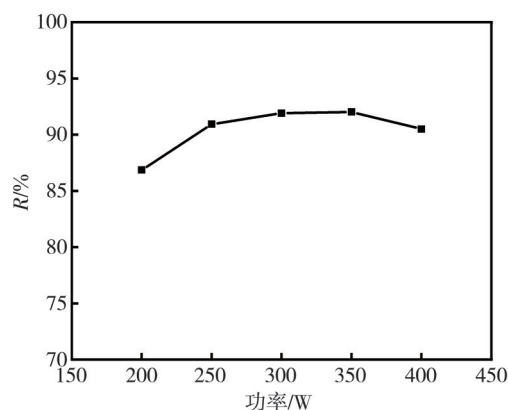
(a) pH对去除率的影响



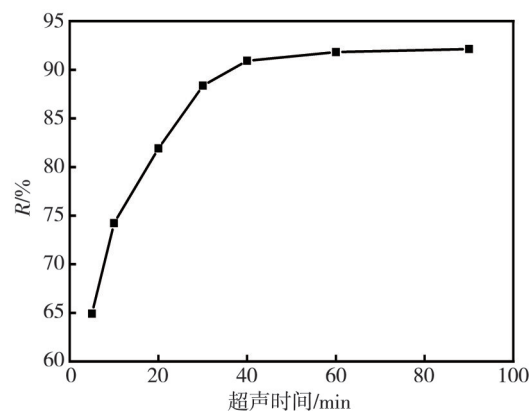
(b) 吸附剂用量对去除率的影响



(c) 质量浓度对去除率的影响



(d) 超声功率对去除率的影响



(e) 时间对去除率的影响

图3 吸附条件对Cr(VI)吸附效果的影响

Fig. 3 Influence of adsorption conditions on Cr(VI) adsorption effect

这可能与Cr(VI)在不同pH值溶液下存在形式不同有关^[11], 即在溶液 $\text{pH}<4$ 时, Cr(VI)以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 HCrO_4^- 为主要存在形式; 随着pH的增大, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 逐渐转变为 CrO_4^{2-} , 在溶液 $\text{pH}>6$ 时, 以 CrO_4^{2-} 为主要存在形式。在酸性环境下, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 HCrO_4^- 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TBC}$ 表面发生质子化的羟基、羧基等含氧基团发生静电吸引从而提升了去除率^[10]。此外, $\text{pH}=1$ 的强酸性环境极大地促进了六价铬的还原, 加强了六价铬与吸附剂表面的还原性基团—OH以及磁性组分的 Fe^{2+} 等之

间的化学反应,导致了六价铬被还原成三价铬,从而提高了去除率。在碱性环境下,吸附剂表面带负电荷,与 CrO_4^{2-} 产生静电排斥不利于吸附,因此选择 $\text{pH}=1$ 的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 溶液进行吸附探究。

2.2.2 吸附剂用量对吸附的影响

取 20 mL 质量浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 溶液,改变 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TBC}$ 用量为 $0.005\sim 0.040 \text{ g}$,控制吸附条件($\text{pH}=1$ 、超声功率 200 W 、时间 40 min),分别进行吸附实验,探究吸附剂用量对吸附效果的影响,结果见图 3(b)。由图可知,去除率随着吸附剂用量的增多而逐渐增加。当吸附剂用量从 0.005 g 增至 0.025 g 时,铬的去除率迅速从 35.88% 升高至 91.10% ,这可能是由于随着吸附剂用量的增加,可提供更大的表面积及更多吸附位点,促使去除率增大。当 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TBC}$ 加入量大于 0.025 g 后,去除率变化不大,加入过多的吸附剂会导致吸附位点利用不充分。因此认为 0.025 g 最佳。

2.2.3 起始质量浓度对吸附的影响

分别取 20 mL 起始质量浓度为 $40\sim 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 溶液,控制吸附条件($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TBC}$ 用量 0.025 g 、 $\text{pH}=1$ 、超声功率 200 W 、时间 40 min),分别进行吸附实验,探究起始质量浓度对吸附效果的影响,结果见图 3(c)。由图可知,随着 $\text{Cr}(\text{VI})$ 质量浓度的升高,去除率逐渐下降。当起始质量浓度由 $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 变化到 $70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,去除率由 86.86% 急剧下降至 77.75% ,表现为吸附不完全现象。这可能是因为固有用量的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TBC}$ 可提供的吸附位点数量有限,导致高质量浓度的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 不能占据位点而游离在溶液中。因此,选择 $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 为最佳应用浓度。

2.2.4 超声功率对吸附的影响

取 20 mL 质量浓度为 $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 溶液,改变超声功率 $200\sim 400 \text{ W}$,控制吸附条件($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TBC}$ 用量 0.025 g 、 $\text{pH}=1$ 、时间 40 min),分别进行吸附实验,探究超声功率对吸附效果的影

响,结果见图 3(d)。由图可知,随着功率的增大,铬的去除率逐渐上升,但超声功率 $\geq 250 \text{ W}$ 后去除率改变不大,这可能是因为在实验功率范围内,超声均能有效促进 $\text{Cr}(\text{VI})$ 离子的快速迁移,实现铬与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TBC}$ 的有效碰撞所致。基于经济节能角度考虑,选择功率 250 W 即可。

2.2.5 时间对吸附的影响

取 20 mL 质量浓度为 $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 溶液,改变超声时间 $5\sim 90 \text{ min}$,控制吸附条件($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TBC}$ 用量 0.025 g 、 $\text{pH}=1$ 、超声功率 250 W)分别进行吸附实验,探究超声时间对吸附效果的影响,结果见图 3(d)。由图可知,随着超声时间的增加, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TBC}$ 对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的去除率呈升高的趋势。在 40 min 前,去除率上升迅速,在 40 min 时去除率达到了 90.93% ;而在 40 min 后,去除率增长缓慢, 60 min 和 90 min 分别为 91.82% 和 92.14% ,与 40 min 相比去除率变化不大,基本趋于平衡。这可能是因为初始阶段, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TBC}$ 上活性位点空置,超声波的空化与微混合作用能迅速将 $\text{Cr}(\text{VI})$ 输送到吸附剂的活性位点处,随着时间的延长,活性位点逐渐被占据的可用空位点在减少,且吸附剂表面已吸附的带负电荷的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 会对溶液中同类离子产生静电排斥, 40 min 后吸附基本达到饱和,表现为去除率增长不明显,因此认为吸附时长 40 min 即可。

2.3 水体其它重金属离子对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 吸附的影响

实际废水往往不是一种重金属离子的单一体系,而是多种离子混杂的综合体系。为了探究其他重金属对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TBC}$ 吸附水体中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的影响,本实验以质量浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Mn}(\text{II})$ 、 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 为干扰离子,模拟二元、多元体系下 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TBC}$ 对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附,考察共存离子对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 吸附的影响。结果见表 1。

表 1 共存离子对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 吸附的影响

Tab. 1 Influence of coexisting ions on the adsorption of $\text{Cr}(\text{VI})$

共存离子体系	质量浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\text{Cr}(\text{VI})$ 的去除率/%
$\text{Cr}(\text{VI})$ 、 $\text{Mn}(\text{II})$	60, 50	82.52
$\text{Cr}(\text{VI})$ 、 $\text{Pb}(\text{II})$	60, 50	93.40
$\text{Cr}(\text{VI})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$	60, 50	82.16
$\text{Cr}(\text{VI})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$	60, 50	86.79
$\text{Cr}(\text{VI})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$	60, 70	84.51
$\text{Cr}(\text{VI})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$	60, 100	63.81
$\text{Cr}(\text{VI})$ 、 $\text{Mn}(\text{II})$ 、 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$	60, 50, 50, 50, 50	83.43
$\text{Cr}(\text{VI})$	60	90.93

由表1可以看出, Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 对Cr(VI)吸附效果的影响不同。总的看来,在质量浓度 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的共存离子干扰下, Cr(VI)的去除率变化不大。其中,镍对Cr(VI)吸附的影响最大, $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Ni}(\text{II})$ 能使Cr(VI)去除率从90.93%降低至82.16%;且存在共存离子浓度越大影响越大的变化规律,如随着 $\text{Cu}(\text{II})$ 质量浓度从 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 升高至 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Cr(VI)的去除率由86.79%降至63.81%,这可能是金属阳离子竞争吸附位点的结果。然而值得注意的是, Pb^{2+} 的添加增强了Cr(VI)的吸附,多元离子 $\text{Mn}(\text{II})$ 、 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 共存体系中, Cr(VI)的去除率并没有显著降低也证实了此观点,这一发现与文献报道中 $\text{Pb}(\text{II})$ 加载的生物源羟基磷灰石可促进Cr(VI)的吸收这一结论相一致,这可能是因为酸性溶液中 $\text{Pb}(\text{II})$ 的引入会促进 PbCrO_4 沉淀从而降低了铬浓度^[12],也可能是竞争吸附在吸附位点上的 $\text{Pb}(\text{II})$ 促进了 HCrO_4^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 在其表面的沉积,从而增强了Cr(VI)的吸附,这为含铅资源利用及协同去除 $\text{Pb}(\text{II})$ 和Cr(VI)提供了新思路。

2.4 茶叶生物炭磁性材料的循环利用

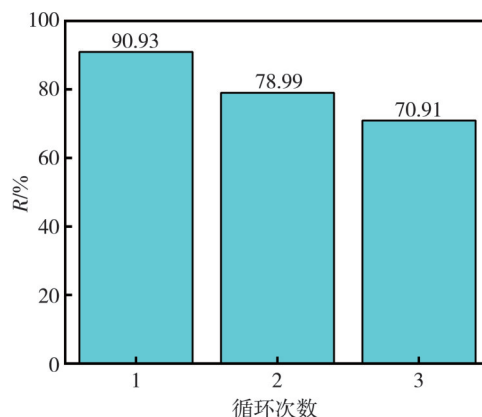
将吸附实验后的茶叶生物炭磁性材料在外磁场下进行回收再利用(见图4),将回收的吸附剂先后用蒸馏水及无水乙醇洗至中性,于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干,重复应用于 $60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cr(VI)溶液的吸附实验。考察 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TBC}$ 材料的循环利用性能。结果发现, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TBC}$ 在磁场中可快速聚集,显示了良好的磁分离性能。其对Cr(VI)的去除率会随循环次数的增加而降低,3次循环后去除率仍能达70%以上,表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TBC}$ 吸附剂具有较高的重复利用价值。



(a) 无磁场



(b) 有磁场



(c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TBC}$ 循环利用

图4 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TBC}$ 磁分离效果及循环再利用

Fig. 4 Magnetic recovery and reuse of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TBC}$

2.5 吸附机理探究

为了明确茶叶生物炭磁性材料吸附六价铬的机理,将不同超声时间下 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TBC}$ 吸附Cr(VI)数据进行准一级动力学模型、准二级动力学模型以及颗粒内扩散模型拟合,以明确该吸附过程动力学及内部传质机制;通过对不同质量浓度下 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TBC}$ 对Cr(VI)的吸附实验数据进行Langmuir和Freundlich等温吸附模型拟合,以明确吸附剂与吸附质间的相互作用。结果见图5,相应拟合参数见表2。

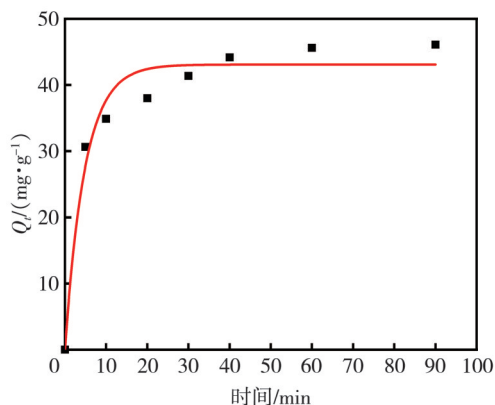
表2 动力学及等温模型拟合参数

Tab. 2 Fitting parameters of dynamics and isothermal model

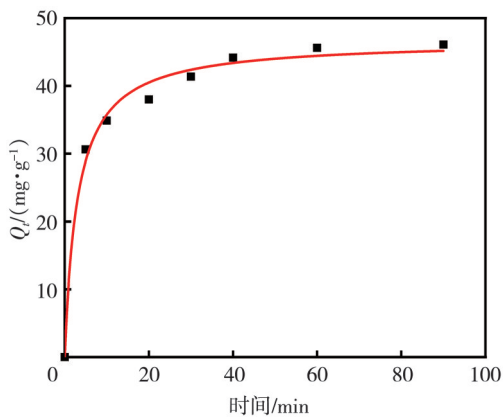
模型	参数	数值
准二级动力学	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	46.70
	$K_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	0.007 0
	R^2	0.991 5
准一级动力学	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	43.08
	K_1/min^{-1}	0.207 6
	R^2	0.966 3
颗粒内扩散	$C/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	27.623 9
	$K/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	1.872 5
	R^2	0.931 2
Langmuir	$Q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	51.30
	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	0.523 5
	R^2	0.997 5
Freundlich	n	6.405 7
	$K_f/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	28.608 1
	R^2	0.974 2

由图5可知,准二级动力学模型拟合度 $R^2=0.991\ 5$,优于准一级模型($R^2=0.966\ 3$),即 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TBC}$ 对Cr(VI)的吸附行为更符合准二级

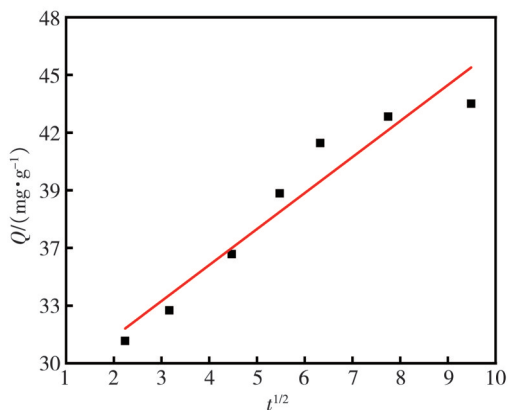
动力学模型,以化学吸附为主^[13],颗粒内扩散模型拟合图像不经过原点,这表明颗粒内扩散不是唯一的限速步骤^[14],说明膜扩散也在吸附过程中起到了一定控制作用,吸附初始阶段非常快,这与时间的影响测定结果一致。Langmuir 方程 $R^2=0.9975$, 高于 Freundlich 方程 $R^2=0.9742$, 表明该吸附为单分子层吸附^[15]。 $n=6.4057>1$, 说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TBC}$ 对重金属铬的亲合力大,有利于吸附,拟合的 Cr(VI) 最大吸附量为 $51.30 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 与实际平衡吸附量 $50.22 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 相接近。



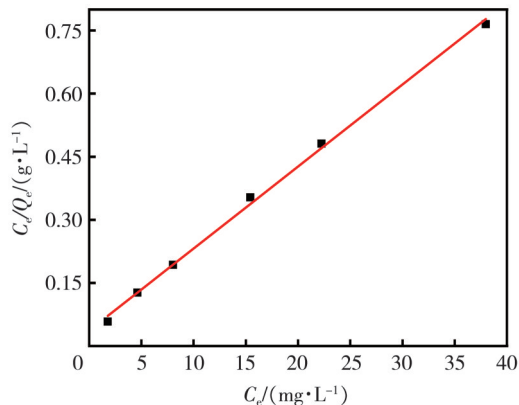
(a) 准一级动力学拟合曲线



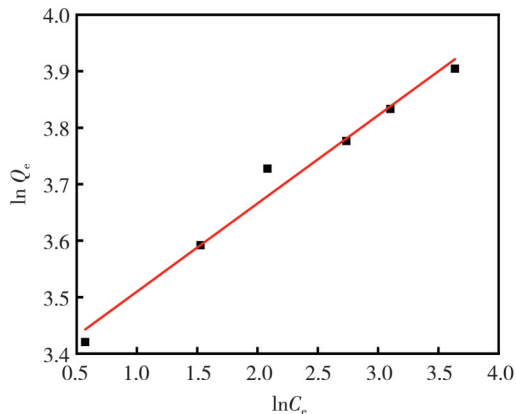
(b) 准二级动力学拟合曲线



(c) 内扩散模型拟合曲线



(d) Langmuir 方程拟合曲线

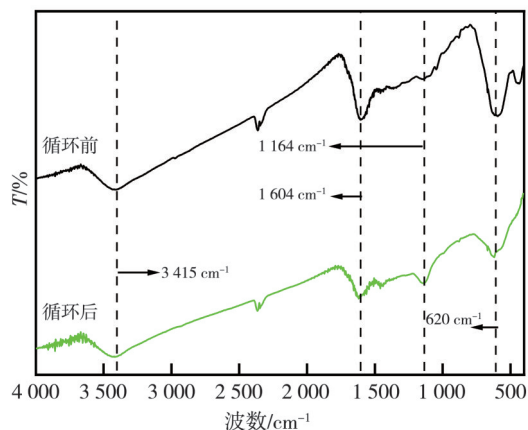


(e) Freundlich 方程拟合曲线

图 5 动力学及等温模型拟合

Fig. 5 Fitting of dynamic and isothermal models

该数值远远高于玉米芯生物炭^[16]、小麦秸秆生物炭^[17]、甘蔗渣生物炭^[18]对 Cr(VI) 的最大吸附量(文献值分别为 38.1 、 6.281 和 $5.703 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), 说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TBC}$ 对 Cr(VI) 有优异的吸附性能。

图 6 循环前后 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TBC}$ 的红外谱图Fig. 6 Infrared spectrum comparison of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TBC}$ before and after adsorption of Cr(VI)

对比循环前后等量样品的红外光谱, 结果见图 6。可知: 循环后 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TBC}$ 材料在 1604 cm^{-1} 处 $\text{C}=\text{O}$ 和 620 cm^{-1} 处 $\text{Fe}-\text{O}$ 的吸收峰强度明显减

弱,且Fe—O的吸收峰蓝移,表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TBC}$ 表面的Fe—O、C=O等含氧基可能与Cr(VI)发生螯合作用;1 164 cm^{-1} 处的C—O吸收峰明显增强,可能是吸附过程中,具有强氧化性的Cr(VI)将材料表明氧化生成新的C—O官能团,Cr(VI)被还原为Cr(III)。结合溶液pH改变对吸附影响规律,可知螯合作用、静电作用、Cr(VI)还原可能是主要吸附机制^[19]。

3 结 论

本文以茶叶为原料,利用共沉淀法制备出茶叶生物炭磁性材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TBC}$,并将其应用于水体中Cr(VI)的吸附。结果表明:

1) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TBC}$ 对Cr(VI)的最佳吸附条件:室温、溶液的质量浓度为60 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH=1、吸附剂用量0.025 g、吸附时间40 min、超声功率250 W。最佳条件下的去除率高达90.93%,此时吸附量为43.64 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,3次重复利用去除率仍在70%以上。

2) 不同的金属杂离子对Cr(VI)吸附的影响程度不同,共存离子质量浓度不同对Cr(VI)的吸附影响也不同。

3) Cr(VI)的吸附过程符合准二级动力学和Langmuir模型,为单分子层化学吸附,螯合作用、静电作用是主要吸附机制,六价铬的还原也是关键机制之一。

该吸附剂原料廉价且可磁回收,超声处理过程绿色环保、高效快捷,在铬污染废水处理方面具有广阔的应用潜力。

利益冲突声明/Conflict of Interests

所有作者声明不存在利益冲突。

All authors declare no relevant conflict of interests.

参考文献:

- [1] GöDe F, YiLmaz A, Aktaş A H, et al. Artificial neural network approach to model Cr(III) and Cr(VI) adsorption by NCS, ACS and BCS [J]. Applied Water Science, 2024, 14(2): 28.
- [2] Izzudin N M, Jalil A A, Aziz F F A, et al. Simultaneous remediation of hexavalent chromium and organic pollutants in wastewater using period 4 transition metal oxide-based photocatalysts: a review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2021, 19(6): 4489-4517.
- [3] Thompson C M, Aardema M J, Heintz M M, et al. A review of mammalian *in vivo* genotoxicity of hexavalent chromium: implications for oral carcinogenicity risk assessment [J]. Critical Reviews in Toxicology, 2021, 51(10): 820-849.
- [4] Khalighn G, Johanm R. Recent application of the various nanomaterials and nanocatalysts for the heavy metals' removal from wastewater [J]. Nano, 2018, 13(9): 1830006.
- [5] Zuo J L, Li W J, Xia Z, et al. Preparation of modified biochar and its adsorption of Cr(VI) in aqueous solution [J]. Coatings, 2023, 13(11): 1884.
- [6] Liu Y Y, Xie X X, Wang J, et al. Adsorption characteristics of aqueous Cr(VI) by using magnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ lotus stem biochar by NaOH modification [J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2023, 42(6): e14208.
- [7] Ingle P K, Attarkar K, Rathod V K. Ultrasound assisted chemical activation of peanut husk for copper removal [J]. Green Processing and Synthesis, 2019, 8(1): 46-53.
- [8] 高海荣, 田佳文, 张贾慧, 等. 毛竹生物炭磁性材料对孔雀石绿染料的超声吸附 [J]. 化工环保, 2024, 44(1): 123-129.
Gao Hairong, Tian Jiawen, Zhang Jiahui, et al. Ultrasonic adsorption of malachite green on bamboo biochar based magnetic material [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2024, 44(1): 123-129. (in Chinese)
- [9] GB 7467-1987 水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法[S].
- [10] Li S F, Ye S Q, Zhang W Y, et al. Magnetic ion-imprinted materials for selective adsorption of Cr(VI): adsorption behavior and mechanism study [J]. Molecules, 2024, 29(9): 1952.
- [11] Shen Y S, Wang S L, Tzou Y M, et al. Removal of hexavalent Cr by coconut coir and derived chars: the effect of surface functionality [J]. Bioresource Technology, 2012, 104: 165-172.
- [12] Lei S C, Hong C Y, Dong Z Q, et al. Pb(II)-mediated precipitate transformation promotes Cr(VI) immobilization by biogenic hydroxyapatite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 424: 127584.
- [13] Li M, Liu Q, Guo L J, et al. Cu(II) removal from aqueous solution by *Spartina alterniflora* derived biochar [J]. Bioresource Technology, 2013, 141: 83-88.
- [14] Qin C H, Wang R, Ma W. Adsorption kinetic studies of calcium ions onto Ca-Selective zeolite [J]. Desalina-

- tion, 2010, 259(1/2/3): 156-160.
- [15] Iryani A, Nur H, Santoso M, et al. Adsorption study of rhodamine B and methylene blue dyes with ZSM-5 directly synthesized from Bangka Kaolin without organic template[J]. Indonesian Journal of Chemistry, 2019, 20(1): 130.
- [16] Nguyen D K, Ly-Tran Q B, Dinh V P, et al. Adsorption mechanism of aqueous Cr(VI) by Vietnamese corncob biochar: a spectroscopic study [J]. RSC Advances, 2024, 14(53): 39205-39218.
- [17] 张继义, 梁丽萍, 蒲丽君, 等. 小麦秸秆对Cr(VI)的吸附特性及动力学、热力学分析[J]. 环境科学研究, 2010, 23(12): 1546-1552.
- Zhang Jiyi, Liang Liping, Pu Lijun, et al. Adsorption characteristics of Cr(VI) by wheat straw including kinetic and thermodynamics analysis [J]. Research of Environmental Sciences, 2010, 23(12): 1546-1552. (in Chinese)
- [18] 刘成昊, 林春岭, 钟来元, 等. 甘蔗渣生物炭对水体铬吸附反应研究[J]. 广东农业科学, 2021, 48(8): 90-97.
- Liu Chenghao, Lin Chunling, Zhong Laiyuan, et al. Study on adsorption of chromium by bagasse biochar [J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2021, 48(8): 90-97. (in Chinese)
- [19] Zhao C H, Hu L L, Zhang C G, et al. Preparation of biochar-interpenetrated iron-alginate hydrogel as a pH-independent sorbent for removal of Cr(VI) and Pb(II) [J]. Environmental Pollution, 2021, 287: 117303.