

文章编号: 1673-3193(2024)04-0503-10

## 低温热解磷酸改性花生壳生物炭的制备及 对水中Cr(VI)的去除

赵啟超, 白红娟, 韩群英, 孙竹梅, 刘鹏霄, 王子豪, 叶宇晗, 王 瑶

(中北大学 环境与安全工程学院, 山西 太原 030051)

**摘要:** 以花生壳为原料, 利用 $H_3PO_4$ 为活化剂, 低温热解制备了改性生物炭, 并对其去除水中Cr(VI)的效果及机理进行了探究。研究了溶液pH、生物炭投加量、反应时间及初始质量浓度对去除效果的影响, 借助SEM、BET、XPS、FTIR表征了其结构和组成, 并探讨了去除机理。结果表明, 低温热解与高温热解制备的改性生物炭对Cr(VI)的去除效果无显著性差异, 且低温热解节能环保。低温热解磷酸改性生物炭(PBC350)去除Cr(VI)的最适条件为Cr(VI)的初始质量浓度为100 mg/L, 50 mL溶液中投加量为0.10 g, pH=2, 反应时间8 h, 在最适条件下, Cr(VI)的去除率达到99.0%, 约为未改性生物炭(BC350)的1.5倍。表征结果表明, PBC350表面形成了致密的、蜂窝状的孔隙结构, 比表面积为 $17.75 m^2/g$ , 比BC350的比表面积提升了近20倍, 同时, XPS和FTIR结果显示, PBC350成功掺杂了磷元素, 引入大量含磷(P-O)官能团, 能提供电子参与Cr(VI)还原, 提高了Cr(VI)的去除率。本研究为低温热解磷酸改性生物炭在废水重金属治理中的应用提供了理论基础。

**关键词:** 花生壳生物炭; 六价铬Cr(VI); 磷酸改性; 低温热解

**中图分类号:** TQ424.1; X703 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1673-3193.2024.04.012

**引用格式:** 赵啟超, 白红娟, 韩群英, 等. 低温热解磷酸改性花生壳生物炭的制备及对水中Cr(VI)的去除[J]. 中北大学学报(自然科学版), 2024, 45(4): 503-512.

ZHAO Qichao, BAI Hongjuan, HAN Qunying, et al. Preparation of  $H_3PO_4$ -modified peanut shell biochar at low temperature pyrolytic and efficient removal of Cr(VI) from water[J]. Journal of North University of China(Natural Science Edition), 2024, 45(4): 503-512.

## Preparation of $H_3PO_4$ -Modified Peanut Shell Biochar at Low Temperature Pyrolytic and Efficient Removal of Cr(VI) from Water

ZHAO Qichao, BAI Hongjuan, HAN Qunying, SUN Zhumei, LIU Pengxiao,  
WANG Zihao, YE Yuhan, WANG Yao

(School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** Modified biochar was prepared using peanut shell as raw material and  $H_3PO_4$  as activator at low pyrolysis temperatures, and its effect and mechanism of Cr(VI) removal from water were studied. The effects of solution pH, biochar dosage, reaction time and initial mass concentration on the performance of Cr(VI) removal were investigated, the structure and composition of the modified biochar were characterized by SEM, BET, XPS and FTIR., and analyzed the removal mechanism. The results show that there is no significant difference in the removal effect of Cr(VI) from modified biochar prepared by low temperature pyrolysis and higher temperature pyrolysis, the low pyrolysis temperature of modified biochar

收稿日期: 2023-10-13

基金项目: 山西省研究生教育创新项目(2022Y651); 大学生创新创业训练项目(202310110009)

作者简介: 赵啟超(1998-), 男, 硕士生, 主要从事环境功能材料的研究。

通信作者: 白红娟(1969-), 女, 教授, 博士, 主要从事环境功能材料及环境微生物技术的研究。E-mail: bhj44871@163.com。

(PBC350) have energy saving and environmental protection advantage. The optimum conditions for the removal of Cr(VI) by low pyrolysis temperature of modified biochar (PBC350) are initial concentration of Cr(VI) 100 mg/L, dosage of 0.10 g in 50 mL solution, pH=2, and reaction time of 8 h. Under the optimized conditions, the Cr(VI) removal rate reach 99.0%, which is about 1.5 times that of unmodified biochar (BC350). The characterization results show that the surface of PBC350 forms densely honeycomb pore structures, its specific surface area is 17.75 m<sup>2</sup>/g, which is nearly 20 times higher than that of BC350. Moreover, XPS and FTIR results show that PBC350 is successfully doped with P, and introduced a large number of phosphorus containing (P—O) functional groups, which can provide electrons to participate in Cr(VI) reduction reaction and increase the removal of Cr(VI). This study provides a theoretical basis for the application of low temperature pyrolytic phosphoric acid modified biochar in the treatment of heavy metals in wastewater.

**Key words:** peanut shell biochar; Cr(VI); phosphoric acid modification; low temperature pyrolysis

## 0 引言

铬及其化合物在工业上有着广泛的用途,但在生产和使用过程中易产生有毒害的含铬工业废水<sup>[1]</sup>。Cr(VI)比Cr(III)毒性大,具有致突变和致癌性,严重威胁着人类的健康<sup>[2]</sup>。因此,水体中重金属铬污染的去是是当前环境领域的研究热点<sup>[3]</sup>。

生物炭(Biochar)是生物质原料在无氧或部分缺氧环境下热解产生的固体产物,是一类富含碳的多孔材料。由于其表面富含官能团、高比表面积、离子交换能力强,被广泛应用于能源和环境等多个领域<sup>[4]</sup>。大多数原始生物炭表面带负电,对含氧阴离子的去除能力十分有限<sup>[5]</sup>。为提高生物炭对六价铬的去除效果,需要对生物炭进行改性。化学改性常用的活化剂包括H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、KOH、ZnCl<sub>2</sub>等<sup>[6]</sup>。H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>作为一种中强酸,不易挥发和分解,制备的改性生物炭掺杂磷元素,引入大量含磷(P—O)官能团,可以提供电子参与Cr(VI)还原<sup>[7-8]</sup>,同时,通过形成磷酸键和聚磷酸键促进交联,形成了致密的、蜂窝状的孔隙结构,可以增大比表面积,从而提高Cr(VI)的去除率<sup>[7,9]</sup>。

目前,磷酸改性生物炭的热解温度在400~700℃。Kumar等<sup>[8]</sup>在700℃热解制备了磷酸改性芡实壳生物炭,其具有较高的多孔性(比表面积为2636 m<sup>2</sup>/g,总孔隙体积为1.53 cm<sup>3</sup>/g),表面具有丰富的基团且形成了多孔结构,可以用作从废水废气中去除有害物的吸附剂。Jia等<sup>[7]</sup>在550℃热解制备了磷酸改性巴旦木壳生物炭(ABSB),其比表面积(1359.5 m<sup>2</sup>/g)约为未改性巴旦木壳生物炭(BSB)(371.87 m<sup>2</sup>/g)的4倍,对Cr(VI)吸附的机理包括氧化还原、络合、静电吸引和氢键。Alothman等<sup>[9]</sup>在

500℃热解制备了磷酸改性花生壳生物炭,比表面积为582.77 m<sup>2</sup>/g,孔隙体积为0.36 cm<sup>3</sup>/g,30℃时对Cr(VI)的最大吸附量为43.3 mg/g。近年来,少数文献报道了低温热解比高温热解制备的生物炭去除Cr(VI)的性能好,原理是利用生物炭表面更多官能团来实现Cr(VI)的去除。翟付杰等<sup>[10]</sup>研究发现热解温度400℃下制备的木棉生物炭对Cr(VI)的最大吸附量为25.3 mg/g,高于700℃下制备的生物炭(19.6 mg/g),其主要是通过官能团络合和静电吸附作用去除Cr(VI)。Xu等<sup>[11]</sup>在不同温度(300,500,700℃)下热解制备了未改性水草生物炭,300℃下制备的生物炭对Cr(VI)的最大吸附量为34.4 mg/g,为700℃下的5倍。高吸附能力可能归因于低温生物炭表面含有更丰富的官能团,增强了Cr(VI)的去除效果。鉴于此,低温热解制备磷酸改性生物炭去除Cr(VI)具有节能减排的优势。

全球每年的花生产量约为4398万t,而花生壳废弃物大部分被焚烧和填埋处理,未得到有效利用<sup>[12]</sup>。因此,将花生壳低温热解磷酸改性制成高效吸附材料是实现可持续发展目标的方法。本文从经济环保方面考虑,以花生壳为原料,采用H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>活化,低温热解制备磷酸改性生物炭。通过单因素实验考察溶液pH、生物炭投加量、反应时间及初始质量浓度对Cr(VI)去除效果的影响,结合SEM、BET、XPS、FTIR对样品进行表征分析,探究其对Cr(VI)的去除机制。

## 1 实验部分

### 1.1 材料

花生壳购自山西太原当地农业市场,重铬酸

钾( $K_2Cr_2O_7$ )购自天津市科密欧化学试剂开发中心,  $H_3PO_4$ (质量分数 85%)购自上海麦克林化学试剂有限公司(中国)。所有试剂均为分析纯。

## 1.2 改性生物炭的制备

将收集到的花生壳用去离子水洗净并在  $80\text{ }^\circ\text{C}$  下烘干, 粉碎过 200 目(0.075 mm)筛, 与质量分数为 60% 的  $H_3PO_4$  按固液比  $m(\text{g}):v(\text{mL})=1:1$  浸渍 12 h,  $80\text{ }^\circ\text{C}$  下烘干 12 h。取适量置于管式炉中, 先通入  $N_2(25\text{ mL}/\text{min})$  30 min 以去除空气, 以  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  速率升温至  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , 保温 1 h, 然后升温至 300, 350, 400, 500, 600,  $700\text{ }^\circ\text{C}$  下热解 2 h, 热解结束待管式炉自然冷却至室温后取出, 使用去离子水冲洗至 pH 为中性,  $80\text{ }^\circ\text{C}$  烘干 12 h, 研磨过 60 目(0.25 mm)筛备用, 即得改性花生壳基生物炭, 在相同步骤下制备未经  $H_3PO_4$  处理的原始生物炭, 将改性生物炭标记为  $PBC_x$ , 未改性生物炭标记为  $BC_x$ ,  $x$  代表热解温度。

## 1.3 生物炭的表征

利用扫描电子显微镜 SEM(Tescan, MIRA LMS, 捷克)分析生物炭改性前后的表面形貌。利用比表面积及孔径分析仪(Micromeritics, ASAP 2460, 美国)测量生物炭的比表面积和孔结构等特征参数。利用热失重分析仪(Mettler Toledo, TGA 1, 德国)分析花生壳的热解失重过程。利用 FTIR(Bruker, TENSOR27, 德国)测定生物炭表面官能团。利用 X 射线光电子能谱 XPS(Thermo Scientific, ESCALABXi, 美国)对样品表面的元素组成、含量和价态进行分析测试。

## 1.4 试验设计

设计试验对 Cr(VI) 在生物炭上的去除行为进行分批研究。首先将 2.829 g 的  $K_2Cr_2O_7$  溶于 1 000 mL 去离子水中制得标准溶液储备液(1 000 mg/L)。所有实验过程所需溶液均由储备液稀释得到。将适量 Cr(VI) 储备液稀释, 取 50 mL 置于 100 mL 锥形瓶中, 实验反应温度设为  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , 恒温摇床的转速为 180 r/min。取 50 mL 质量浓度为 100 mg/L 的 Cr(VI) 溶液, 并置于 100 mL 锥形瓶中, 研究不同的生物炭投加量(0.03~0.20 g)、pH(2~11)、Cr(VI) 初始质量浓度(80~400 mg/L)、反应时间(5~480 min) 参数对去除 Cr(VI) 的影响。实验过程中改变 1 个影响因素, 固定其它 3 个条件, 进而确定去除 Cr(VI) 的最

适条件。用 0.2 mol/L 的 HCl 和 NaOH 溶液调节 pH。每组实验做 3 次平行实验, 结果取平均值。

用紫外可见分光光度计(UV-2100)在 540 nm 波长处(GB/T7467-1987)测定 Cr(VI) 的浓度<sup>[13]</sup>。Cr(VI) 的去除率  $R$  的计算公式为

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

式中:  $C_0$ ,  $C_e$  分别为 Cr(VI) 溶液的初始和平衡质量浓度, mg/L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热解温度对 $PBC_x$ 去除 Cr(VI) 的影响

通过探究不同热解温度下制备的  $H_3PO_4$  改性生物炭去除 Cr(VI) 的效果, 确定出最优的热解温度。向 50 mL 100 mg/L Cr(VI) 溶液中加入 0.10 g 不同热解温度制备的改性生物炭, 调节 pH 为 2,  $30\text{ }^\circ\text{C}$  下振荡 24 h 以保证反应的完全性, 测定滤液中 Cr(VI) 的质量浓度。如图 1 所示, 低温热解磷酸改性制备的生物炭( $PBC_{350}$ )对 Cr(VI) 的去除率达到 99.0%, 且与较高温(400, 500, 600,  $700\text{ }^\circ\text{C}$ )下热解磷酸改性生物炭对 Cr(VI) 的去除率无显著差异,  $PBC_{300}$  对 Cr(VI) 的去除率为 91.0%, 与  $PBC_{350}$  存在显著性差异。图 1 中, a 和 b 表示结果有无显著差异, 即 a 与 a 之间无显著差异, a 与 b 之间有显著差异。

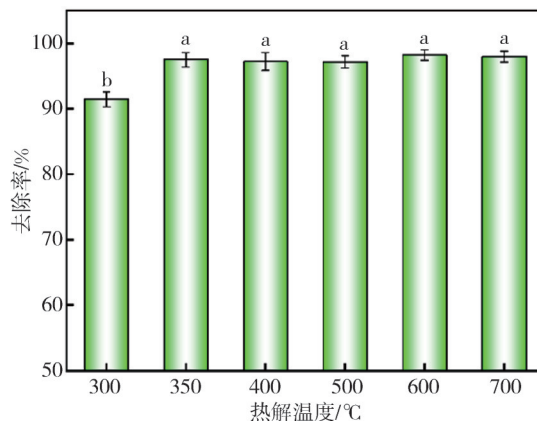


图 1 不同热解温度制备  $PBC_x$  对 Cr(VI) 的去除

Fig. 1 Removal of Cr(VI) from  $PBC_x$  prepared at different pyrolysis temperatures the removal rate of Cr(VI)

通常情况下, 随着热解温度的升高, 改性生物炭的比表面积增大, 吸附位点增加, 吸附能力应与热解温度成正比<sup>[14]</sup>。但本研究中 Cr(VI) 的去除率并没有随热解温度升高而显著提升, 推测低温热解磷酸改性生物炭对 Cr(VI) 去除率高的原因可能是磷酸改性引入大量含磷(P-O)官能团, 提供了电子参与

Cr(VI)还原。低温热解制备的PBC350具有节能减排的优势,所以选择其进行后续去除实验。

## 2.2 不同因素对PBC350与BC350去除Cr(VI)效果的影响

### 2.2.1 生物炭投加量对去除Cr(VI)效果的影响

不同生物炭投加量对去除Cr(VI)效果的影响如图2所示。溶液Cr(VI)的初始质量浓度为100 mg/L, pH=2, 反应时间8 h, 投加量为0.03~0.10 g时, PBC350对Cr(VI)的去除率从65.9%增加至99.0%, BC350的去除率从47.5%增加至70.7%; BC350在投加量增加至0.15 g时对Cr(VI)的去除率提高至95.3%, 去除效果随着生物炭投加量增加而提高, 这可能是由于生物炭提供了更多的有效活性位点和含氧官能团<sup>[15]</sup>。PBC350在更低投加量下可以达到更高的去除效果, 说明磷酸改性增强了Cr(VI)的去除率。投加量为0.10 g时, PBC350能够提供足够的活性位点, 因此选择0.10 g投加量用于后续实验。

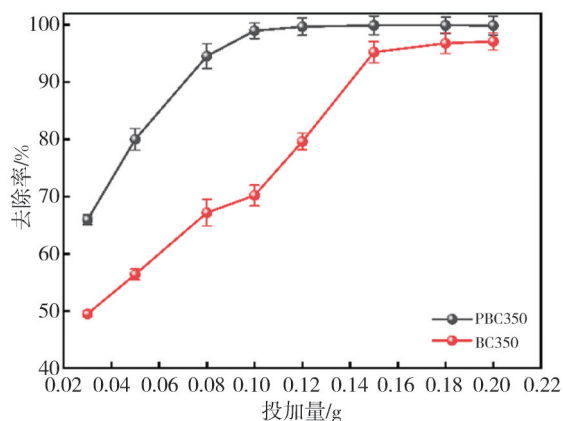


图2 生物炭投加量对Cr(VI)去除率的影响

Fig. 2 Effect of biochar dosage on the removal rate of Cr(VI)

### 2.2.2 pH对去除Cr(VI)效果的影响

溶液的pH会直接影响Cr(VI)的离子存在形式、生物炭的表面电荷和官能团, 进而影响生物炭的吸附性能<sup>[16]</sup>。溶液初始pH(2~11)对PBC350和BC350的去除效果影响如图3所示, 溶液Cr(VI)的初始质量浓度为100 mg/L, 投加量0.10 g, 反应时间8 h, 在pH值为2时, PBC350和BC350的去除效果最好, 去除率分别达到99.0%和70.7%, 随着pH值的升高, 去除效果显著下降, 这与Zeng等<sup>[13]</sup>关于pH对Cr(VI)去除效果影响的研究结论一致。在酸性条件下, Cr(VI)主要以 $\text{HCrO}_4^-$ 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 存在, 随着pH值的升高, Cr(VI)主要以 $\text{CrO}_4^{2-}$ 存在,  $\text{HCrO}_4^-$ 比 $\text{CrO}_4^{2-}$ 有较

高的吸附自由能, 更容易被吸附<sup>[17]</sup>。溶液中 $\text{OH}^-$ 的量随着pH值的升高而逐渐增加, 会与 $\text{CrO}_4^{2-}$ 产生竞争吸附<sup>[18]</sup>。酸性条件下溶液中的大量质子有利于Cr(VI)还原为Cr(III)。如式(2)和式(3), 生物炭表面官能团的质子化也增强了Cr(VI)阴离子和生物炭之间的静电吸引<sup>[7,19]</sup>, 一些含氧官能团, 例如 $-\text{OH}$ 和 $-\text{COOH}$ 容易被质子化形成 $-\text{OH}_2^+$ 和 $-\text{COOH}_2^+$ , 并与Cr(VI)阴离子形成配合物<sup>[20]</sup>。因此, 在后续实验中调整溶液的pH值为2。

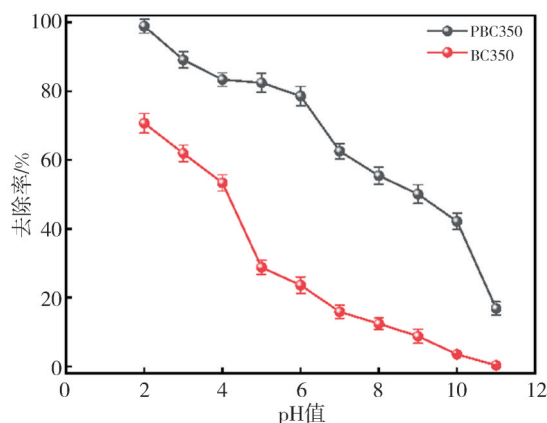
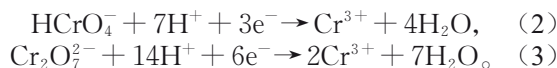


图3 初始pH对Cr(VI)去除率的影响

Fig. 3 Effect of initial pH on the removal rate of Cr(VI)

### 2.2.3 初始质量浓度和反应时间对Cr(VI)去除的影响

反应时间对Cr(VI)去除的影响如图4所示。可以看出, 当溶液Cr(VI)的初始质量浓度为100 mg/L, pH=2, 投加量0.10 g时, 随着时间的增加, Cr(VI)的去除率增加, 5~90 min去除率急剧增加, 这是由于反应初期PBC350和BC350有丰富的活性位点及官能团可供Cr(VI)结合<sup>[21]</sup>。

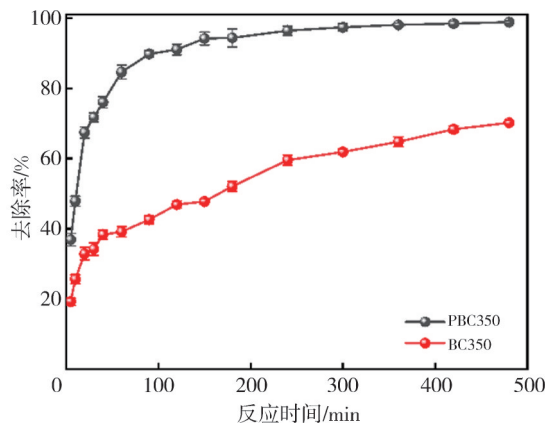


图4 反应时间对Cr(VI)去除率的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on the removal rate of Cr(VI)

120~420 min 内对 Cr(VI) 的去除速度增长缓慢, 这是因为大部分活性位点和官能团已经与 Cr(VI) 结合, Cr(VI) 离子需要在孔结构的深处与活性位点结合, 表面阻力较大<sup>[13]</sup>。420~480 min 内对 Cr(VI) 的去除率变化不明显, 可以判断在 480 min 左右反应趋于平衡。反应平衡时 PBC350 的去除率为 99.0%, 高于 BC350(70.7%)。

不同 Cr(VI) 初始质量浓度对 PBC350 和 BC350 去除的影响如图 5 所示。可以看出, 当溶液 pH=2, 投加量 0.10 g, 反应时间 8 h 时, 随着 Cr(VI) 初始质量浓度从 80 mg/L 提高到 400 mg/L, PBC350 和 BC350 对 Cr(VI) 的去除率显著下降, 这是因为溶液 Cr(VI) 质量浓度增加, 而生物炭表面的活性位点和官能团有限, 不能结合更多的 Cr(VI) 离子<sup>[22]</sup>, 因此, 质量浓度越高, 去除率越低。当 Cr(VI) 的质量浓度 ≤120 mg/L 时, PBC350 的去除率达到 95.0% 以上, 具有较好的去除效果。

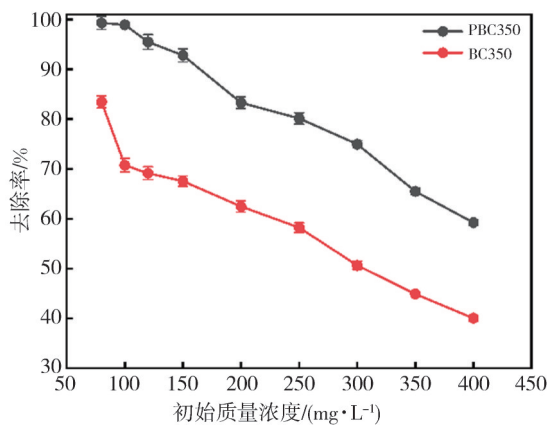


图 5 初始质量浓度对 Cr(VI) 去除率的影响

Fig. 5 Effect of initial mass concentration on the removal rate of Cr(VI)

### 2.2.4 解吸和重复使用

对 PBC350 进行吸附解吸循环试验以判断它的重复利用性。这里使用 1 mol/L 的 NaOH 作为洗脱剂<sup>[2]</sup>。在碱性溶液下, 生物炭表面带负电, Cr(VI) 由于和表面质子及有效官能团产生了静电排斥作用而解吸回溶液<sup>[7]</sup>。解吸过程中可以观察到溶液颜色变为橙黄色。

解吸循环结果如图 6 所示, 经过 5 次重复使用, PBC350 的去除率从 99.0% 降低至 68.4%, BC350 的去除率从 70.7% 下降到 32.3%。随着解吸次数的增加, 生物炭的去除性能降低。这可能是因为洗脱剂降低了生物炭上一些活性位点的活性<sup>[19]</sup>。总之, PBC350 具有良好的可重复使用性, 是具有很高经济利用性的吸附材料。

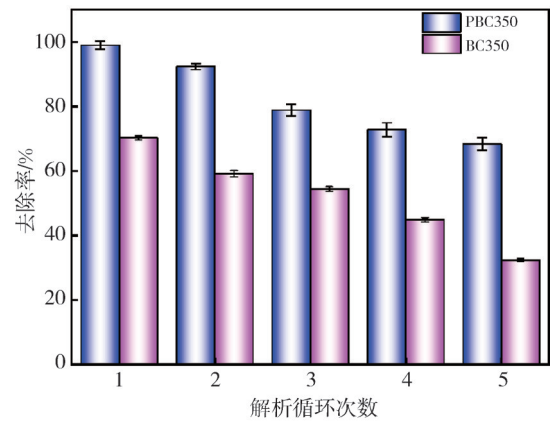


图 6 5 次解吸循环对 Cr(VI) 去除率的影响

Fig. 6 Effect of five desorption cycles on the removal rate of Cr(VI)

## 2.3 生物炭 PBC350 和 BC350 的表征

### 2.3.1 热重曲线分析

图 7 为花生壳在升温速率为 10 °C/min, 50 mL/min N<sub>2</sub> 条件下测定的热重曲线, 可以看到花生壳的热解失重分为 3 个阶段。第一阶段为在 50~127 °C 左右, 花生壳的质量损失为 4.17%, 这是水分和其中某些挥发性物质的逸出<sup>[23]</sup>。第二阶段为 130~370 °C, 花生壳发生急速失重, 最大质量损失为 76.39%, 这是半纤维素和纤维素的分解。第三阶段为 370~800 °C, 质量损失开始变缓, 损失占比 19.44%, 这是木质素以及部分第二阶段形成的有机物的分解<sup>[24]</sup>。在 350 °C 时热解花生壳, 生物质的主要成分可以实现大部分裂解, 剩余残渣形成生物炭, 这与 Kushwaha 等<sup>[24]</sup>的研究结果相符。此外, 低热解温度下生物质中的有机物以 CO<sub>2</sub> 等形式存在, 挥发更少, 碳元素更大限度地被固定下来, 因此可以在实现碳中和方面发挥关键作用<sup>[25]</sup>。

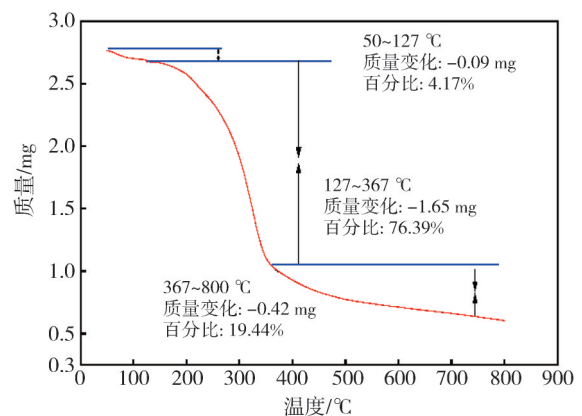


图 7 花生壳的热重曲线

Fig. 7 Thermogravimetric curve for peanut shell feedstock

### 2.3.2 SEM分析

SEM扫描结果如图8所示,可以观察到PBC350和BC350表面均产生孔隙结构,BC350的孔道没有相互连接,而在PBC350上观察到彼此紧密连接,表面形成了致密的蜂窝状的孔隙结构。PBC350中发达的孔隙可归因于 $H_3PO_4$ 的改性。制备过程中 $H_3PO_4$ 扩散到木质纤维素材料的纹理中,反应形成磷酸盐,在所需温度下碳化时,化学浸渍剂蒸发,使剩余的碳结构多孔,从而增加了孔体积和比表面积<sup>[9]</sup>。

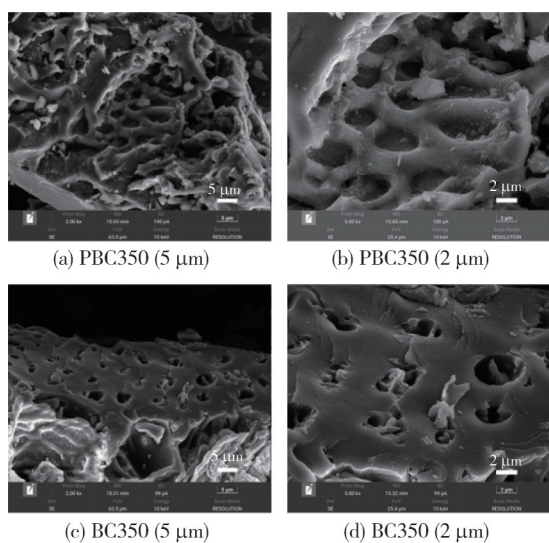


图8 PBC350和BC350的SEM图

Fig. 8 SEM images of PBC350 and BC350

### 2.3.3 BET分析

通过氮气吸脱附实验测定生物炭的比表面积以及孔径分布情况,结果如图9所示。可以看出,所有材料都具有IV型吸附等温线,出现了代表介孔材料特征的H4型磁滞回线,生物炭的孔径集中在2~10 nm,这也符合介孔的特征<sup>[26]</sup>。随着热解温度的提高,改性生物炭的比表面积和孔体积增大,如表1所示。

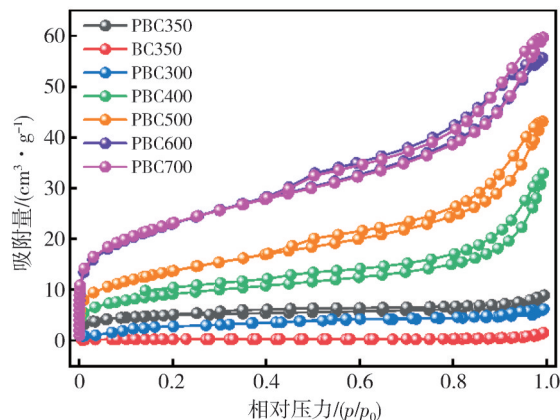
表1 PBC350和BC350比表面积和孔径的分析

Tab. 1 Surface area and pore volume analysis of PBC350 and BC350 carbon samples

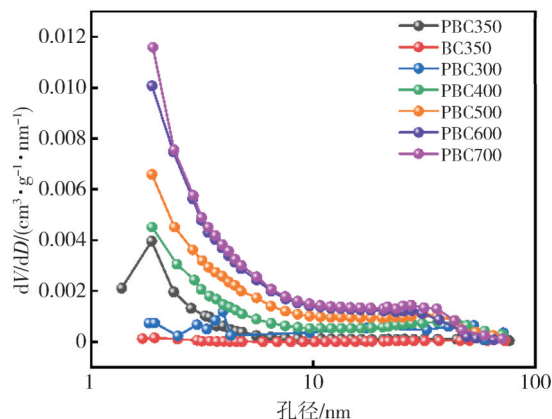
样品	比表面积/( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	孔径/nm	孔体积/( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )
PBC300	4.62	6.93	0.008
PBC350	17.75	3.11	0.014
PBC400	32.12	3.02	0.050
PBC500	47.80	2.79	0.067
PBC600	79.89	2.48	0.077
PBC700	80.22	2.30	0.082
BC350	0.87	11.47	0.002 4

由表1可以看出,PBC300的比表面积为 $4.62 m^2/g$ ,PBC700达到 $80.22 m^2/g$ 。这是因为

热解温度升高有利于更多有机物分解并以气体形式挥发,导致孔体积及比表面积增大<sup>[27]</sup>。PBC350的比表面积为 $17.75 m^2/g$ ,比未改性的BC350的比表面积( $0.87 m^2/g$ )提升了近20倍,孔体积从 $0.002 4 cm^3/g$ 提升至 $0.014 cm^3/g$ ,而孔径却从 $11.47 nm$ 减小至 $3.11 nm$ ,证明 $H_3PO_4$ 改性确实在很大程度上改变了生物炭的表面特性。



(a) PBC350和BC350的氮气吸脱附曲线图



(b) PBC350和BC350的孔径分布图

图9 PBC350和BC350的氮气吸脱附曲线和孔径分布图

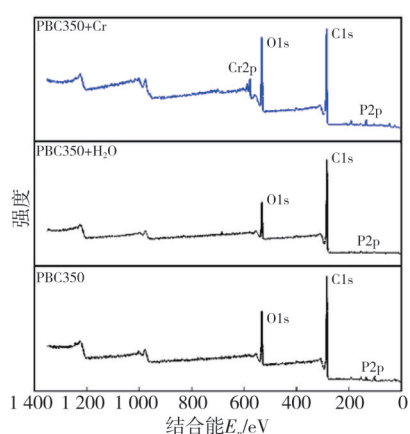
Fig. 9 Nitrogen adsorption and desorption curves and pore size distribution of PBC350 and BC350

### 2.3.4 XPS分析

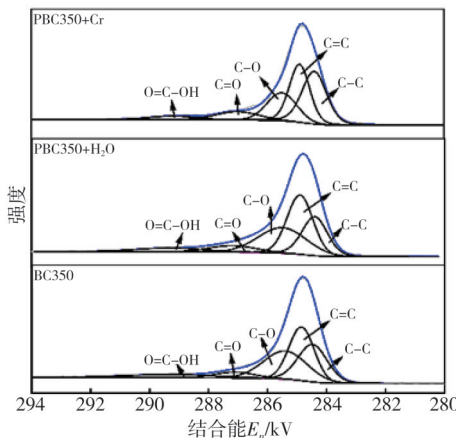
图10为PBC350去除Cr(VI)前后及处理去离子水后的XPS全谱和元素窄谱结果。图10(a)显示PBC350出现了C 1s、O 1s和P 2p相关的峰,吸附后的PBC350还出现了Cr 2p的新峰,说明Cr成功吸附在PBC350的表面<sup>[28]</sup>。图10(b)为对C 1s窄谱的分析,可以拟合出C—C、C=C、C—O(苯酚、醇或醚)、C=O(羰基)和O—C—OH(羧基或酯基)五个峰<sup>[7]</sup>。去除Cr(VI)前后,C=O含量从5.77%增加到8.64%,同时C—O含量从28.58%减少到20.75%,可能是由于在酸性条件下,Cr(VI)会把C—O基团氧化形成C=O基<sup>[29]</sup>。图10

(c) 为 O1s 的窄谱分析, 可以观察到 C=O/P=O、C-O/C-O-P 和 P-O-P/-OH 三个拟合峰, 以及去除后还出现新的 Cr-O 峰<sup>[28]</sup>。C-O/C-O-P 的相对含量在吸附后下降, 而 C=O/P=O 的含量上升。这是因为在 PBC 还原 Cr(VI) 的过程中, O 原子作为供电子体, C-O 和 C-O-P

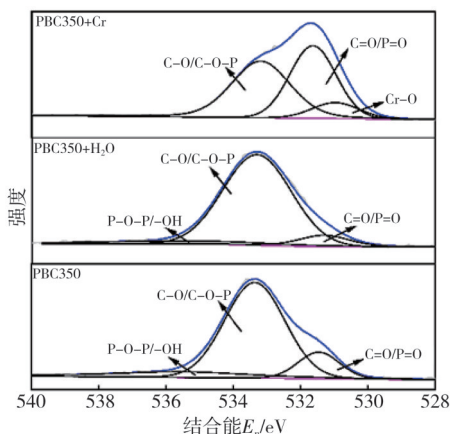
键在反应过程中被氧化为 C=O 和 P=O 键, Cr(VI) 则被还原为 Cr(III)<sup>[30]</sup>。图 10(d) 为 P 2p 的窄谱分析, 133.9, 134.9 和 136.8 eV 分别代表磷酸盐、偏磷酸盐和 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的拟合峰, 去除 Cr(VI) 后 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 特征峰消失, 这是因为 P-O 键在吸附过程中参与化学反应, 转变为磷酸盐和偏磷酸盐<sup>[22,31]</sup>。



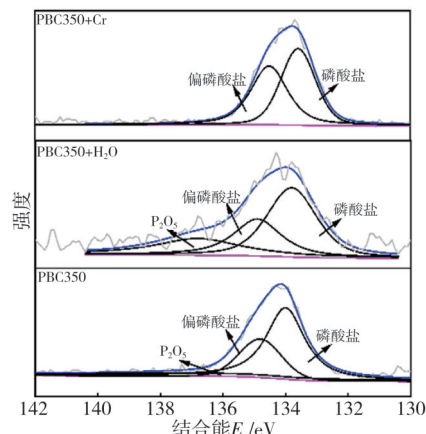
(a) PBC350 样品的 XPS 全谱图



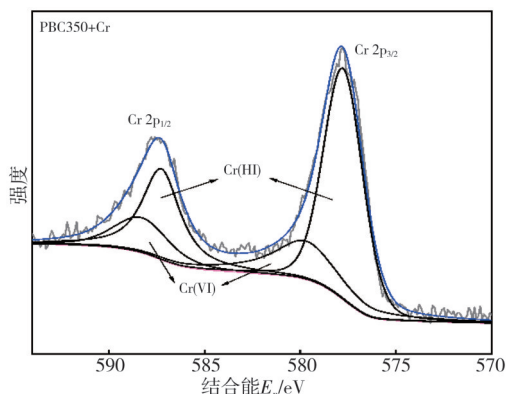
(b) PBC350 去除 Cr(VI) 前后的 C 1s 光谱图



(c) PBC350 去除 Cr(VI) 前后的 O 1s 光谱图



(d) PBC350 去除 Cr(VI) 前后的 P 2p 光谱图



(e) PBC350 去除 Cr(VI) 后的 Cr 2p 光谱图

图 10 PBC350 去除 Cr(VI) 前后的 XPS 光电子能谱图

Fig. 10 X-ray photoelectron spectra (XPS) spectra of PBC350 before and after remove

对PBC350处理去离子水后的XPS图谱进行分析,结果表明各官能团的含量与PBC350相比变化不大,说明PBC350材料性能稳定,去除过程中与Cr(VI)反应是导致官能团变化的主要原因。图10(e)为Cr的窄谱分析,577.8和587.3 eV处代表Cr(III),579.8和588.3 eV处的峰代表Cr(VI)<sup>[7]</sup>。Cr(III)和Cr(VI)在Cr 2p<sub>1/2</sub>轨道的含量为67.55%和32.45%,在Cr 2p<sub>3/2</sub>轨道的含量为72.70%和27.30%,大部分

表2 去除Cr(VI)前后PBC350的XPS C 1s, O 1s, P 2p, Cr 2p 组成及相对原子百分比

Tab. 2 Components of C 1s, O 1s, P 2p and Cr 2p for the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra and their relative percentage in biochar before and after reaction with Cr(VI)

元素	成分	PBC350		PBC350+H <sub>2</sub> O		PBC350+Cr	
		结合能/eV	百分比/%	结合能/eV	百分比/%	结合能/eV	百分比/%
C 1s	C—C	284.48	26.93	284.40	23.66	284.39	35.26
	C=C	284.85	31.62	284.90	35.20	284.89	31.58
	C—O	285.40	28.58	285.50	27.73	285.49	20.75
	C=O	287.10	5.77	287.20	6.55	286.99	8.64
	O=C—OH	289.30	7.08	289.30	6.85	289.19	3.75
O 1s	C=O/P=O	531.5	13.96	531.29	12.87	531.6	43.51
	C—O/C—O—P	533.4	72.52	533.30	76.30	533.2	46.88
	P—O—P/—OH	535.5	13.52	535.31	10.93	—	—
P 2p	Cr—O	—	—	—	—	530.9	9.61
	磷酸盐	134.0	58.39	133.79	51.06	133.6	52.86
	偏磷酸盐	134.9	24.17	134.90	28.07	134.5	47.14
Cr 2p 1/2	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	136.8	17.49	136.79	20.87	—	—
	Cr(III)	—	—	—	—	577.8	72.70
	Cr(VI)	—	—	—	—	579.7	27.30
Cr 2p 3/2	Cr(III)	—	—	—	—	587.3	67.55
	Cr(VI)	—	—	—	—	588.3	32.45

### 2.3.5 FTIR分析

图11为BC350、PBC350和PBC350去除后(PBC350+Cr(VI))的FTIR光谱。其中,在3200~3500 cm<sup>-1</sup>范围内代表氢键的分子间拉伸,在3380 cm<sup>-1</sup>附近出现的宽吸收峰是羟基(可能来自羧基、酚和醇)的特征峰<sup>[32]</sup>。吸附Cr(VI)后羟基的峰强减弱可能是一OH质子化与Cr(VI)形成配合物<sup>[33]</sup>。1687 cm<sup>-1</sup>为芳香环的C=O非共轭振动,1590 cm<sup>-1</sup>处峰可能与芳香族C=C的伸缩振动相关,1440 cm<sup>-1</sup>为羧基中的C=O双键伸缩振动<sup>[29]</sup>。吸附Cr(VI)后峰强增强表明一些官能团被氧化为C=O。1190 cm<sup>-1</sup>和1085 cm<sup>-1</sup>分别为C—O键伸缩振动和醚类中的C=O振动<sup>[25]</sup>,C—O键峰在吸附Cr(VI)后减弱。960 cm<sup>-1</sup>左右为P—O键的对称伸缩振动或者可能为一POOH中的P—O=拉伸、P—OH弯曲、聚磷酸盐中的P—O—P不对称拉伸,而BC350未出现这种现象,这表明H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>改性在生物炭表面形成了磷酸盐配合物<sup>[22]</sup>。去除Cr(VI)后P—O键峰强削弱,这可能是P—O键参与了还原Cr(VI)的过程。官能团的变化与XPS分析结果一致,C—O,P—O键的减

弱和C=O键的增强表明生物炭去除Cr(VI)的机理主要为官能团对Cr(VI)的氧化还原。

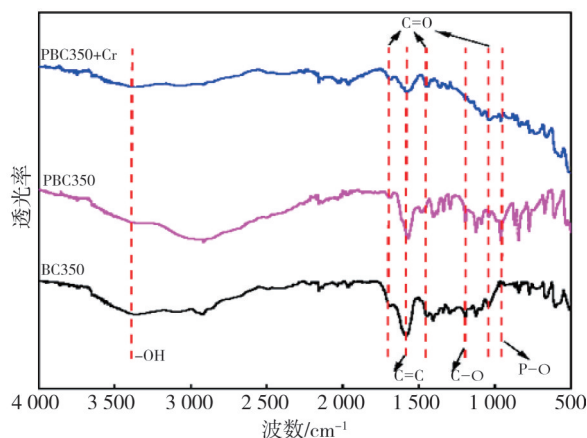


图11 BC350, PBC350和PBC350+Cr(VI)的红外光谱图  
Fig. 11 FTIR spectra of BC350, PBC350 and PBC350+Cr(VI)

## 3 结论

1) 本文以花生壳为原料, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>为改性剂, 在350 °C下热解制备出去除效果良好的改性生物炭, 与在较高温或高温热解温度下制备得到的改性生物炭去除效果无显著差异。PBC350对

Cr(VI) 具有较好的去除效果, 在 pH=2, 投加量 0.10 g, 反应 8 h, 初始质量浓度 100 mg/L 下, PBC350 对 Cr(VI) 的去除率为 99.0%, 约为 BC350 的 1.5 倍, 且表现出稳定的可重复利用性, 是一种低成本且高效的吸附材料。

2) 磷酸改性增加了生物炭的比表面积、孔体积以及官能团, PBC350 比表面积为 BC350 的 20 倍, 且成功引入 P 元素, 形成的含磷官能团增强了 PBC350 对 Cr(VI) 的去除效果。

3) 结合表征及单因素实验探究表明, 改性生物炭去除 Cr(VI) 的机理主要为氧化还原, 酸性条件下, 生物炭表面存在的 C—O 键、P—O 键中富电子的 O 原子会与 Cr(VI) 发生氧化还原, 将 Cr(VI) 还原为 Cr(III), 部分 Cr(III) 通过离子交换和络合作用结合在生物炭表面。其次, Cr(VI) 在酸性条件下与生物炭表面的带正电的质子和有效官能团通过静电吸引作用吸附在表面, 低 pH 下,  $\text{HCrO}_4^-$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  与生物炭之间形成配合物, 通过物理吸附将 Cr(VI) 吸附在生物炭表面。

#### 参考文献:

- [1] 陈璐西, 段志鹏, 张小橙, 等. 活性炭及硫化双因素改性纳米零价铁去除溶液中 Cr(VI) 的特性及条件优化研究[J]. 环境科学学报, 2023, 43(7): 160-171  
CHEN Luxi, DUAN Zhipeng, ZHANG Xiaocheng, et al. Study on characteristics and optimization of activated carbon and sulfide dual-modified nanoscale zero-valent iron in the removal of Cr(VI) from water[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2023, 43(7): 160-171. (in Chinese)
- [2] KUMAR A, UPADHYAY S N, MISHRA P K, et al. Multivariable modeling, optimization and experimental study of Cr(VI) removal from aqueous solution using peanut shell biochar [J]. Environmental Research, 2022, 215: 114287.
- [3] QING Y F, GAO W, LONG Y T, et al. Functionalized titanium-based MOF for Cr(VI) removal from wastewater [J]. Inorganic Chemistry, 2023, 62(18): 6909-6919.
- [4] YANG Y, QIANG A, LIN J, et al. Unraveling sorption of Cr(VI) from aqueous solution by  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{ZnCl}_2$ -modified corn stalks biochar: implicit mechanism and application[J]. Bioresource Technology, 2020, 297: 122466.
- [5] 王梓婷, 邹家伟, 周集体, 等. 针铁矿改性生物炭的制备及对 Cr(VI) 的吸附性能研究[J]. 环境工程, 2022, 40(11): 98-104.  
WANG Ziting, ZOU Jiawei, ZHOU Jiti, et al. Preparation of goethite-modified biochar and its adsorption capacity on Cr(VI) [J]. Environmental Engineering, 2022, 40(11): 98-104. (in Chinese)
- [6] PETER A, CHABOT B, LORANGER E. Enhanced activation of ultrasonic pre-treated softwood biochar for efficient heavy metal removal from water[J]. Journal of Environmental Management, 2021, 290: 112569.
- [7] JIA X X, ZHANG Y Q, HE Z, et al. Mesopore-rich badam-shell biochar for efficient adsorption of Cr(VI) from aqueous solution [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(4): 105634.
- [8] KUMAR A, JENA H M. Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by prepared high surface area activated carbon from Fox nutshell by chemical activation with  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(2): 2032-2041.
- [9] ALOTHMAN Z A, NAUSHAD M, ALI R. Kinetic equilibrium isotherm and thermodynamic studies of Cr(VI) adsorption onto low-cost adsorbent developed from peanut shell activated with phosphoric acid [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, 20: 3351-3365.
- [10] 翟付杰, 张超, 宋刚福, 等. 木棉生物炭对水体中 Cr(VI) 的吸附特性和机制研究[J]. 环境科学学报, 2021, 41(5): 1891-1900.  
ZHAI Fujie, ZHANG Chao, SONG Gangfu, et al. The adsorption mechanism of kapok biochar on Cr(VI) in aqueous solution [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2021, 41(5): 1891-1900. (in Chinese)
- [11] XU Z B, XU X Y, ZHANG Y, et al. Pyrolysis-temperature depended electron donating and mediating mechanisms of biochar for Cr(VI) reduction[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 388: 121794.
- [12] KUMAR M, RAI D, BHARDWAJ G, et al. Pyrolysis of peanut shell: kinetic analysis and optimization of thermal degradation process [J]. Industrial Crops and Products, 2021, 174: 114128.
- [13] ZENG H T, ZENG H 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.
- [14] KIM W K, SHIM T, KIM Y S, et al. Characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from a giant miscanthus at different pyrolytic temperatures [J]. Bioresource Technology, 2013, 138: 266-270.
- [15] 曾涛涛, 农海杜, 沙海超, 等. 污泥基生物炭负载纳

- 米零价铁去除Cr(VI)的性能与机制[J]. 复合材料学报, 2023, 40(2): 1037-1049.
- ZENG Taotao, NONG Haidu, SHA Haichao, et al. Performance and mechanism of Cr(VI) removal by sludge-derived biochar loaded with nanoscale zero-valent iron[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(2): 1037-1049. (in Chinese)
- [16] CHEN X, FAN G J, LI H B, et al. Nanoscale zero-valent iron particles supported on sludge-based biochar for the removal of chromium(VI) from aqueous system[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 29(3): 3853-3863.
- [17] PANG Y, ZENG G M, TANG L, et al. Preparation and application of stability enhanced magnetic nanoparticles for rapid removal of Cr(VI)[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 175: 222-227.
- [18] KANG L, YANG H P, WANG L N, et al. Facile integration of FeS and titanate nanotubes for efficient removal of total Cr from aqueous solution: synergy in simultaneous reduction of Cr(VI) and adsorption of Cr(III)[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 398: 122834.
- [19] LIN C, LUO W J, LUO T T, et al. A study on adsorption of Cr(VI) by modified rice straw: Characteristics, performances and mechanism[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 196: 626-634.
- [20] SINHA R, KUMAR R, SHARMA P, et al. Removal of hexavalent chromium via biochar-based adsorbents: State-of-the-art, challenges, and future perspectives[J]. Journal of Environmental Management, 2022, 317: 115356.
- [21] XU D Y, SUN T, JIA H T, et al. The performance and mechanism of Cr(VI) adsorption by biochar derived from potamogeton crispus at different pyrolysis temperatures[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2022, 167: 105662.
- [22] 邢献军, 罗甜, 卜玉蒸, 等. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>活化核桃壳制备活性炭及在Cr(VI)吸附中的应用[J]. 化工进展, 2023, 42(3): 1527-1539.
- XING Xianjun, LUO Tian, BU Yuzheng, et al. Preparation of biochar from walnut shells activated by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and its application in Cr(VI) adsorption[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, 42(3): 1527-1539. (in Chinese)
- [23] HAI A, BHARATH G, DAUD M, et al. Valorization of groundnut shell via pyrolysis: Product distribution, thermodynamic analysis, kinetic estimation, and artificial neural network modeling[J]. Chemosphere, 2021, 283: 131162.
- [24] KUSHWAHA R, SINGH R S, MOHAN D. Comparative study for sorption of arsenic on peanut shell biochar and modified peanut shell biochar[J]. Biore-source Technology, 2023, 375: 128831.
- [25] XIA L L, CHEN W H, LU B F, et al. Climate mitigation potential of sustainable biochar production in China[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2023, 175: 113145.
- [26] CUI Y P, WANG H L, XU X N, et al. Nitrogen-doped porous carbons derived from a natural polysaccharide for multiple energy storage devices[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2018, 2(2): 381-391.
- [27] 林珈羽, 张越, 刘沅, 等. 不同原料和炭化温度下制备的生物炭结构和性质[J]. 环境工程学报, 2016, 10(6): 3200-3206.
- LIN Jiayu, ZHANG Yue, LIU Yuan, et al. Structure and properties of biochar under different materials and carbonization temperatures[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(6): 3200-3206. (in Chinese)
- [28] CHEN M X, HE F F, HU D W, et al. Broadened operating pH range for adsorption/reduction of aqueous Cr(VI) using biochar from directly treated jute(*Corchorus capsularis* L.) fibers by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 381: 122739.
- [29] 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.
- [30] ZHAO N, ZHAO C F, LV Y H, et al. Adsorption and coadsorption mechanisms of Cr(VI) and organic contaminants on H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> treated biochar[J]. Chemosphere, 2017, 186: 422-429.
- [31] GAO Y, YUE Q Y, GAO B Y, et al. Comparisons of porous, surface chemistry and adsorption properties of carbon derived from *Enteromorpha prolifera* activated by H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and KOH[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 232: 582-590.
- [32] BHATTI Z A, QURESHI K, MAITLO G, et al. Study of PAN fiber and iron ore adsorbents for arsenic removal[J]. Civil Engineering Journal, 2020, 6(3): 548-562.
- [33] ZHANG H, XIAO R, LI R H, et al. Enhanced aqueous Cr(VI) removal using chitosan-modified magnetic biochars derived from bamboo residues, Chemosphere, 2020, 261: 127694.