

溶液初始 pH 值及裂解温度对玉米秸秆基生物炭吸附 Cr(VI) 的影响

王 帅, 商建英*, 胡克林, 王 博, 徐东昊, 杨 雯, 郑晓丽, 晏朝睿

(中国农业大学资源与环境学院, 北京 100193)

摘 要:以玉米秸秆为原料,在 300、450 °C 和 600 °C 下裂解得到 3 种生物炭,通过批处理实验讨论了溶液初始 pH 值和裂解温度对玉米秸秆及其生物炭吸附 Cr(VI) 的影响,并用吸附动力学模型和等温吸附模型对实验结果进行拟合。结果表明:对于同种吸附材料而言,溶液初始 pH 值越低,玉米秸秆及其生物炭对 Cr(VI) 的吸附量越大;当溶液初始 pH 值为 3 或 5 时,对 Cr(VI) 的吸附性能大小顺序为:玉米秸秆>生物炭 300 °C>生物炭 450 °C>生物炭 600 °C;当溶液初始 pH=1 时,对 Cr(VI) 的吸附性能大小顺序为:生物炭 300 °C>玉米秸秆>生物炭 450 °C>生物炭 600 °C,且生物炭 300 °C 对 Cr(VI) 的最大吸附量约为 141.24 mg·g⁻¹。可见,溶液初始 pH 值越低,生物炭的裂解温度越低,越有利于生物炭对 Cr(VI) 的吸附。

关键词:玉米秸秆;生物炭;Cr(VI);吸附;pH;裂解温度

中图分类号:X71 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-6819(2016)05-0443-06

doi: 10.13254/j.jare.2016.0006

引用格式:

王 帅, 商建英, 胡克林, 等. 溶液初始 pH 值及裂解温度对玉米秸秆基生物炭吸附 Cr(VI) 的影响[J]. 农业资源与环境学报, 2016, 33(5): 443-448.

WANG Shuai, SHANG Jian-ying, HU Ke-lin, et al. Impact of Initial pH and Pyrolysis Temperature on the Adsorption of Cr(VI) from Aqueous Solutions on Corn Straw-based Materials[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2016, 33(5): 443-448.

Impact of Initial pH and Pyrolysis Temperature on the Adsorption of Cr(VI) from Aqueous Solutions on Corn Straw-based Materials

WANG Shuai, SHANG Jian-ying*, HU Ke-lin, WANG Bo, XU Dong-hao, YANG Wen, ZHENG Xiao-li, YAN Chao-rui

(College of Resources and Environment, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

Abstract: Batch experiments were performed on Cr(VI) adsorption using four straw-based materials including corn straw and three kinds of biochar pyrolysed at 300 °C, 450 °C and 600 °C, respectively. The results showed that the Cr(VI) adsorption were significantly affected by initial pH and pyrolysis temperature. The data were described by kinetic and isotherm models, and showed that the adsorption of Cr(VI) was increased with the decrease of initial pH. The removal rates of Cr(VI) were decreased with the increase of the pyrolysis temperature at pH=3 or pH=5. The biochar pyrolysed at 300 °C had the best capability of removing Cr(VI) from aqueous solution at pH=1, and the maximum adsorption quantity was 141.24 mg·g⁻¹ approximately. It observed that both the lower initial pH and the lower pyrolysis temperature had positive effects on the removal of Cr(VI) from aqueous solution.

Keywords: corn straw; biochar; Cr(VI); adsorption; pH; pyrolysis temperature

环境中的铬通常以 Cr(III) 和 Cr(VI) 两种形态存在。Cr(VI) 比 Cr(III) 容易迁移,且不易降解,并且 Cr(VI) 会导致人体上呼吸道刺激反应,甚至会造成肝脏和肾脏等的衰竭以及癌变,具有较强的杀伤力^[1-2]。

因此,如何去除 Cr(VI) 愈发地引起了人们的关注。吸附法被认为是最具有应用潜力的污水净化措施^[3]。近年来,寻找用于污水净化的新型廉价吸附剂逐渐成为一个研究热点,这些廉价吸附剂包括生物质材料和地质材料等^[4-5]。由于生物质材料来源广泛,取材方便,因而具有很好的应用前景^[6]。玉米秸秆作为我国主要的三大作物秸秆之一,其资源丰富,排放量大,但是其资源化效率低,经济系数低。在我国,玉米秸秆除了少部分被利用外,大部分以堆积、荒烧等形式直接

收稿日期:2016-01-05

基金项目:国家级创新项目(201610019027)

作者简介:王 帅(1992—),女,山西临汾人,硕士研究生,主要从事土壤和地下水污染修复研究。E-mail:1548676154@qq.com

* 通信作者:商建英 E-mail:jyshang@cau.edu.cn

倾入环境,造成了极大的环境污染和资源浪费。玉米秸秆干物质中含有 80% 的纤维素、半纤维素和木质素等多聚物,是一种较好的生物质吸附材料^[4]。由玉米秸秆裂解而成的生物炭具有炭素丰富、孔隙结构发达、比表面积大和离子交换量高等独特的物理化学性质,常被用来修复重金属污染^[7-8]。

本文选用玉米秸秆和以玉米秸秆为原料制备的生物炭作为吸附材料,进行了吸附动力学实验和吸附等温实验,研究了溶液初始 pH 值和裂解温度对玉米秸秆及其生物炭吸附 Cr(VI) 的影响。通过模型拟合,对吸附机理进行探讨,以期开发以玉米秸秆为基础的生物质材料在重金属污染修复中的应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

试剂:K₂Cr₂O₇ (优级纯,国药集团化学试剂有限公司)^[9],二苯碳酰二肼(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),丙酮(分析纯,北京化工厂),浓硫酸(优级纯,北京化工厂),浓磷酸(优级纯,北京化工厂),浓盐酸(分析纯,北京化工厂)。

仪器:TU-1900 紫外可见分光光度计(普析通用仪器有限责任公司),HY-4H 调速振荡器(常州市凯航仪器有限公司),FE20/FG2 酸度计(梅特勒-托利多仪器有限公司),分析天平(梅特勒-托利多仪器有限公司),DHG-9030 鼓风干燥箱(上海一恒仪器设备有限公司),SX2-2.5-10 马弗炉(上海景迈仪器设备有限公司)。

1.2 吸附材料

吸附材料分别为玉米秸秆、300 °C 生物炭、450 °C 生物炭和 600 °C 生物炭,其中玉米秸秆取自河南郑州,经烘干粉碎并过 0.125 mm 筛备用。生物炭采用限氧裂解法制得^[10],即在缺氧条件下将玉米秸秆置于马弗炉内,分别于 300、450、600 °C 下裂解 1 h,制得 3 种生物炭材料,研磨并过 0.125 mm 筛备用^[11],分别标记为生物炭 300 °C、生物炭 450 °C 和生物炭 600 °C。

1.3 吸附实验

1.3.1 吸附动力学实验

准确称取 0.01 g 吸附材料于 5 mL 聚乙烯管中,加入 2 mL 一定浓度的 Cr(VI) 溶液,在室温下分别振荡 1、2、4、8、12 h 和 24 h,计时取样,过 0.22 μm 滤膜后测定 Cr(VI) 的浓度。

采用一级动力学方程和二级动力学方程^[12]对实

验结果进行拟合,方程分别如下:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2)$$

式中, t 为吸附反应时间(h); q_t 和 q_e 分别为 t 时刻的吸附量和达到平衡时的吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); k_1 为一级吸附速率常数($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$); k_2 为二级吸附速率常数($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)。

q_t 和 q_e 分别通过式(3)和式(4)得到:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (3)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (4)$$

式中, C_0 和 C_e 分别表示 Cr(VI) 的初始浓度和平衡时的浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); C_t 表示 t 时刻 Cr(VI) 的浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V 表示加入 Cr(VI) 溶液的体积(L); m 表示加入吸附材料的质量(g)。

1.3.2 吸附等温实验

准确称取 0.01 g 吸附材料于 5 mL 聚乙烯管中,再加入 2 mL 一系列不同浓度的 Cr(VI) 溶液,在室温下振荡 24 h 后取样,过 0.22 μm 滤膜后测定 Cr(VI) 的浓度^[13]。

采用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程两种模型^[12]对实验结果进行拟合,方程分别如下:

$$q_e = \frac{KQC_e}{1 + KC_e} \quad (5)$$

$$q_e = K_f C_e^n \quad (6)$$

式中, q_e 为平衡时的吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); Q 为吸附材料对 Cr(VI) 的最大吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); C_e 为平衡时溶液中 Cr(VI) 的浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); K 为 Langmuir 吸附平衡常数($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$); K_f 为 Freundlich 吸附平衡常数($\text{mg}^{(1-n)} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$)。

1.4 分析方法

本研究采用 0.1 mol·L⁻¹ 的 HCl 溶液调节所需的溶液 pH 值^[14],Cr(VI) 的浓度通过二苯碳酰二肼比色法进行测定^[15]。每个处理设置 3 个重复。

1.5 数据处理

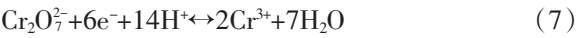
采用 SigmaPlot 10.0 进行数据的处理,采用 SPSS 19.0 对数据进行统计分析。

2 结果与讨论

2.1 溶液初始 pH 值对 Cr(VI) 吸附的影响

溶液 pH 值是影响 Cr(VI) 吸附的重要因素^[16]。一

方面,pH 值可以影响吸附剂表面官能团的存在状态。当溶液中的 pH 值较低时,存在大量的 H^+ ,使得吸附材料的表面电荷、离子化程度、表面构造和溶液中离子的形态发生改变^[17-18]。pH 值减小使得吸附材料表面正电荷增多,以阴离子基团存在的 $Cr(VI)$ 与吸附材料的作用加强,从而吸附材料对 $Cr(VI)$ 的吸附效果也大大增强^[19]。另一方面,pH 值影响了溶液中 $Cr(VI)$ 的存在状态。当 $pH<2$ 时,溶液中的 Cr 主要以 $Cr(III)$ 形式存在, $Cr(VI)$ 被还原为 $Cr(III)$,这是在强酸性环境中 $Cr(VI)$ 去除率显著提高的主要原因^[20],反应式如下:



因此,溶液 pH 值较高时,吸附材料对 $Cr(VI)$ 的去除以吸附作用为主;溶液 pH 值较低时,吸附材料对 $Cr(VI)$ 的去除是吸附作用和还原作用共同作用的结果^[21]。

溶液不同初始 pH 值对 $Cr(VI)$ 吸附的影响见图 1。在此过程中, $Cr(VI)$ 的初始浓度为 $60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,吸附反应时间为 24 h。由图 1 可知,4 种吸附材料对 $Cr(VI)$ 的去除率均随溶液初始 pH 值的增大而降低。当溶液初始 $pH=1$ 时,4 种吸附材料对 $Cr(VI)$ 的去除率大小

顺序为:生物炭 $300\text{ }^{\circ}\text{C}>$ 玉米秸秆 $>$ 生物炭 $450\text{ }^{\circ}\text{C}>$ 生物炭 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$,其中生物炭 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 对 $Cr(VI)$ 的去除率为 99.9% ;当溶液初始 $pH=3$ 时,4 种吸附材料对 $Cr(VI)$ 的去除率大小顺序为:玉米秸秆 $>$ 生物炭 $300\text{ }^{\circ}\text{C}>$ 生物炭 $450\text{ }^{\circ}\text{C}>$ 生物炭 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$,其中玉米秸秆对 $Cr(VI)$ 的去除率为 54.3% ;当溶液初始 $pH=5$ 时,4 种吸附材料对 $Cr(VI)$ 的去除率大小顺序为:玉米秸秆 $>$ 生物炭 $300\text{ }^{\circ}\text{C}>$ 生物炭 $450\text{ }^{\circ}\text{C}>$ 生物炭 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$,其中玉米秸秆对 $Cr(VI)$ 的去除率为 10.9% 。

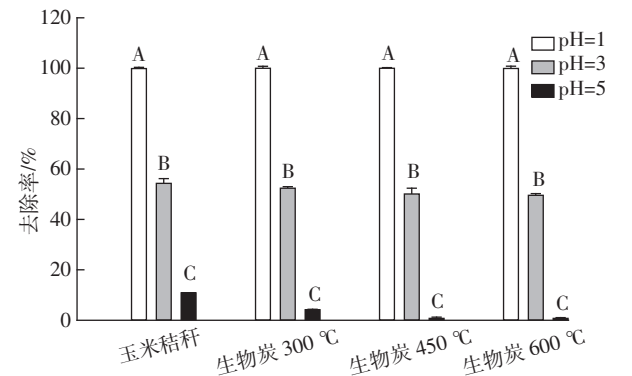
2.1.1 溶液初始 pH 值对吸附动力学的影响

在溶液初始 $pH=5$ 和初始浓度为 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,4 种吸附材料对 $Cr(VI)$ 的吸附动力学实验结果用相关模型拟合结果见表 1。通过对比相关系数 R^2 值可知,4 种吸附材料对 $Cr(VI)$ 的吸附动力学过程用两种模型拟合效果均显著,且一级动力学模型拟合效果更好。一级动力学模型模拟的是单核吸附,二级动力学模型模拟的是双核吸附。表 1 的结果表明,4 种吸附材料在该条件下对 $Cr(VI)$ 的吸附受多种反应机制的控制^[22]。

在溶液初始 $pH=1$ 和初始浓度为 $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,4 种吸附材料对 $Cr(VI)$ 的吸附动力学实验结果用相关模型拟合结果见表 2。通过对比相关系数 R^2 值可知,4 种吸附材料对 $Cr(VI)$ 的吸附动力学过程用一级动力学模型和二级动力学模型拟合效果均显著,且用一级动力学模型拟合效果较好。表 2 的结果表明,4 种吸附材料在该条件下对 $Cr(VI)$ 的吸附受多种反应机制的控制。

2.1.2 溶液初始 pH 值对吸附等温特性的影响

当溶液初始 $pH=5$ 和 $Cr(VI)$ 溶液的初始浓度分别为 $5、10、20、40、60、80、100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,为了比较 4 种吸附材料对 $Cr(VI)$ 吸附能力的大小,采用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程对吸附等温实验结果进行拟合,拟合结果及相关参数见表 3。通过对比相关系数 R^2 值可知,玉米秸秆对 $Cr(VI)$ 的吸



图中直方柱上方大写字母不同表示处理间差异极显著 ($P<0.01$)

图 1 pH 值对 $Cr(VI)$ 去除率的影响

Figure 1 Effect of pH on the removal rate of $Cr(VI)$

表 1 pH=5 时的吸附动力学模型参数

Table 1 Parameters of kinetic model at pH=5

吸附材料 Materials	一级动力学模型 First-order kinetic model			二级动力学模型 Second-order kinetic model		
	一级吸附速率常数/ $g\cdot mg^{-1}\cdot h^{-1}$	平衡吸附量/ $mg\cdot g^{-1}$	R^2	二级吸附速率常数/ $g\cdot mg^{-1}\cdot h^{-1}$	平衡吸附量/ $mg\cdot g^{-1}$	R^2
玉米秸秆	0.261	0.21	0.981	0.001	0.25	0.974
生物炭 300 °C	0.342	0.10	0.995	0.004	0.11	0.979
生物炭 450 °C	0.090	56.92	0.915	0.001	0.08	0.902
生物炭 600 °C	0.902	9.74	0.960	0.138	0.01	0.927

表 2 pH=1 时的吸附动力学模型参数

Table 2 Parameters of kinetic model at pH=1

吸附材料 Materials	一级动力学模型 First-order kinetic model			二级动力学模型 Second-order kinetic model		
	一级吸附速率常数/ $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	平衡吸附量/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2	二级吸附速率常数/ $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	平衡吸附量/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2
玉米秸秆	0.428	0.08	0.995	0.006	0.09	0.992
生物炭 300 ℃	0.830	0.09	0.987	0.154	0.10	0.953
生物炭 450 ℃	0.756	0.05	0.964	0.023	0.06	0.956
生物炭 600 ℃	0.485	0.04	0.973	0.016	0.05	0.969

表 3 pH=5 时的吸附等温模型参数

Table 3 Isotherm model parameters for Cr(VI) adsorption at pH=5

吸附材料 Materials	Langmuir 模型 Langmuir model			Freundlich 模型 Freundlich model		
	Langmuir 吸附平衡常数/ $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	最大吸附量/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2	n	Freundlich 吸附平衡常数/ $\text{mg}^{(1-n)} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$	R^2
玉米秸秆	0.116	1.49	0.929	0.184	0.58	0.881
生物炭 300 ℃	0.045	0.68	0.995	0.346	0.11	0.942
生物炭 450 ℃	0.039	0.27	0.983	0.389	0.03	0.984
生物炭 600 ℃	0.018	0.12	0.996	0.442	0.01	0.975

附等温过程用 Langmuir 方程进行拟合效果较好,而生物炭 300 ℃、生物炭 450 ℃和生物炭 600 ℃用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程拟合效果均比较好。由 Langmuir 方程的拟合结果可知,当吸附达到饱和时,玉米秸秆、生物炭 300 ℃、生物炭 450 ℃和生物炭 600 ℃对 Cr(VI) 的最大吸附量分别为 1.49、0.68、0.27、0.12 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由此可见,4 种吸附材料对 Cr(VI) 吸附能力的大小顺序为:玉米秸秆>生物炭 300 ℃>生物炭 450 ℃>生物炭 600 ℃。Langmuir 模型模拟的是均质表面上的单分子层吸附过程,吸附剂表面具有数量有限且完全相同的吸附位点,被吸附的离子间无相互作用,吸附过程不会发生离子在吸附剂表面上的迁移^[23]。Freundlich 模型模拟的是非均质表面上的化学吸附过程,且随着离子初始浓度的增大,吸附剂对离子的吸附量无限增大^[24]。表 3 的结果表明,当溶液初始 pH=5 时,玉米秸秆对 Cr(VI) 的吸附主要为单分子层吸附,而生物炭对 Cr(VI) 的吸附为多种机制共同作用的结果。

当溶液初始 pH=1 和 Cr(VI) 溶液的初始浓度分别为 20、40、60、80、100、200、400 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 800 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,4 种吸附材料对 Cr(VI) 的吸附能力结果及相关参数见表 4。通过对比相关系数 R^2 值可知,4 种吸附材料对 Cr(VI) 的等温吸附曲线用 Freundlich 模型拟合效果均较好。结果表明,当溶液初始 pH=1 时,4 种吸附材料对 Cr(VI) 的吸附主要为多分子层吸附。为得到 4 种吸附材料在溶液 pH=1 时对 Cr(VI) 最大吸附量的近似值,用 Langmuir 方程对数据进行拟合,结果如下:当吸附达到饱和时,玉米秸秆、生物炭 300 ℃、生物炭 450 ℃和生物炭 600 ℃对 Cr(VI) 的最大吸附量的近似值分别为 129.16、141.24、62.27、40.78 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由此可见,溶液初始 pH=1 时 4 种吸附材料对 Cr(VI) 的吸附能力的大小顺序为:生物炭 300 ℃>玉米秸秆>生物炭 450 ℃>生物炭 600 ℃。

2.2 玉米秸秆的裂解温度对 Cr(VI) 吸附的影响

比较 4 种吸附材料在不同溶液初始 pH 值条件下对 Cr(VI) 的最大吸附量,结果见图 2。其中,当溶液

表 4 pH=1 时的吸附等温模型参数

Table 4 Isotherm model parameters for Cr(VI) adsorption at pH=1

吸附材料 Materials	Langmuir 模型 Langmuir model			Freundlich 模型 Freundlich model		
	Langmuir 吸附平衡常数/ $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	最大吸附量/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2	n	Freundlich 吸附平衡常数/ $\text{mg}^{(1-n)} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$	R^2
玉米秸秆	0.020	129.16	0.924	0.320	18.38	0.948
生物炭 300 ℃	0.159	141.24	0.840	0.120	56.58	0.887
生物炭 450 ℃	0.024	62.27	0.894	0.186	18.16	0.955
生物炭 600 ℃	0.205	40.78	0.738	0.225	11.31	0.923

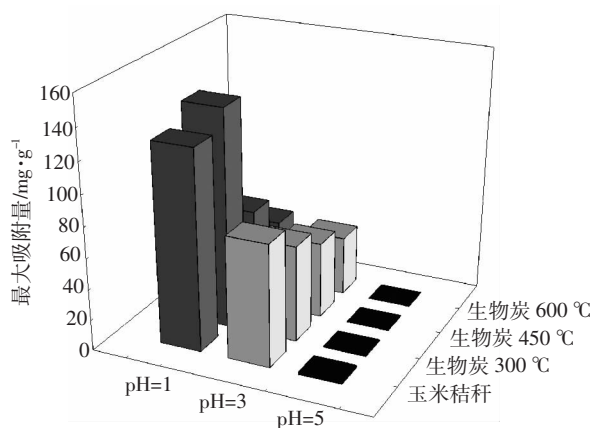


图 2 pH 值对 Cr(VI) 最大吸附量的影响

Figure 2 Effect of pH on the maximal adsorption capacity of Cr(VI)

初始 pH=3 时,4 种吸附材料对 Cr(VI) 的最大吸附量采用 Langmuir 方程对数据进行拟合得到。由图 2 可知,当溶液初始 pH 值为 3 或 5 时,玉米秸秆的裂解温度越高,对 Cr(VI) 的吸附效果越差。当溶液初始 pH 值为 1 时,玉米秸秆在 300 °C 条件下裂解生成的生物炭对 Cr(VI) 的吸附效果较玉米秸秆的吸附效果好。对生物炭而言,裂解温度越高,对 Cr(VI) 的吸附效果越差。

目前,玉米秸秆类吸附材料对 Cr(VI) 的吸附机理尚不明确^[25]。对于玉米秸秆等纤维素类物质而言,主要是由纤维素、半纤维素和木质素中的极性官能团发挥作用,其中木质素中的酚羟基占主导地位^[26-27]。随着裂解温度的升高,生物炭的元素组成发生较大的变化:碳元素含量随裂解温度的升高而升高,氧元素含量下降,说明限氧裂解过程是有机组分富碳、去极性官能团的过程。玉米秸秆生物炭的亲水性和极性随裂解温度的上升而降低,芳香性随裂解温度的上升而增高^[28]。在较高 pH 值(3 或 5)条件下,对于以阴离子基团存在的 Cr(VI) 而言,玉米秸秆吸附材料对其吸附主要通过 Cr(VI) 与吸附材料表面的弱酸官能团、酚羟基和羟基官能团的结合造成。随着裂解温度的升高,弱酸官能团、酚羟基和羟基官能团的含量下降,导致吸附 Cr(VI) 的能力降低^[29-31]。当溶液初始 pH=1 时,吸附材料对 Cr(VI) 的去除是吸附还原相耦合的过程^[22],即有的 Cr(VI) 与极性官能团结合,有的 Cr(VI) 被吸附材料表面的还原位点还原为 Cr(III),且吸附材料对 Cr(VI) 的去除以还原作用为主^[29]。

3 结论

(1) 当溶液 pH=5 时,4 种吸附材料对 Cr(VI) 的吸附动力学过程用一级动力学模型和二级动力学模型拟合效果均显著,且一级动力学模型拟合效果更好;玉米秸秆对 Cr(VI) 的吸附等温过程用 Langmuir 方程进行拟合效果较好,而生物炭 300 °C、生物炭 450 °C 和生物炭 600 °C 用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程拟合效果均较好,这表明当溶液 pH=5 时玉米秸秆对 Cr(VI) 的吸附主要为单分子层吸附,生物炭对 Cr(VI) 的吸附受多机制控制。当溶液 pH=1 时,4 种吸附材料对 Cr(VI) 的吸附动力学过程用一级动力学模型和二级动力学模型拟合效果均显著,且一级动力学模型拟合效果较好;吸附等温过程用 Freundlich 模型拟合效果较好,表明当溶液 pH=1 时 4 种吸附材料对 Cr(VI) 的吸附主要为化学吸附。

(2) 在较高 pH 值(3 或 5)条件下,玉米秸秆吸附材料对 Cr(VI) 的吸附作用主要通过其表面的极性官能团与 Cr(VI) 的结合产生,极性官能团的含量随裂解温度的升高而减少,导致 Cr(VI) 的吸附效果随裂解温度的升高而降低;当溶液 pH=1 时,玉米秸秆吸附材料对 Cr(VI) 的吸附作用是吸附还原相耦合的过程,其中生物炭 300 °C 吸附效果最好,且最大吸附量为 141.24 mg·g⁻¹。

参考文献:

- [1] Duranoğlu D, Trochimczuk A W, Beker Ü. A comparison study of peach stone and acrylonitrile-divinylbenzene copolymer based activated carbons as chromium Cr(VI) sorbents[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 165(1): 56-63.
- [2] Gupta S, Babu B V. Removal of toxic metal Cr(VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regeneration studies[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 150(2-3): 352-365.
- [3] 李荣华, 张增强, 孟昭福, 等. 玉米秸秆对 Cr(VI) 的生物吸附及热力学特征研究[J]. *环境科学学报*, 2009, 29(7): 1434-1441.
LI Rong-hua, ZHANG Zeng-qiang, MENG Zhao-fu, et al. Biosorption of Cr(VI) by corn stalk biomass: Thermodynamics and mechanism[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29(7): 1434-1441. (in Chinese)
- [4] Sud D, Mahajan G, Kaur M P, et al. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(14): 6017-6027.
- [5] WanNgah W S, Hanaah M A. Removal of heavy metal ions from waste water by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(10): 3935-3948.
- [6] Park D, Lim S R, Yun Y S, et al. Development of a new Cr(VI) biosorbent from agricultural biowaste[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99

- (18): 8810–8818.
- [7] Mohana D, Sarswata A, Ok Y S, et al. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent: A critical review[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 160: 191–202.
- [8] Zimmerman A R, Gao B, Han M Y. Positive and negative carbon mineralization priming effects among a variety of biochar-amended soils[J]. *Soil Biology Biochemistry*, 2011, 43(6): 1169–1179.
- [9] Ruan Z H, Wu J H, Huang J F, et al. Facile preparation of rosin-based biochar coated bentonite for supporting α - Fe_2O_3 nanoparticles and its application for $\text{Cr}(\text{VI})$ adsorption[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(8): 4595–4603.
- [10] Chen B, Zhou D, Zhu L. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures[J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42(14): 5137–5143.
- [11] Inyang M, Gao B, Zimmerman A, et al. Synthesis, characterization, and dye sorption ability of carbon nanotube-biochar nanocomposites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 236: 39–46.
- [12] Zhang M, Gao B, Varnosfaderani S, et al. Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 130: 457–462.
- [13] Zhang M, Gao B. Removal of arsenic, methylene blue, and phosphate by biochar/ AlOOH nanocomposite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2003, 226: 286–292.
- [14] Chen S H, Yue Q Y, Gao B Y, et al. Equilibrium and kinetic adsorption study of the adsorptive removal of $\text{Cr}(\text{VI})$ using modified wheat residue[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 349(1): 256–264.
- [15] Lv X S, Xu J, Jiang J M, et al. Removal of chromium(VI) from wastewater by nanoscale zero-valent iron particles supported on multiwalled carbon nanotubes[J]. *Chemosphere*, 2011, 85(7): 1204–1209.
- [16] Kołodyńska D, Wnętrzak, Leahy J J, et al. Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 197: 295–305.
- [17] Ma J, Yu F, Zhou L, et al. Enhanced adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution by alkali-activated multiwalled carbon nanotubes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(11): 5749–5760.
- [18] Gupta V K, Shrivastava A K, Jain N. Biosorption of Chromium(VI) from aqueous solutions by green algae *spirogyra* species [J]. *Water Research*, 2001, 35(17): 4079–4085.
- [19] Baral S S, Das N, Roy Chaudhury G. A preliminary study on the adsorptive removal of $\text{Cr}(\text{VI})$ using seaweed, *Hydrilla verticillata*[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171(1–3): 358–369.
- [20] Tytlak A, Oleszczuk P, Dobrowolski R. Sorption and desorption of $\text{Cr}(\text{VI})$ ions from water by biochars in different environmental conditions[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(8): 5985–5994.
- [21] Aliabadi M, Khazaei I, Fakhraee H, et al. Hexavalent chromium removal from aqueous solutions by using low-cost biological wastes: Equilibrium and kinetic studies[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2012, 9(2): 319–326.
- [22] Wang S S, Gao B, Zimmerman A R, et al. Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pinewood and natural hematite[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 175: 391–395.
- [23] Hu X, Ding Z H, Zimmerman A R, et al. Batch and column sorption of arsenic onto iron-impregnated biochar synthesized through hydrolysis [J]. *Water Research*, 2015, 68: 206–216.
- [24] Dong X L, Ma L Q, Li Y C. Characteristics and mechanisms of hexavalent chromium removal by biochar from sugar beet tailing[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190: 909–915.
- [25] 李力, 陆宇超, 刘娅, 等. 玉米秸秆生物炭对 $\text{Cd}(\text{II})$ 的吸附机理研究[J]. 农业环境科学学报 2012, 31(11): 2277–2283.
LI Li, LU Yu-chao, LIU Ya, et al. Adsorption mechanisms of cadmium(II) on biochars derived from corn straw[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(11): 2277–2283. (in Chinese)
- [26] Gonzalez M H, Araujo G C L, Pelizaro C B, et al. Coconut coir as biosorbent for $\text{Cr}(\text{VI})$ removal from laboratory wastewater[J]. *Journal of Hazardous Material*, 2008, 159: 252–256.
- [27] Shen Y S, Wang S L, Huang S T, et al. Biosorption of $\text{Cr}(\text{VI})$ by coconut coir: Spectroscopic investigation on the reaction mechanism of $\text{Cr}(\text{VI})$ with lignocellulosic material[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179: 160–165.
- [28] Uchimiya M, Wartelle L H, Klasson K T, et al. Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(6): 2501–2510.
- [29] 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]. *Bioresour Technology*, 2012, 104: 165–172.
- [30] Jin H, Capareda S, Chang Z, et al. Biochar pyrolytically produced from municipal solid wastes for aqueous $\text{As}(\text{V})$ removal: Adsorption property and its improvement with KOH activation[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 169: 622–629.
- [31] Dong X, Ma L Q, Gress J, et al. Enhanced $\text{Cr}(\text{VI})$ reduction and $\text{As}(\text{III})$ oxidation in ice phase: Important role of dissolved organic matter from biochar[J]. *J Hazard Mater*, 2014, 267: 62–70.