

富氧空位污泥炭的制备及其 高效去除六价铬的研究

杜文涛¹,周华晶¹,何亮²,刘自莲^{1*}

(1.昆明理工大学建筑工程学院,云南昆明650500;
2.昆明理工大学化学工程学院,云南昆明650500)

摘要:PO₄³⁻介导活化污泥炭(SBC)去除模拟废水中的Cr(VI),通过引入磷酸改变了污泥炭的电子结构,增强了污泥炭材料的氧空位稳定性,对氧空位周围的未饱和和配位原子进行电荷补偿。PO₄³⁻调制的电子结构促进H₂O和O₂的吸附和活化,阻止这些原子填充氧空位,磷酸改性污泥炭(PSBC)对Cr(VI)的去除率提升到98.39%,吸附容量达9.88 mg/g。吸附过程符合准二级动力学方程和Freundlich模型。大量氧空位是主要活性位点,增强了Cr(VI)与·COOH和·OH基团的络合作用,实现高效快速吸附。

关键词:污泥炭;磷酸;氧空位;电子结构;六价铬

中图分类号:X522

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)S2-0211-08

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S2.038

Preparation of oxygen vacancy-rich sludge biochar and study on its efficient removal of hexavalent chromium

DU Wen-tao¹, ZHOU Hua-jing¹, HE Liang², LIU Zi-lian^{1*}

(1.Faculty of Civil Engineering and Mechanics, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China; 2.Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: Phosphate-mediated activated sludge biochar (SBC) is utilized for the removal of Cr(VI) from simulated wastewater. The addition of phosphate alters the electronic structure of sludge biochar, improving the stability of oxygen vacancies in sludge biochar and compensating for the charge of unsaturated coordination atoms surrounding these vacancies. Phosphate-mediated electronic structure facilitates the adsorption and activation of H₂O and O₂, and prevent these atoms from filling oxygen vacancies. The removal efficiency of Cr(VI) by phosphate modified sludge biochar (PSBC) is improved to 98.39%, with an adsorption capacity of 9.88 mg/g. The adsorption process follows the pseudo-second-order kinetic model and the Freundlich isotherm model. A high density of oxygen vacancies serve as the primary active sites, strengthening the complexation of Cr(VI) with ·COOH and ·OH functional groups, thereby achieving efficient and rapid adsorption.

Key words: sludge biochar; phosphoric acid; oxygen vacancy; electronic structure; hexavalent chromium

市政污泥是具有资源化潜力的生物质材料,但其中的重金属等有害物质限制了其进一步利用^[1]。传统污泥处理方式,如焚烧和填埋,不仅存在环境污染和资源浪费的问题,还难以满足可持续发展的要求。相比之下,污泥热解制备污泥炭不仅能有效减少污泥体积,降低有毒有机物和病原体的污染风险,污泥炭还可作为高效吸附剂去除水体重金属。市政污泥基污泥炭(SBC)的性能受热解条件影响,高温热解可显著提升其比表面积、孔隙率和碳含量^[2],从而增强其吸附能力。为进一步优化其吸附性能,

常采用化学试剂进行改性,如氯化锌和氢氧化钠。与磷酸相比,氯化锌改性存在环境污染和回收效率低的问题,且其改性过程可能造成污染。氢氧化钠改性的活性炭产率低于磷酸或氯化锌改性^[3]。研究表明,磷酸改性不仅增加了污泥炭的孔体积、比表面积,还增强了其含氧官能团的含量,显著提高其吸附能力^[4]。

六价铬[Cr(VI)]因其高迁移性和生物毒性,严重威胁生态环境和人类健康^[5]。将六价铬转化成人有益三价铬是一种可行的技术路线^[6],传

收稿日期:2025-02-20;修回日期:2025-07-12

基金项目:云南省“双一流”重大科技专项(202302AG050002-4);国家自然科学基金项目(52260009);云南省重点研究计划项目(202203AC100004);云南省基础研究计划项目(202201BE070001-044)

作者简介:杜文涛(2000-),男,硕士生,研究方向为固废资源化处理水体中的新型污染物和重金属离子等研究,2534461323@qq.com;刘自莲(1980-),女,硕士,研究员,研究方向为市政与工业水处理、化学物质分析检测,通讯联系人,21183631@qq.com。

统的去除六价铬技术如化学沉淀、离子交换、生物吸附和膜分离等虽然有效,但存在工艺复杂、成本较高等限制^[7]。近年来,缺陷工程在吸附研究中受到广泛关注,其中氧空位的构建有助于调控吸附剂的电子结构及表面化学特性,从而提升吸附性能。然而,大多数吸附剂在长期使用过程中易因吸附位点堵塞而失活,导致性能衰退。因此,设计稳定、可持续的缺陷炭材料至关重要^[8]。

为了增强氧空位的稳定性,研究者探索了多种策略,如表面活性氧修饰和外源元素掺杂。例如,富氧空位的双金属纳米粒子表现出更优异的光催化稳定性^[9],而 N 掺杂石墨烯纳米片可有效提升催化剂的耐久性和选择性^[10]。目前针对氧空位稳定性的协同作用机制研究仍然有限,同时,化学品的高消耗也导致废水处理成本增加,不符合当前低碳环保的发展方向。

本研究以污泥为原料,通过热解和磷酸改性制备出具有稳定氧空位特性的污泥炭(PSBC),并应用于 Cr(VI) 的去除。考察投加量、pH、吸附时间及 Cr(VI) 浓度等因素对吸附性能的影响。结合 SEM、XRD、XPS、FT-IR、EDS 等对 SBC、PSBC 材料进行表征并分析 Cr(VI) 去除机制。

1 材料和仪器

1.1 化学药品和材料

实验所用污泥取自昆明市某污水处理厂的脱水污泥。本实验中使用的分析级化学药品均是商业来源,未经进一步提纯,包括硫酸、磷酸、盐酸、氢氧化钠、二苯碳酰二肼(C₁₃H₁₄N₄O)、丙酮、重铬酸钾。

1.2 表征仪器

采用傅里叶红外光谱仪(TENSOR27,德国 Bruker)在 500~4 000 cm⁻¹ 的波长范围内扫描样品,分析 SBC 和 PSBC 的表面官能团;采用扫描电子显微镜(VEGA3,捷克 TESCAN)观察样品表面形貌和元素;采用全自动比表面积及孔隙分析仪(ASAP 2460,美国)测定样品比表面积;采用可见分光光度计(722N,上海菁华科技仪器有限公司)测定 Cr(VI) 浓度;采用 pH 计(Starter 3C,奥豪斯仪器有限公司)测定 pH。

2 实验方法

2.1 污泥炭的制备

经过干燥、研磨和筛分后,得到颗粒均匀的污泥

粉末(60~80 目)。将污泥粉末置于管式炉中,在氮气(流量为 50 mL/min)氛围中热解 2 h,温度为 800℃,升温速率为 5℃/min。热解完成后冷却至室温,取出污泥炭备用。

将污泥炭与磷酸溶液(4 mol/L)以 $m(\text{H}_3\text{PO}_4) : m(\text{SBC})$ 为 1:10 混合,60℃ 下恒温振荡 8 h,取出粉末用纯水过滤洗涤至中性,置于 105℃ 烘箱中烘 24 h,冷却后置于干燥器中保存备用,记为 PSBC。

2.2 不同影响因素对 PSBC 吸附 Cr(VI) 的影响

在 100 mL 锥形瓶中进行污泥炭对六价铬的吸附实验,样品溶液过 0.45 μm 针式滤膜,采用二苯碳酰二肼光度法测定水样中 Cr(VI) 浓度。

2.2.1 pH 的影响

称取 0.25 g 的 PSBC 和 0.25 g 的 SBC 分别加入 Cr(VI) 溶液(50 mL, 50 mg/L)中;用 HCl 溶液(0.1 mol/L)或 NaOH 溶液(0.1 mol/L)将溶液 pH 调至 1.0~9.0,将锥形瓶置于温度为 25℃ 的水浴摇床中以 150 r/min 的速度振荡 4 h。

2.2.2 PSBC 投加量的影响

将 PSBC 加入 Cr(VI) 溶液(50 mL, 50 mg/L, pH=2)锥形瓶中,PSBC 投加量分别为 0.05、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30、0.35、0.45 g,将锥形瓶置于 25℃ 的水浴摇床中以 150 r/min 的速度振荡 4 h。

2.2.3 吸附时间的影响

将 PSBC(0.25 g)加入 Cr(VI) 溶液(50 mL, 50 mg/L, pH=2)锥形瓶中,置于 25℃ 的水浴摇床中以 150 r/min 的速度振荡 8 h,分别在 10、20、40、60、80、100、120、150、180、210、240、300、360、420、480 min 取样,样品溶液过 0.45 μm 针式滤膜。

2.2.4 Cr(VI) 初始浓度的影响

将初始浓度分别为 25、50、75、100、125、150、175 mg/L 和 200 mg/L, pH 为 2.0 的 50 mL Cr(VI) 溶液置于锥形瓶中,投加 0.25 g PSBC,将锥形瓶置于 25℃ 的水浴摇床中以 150 r/min 的速度振荡 4 h,样品溶液过 0.45 μm 针式滤膜。

通过式(1)、式(2)分别计算去除效率和吸附量。

$$\eta = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

$$q_t = [(C_0 - C_t) \times V]/m \quad (2)$$

式中,η 为 Cr(VI) 的去除率,%;C₀、C_t 为水样中 Cr(VI) 的初始浓度和吸附 t 分钟后的剩余浓度,mg/L;q_t 为污泥炭的吸附量,mg/g;m 为污泥炭的投加量,g;V 为水样的体积,L。

2.3 吸附动力学实验

设置 Cr(VI) 初始浓度为 50 mg/L、pH 为 2.0、

PSBC 投加量为 0.25 g, 置于恒温 25℃、转速为 150 r/min 的摇床振荡, 在不同时间点取样, 样品溶液过 0.45 μm 针式滤膜。采用二苯碳酰二肼光度法测定水样中 Cr(VI) 浓度。

采用准一级动力学方程[式(3)]、准二级动力学方程[式(4)]、颗粒内扩散方程[式(5)]对实验结果进行拟合。

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

$$q_t = (k_2 q_e^2 t) / (1 + k_2 q_e t) \quad (4)$$

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (5)$$

式中, q_e 为吸附平衡时的吸附量, mg/g; q_t 为 t 时刻的吸附量, mg/g; k_1 为准一级动力学模型速率常数, k_2 为准二级动力学模型速率常数; k_{id} 为颗粒内扩散模型速率常数; t 为吸附时间, min; C 为常数。

2.4 吸附等温线的测定

在 25、35、45℃ 的恒温摇床中进行热力学实验。将 50 mL Cr(VI) 浓度分别为 25、50、100、150、200、250、300、350、400、450 mg/L 和 500 mg/L, pH 调节为 2.0 的溶液置于 100 mL 锥形瓶, 投加 0.25 g 的 PSBC, 放入恒温至前述温度、转速为 150 r/min 的摇床振荡 24 h, 样品溶液过 0.45 μm 针式滤膜。采用二苯碳酰二肼光度法测定水样中 Cr(VI) 浓度。

采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型对实验数据进行拟合, 分别如式(6)和式(7)。

$$C_e/q_e = C_e/q_m + 1/(q_m K_L) \quad (6)$$

$$\ln q_e = (1/n) \ln C_e + \ln K_F \quad (7)$$

C_e (mg/L) 和 q_e (mg/g) 代表吸附平衡条件下的平衡浓度和平衡吸附量, q_m (mg/g) 为最大吸附容量, K_L (L/mg)、 K_F [(mg/g) · (L/mg)^{1/n}] 和 n 分别代表 Langmuir 常数、Freundlich 常数和强度因子。

3 结果与讨论

3.1 化学成分与结构

磷酸介导的富氧空位污泥炭的合成过程如图 1 所示。改性前后污泥炭的 XRD 图谱如图 2 所示, 引入磷酸的 PSBC 在 20.8° 处出现与 AlPO₄ 标准卡片 (PDF#72-1064) 相关的衍射峰, SBC 中未发现此衍射峰, 表明 PSBC 表面成功引入磷酸。两种样品均在 26.5° 处发现与碳 (PDF#99-0057) 相关的衍射峰。

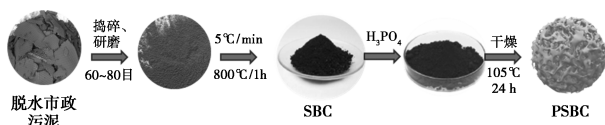


图 1 PSBC 的合成示意图

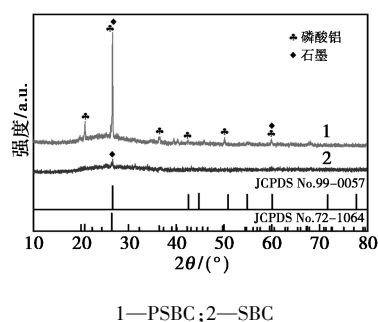


图 2 SBC 和 PSBC 的 XRD 谱图

进一步采用 EDS 对 SBC 和 PSBC 进行元素分析, 如图 3。SBC 中并未发现 P 元素, 磷酸改性的 PSBC 中出现一定比例的 P 元素, 说明 P 的成功掺杂。对 PSBC 所含主要元素 (C、O、P、Fe、Al) 进行 Mapping 元素分析, 如图 3(b) ~ (f) 所示, 进一步验证了 P 的成功掺杂。

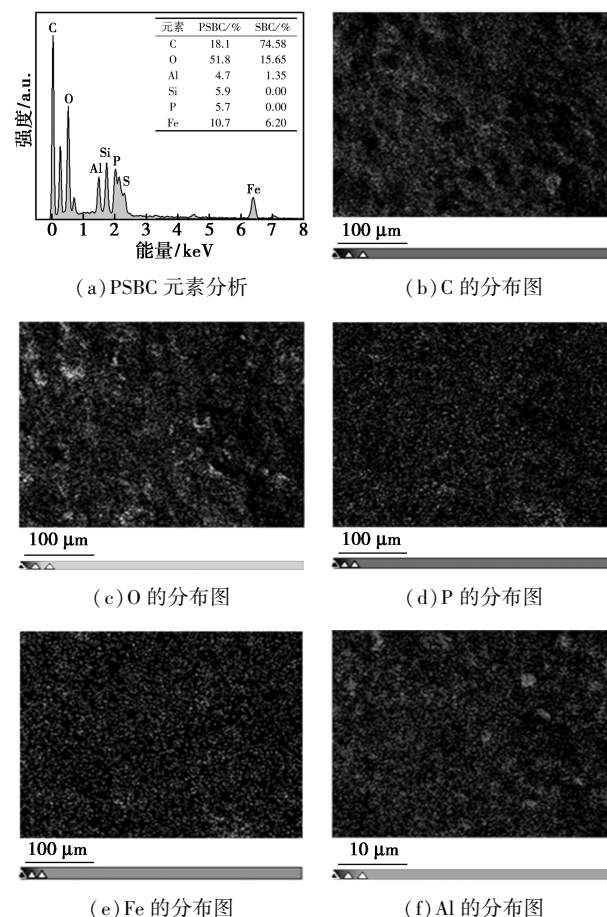


图 3 PSBC 样品的 EDS 分析结果

FT-IR 光谱进一步验证了 PSBC 的基本微观结构单元。如图 4 所示, SBC 和 PSBC 具有相似的红外特征波段。在 3 423 cm⁻¹ 处明显出现宽吸收峰, 表明氢键的分子间拉伸, 是 —OH/—COOH 的特征峰^[11]。与 SBC 相比, PSBC 的羟基明显增加, 为吸

附 Cr(VI) 提供更多的吸附位点。据报道^[12], 表面羟基、羧基、羰基等含氧官能团的增加为 Cr(VI) 还原为 Cr(III) 提供了更多的电子, Cr(VI) 的还原可以结合 XPS 分析进一步说明。1 574 cm⁻¹ 处的峰表明污泥炭中含有丰富的 C=C、C=O 和 C—C 基团, 可以改善表面基团与铬离子之间的静电相互作用^[13]。C=C 作为活性位点, 由于其结构不稳定断键生成—COOH 会与金属离子 Cr(VI) 发生强络合作用。在 1 077 cm⁻¹ 处有一个很强的吸收峰, 这是由于 C—O 官能团的伸缩振动引起的^[14], 再次验证—COOH 与 Cr(VI) 之间的强络合作用。此外, 一些新的峰出现在 PSBC 上, 例如 1 441 cm⁻¹ (P=O 或 P=OOH)、881 cm⁻¹ (P—O—P) 和 839 cm⁻¹ 处^[14], 这可能是磷酸基团的拉伸振动引起的, 磷酸基团的存在进一步证明了 PO₄³⁻ 的掺杂种类。

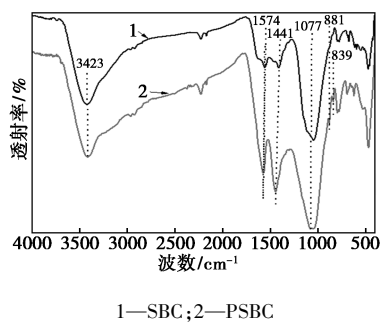
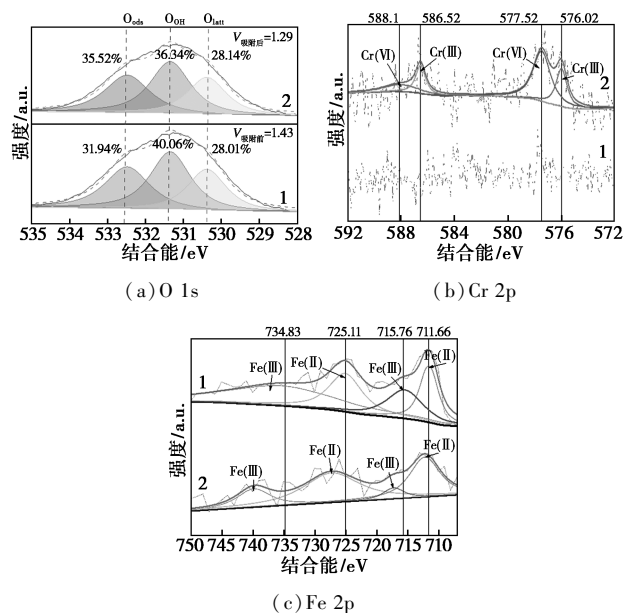


图 4 SBC 和 PSBC 的红外光谱图

此外, 利用 XPS 分析了 PSBC 未配对的自由电子, 并考察了表面氧空位的存在。研究^[15] 发现, —OH 基团和表面氧空位高度相关。经 FT-IR 光谱分析, PSBC 产生了丰富的—OH 基团; 结合 XPS 分析, 进一步验证了氧空位的产生。如图 5(a) 所示, PSBC 显示了以 532.5、531.4、530.4 eV 为中心的 3 个不同类型的峰, 分别对应吸附氧 (O_{ads})、羟基氧 (O_{OH}) 和缺陷氧 (O_{lat})。氧空位浓度 (V_s) 与 O_{OH} 和 O_{lat} 的强度比 (O_{OH}/O_{lat}) 呈正相关。为了验证氧空位对于铬离子的吸附效能, 进一步对比了吸附前后氧空位变化, 吸附后 V_s 出现轻微下降的趋势, 由 1.43 下降到 1.29, 证明在炭边缘产生的氧空位是主要的活性位点, 大量的空位会成为路易斯酸性基团的锚定场所, 这种空位型的酸位点会增强官能团与 Cr(VI) 之间的电子转移, 促进 Cr(VI) 离子与—COOH 基团的强络合作用, 使其能够被高效快速地吸附去除, 大量的空位结构由于其局部缺电子状态可迅速锚定 Cr(VI) 而不易被解吸^[15]; 但附着在 PSBC 表面的 O₂ 分子容易解离成氧原子填充在氧

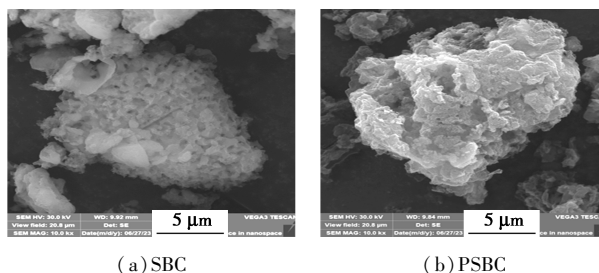
空位中, 造成氧空位的失活。通过掺杂磷酸改变 PSBC 局部电子结构, O₂ 分子倾向于吸附在磷酸掺杂位点, 这阻碍了 O₂ 分子对氧空位的填充, 从而获得耐用的氧空位, H₂O 分子的吸附和活化过程类似^[16]。从图 5(b) 可以看出, 部分 Cr 处于三价, 在去除过程中, 含氧基团 (如羰基、羧基和羟基) 和不饱和的 C=C 键可以作为电子供体。Cr(VI) 可以接受电子并还原为对人体有益的 Cr(III)^[17]。此外, 图 5(c) 也显示了反应前后 Fe 元素的变化, 吸附 Cr(VI) 后 Fe2p 的特征峰整体向高结合能方向移动, 表明吸附剂表面 Fe(II) 向 Fe(III) 氧化的过程, 参与了吸附过程。



1—PSBC 吸附前; 2—PSBC 吸附 Cr 后

图 5 PSBC 及其吸附 Cr 后的 XPS 谱图

进一步通过扫描电镜对 PSBC 的形貌进行分析, 如图 6 所示。与 SBC 相比, PSBC 表面更加粗糙、更不平整。这可能是由于磷酸侵蚀炭体形成孔隙和孔道, PSBC 粗糙的表面和良好的孔隙结构提高了其表面积, 同时为重金属离子的吸附提供吸附位点, 有利于 Cr(VI) 的吸附。



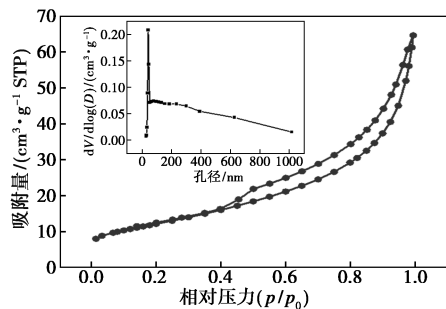
(a) SBC (b) PSBC

图 6 SBC 和 PSBC 的 SEM 图像

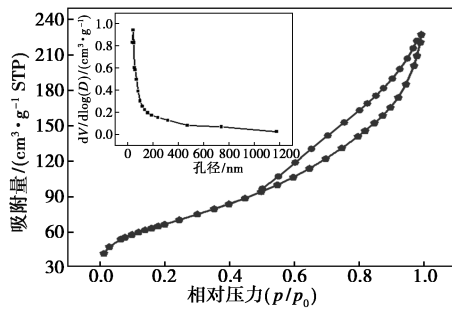
结合 BET 分析结果(表 1 和图 7)发现,PSBC 的比表面积约为 SBC 的 5.3 倍,这与 SEM 表征结果吻合;但 PSBC 的平均孔径却小于 SBC,PSBC 具有更大的孔体积和更小的平均孔径,意味着 PSBC 具有更大的孔密度和比表面积,有利于对六价铬的吸附^[11]。酸处理可以去除污泥炭中的部分无机物,使其平均孔径减小,使其孔隙结构得到良好发展^[18]。同时,酸处理破坏了孔壁,孔径变小,比表面积增加^[19]。

表 1 SBC 和 PSBC 的比表面积和孔隙

污泥炭	BET 比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
SBC	43.9	0.1	88
PSBC	234.8	0.3	63



(a) SBC



(b) PSBC

图 7 SBC 和 PSBC 的 N_2 吸附-脱附曲线和孔径分布图

从图 7 可知,根据 IUPAC 分类,SBC 和 PSBC 的等温线均为 IV 型等温线,具有 h3 型回滞环^[15]。采用 Barrett-Joyner-Halenda 法计算 SBC 和 PSBC 的孔径分布曲线。SBC 和 PSBC 的孔径分布峰均小于 50 nm,表明污泥炭中存在大量介孔。然而,SBC 和 PSBC 的平均孔径分别为 88 nm 和 63 nm,表明 SBC 和 PSBC 中也存在大孔结构。

3.2 吸附工艺参数的影响

3.2.1 pH 的影响

不同 pH 下 Cr(VI) 的去除效率如图 8(a) 所示。

在酸性条件下,两种吸附剂对 Cr(VI) 的去除性能较好^[17]。此外,pH 从 1 到 9,去除率从 99.99% 下降到 66.48%,吸附容量从 9.99 mg/g 下降到 6.68 mg/g。在 pH 2.0~5.0 范围内,Cr(VI) 主要以 HCrO_4^- 的形态存在, HCrO_4^- 表现出较低的吸附自由能和更高的静电吸附倾向。随着 pH 的增加,Cr(VI) 主要以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 CrO_4^{2-} 形式存在,同时,吸附剂的 pH_{ZPC} (零点电位 pH) 测试结果为 4.8,在 pH 范围为 2.0~4.8 时,PSBC 表面高度质子化并带正电荷,这有利于通过静电作用吸附 Cr(VI)。然而,当 pH 高于 pH_{ZPC} 时,PSBC 表面转而带负电荷,吸附剂与带负电的 Cr(VI) 阴离子之间的静电吸引力大大减弱,导致去除效率显著下降^[20]。

此外,当溶液的 pH 增加,溶液中大量的羟基离子可能会与含 Cr(VI) 阴离子竞争吸附位点,从而导致对 Cr(VI) 的吸附能力降低。综上所述,pH 通过影响污泥炭表面的电化学特性和溶液中 Cr(VI) 的化学状态,对去除 Cr(VI) 的效果有较大影响^[20]。在 pH=1 和 pH=2 时,去除效果相似,由于 pH=2 更容易调节,因此选择 pH=2 作为后续实验的最佳值。

3.2.2 污泥炭投加量的影响

不同污泥炭用量对 Cr(VI) 去除的影响见图 8(b)。随着污泥炭投加量的增加,两种污泥炭对 Cr(VI) 的去除率均呈上升趋势。当投加量为 5 g/L 时,PSBC 对 Cr(VI) 的去除率可达 98.63%。随着污泥炭用量的增加,污泥炭可以提供更多的表面活性位点与 Cr(VI) 结合^[20],从而获得更好的去除效率。

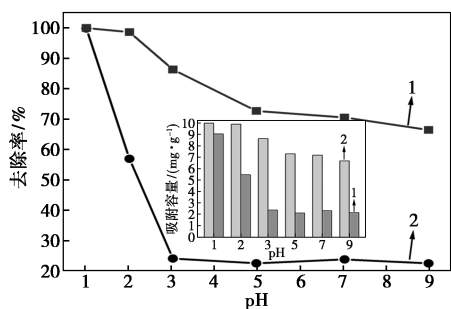
3.2.3 Cr(VI) 初始浓度的影响

PSBC 去除不同初始浓度 Cr(VI) 的效果见图 8(c)。在 Cr(VI) 初始浓度较高的情况下,PSBC 仍能保持较高的去除效率,初始浓度为 25 mg/L 时去除率接近 100%,这可能是由于 Cr(VI) 与活性表面位点的摩尔比较高。Cr(VI) 初始浓度可以为吸附过程提供驱动相互作用。然而,随着 Cr(VI) 初始浓度的增加,PSBC 可用于吸附 Cr(VI) 的活性位点减少,不足以维持吸附过程,导致去除效率逐渐下降^[21]。

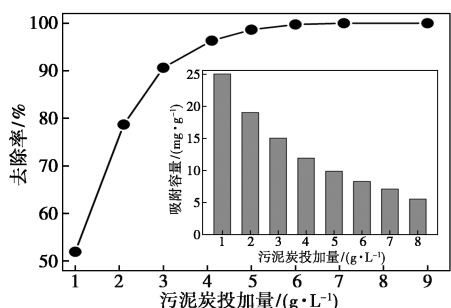
3.2.4 吸附时间的影响

不同吸附时间对 PSBC 吸附 Cr(VI) 效果的影响见图 8(d)。随着时间的延长,PSBC 对 Cr(VI) 的吸附量明显增加,大致可分为三个阶段:吸附量迅速增加,斜率最大;然后缓慢增加,斜率变小;最终反应达到平衡。由于反应初期在 PSBC 上存在大量的吸

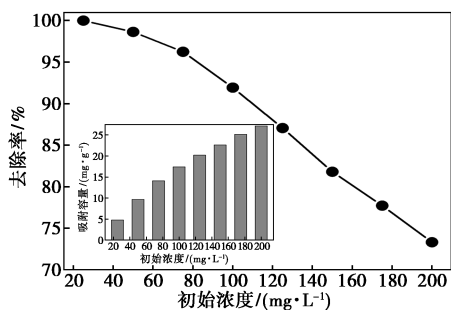
附位点,与 Cr(VI) 迅速结合,因此反应速率高,后期吸附位点减少,吸附速率缓慢,直至吸附平衡^[20]。



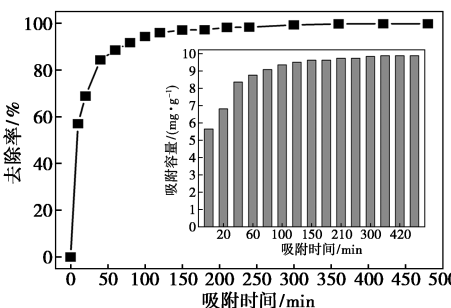
1—SBC; 2—PSBC
(a) 初始 pH 对 SBC 和 PSBC 性能影响



(b) 污泥炭投加量对 PSBC 性能影响



(c) Cr(VI) 初始浓度对 PSBC 性能影响



(d) 吸附时间对 PSBC 性能影响

图 8 4 种工艺参数对 PSBC 去除 Cr(VI) 性能的影响

为比较 PSBC 与不同生物炭去除 Cr(VI) 的性能,从 Cr(VI) 的去除率和吸附容量两个方面进行了对比,如表 2,可以看出 PSBC 具有明显优势。

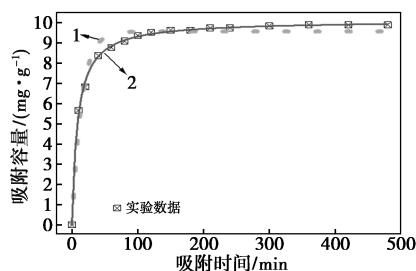
表 2 不同生物炭对 Cr(VI) 的去除性能

生物炭种类	Cr(VI) 去除率/%	Cr(VI) 初始浓度/(mg·L ⁻¹)	Cr(VI) 吸附容量/(mg·g ⁻¹)	参考文献
PSBC	98.39	50	9.88	本研究
厌氧污泥	48.20	30	6.05	[22]
黑木耳	90.00	20	5.99	[23]
市政污泥	10.00	50	7.00	[24]
风信子	95.00	100	7.44	[25]
菠萝果皮	75.00	50	5.70	[26]

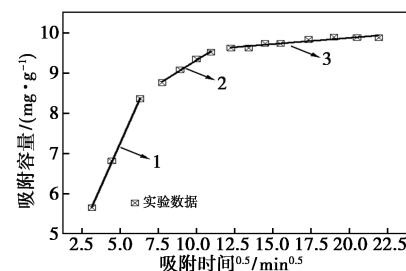
3.3 吸附动力学、吸附等温线研究

利用准一级动力学模型、准二级动力学模型和颗粒内扩散模型对 PSBC 吸附 Cr(VI) 的动力学进行拟合,结果和参数见图 9 和表 3。从图 9(a) 和表 3 可知,吸附量在 40 min 内迅速增加,120 min 后逐渐平缓,表中拟合数据表明准一级动力学方程和准二级动力学方程均能对 PSBC 吸附 Cr(VI) 的过程进行高度拟合 ($R^2 > 0.90$),但准二级动力学方程 ($R^2 = 0.9985$) 比准一级动力学方程 ($R^2 = 0.9743$) 能更好地描述 PSBC 对 Cr(VI) 的吸附过程,而且准二级动力学方程拟合所得的 q_e 值更接近实测值,初步判断该吸附过程主要以化学吸附为主^[27]。

图 9(b) 为 PSBC 内扩散模型拟合结果,吸附过程可分为三个阶段:第一阶段为膜扩散,吸附过程较



1—准一级动力学拟合;2—准二级动力学拟合
(a) 吸附动力学模型



1—第一阶段;2—第二阶段;3—第三阶段
(b) 颗粒内扩散模型拟合

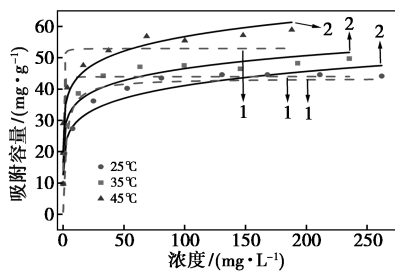
图 9 PSBC 对 Cr(VI) 的吸附动力学

表 3 PSBC 吸附 Cr(VI) 的动力学模型拟合参数

准一级动力学模型			准二级动力学模型			实测
$K_1/$ min^{-1}	$q_e/$ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$K_2/(g \cdot \text{min}^{-1})$	$q_e/$ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$q_e/$ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
0.0701	9.5523	0.9743	0.0116	10.098	0.9985	9.88

快,斜率最大;第二阶段为 Cr(VI) 向孔隙内部扩散,斜率变缓;第三阶段溶液中离子浓度趋于平衡,斜率最小^[27]。拟合结果中,常数 $C \neq 0$ 、直线未经过原点,说明离子外部扩散和内部扩散在整个吸附过程中占主导地位,内扩散速率常数 $K_{id1} > K_{id2} > K_{id3}$,表明吸附剂上的吸附位点被吸附质所占据,所以吸附速率会变慢,最终达到平衡。

采用 Langmuir 和 Freundlich 两个吸附等温线模型对实验数据进行拟合,结果见图 10 和表 4。显然, Freundlich 模型 ($R^2 = 0.933$) 拟合优于 Langmuir 模型 ($R^2 = 0.830$)。因此,可以推断 PSBC 对 Cr(VI) 的吸附是不均匀吸附,并非单层均匀吸附,而是改性污泥炭表面的官能团和铬离子之间的多层吸附^[28],这与表面酸性基团络合的结论一致。强度因子 n 值反映了吸附强度, n 值介于 1~10 之间,表明污泥炭对溶液中 Cr(VI) 良好的吸附性能。特别是在 45℃ 时, PSBC 的 n 值最大值为 8.13,表明 PSBC 与铬离子之间存在有效的相互作用过程^[29]。



1—Langmuir 拟合; 2—Freundlich 拟合

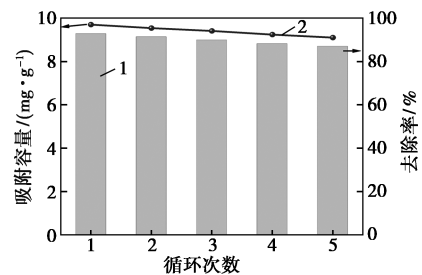
图 10 PSBC 吸附 Cr(VI) 的等温吸附曲线

表 4 PSBC 吸附 Cr(VI) 等温模型拟合参数

温度/ ℃	Freundlich 模型			Langmuir 模型		
	$K_F/(g \cdot \text{min}^{-1})$	n	R^2	$q_m/$ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L/$ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$q_e/$ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
25	20.54	6.67	0.95	47.46	0.43	0.86
35	26.38	8.13	0.94	51.64	23.74	0.76
45	32.19	8.13	0.92	61.30	18.02	0.87

3.4 改性污泥炭在吸附 Cr(VI) 中的可重复性

采用 1 mol/L 的 NaOH 溶液作为脱附剂。将 50 mL 初始浓度为 50 mg/L、pH = 2.0 的含 Cr(VI) 废水加入到 100 mL 具塞锥形瓶中,投加 0.25 g PSBC,将锥形瓶置于 25℃、转速为 150 r/min 的恒温水浴摇床振荡 4 h,水样经针式滤头过滤并测量 Cr(VI) 浓度,计算第一次吸附量。将第一次吸附后的 PSBC 通过抽滤从溶液中分离出来,置于 100 mL 具塞锥形瓶中,加入 50 mL 脱附剂,置于 25℃、转速为 150 r/min 的恒温水浴摇床振荡 12 h,抽滤后将 PSBC 用纯水浸泡冲洗至中性,再次抽滤后置于 105℃ 烘箱烘干,用于下一循环实验,共进行 5 次吸附-脱附循环实验。如图 11 所示, Cr(VI) 的去除率从第一次循环的 97.46% 缓慢下降到第五次循环的 91.37%,吸附容量从 9.7 mg/g 缓慢下降到 9.1 mg/g,表明 PSBC 具有较好的可再生性和可重复性。



1—吸附容量; 2—去除率

图 11 PSBC 去除 Cr(VI) 的连续利用实验

通过图 12 所示机理图, Cr(VI) 的去除机制如下: ① PSBC 多孔结构截留 Cr(VI); ② Cr(VI) 阴离子通过静电吸引与 PSBC 带正电的表面结合, Cr(VI) 与含氧官能团络合; ③ 大部分吸附的

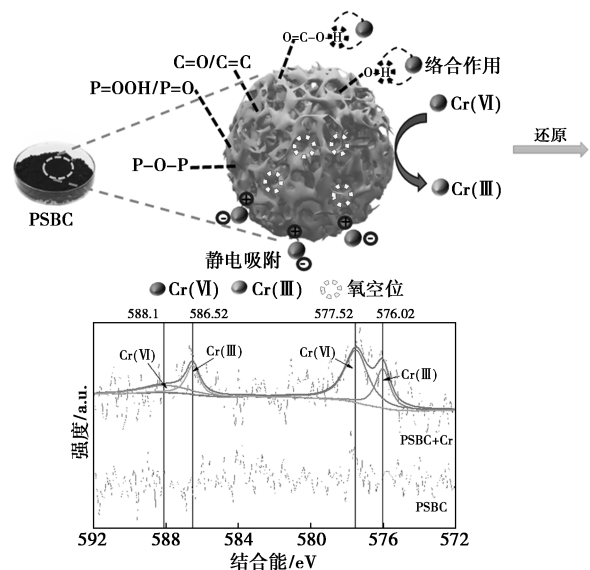


图 12 PSBC 去除 Cr(VI) 机理图

Cr(Ⅵ)阴离子被含氧官能团(羰基、羟基和羧基等)和不饱和 C=C 还原为 Cr(Ⅲ), 然后与 PSBC 上的含氧官能团发生吸附和络合。

4 结论

本研究利用 PO_4^{3-} 介导的方式活化市政污泥炭作为吸附剂去除模拟废液中的铬离子。

(1) H_3PO_4 改性增加了污泥炭的比表面积、孔体积, 提高了污泥炭对 Cr(Ⅵ) 的去除能力, PSBC 对 Cr(Ⅵ) 的最大吸附容量达 9.88 mg/g, 去除率达 98.39%; Cr(Ⅵ) 被 PSBC 表面含氧官能团还原成 Cr(Ⅲ) 并稳定络合, 吸附在 PSBC 上的铬部分以 Cr(Ⅲ) 的形式存在。

(2) Cr(Ⅵ) 与污泥炭之间是化学吸附占主导作用, 氧空位是吸附过程的本质原因, 磷酸掺杂也会引起电子的再分配性质增强, 进一步对氧空位周围的不饱和配位原子产生电荷补偿。 PO_4^{3-} 调制的独特的电子结构可以促进 H_2O 和 O_2 的吸附和活化, 阻止这些原子填充到氧空位中, 保证了氧空位的耐用性。

(3) pH 影响 PSBC 对 Cr(Ⅵ) 的去除效果。pH 越低, PSBC 与六价铬阴离子之间越容易产生静电吸引力, 有利于污泥炭吸附 Cr(Ⅵ)。

(4) PSBC 对 Cr(Ⅵ) 的吸附符合准二级动力学和 Freundlich 等温吸附模型, 表明该吸附过程是化学吸附与物理吸附协同的多层非均相吸附。

本研究为开发优异重金属离子分离性能的低成本污泥炭材料提供了指导。

参考文献

- [1] Chen Y D, Wang R P, Duan X G, *et al.* Production, properties, and catalytic applications of sludge derived biochar for environmental remediation[J]. *Water Research*, 2020, 187: 116390.
- [2] 于天潮, 张晓沛, 刘伟峰, 等. 酒糟基炭材料的制备及应用[J]. *煤炭学报*, 2023, 48(6): 2291-2305.
- [3] Prahaz D, Kartika Y, Indraswati, *et al.* Activated carbon from jackfruit peel waste by H_3PO_4 chemical activation; Pore structure and surface chemistry characterization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 140(1): 32-42.
- [4] Chu G, Zhao J, Huang Y, *et al.* Phosphoric acid pretreatment enhances the specific surface areas of biochars by generation of micropores[J]. *Environ Pollut*, 2018, 240: 1-9.
- [5] Wang C C, You C J, Rong K, *et al.* An S-scheme MIL-101(Fe)-on-BiOCl heterostructure with oxygen vacancies for boosting photocatalytic removal of Cr(Ⅵ)[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2024, 40(7): 12.
- [6] Gracepavithra K, Jaikumar V, Kumar P S, *et al.* A review on cleaner strategies for chromium industrial wastewater; Present research and future perspective[J]. *J Clean Prod*, 2019, 228: 580-593.
- [7] Fu F L, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review[J]. *J Environ Manage*, 2011, 92(3): 407-418.
- [8] Xie C, Yan D F, Chen W, *et al.* Insight into the design of defect electrocatalysts; From electronic structure to adsorption energy[J]. *Materials Today*, 2019, 31: 47-68.
- [9] Chen Y N, Guan R Q, Cheng X Y, *et al.* Construction of surface oxygen vacancies by bimetallic doping combined with ellagic acid modification to enhance the photocatalytic degradation of ethinyl estradiol by TiO_2 [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 455: 140929.
- [10] Zhang X R, Wen X Y, Pan C, *et al.* N species tuning strategy in N, S co-doped graphene nanosheets for electrocatalytic activity and selectivity of oxygen redox reactions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 133216.
- [11] 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]. *J Clean Prod*, 2021, 286: 124964.
- [12] Chen Y A, An D, Sun S N, *et al.* Reduction and removal of chromium VI in water by powdered activated carbon[J]. *Materials*, 2018, 11(2): 12.
- [13] El-Deen S E A S, El-Deen G E S. Adsorption of Cr(Ⅵ) from aqueous solution by activated carbon prepared from agricultural solid waste[J]. *Sep Sci Techno*, 2015, 50(10): 1469-1479.
- [14] Yi Y, Wang X Y, Zhang Y X, *et al.* Formation and mechanism of nanoscale zerovalent iron supported by phosphoric acid modified biochar for highly efficient removal of Cr(Ⅵ) [J]. *Advanced Powder Technology*, 2023, 34(2): 103826.
- [15] He T Y, Liu Z L, Zhou W D, *et al.* Constructing the vacancies and defects by hemp stem core alkali extraction residue biochar for highly effective removal of heavy metal ions[J]. *J Environ Manage*, 2022, 323: 116256.
- [16] Ma H, Wang X, Tan T, *et al.* Stabilize the oxygen vacancies in Bi_2SiO_5 for durable photocatalysis via altering local electronic structure with phosphate dopant[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 319: 121911.
- [17] Liu H, Liang S, Gao J H, *et al.* Enhancement of Cr(Ⅵ) removal by modifying activated carbon developed from *Zizania caduciflora* with tartaric acid during phosphoric acid activation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 246: 168-174.
- [18] Yin Q Q, Nie Y P, Han Y S, *et al.* Properties and the application of sludge-based biochar in the removal of phosphate and methylene blue from water; Effects of acid treating [J]. *Langmuir*, 2022, 38(5): 1833-1844.
- [19] Xu Y G, Bai T X, Yan Y B, *et al.* Enhanced removal of hexavalent chromium by different acid-modified biochar derived from corn straw; Behavior and mechanism [J]. *Water Sci Techno*, 2020, 81(10): 2270-2280.

- dized and reduced glutathione in tissues[J]. *Analytical Biochemistry*, 1976, 74(1): 214–226.
- [18] Arakawa N, Tsutsumi K, Sanceda N G, *et al.* A rapid and sensitive method for the determination of ascorbic acid using 4,7-Diphenyl-L, 10-Phenanthroline [J]. *Agricultural and Biological Chemistry*, 1981, 45(5): 1289–1290.
- [19] Boukhvalov D W, Osipov V Y, Murzalinov D, *et al.* A comprehensive model of carbon nanodots with 0.21 nm lattice fringes patterns [J]. *Carbon*, 2024, 225: 119101.
- [20] Ng L Y, Chiang A K M, Ng C Y, *et al.* Magnetite nitrogen-doped carbon quantum dots from empty fruit bunches for tramadol removal [J]. *Processes*, 2025, 13(2): 298.
- [21] Tran N B, Nguyen Q K, Dang T M N, *et al.* Nitrogen doped carbon quantum dots (N-CQDs) synthesized by a microwave assisted hydrothermal method in combination with gold nanoparticles (AuNPs) as sensitive dual sensor for antibiotic meropenem detection [J]. *Microchemical Journal*, 2025, 210: 112977.
- [22] Ma W, Wang B, Yang Y, *et al.* Photoluminescent chiral carbon dots derived from glutamine [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32(12): 3916–3920.
- [23] Deepak K R, Mohan S, Dinesha P, *et al.* CO₂ uptake by activated hydrochar derived from orange peel (*Citrus Reticulata*): Influence of carbonization temperature [J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 342: 118350.
- [24] Xu H, Zhan W H, Wan M J, *et al.* Research on green synthesis and performance analysis of biomass-derived carbon quantum dots [J]. *Industrial Crops and Products*, 2025, 227: 120775.
- [25] Xu Y, Wang B, Ding S, *et al.* Hydrothermal carbonization of kitchen waste: An analysis of solid and aqueous products and the application of hydrochar to paddy soil [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 850: 157953.
- [26] 田稼, 吴小杰, 孙超, 等. 胶质芽孢杆菌 (*Bacillus mucilaginosus*) 的研究进展 [J]. *土壤与肥料*, 2017(6): 15–22.
- [27] 董广雨, 丁玉梅, 杨卫民, 等. 超声波-双氧水联合氧化处理连续碳纤维表面的研究 [J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2017, 44(6): 45–49.
- [28] Cao S, Zhao Z, Zheng Y, *et al.* A library of ros-catalytic metalloenzyme mimics with atomic metal centers [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(16): 2200255.
- [29] Gao F, Liu J, Gong P, *et al.* Carbon dots as potential antioxidants for the scavenging of multi-reactive oxygen and nitrogen species [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 462: 142338.
- [30] Wang L, Zhang N, Li Y, *et al.* Mechanism of nitrogen-doped Ti₃C₂ quantum dots for free-radical scavenging and the ultrasensitive H₂O₂ detection performance [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(36): 42442–42450.
- [31] Qiao S, Feng Y, Yan J, *et al.* Overexpression of tomato *Sltpx* improves salt stress tolerance in transgenic tobacco plants by scavenging H₂O₂ [J]. *Plant Cell, Tissue and Organ Culture (PCTOC)*, 2022, 151(2): 321–333.
- [32] Li C, Tan J, Zhang Z, *et al.* Copper and nitrogen codoped CDs for alleviating the damage of reactive oxygen species for cucumber seedlings under salt stress [J]. *ACS Applied Bio Materials*, 2025, 8(4): 3343–3355.
- [33] Zia-ur-Rehman M, Anayatullah S, Irfan E, *et al.* Nanoparticles assisted regulation of oxidative stress and antioxidant enzyme system in plants under salt stress: A Review [J]. *Chemosphere*, 2023, 314: 137649. ■
-
- (上接第 218 页)
- [20] Zhuang L Z, Li Q H, Chen J S, *et al.* Carbothermal preparation of porous carbon-encapsulated iron composite for the removal of trace hexavalent chromium [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 253: 24–33.
- [21] Vunain E, Njewa J B, Biswick T T, *et al.* Adsorption of chromium ions from tannery effluents onto activated carbon prepared from rice husk and potato peel by H₃PO₄ activation [J]. *Appl Water Sci*, 2021, 11(9): 14.
- [22] Ma R, Yan X Q, Pu X C, *et al.* An exploratory study on the aqueous Cr(VI) removal by the sulfate reducing sludge-based biochar [J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 276: 119314.
- [23] Li Y, Wei Y N, Huang S Q, *et al.* Biosorption of Cr(VI) onto *Auricularia auricula* dreg biochar modified by cationic surfactant: Characteristics and mechanism [J]. *J Mol Liq*, 2018, 269: 824–832.
- [24] Chen T, Zhou Z Y, Xu S, *et al.* Adsorption behavior comparison of trivalent and hexavalent chromium on biochar derived from municipal sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 190: 388–394.
- [25] Yu J D, Jiang C Y, Guan Q Q, *et al.* Enhanced removal of Cr(VI) from aqueous solution by supported ZnO nanoparticles on biochar derived from waste water hyacinth [J]. *Chemosphere*, 2018, 195: 632–640.
- [26] Shakya A, Agarwal T. Removal of Cr(VI) from water using pineapple peel derived biochars: Adsorption potential and re-usability assessment [J]. *J Mol Liq*, 2019, 293: 111497.
- [27] Ma Y F, Li P, Yang L, *et al.* Iron/zinc and phosphoric acid modified sludge biochar as an efficient adsorbent for fluoroquinolones antibiotics removal [J]. *Ecotox Environ Safe*, 2020, 196: 110550.
- [28] Dong H N, Liang H, Yang L, *et al.* Porous biochar derived from waste distiller's grains for hexavalent chromium removal: Adsorption performance and mechanism [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(3): 110137.
- [29] Zhang X J, Zhang L, Li A. Eucalyptus sawdust derived biochar generated by combining the hydrothermal carbonization and low concentration KOH modification for hexavalent chromium removal [J]. *J Environ Manage*, 2018, 206: 989–998. ■