Adsorption Characteristics and Mechanisms of Mn/Zn Modified Chestnut Shell Biochar for Cr(VI) in Water

Xiaotong Xia, Xin Wang, Jing Jiang, Yurong Yao, Shuchuan Peng

College of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Anhui 230009, Hefei Province, China

Abstract: In this study, raw biochar (BC600) was prepared via KOH-activated pyrolysis of chestnut shell powder, followed by Zn/Mn co-modification to synthesize modified biochar (MBC600). The variations in surface microstructure and chemical composition of the biochar were investigated through characterization techniques. Adsorption experiments were conducted to evaluate the Cr(VI) removal performance of MBC600 in aqueous solutions, with adsorption kinetic and thermodynamic models fitted to elucidate the underlying mechanisms. Cycling experiments were performed to assess its stability and regenerability.The results demonstrated that MBC600 exhibited abundant functional groups dispersed on its surface and within pores, with its specific surface area and pore volume increased by approximately 4.5-fold, significantly enhancing adsorption capacity. At a dosage exceeding 1.5 g/L and an initial solution pH of 3, over 95% Cr(VI) removal efficiency was achieved within 2 h, with a maximum adsorption capacity of 44.6 mg/g. The adsorption process was spontaneous and dominated by chemisorption, following a multilayer heterogeneous diffusion mechanism, and characterized as exothermic with increased entropy. After five cycles, the removal efficiency remained at 74.4%. The primary removal mechanisms included electrostatic attraction, redox reactions, and complexation.

Keywords: Abundant chestnut shell; Biochar; Wastewater containing Cr(VI); Adsorption

锰锌改性板栗壳炭对水中Cr(Ⅵ)的吸附特性与机制

夏晓彤，王新，蒋婧，姚雨蓉，彭书传

合肥工业大学资源与环境工程学院，中国 · 安徽合肥 230009

摘 要：本研究以板栗壳粉末与氢氧化钾活化热解制备原始生物炭 BC600，随后采用 Zn/Mn 联合改性处理，制得 MBC600。通过表征分析，了解生物炭表面微观结构和化学成分的变化；通过吸附实验，研究改性板栗壳生物炭对水中 Cr(Ⅵ) 的吸附性能，拟合吸附动力学、热力学模型，揭示吸附机理；通过循环实验，考察其稳定性和再生性。结果表明，MBC600 表面和孔隙中分散着大量负载官能团，比表面积和孔容增加约 4.5 倍，吸附性能增强；在投加量大于 1.5g/L, 溶液初始 pH 为 3 时，吸附 2h 后，Cr(Ⅵ) 的去除率可达 95% 以上，最大吸附量为 44.6mg/g；吸附过程较易进行，以化学吸附为主，为多层非均相扩散过程，且为放热和混乱度增加的过程；经 5 次循环后去除率为 74.4%；去除机制包括静电吸引、氧化还原反应和络合作用等。

关键词：板栗壳；改性生物炭；含 Cr(Ⅵ) 废水；吸附特性

1 引言

Cr(Ⅵ)广泛存在于工业废水中，使用过程中会不可避免地排放到废水中，会对环境造成严重影响，因此对其的治理需求日益迫切[1-3]。中国环保部规定地表水排放Cr(Ⅵ)的最大允许限值为 0.05mg/L[4]。目前，吸附法[5]、化学沉淀法[6]、生物法[7]与膜处理法[8]等方法是处理Cr(Ⅵ)废水的主要手段，吸附法因其操作简单、去除率高、适用性广、吸附剂可重复使用及成本低等优点，在重金属离子处理中被广泛使用[9]。

生物炭是一种由废弃生物质材料经高温热解、气化、烘焙或水热炭化过程得到的含碳材料，其中高温热解是较为常用的制备方法[10-12]。为适应不同应用需求，研究人员通过在生物炭的表面引入不同的官能团或化学物质，以改变原始生物炭的性质和功能[13-14]。不同的化学改性方法对生物炭性能的影响存在一定的差异，目前应用较多的化学改性方法主要是酸、碱以及金属盐/氧化物改性[15]。在金属盐/氧化物领域，锰、铁、镁、铝和锌等金属元素的引入，显著增强了

碳材料的吸附能力和电容特性[16]。

本实验采用$ZnCl_2$和Mn_3O_4联合改性方法对原始板栗壳生物炭进行改性，以提升对Cr(Ⅵ)的吸附性能，图1为研究技术路线图。通过表征分析，了解改性后生物炭表面微观结构和化学成分的变化；通过吸附实验，研究改性板栗壳生物炭对水中Cr(Ⅵ)的吸附性能，及投加量、溶液pH、时间对吸附性能的影响，并拟合吸附动力学、热力学模型，揭示吸附机理；通过吸附解吸循环实验，考察改性生物炭的稳定性和再生性。通过系列研究，本项目拟开发出高效、环保的板栗壳生物炭吸附材料，为资源化板栗壳生物质提供新方案，这将有助于降低水体中的Cr(Ⅵ)浓度，从而减轻环境污染，保护生态平衡。

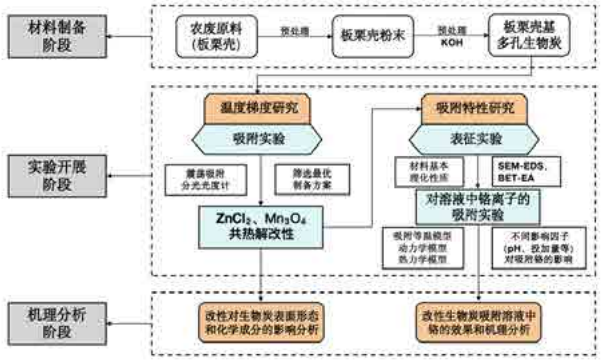


图 1 本研究的技术路线图

2 实验材料与方法

2.1 吸附材料制备

2.1.1 板栗壳基原始生物炭的制备

实验使用的生物炭原料为板栗苞壳，来源于安徽六安金寨板栗种植园区。将板栗苞壳样本，用去离子水进行清洗，去除表面附着的泥沙等杂质。置于干燥箱内，在110℃下烘干12小时,待冷却至室温后，用破碎机对物料进行粉碎，所得粉末经100目标准筛分级处理，得到均质粉末，装于密封袋中，置于干燥器内避光保存。

称取预处理板栗壳粉末（10.00g）与氢氧化钾（8.00g）于烧杯中混合，确保固相体系均匀分散。将混合物料转移至瓷舟，随后将装载样品的瓷舟置于程控管式炉恒温区，通入氮气排，设置多段式热解程序：①以4℃/min线性升温至400℃/600℃/800℃；②恒温2h完成碳骨架活化；③降温至200℃后切断热源自然冷却。取出产物，进行研磨后得到生物炭粉末，密封储存备用。

将得到的固体粉末在1mol/L盐酸中浸渍，以去除氢氧化钾残留物，随后移至真空抽滤系统实施固液分离。将抽滤得到的固相用去离子水洗涤至洗液pH稳定后，烘干，即得到不同热解温度（400、600、800℃）下制得的原始板栗壳多孔生物炭，分别记作BC400、BC600、BC800。

2.1.2 改性生物炭的制备

通过吸附实验从BC400、BC600、BC800中，筛选出吸附性能最优的原始生物炭：在50mg/L Cr(Ⅵ)溶液中，分别投加60mg BC400、BC600、BC800，以145rpm的速度在水平振荡器中，恒温振荡吸附10h。吸附完毕后，将上清液通过0.22μm滤膜，随后用二苯碳酰二肼分光光度法测吸附后溶液中Cr(Ⅵ)的浓度[17]，实验结果记录在表1中。

表 1 投加前后Cr(Ⅵ)的浓度变化

编号	投加前浓度（g/L）	投加后浓度（g/L）	去除率（%）
BC400	5	2.56	48.8%
BC600	5	2.05	59.0%
BC800	5	1.84	63.2%

由表1可知，热解温度在400～800℃时，原始板栗壳生物炭的吸附性能随热解温度的升高逐渐增强。在热解温度由400℃升至600℃时，吸附性能明显提高，在制备温度由600℃升高至800℃时，吸附性能提升较缓，考虑在实际应用中的经济性和可操作性，本实验选取BC600进行改性。

分别称取BC600、$ZnCl_2$及Mn_3O_4，按照等质量比（1:1:1）置于去离子水中，用磁力搅拌器搅拌1h,使三相体系充分均质化，随后将混合浆料转移至真空抽滤系统实施固液分离，收集的改性前驱体置于真空干燥箱（80℃）处理至恒重。将干燥样品装填于瓷舟内送入管式炉反应腔体，在N_2气氛下，设定四段式梯度升温程序：①室温→300℃（4℃/min）；②300℃恒温0.5h晶型稳定；③300→600℃（4℃/min）；④600℃保温2h完成碳骨架重构。冷却至室温后获得黑色光泽改性生物炭，命名为MBC600。

2.2 吸附材料物理表征

利用SEM（德国 ZEISS Sigma 300）在20KX、2KX、200X放大倍数下，检查分析BC600和MBC600的表面形貌和结构性质；利用EDS对BC600和MBC600的组成元素进行分析；利用BET分析样品的比表面积及

孔径。

2.3 吸附实验

吸附实验包括影响因素实验、吸附动力学、等温吸附、吸附解吸循环实验。

2.3.1 影响因素实验

吸附材料投加量的影响：在Cr(Ⅵ)溶液中，分别投加10、20、30、40、50、60mg BC600和MBC600，以相同的转速搅拌30分钟，将溶液通过0.22μm的滤膜后，用二苯碳酰二肼分光光度法，测定滤液中Cr(Ⅵ)的浓度。

溶液初始pH值对吸附Cr(Ⅵ)的影响：通过NaOH和HCl调节初始Cr(Ⅵ)溶液pH值分别为1、2、3、4、5、6、7、8，随后进行吸附实验。

2.3.2 吸附动力学

在0h–12h内连续测定Cr(Ⅵ)质量浓度随时间的变化量，采用准一级动力学模型、准二级动力学模型、Elovich动力学方程和颗粒内扩散模型进行拟合与分析。

2.3.3 吸附等温线及热力学

分别用Langmuir、Freundlich模型对实验数据进行非线性拟合。温度的变化可以引起吉布斯自由能、焓变、熵变等热力学参数的变化，可以推测作用力的大小和性质。

2.3.4 吸附解吸循环实验

以1mol/L NaOH溶液为解吸剂，对MBC600进行5次吸附解吸循环实验，通过观察MBC600对Cr(Ⅵ)吸附性能的变化情况，分析MBC600的重复利用性能。

3 结果与讨论

3.1 生物炭的物理表征

3.1.1 电镜扫描分析

利用SEM对BC600及MBC600的微观形貌特征进行系统表征，结果如图2所示。原始生物炭BC600呈现出非晶态薄片状形态，其层状结构相互交叠形成不规则的间隙，这种致密排列导致有效吸附位点数量相对有限。同时，在材料表面可检测到若干离散分布的游离颗粒，这主要归因于炭化过程中残留的矿物质成分。经改性处理的MBC600则表现出显著差异化的表面形貌，其粗糙多孔的结构特征与蜂窝状拓扑高度相似，孔隙体系的发达程度明显提升。MBC600表面覆盖有大量白色颗粒状物质，这可能是锰/锌金属氧化物在液相改性过程中发生沉淀反应并定向沉积所致[18]。

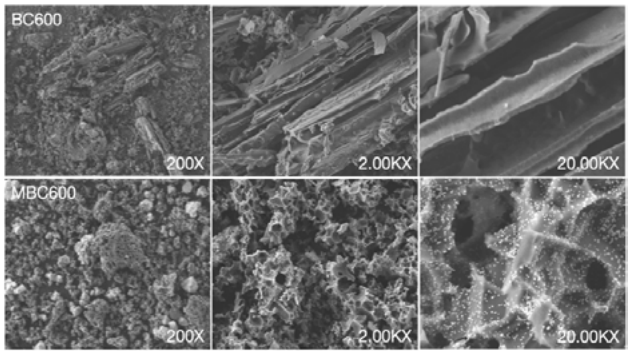
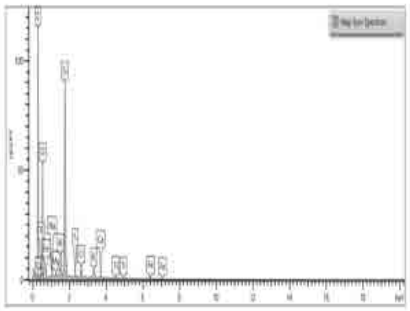
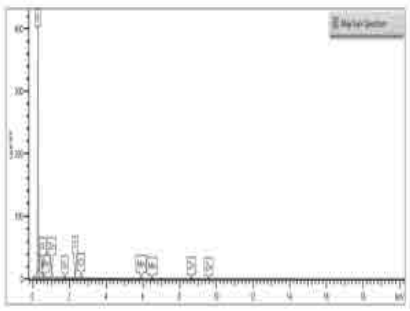


图 2 BC600和MBC600的电镜扫描图

3.1.2 元素分析



(a) BC600



(b) MBC600

图 3 元素分布特征图

基于EDS的元素分布特征如图3所示，结合表2的元素定量分析数据可知：原始生物炭BC600的主要构成成分为碳（59.12 wt%）、氧（24.45 wt%）及硅基矿物成分。其中，高比例碳元素来源于生物质高温热解形成的稠环芳香结构，而氧元素则主要赋存于羟基、羧酸基和羰基等含氧官能团中,硅、铁、钙等微量元素（合计16.43 wt%）的存在形式可能与原料灰分中的硅酸盐矿物密切相关[19]。

经过$ZnCl_2$化学活化和Mn_3O_4纳米修饰的MBC600呈现出显著的元素重构特征（表2b）。改性后碳元素含量提升至85.39 wt%，反映出活化过程对无机组分的有效去除。锌（3.16 wt%）和锰（3.80 wt%）的引入证实了改性剂的成功负载。对比改性前后数据，氧元素含量下降至6.51 wt%，表明表面活性位点得到定向优化。这种元素组成的协同演变，使得改性生物炭的孔隙结构和表面化学特性同步改善，为其吸附性能的提升提供了物质基础[20]。

表 2 元素定量分析表

元素	C	O	Si	K	Al	Cl	S	Ca
质量分数%	59.12	24.15	11.58	1.12	1.04	1.02	0.25	0.22
原子分数%	70.33	21.83	5.89	0.41	0.55	0.41	0.11	0.08

(a) BC600

元素	C	O	Si	Cl	S	Mn	Zn
质量分数%	85.39	6.51	0.08	1.01	0.05	3.80	3.16
原子分数%	92.73	5.30	0.04	0.37	0.02	0.90	0.63

(b) MBC600

3.1.3 全自动比表面积及孔隙度分析

基于BET分析获得的生物炭材料结构参数如表3所示，BC600的比表面积为48.86 m^3/g，MBC600显著提升至218.92 m^3/g，孔容参数较前者增长约4.5倍。结合微观结构表征与元素分布图谱，材料性能的显著提升可归因于以下机制：首先，金属氧化物（Mn/Zn）的负载效应促使材料表面形成蜂窝状多孔结构，有效拓展了比表面积；其次，改性过程中金属氧化物优先沉积于介孔区域，这种选择性填充作用导致平均孔径尺寸减小[21]。

表 3 BC600和MBC600的比表面积及孔径分析结果

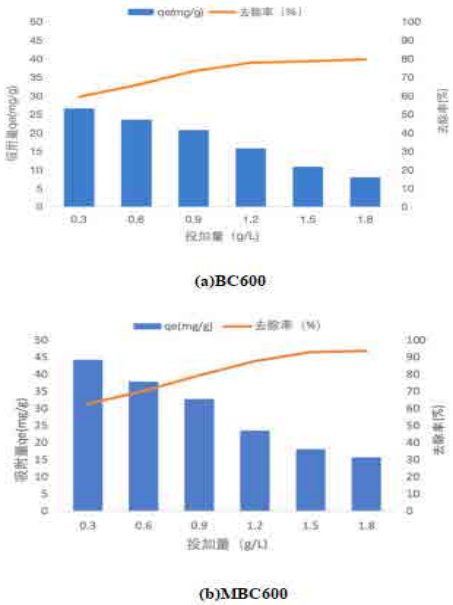
参数类型	BC600	MBC600
比表面积（m^2/g）	48.8593	218.9203
中孔（nm）	6.0583	5.2413
总容积（cm^3/g）	0.0483	0.2184
平均孔径（nm）	6.0481	3.8427

3.2 MBC600对Cr(Ⅵ)的吸附特性

3.2.1 不同生物炭添加量对吸附的影响

图4为不同BC600和MBC600投加量对Cr(Ⅵ)的去除效果影响。由图4可知，在投加量小于1.2g/L时，BC600和MBC600对Cr(Ⅵ)的去除率，均随添加量的增加呈明显上升趋势。BC600对Cr(Ⅵ)的去除率由59.4%提高至77.8%，而MBC600对Cr(Ⅵ)的去除率由62.7%提高至87.4%。当投加量大于1.2g/L时,去除率增幅减缓，BC600在1.2g/L时达到吸附平衡，最大去除率为79.6%；MBC600在1.5g/L时达到吸附平衡，最大去除率为95.3%。由图4可以明显看出改性后生物炭MBC600的去除率大于原始生物炭BC600，分析原因可能是因为改性生物炭表面孔隙增多，比表面积增加，且表面杂质减少，官能团增加，从而使改性后的生物炭对Cr(Ⅵ)的吸附能力增强。

而吸附量的变化趋势则与去除率情况相反,随投加量的增大而逐渐减小，BC600从26.57mg/g降至7.98mg/g,MBC600从44.3mg/g降至15.73mg/g，这是由于体系中Cr(Ⅵ)总量一定,不断增大投加量,会造成吸附位点产生重合聚集现象且难以饱和,单位吸附量反而逐渐下降[21]。综合考虑去除效率和材料利用率,最佳投加量为1.2–1.5g/L。



(a)BC600

(b)MBC600

图 4 不同投加量对Cr(Ⅵ)的去除效果影响

3.2.2 初始溶液pH对吸附的影响

不同pH条件下BC600和MBC600对Cr(Ⅵ)吸附效果的研究结果如图5所示，结果显示BC600及MBC600对Cr(VI)的去除效率受pH变化影响显著。当反应体系pH值从碱性向酸性过渡时，BC600的Cr(VI)去除率从32.7%提升至80.3%，而MBC600的去除效率则从58.4%跃升至96.8%，展现出更优异的酸性环境适应性。

该现象成因有三方面：1.酸性介质促使Cr(VI)由高聚合态的$Cr_2O_7^{2-}$（pH>6.5）向单核的$HCrO_4^-$（pH=2～6.5）转化，后者具有更小的水合离子半径

（0.23 nm）和更高的扩散速率[22]；2.H^+对材料表面金属氧化物钝化层的选择性溶解，暴露出更多活性位点[23]；3.生物炭表面官能团质子化（如–COOH质子化形成–$COOH_2^+$），亦可促进Cr(Ⅵ)阴离子与生物炭表面的官能团发生相互作用，形成新的配合物。

由图5可知，当溶液pH值大于3时，BC600与MBC600对Cr(Ⅵ)的吸附效率均随体系碱性增强呈递减趋势。其中BC600的去除效率由峰值降至40.2%，而改性材料MBC600仍保持66.7%的去除水平，显示出更优的pH适应性。

值得注意的是，反应终点pH普遍高于初始值，特别是在强酸性条件（pH=1–3）下pH增幅最为显著，这印证了Cr(VI)还原过程会消耗大量H^+的反应机制[23]。从工程应用角度考量，虽然强酸性环境有利于提升去除效率，但实际运行中需平衡处理效果与操作成本。综合来看，将反应体系控制在pH=3既能实现较高去除率（BC600: 80.3%，MBC600: 96.8%），又可避免强酸环境中设备腐蚀与处理成本上升问题，是较为理想的工艺参数选择。

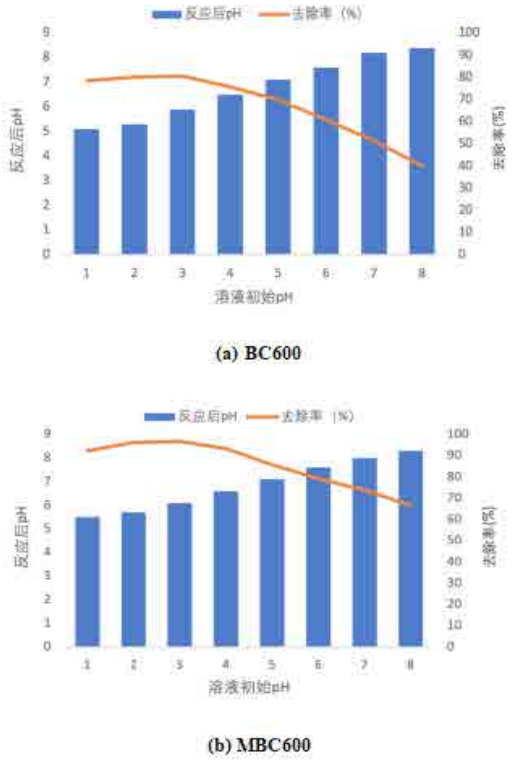


图 5 不同pH条件下吸附Cr(Ⅵ)的变化特征

3.3 吸附动力学

图6(a)为不同吸附时间下BC600和MBC600对Cr(Ⅵ)的去除效果,BC600的平衡吸附量qe为28.3mg/g,明显小于MBC600(44.6mg/g),说明改性后Mn/Zn负载基团的还原性在Cr(Ⅵ)的去除过程中起主要作用。通过比较BC600和MBC600的吸附动力学曲线,可以看出MBC600在吸附前期吸附速率和吸附量均显著大于BC600,MBC600在2h后达到吸附平衡，而BC600在4h后达到吸附平衡，吸附平衡时间约为BC600的一半,表明MBC600的吸附效率高,稳定性好,这与复合材料中Zn/Mn负载官能团协同除Cr(Ⅵ)作用有关。

图6(b)中MBC600的吸附动力学数据表明,初始阶段，吸附量先快速增加，2h后逐渐平缓，吸附平衡时最大吸附量qe为44.6mg/g。表4中的参数表明，准二级动力学方程(R2=0.9664)最适合描述MBC600去除Cr(Ⅵ)的动力学过程,说明吸附主要受化学吸附控制[24]，Elovich方程也能较好地拟合(R2=0.9601),表明该过程为非均相扩散过程[25]。

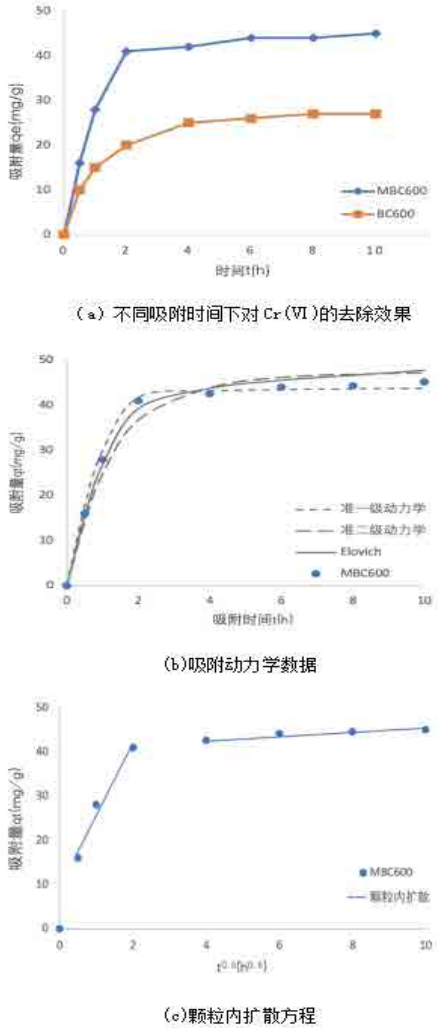


图 6 吸附动力学拟合曲线

由图6(c)可知，吸附过程呈现两阶段特征：(1)初始阶段Cr(Ⅵ)在液膜扩散作用下迁移至MBC600表面并实现快速吸附；(2)后续阶段吸附质通过颗粒内扩散机制向孔隙内部迁移并完成固定。动力学参数对比显示，初始阶段扩散速率常数(kd1=23.84)显著高于第二阶段(kd2=0.67)，而边界层厚度参数C1(=1.69)明显小于C2(=22.30)，这证实材料表面在吸附初期具有丰富的活性位点，导致快速吸附动力学特征；随着活性位点趋于饱和，传质过程逐渐转为孔隙扩散主导模式。图6(c)的颗粒内扩散拟合曲线未通过坐标原点，表明该过程并非单一控制机制。结合界面化学理论，吸附速率可能同时受液膜扩散、表面沉淀及离子交换等多重传质机制的协同作用[26-28]。

表 4 MBC600的动力学模型参数

动力学模型	模型参数	数值
准一级动力学模型	K_1	0.40
	Q_e	47.86
	R^2	0.9322
准二级动力学模型	K_2	0.22
	Q_e	46.52
	R^2	0.9664
Elovich 动力学	α	0.037
	β	36.59
	R^2	0.9601
颗粒内扩散模型	K_{d1}	23.84
	C_1	1.69
	R^2	0.9876
	K_{d2}	0.67
	C_2	22.30
	R^2	0.9794

3.4 吸附热力学分析

通过Langmuir和Freundlich等温吸附模型对MBC600和BC600在不同Cr(Ⅵ)浓度体系中的吸附行为进行拟合分析。显示，Freundlich模型的拟合优度显著高于Langmuir模型，更适于描述该吸附体系，说明生物炭表面存在多分子层吸附特征[29]。KF值随温度升高而增大，证实吸附过程为吸热反应[30]；1/n值（<1）表明生物炭对Cr(Ⅵ)具有高效吸附能力[31]。MBC600的Kf值较BC600显著提升，说明热解改性有效增强了其表面活性位点的吸附性能。该结果与生物炭表面官能团优化及孔隙结构改善密切相关[32]。

ΔG小于0，表明吸附过程是自发的，且ΔG随着温度的升高而减小，说明温度越高越有利于吸附[33]；熵变ΔS大于0，表明固液相互作用不太稳定并具有随机性[34]。焓变ΔH值大于0，表明吸附Cr(Ⅵ)是吸热过程,升高温度会促进吸附。研究表明，当焓变在20.9～418.4kJ/mol之间时为化学吸附[35]，因此，由表5可知，MBC600和BC600均为化学吸附过程。

表 5 MBC600的热力学模型参数

材料/模型		Langmuir 模型			Freundlich 模型			热力学参数		
		q_m	K_L	R^2	K_F	$\frac{1}{n}$	R^2	ΔG	ΔH	ΔS
BC600	298K	23.79	0.0119	0.9664	0.39	0.5426	0.9819	-4.9482		
	308K	28.25	0.0739	0.9583	0.59	0.4853	0.9754	-5.9752	27.7485	75.9382
	318K	34.92	0.2942	0.9674	0.73	0.4702	0.9757	-9.625		
MBC600	298K	44.05	0.0018	0.8962	1.22	0.3427	0.9059	-6.7811		
	308K	57.69	0.0481	0.9032	1.45	0.2929	0.9631	-7.9584	35.8529	74.2453
	318K	69.89	0.4773	0.9071	1.84	0.2482	0.9264	-10.7975		

3.5 吸附解吸循环实验

由前述分析可知,碱性条件对Cr(VI)的吸附有显著抑制作用,采用1mol/L NaOH溶液为解吸剂，进行吸附解吸循环实验，实验结果如图7所示。

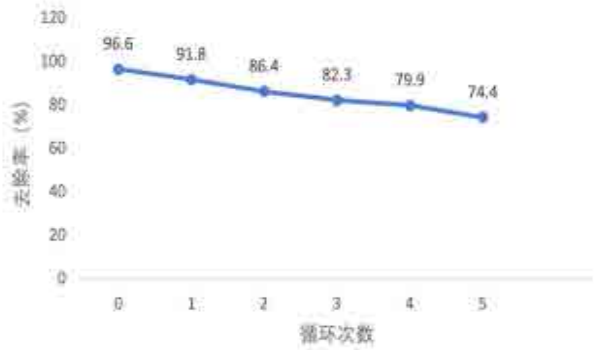


图 7 吸附解吸循环试验结果

由图7可知，经过5次循环使用，MBC600对Cr(Ⅵ)的去除率从96.6%降至74.4%。每次循环后解吸性能的降低主要是由于MBC的氧化、脱附不完全、表面官能团变化以及材料回收损失有关，这些因素共同影响了MBC的去除性能[36-37]。综合来看，MBC600具有较好稳定性，在实际应用中有较强的应用潜力。

3.6 机理分析

结合吸附动力学和热力学分析结果,推测MBC600对Cr(Ⅵ)的去除机制包括静电吸附、表面络合、还原

作用、离子交换和物理吸附。在酸性条件下，Cr(VI)在水溶液中以阴离子形式存在（如$Cr_2O_7^{2-}$或$HCrO_4^-$），Mn_3O_4和含Zn物种表面带正电（Zeta电位>0），通过静电引力吸附Cr(VI)阴离子，而生物炭表面的含氧官能团（如–OH、–COOH）与Cr(VI)发生络合反应，形成稳定的表面络合物[38]，Mn_3O_4和ZnO表面的活性位点也可与Cr(VI)发生配位作用[39–41]。同时，Mn_3O_4具有强还原性，可将Cr(VI)还原为Cr(III)，同时自身被氧化为MnO_2[42]，反应式如下：

$$HCrO_4^- + 3Mn^{2+} + 7H^+ \rightarrow Cr^{3+} + 3Mn^{3+} + 4H_2O$$

Cr(III)毒性较低，且易与表面–OH结合形成$Cr(OH)_3$沉淀，或被Mn氧化物包裹。生物炭表面也可能存在离子交换作用，即生物炭表面的Zn^{2+}和Mn^{2+}可能与Cr(VI)发生离子交换，进一步吸附Cr(VI)[4]。与此同时，生物炭表面也存在着物理吸附作用，改性后高比表面积的微孔/中孔结构通过物理吸附捕获Cr(VI)[28]。

4 结论与展望

本研究以板栗苞壳为原材料，与氢氧化钾共热制备了原始生物炭BC600，随后采用Mn/Zn联合改性法制备了MBC600，通过物理表征和吸附动力学、热力学分析了吸附特性，并探究了其从废水中吸附Cr(VI)的潜力。主要得到以下结论：

a）通过材料表征，得到生物炭的比表面积MBC600>BC600，相比于BC600，MBC600的比表面积和孔容分别比BC600增加约4.5倍；原始生物炭的结构是长条形层状结构，表面较为光滑吸附位点较少，改性生物炭的孔隙率比BC600明显增加，且材料表面和孔隙中均匀分散着大量负载基团；相比于原始生物碳，改性后的生物炭除主要元素C、O、Si外，还负载了Zn、Mn元素，使其表面活性官能团元素增多，吸附潜力增强。

b）随着投加量的增加，MBC600对水溶液中Cr(Ⅵ)的去除率可达95%以上,最适投加量为1.5g/L；随pH的升高吸附量显著降低，最适pH为3；经5次循环吸附去除率降至74.4%。

c）吸附动力学研究表明， MBC600最佳吸附时间为2h，BC600为4h，吸附过程均以化学吸附为主，MBC600的吸附过程为多层非均相扩散过程,化学吸附和颗粒内扩散为主要限速步骤。

d）MBC600对Cr(Ⅵ)的去除机制包括静电吸附、表面络合、还原作用、离子交换和物理吸附。

参考文献

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

[2] Xia S P, Song Z L, Jeyakumar P, et al. Characteristics and applications of biochar for remediating Cr(VI)–contaminated soils and wastewater [J]. ENVIRONMENTAL GEOCHEMISTRY AND HEALTH, 2020, 42(6): 1543–67.

[3] 吴卿，莫文君，刘洁琼，等. 化学还原－生物刺激对高质量比 Cr(Ⅵ) 污染土壤治理及稳定化 [J]. 安全与环境学 报 ,2023,23(9):3346–54. Qing W, Wenjun M, Jieqiong L, et al. Chemical reduction–biostimulation for remediation and stabilisation of high–quality Cr(VI) contaminated soil[J]. Journal of Safety and Environment, 2023, 23(9):3346–54.

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

[5] 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 H3PO4 [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(2): 2032–2041.

[6] 白圆，高凌超，刘寰. 化学沉淀法去除工业废水中的六价铬 [J]. 中国资源综合利用，2012, 30(11): 30–33.

[7] Cheng Y J, Yan F B, Huang F, et al. Bioremediation of Cr(VI) and Immobilization as Cr(III) by Ochrobactrum anthropi [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(16): 6357–6363.

[8]CHOUDHURY P, MONDAL P, MAJUMDAR S, et al. Preparation of ceramic ultrafiltration membrane using green synthesized CuO nanoparticles for chromium (VI) removal and optimization by response surface methodology [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 203: 511–520.

[9] 李萌晓，赵林，陈达颖，等. 硫酸盐还原菌处理酸性

矿山废水的研究进展[J]. 应用化工,2023,52(12):3439-3443,3448.

[10]VARMA AK,THAKU R LS,SHANKA R R ,et al. Pyrolysis of wood sawdust: Effects of process parameters on products yield and characterization of products [J]. Waste Management,2019,89: 224 — 235.

[11]Khalid U, Inam M A. The influence of Pyrolysis temperature on the performance of Cotton Stalk Biochar for Hexavalent Chromium removal from Wastewater[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2024, 235(2): 114.

[12]Liu L, Sun P, Chen Y, et al. Distinct chromium removal mechanisms by iron-modified biochar under varying pH: Role of iron and chromium speciation[J]. Chemosphere, 2023, 331: 138796.

[13]MONGA D,SHETTI NP,BASU S,et al.Engineered biochar: A way forward to environmental remediation [J]. Fuel,2022,311: 122510.

[14] 任芝军, 尹号达, 王秋稳, 等. 化学改性生物炭的研究进展及其在水处理领域中的应用[J/OL]. 工业水处理, 2025-02-25: 1-12.

[15] 李希婷, 董浩然. 化学改性生物炭介导水中新污染物去除的研究进展[J]. 能源环境保护,2023,37(05):15-24.

[16] 卜子宁, 孙洋, 于倩倩, 等. 金属改性生物炭吸附水体中磷酸盐研究现状[J]. 应用化工,2024,53(10):2413-2417.

[17] 江修雨, 沈小雄. 二苯碳酰二肼分光光度法测定固体废物中六价铬的方法研究[J]. 化学工程与装备, 2024, (09): 133-135.

[18] 水金保, 夏苑, 齐娅荣, 等. 双氰胺改性芦苇生物炭对水中硝态氮吸附特性研究[J/OL]. 中国环境科学, 2025-02-23:1-12.

[19]ALSEWAILEH A S, USMAN A R, AL-WABEL M I. Effects of pyrolysis temperature on nitrate-nitrogen (NO^{3-}-N) and bromate (BrO^{3-}) adsorption onto date palm biochar[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 237: 289-296.

[20] 吕志伟, 李冬梅, 金梅娟, 等. 热解温度及时间对生物炭理化性质及吸附性能的影响[J]. 中国农业科技导报(中英文),2025,27(02):211-217.

[21] 刁静茹, 祝海玲, 沈博峰, 等. 沙蒿提取液绿色制备纳米零价铁改性生物炭去除水中Cr(Ⅵ)[J/OL]. 中国环境科学, 2025-02-27: 1-10.

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

[23]Qian L, Zhang W, Yan J, et al. Nanoscale zero-valent iron supported by biochars produced at different temperatures: Synthesis mechanism and effect on Cr(VI) removal [J]. Environmental Pollution, 2017, 223: 153-60.

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

[25] 马锋锋, 郑旭东, 张建, 等. 污泥生物炭对水体中磷的吸附[J]. 中国环境科学,2024,44(3):1347-56. Fengfeng M, Xudong Z, Jian Z, et al. Adsorption of phosphorus in water by sludge biochar[J]. China Environmental Science, 2024, 44(3):1347-56.

[26] 李克杰, 耿佃桥, 张世超. 固液界面效应及吸附层的分子动力学研究[J]. 低温与超导,2023,51(11):83-89+95.

[27] 李品贤, 郭峰, 骆政园, 等. 纳米颗粒吸附界面对微孔喉中液滴运移及堵塞的调控[J/OL]. 化工学报, 2025-02-27: 1-14.

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

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

[30] 马芳, 白妙妍, 毛仁俊, 等. 茶树枝叶制备生物炭负载纳米零价铁净化水中Cr(Ⅵ)[J]. 农业工程学报,2023,39(11):212-9. Fang M, Miaoyan B, Renjun M, et al. Preparation of Biochar Loaded Nano ZVI in Water from

Tea Tree Branches and Leaves for Purification of Cr(VI.)[J]. Transactions of the CSAE, 2023, 39(11):212–9.

[31]Lartey–Young G, Ma L. Optimization, equilibrium, adsorption behaviour of Cu/Zn/Fe LDH and LDHBC composites towards atrazine reclamation in an aqueous environment [J]. Chemosphere, 2022, 293: 133526.

[32] 张浩 , 王倩 , 赵令 , 等 . 金属改性生物炭制备及其在环境保护中的应用进展 [J/OL]. 复合材料学报 , 2025–02–27: 1–16.

[33] 张用芳 , 陈爱菊 , 米玉伟 , 等 . 光催化剂钨酸铋的形貌对罗丹明 B 吸附行为的热力学研究 [J]. 聊城大学学报 (自然科学版),2024,37(06):87–95.

[34] 杨慧华 , 刘红叶 , 张晗 , 等 . 果菜秸秆生物炭吸附设施土壤硝态氮性能与机制研究 [J]. 农业机械学报 , 2024, 55(5): 386–394.

[35] 李卓轩 , 彭自然 , 何文辉 , 等 . 羊粪炭对水体氮磷吸附条件的响应面优化及吸附机理研究 [J]. 生态环境学报 , 2023, 32(12): 2216–2227.

[36]Hassani A, Eghbali P, Mahdipour F, et al. Insights into the synergistic role of photocatalytic activation of peroxymonosulfate by UVA–LED irradiation over CoFe2O4–rGO nanocomposite towards effective Bisphenol A degradation: Performance, mineralization, and activation mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 453: 139556.

[37] 高平强 , 谭哲 , 韩帅 , 等 . 磁改性枣树枝生物质对水体中 Cr(Ⅵ) 的去除性能 [J/OL]. 化工科技 , 2025–02–27: 1–18.

[38] 徐玥 , 徐学敏 , 时悦 , 等 . 基于茶渣的生物炭负载零价铁对水体和土壤中 Cr(Ⅵ) 的修复及机理研究 [J]. 环境污染与防治 ,2024,46(05):638–644.

[39]Chu B ,Terao K ,Amano Y ,et al. Adsorption behavior of Cr(VI)by N–doped biochar derived from bamboo[J],Water Practice & Technology,2020,15(1):170–181.

[40] 张帮程 , 王立 .ZnCl2 活化废旧涤纶基活性炭的制备及吸附性能 [J]. 无机盐工业 ,2024,56(07):126–134.

[41] 韦思远 , 刘宇 , 刘志高 . 不同浸渍方式对氯化锌活化竹纤维活性炭理化结构和性能的影响 [J]. 化工新型材料 ,2024,52(01):183–188+193.

[42]Taotao Zeng, Yusong Fu, Min Yang, Qiqi Deng, Shengbin Chen, Yingjiu Liu, Jun Li,U(VI) removal by zerovalent manganese modified corn straw biochar in acidic wastewater: Efficiency, characteristics and mechanism,Chemosphere,Volume 373,2025,144163,ISSN 0045–6535.