

引用格式:张胤杰,易华炜,谭笑,等. 绿茶生物炭负载纳米零价铁对地下水中五价钒的去除效果及机理研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2022, 49(2): 13–23.

ZHANG YinJie, YI HuaWei, TAN Xiao, et al. Removal and mechanism of pentavalent vanadium in groundwater by green tea biochar loaded with nano-zero-valent iron [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2022, 49(2): 13–23.

绿茶生物炭负载纳米零价铁对地下水中五价钒的去除效果及机理研究

张胤杰¹ 易华炜¹ 谭 笑¹ 林爱军¹ 刘亚修^{2*}

(1. 北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029; 2. 杭州环研科技有限公司, 杭州 311122)

摘 要: 钒(V)作为一种重要的工业原料被广泛应用于各个领域,但同时造成了一定程度的地下水污染。为了去除地下水中的五价钒 $V(V)$, 利用常见的生产废料绿茶渣为生物质原料制备了活性炭(BC), 并在其表面负载零价铁(nZVI), 得到一种环境友好的可渗透反应墙(PRB)活性填料 nZVI@BC; 优化了 nZVI@BC 的制备条件, 考察了溶液 pH 和竞争离子对 $V(V)$ 去除效果的影响; 通过等温吸附试验判断其吸附模型, 进行了吸附动力学分析, 并探究了其反应机理。结果表明: $FeSO_4$ 溶液的最佳反应浓度为 1.0 mol/L, 热解温度为 300 °C, 在该条件下制备的 nZVI@BC 在吸附 19 h 后对 $V(V)$ 的去除量达 71.6 mg/g; 当溶液 pH > 3.0 时, 随着 pH 的升高, nZVI@BC 对 $V(V)$ 的去除率逐渐降低; 地下水中的共存阴离子与 $V(V)$ 发生竞争吸附, 使 $V(V)$ 去除率降低; nZVI@BC 的等温吸附过程符合 Sips 模型, 吸附动力学符合 Elovich 模型, nZVI@BC 去除 $V(V)$ 的机理为: BC 吸附 $V(V)$ 后, 表面 Fe^0 与 $V(V)$ 发生氧化还原反应, 生成 Fe_2VO_4 , $V(V)$ 被还原为 $V(IV)$ 。

关键词: 绿茶; 生物炭; 零价铁; 负载改性; 钒; 地下水

中图分类号: X523 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2022.02.002

引 言

钒是地壳中第五大过渡金属, 具有熔点高(1890 °C)、延展性好、强度大、耐腐蚀性能好等优点^[1]。因此, 钒作为一种重要的工业原料, 被广泛应用于各个领域。但是由于自然淋洗、岩石风化以及钒矿石的提炼加工、化石燃料的燃烧、含钒废弃物的排放等原因, 目前地下水中已存在一定程度的钒污染^[2–3]。

钒元素是人体所必需的微量元素, 但是过量的

钒会导致急性或慢性中毒, 对肺、睾丸和肝脏造成结构性损伤, 引发神经系统紊乱、记忆缺陷、贫血等病症^[4]。为了保障人们的生命健康, 我国规定地表水中钒的最高容许的质量浓度为 0.05 mg/L^[5]。值得注意的是, 钒的价态对其性质有着重要的影响, 其毒性随着价态的增加而增大。钒的价态有 +2、+3、+4 和 +5, 且以 V_2O_5 和 VO_3^- 为主要的存在形式。在水溶液中, 主要存在 +4 和 +5 价的钒氧化物。当水溶液的 pH > 2.4 时, +4 价的钒开始被氧化; 当水溶液的 pH > 4.5 时, +4 价的钒基本全部被氧化, 此时溶液中的钒以五价钒 $V(V)$ 的形式存在, 其具有剧毒、可溶和可迁移的特性^[1]。一般而言, 地下水的 pH 为 5.5 ~ 7.5^[6], 因此, 地下水中的钒以 $V(V)$ 的形式为主^[2]。

目前, 地下水污染的修复方法主要有原位修复法(如可渗透反应墙(PRB)^[7])和异位修复法(如抽出-处理法^[8])。异位修复技术具有简单易行和成熟度高的优点, 但相较于原位修复法, 其存在成本

收稿日期: 2021–10–25

基金项目: 国家重点研发计划(2020YFC1808700); 秦皇岛市“十三五”海洋经济创新发展示范城市建设项目(22670073000)

第一作者: 男, 1998 年生, 硕士生

* 通信联系人

E-mail: 23431024@qq.com

高、能耗大和形成二次污染的可能性大等缺点^[9-11]。原位修复法中,PRB 技术利用可渗透的反应墙对地下水中的污染物进行拦截和修复,具有占地表面积小、能量需求少、运行和维护费用低和对水文地质条件的影响小等优点,近年来逐渐成为地下水修复技术的研究热点之一^[12-14]。PRB 技术的关键是选择合适的活性填料,优异的活性填料不仅能减少修复成本,还能提高修复效率,并降低修复过程中可能产生二次污染的风险^[15-16]。

生物炭是常用的活性填料之一,具有成本低、环境友好且易于合成的特点。目前,生物炭的制备方法多为利用废弃生物质材料(如秸秆、动物粪便、食物残渣等)进行热解^[17-19]。所制备的生物炭具有发达的孔隙结构、较大的比表面积和大量的负电荷,能够吸附各种类型的重金属和有机污染物^[20],但对高浓度污染物的去除能力有限^[20-22]。对生物炭进行负载改性是提高生物炭对污染物去除能力的一种常用方法^[21]。谭笑^[22]发现锰改性后的生物炭相较于未改性的生物炭,对 Cd(Ⅱ)和 As(Ⅲ)的去除容量分别提高了 27.2% 和 54.7%。Fan 等^[23]制备了纳米零价铁(nZVI)改性的玉米芯生物炭,其对水溶液中 V(V)的去除容量可达 48.5 mg/g。

为了进一步提升生物炭对水溶液中 V(V)的去除能力以及提高废弃生物质材料的综合利用率,本文以绿茶渣为原料,使用热解法制备了生物炭,采用纳米零价铁对其进行负载改性,并优化了活性填料的制备条件;分析了 V(V)去除效果的影响因素,探究了吸附作用机理。本文的结果可以为地下水中钒的去除研究提供参考,并为绿茶渣的资源化再利用提供思路。

1 实验部分

1.1 实验材料

绿茶(龙井),杭州市西湖区梅家坞;0.45 μm 滤膜(聚醚砜),天津市津腾实验设备有限公司;偏钒酸钠(NaVO₃),纯度 99%,阿拉丁试剂有限公司;硼氢化钠(NaBH₄),纯度 98%,伊诺凯科技有限公司;钨酸钠二水合物(Na₂WO₄·2H₂O),纯度 98%,毕得医药科技有限公司;磷酸氢二钠(Na₂HPO₄),分析纯,北京化工厂;无水乙醇,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;盐酸(HCl),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;磷酸(H₃PO₄),分析纯,大茂化学试

剂厂;硫酸亚铁(FeSO₄)、碳酸钠(Na₂CO₃)、氯化钠(NaCl)和氢氧化钠(NaOH),均为分析纯,福晨化学试剂有限公司。

1.2 活性填料的制备与制备条件的优化

1.2.1 生物炭的制备

将绿茶研磨,过 40 目筛(筛孔尺寸 0.425 mm)。取 100 g 置于 1 L 去离子水中,搅拌均匀,在 85 ℃ 下加热 1 h,冷却至室温后离心分离,得到绿茶渣固体。将其置于烘箱中于 60 ℃ 干燥 48 h,然后破碎至 40 目,在氮气氛围下在管式炉(SK-G05123K 型,天津中环电炉股份有限公司)中分别于 300 ℃、500 ℃、700 ℃ 恒温热解 2 h,升温速率为 5 ℃/min。冷却后取出,用去离子水和无水乙醇依次洗涤数次,干燥 24 h。将研磨干燥后的生物炭过 200 目筛(筛孔尺寸 0.075 mm),备用。所得的生物炭记为 BC。

1.2.2 生物炭负载纳米零价铁

取 5.85 g 生物炭加入 100 mL FeSO₄ 溶液(0.25 mol/L)中,180 r/min 振荡 24 h。将浸渍后的混合物倒入三颈烧瓶中,在通氮条件下充分搅拌,加入 50 mL 无水乙醇,缓慢滴加 50 mL NaBH₄ 溶液(1 mol/L),搅拌 30 min,离心分离,用去离子水和无水乙醇分别冲洗 3 次后,于 60 ℃ 真空干燥 12 h,备用。所得的负载纳米零价铁的生物炭记为 nZVI@BC。

1.2.3 活性填料制备条件的优化

分别配制 0.25、0.5、0.75、1.0、1.5 mol/L 的 FeSO₄ 溶液,并以 $n(\text{NaBH}_4):n(\text{FeSO}_4) = 2:1$ 相应地调整还原剂 NaBH₄ 的用量,按照 1.2.2 节的方法制备 nZVI@BC。在 100 mL 锥形瓶内,使用 NaVO₃ 配制 50 mL 质量浓度为 50.0 mg/L 的 V(V) 溶液,加入 0.5 g/L (25 mg) 由不同浓度 FeSO₄ 溶液制备的 nZVI@BC(热解温度 T_p 为 700 ℃),固定溶液 pH 值为 3,于 25 ℃、180 r/min 振荡 24 h。静置后取上清液,使用 0.45 μm 滤膜过滤后,测定 V(V) 去除率。根据 V(V) 去除率筛选出最佳的 FeSO₄ 溶液浓度后,分别在不同的热解温度(300 ℃、500 ℃ 和 700 ℃)下制备 nZVI@BC,进行热解温度的优化。

1.3 测试与表征

使用扫描电子显微镜(SEM)(ZEISS Gemini 300,卡尔蔡司股份公司)观察样品的微观形貌;使用全自动比表面积分析仪(BET)(ASAP2460,美国麦克仪器公司)测定样品的比表面积和孔径;使用

傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) (Bruker ALPHA II, 美国布鲁克道尔顿公司) 测定样品表面的官能团; 使用 X 射线光电子能谱仪 (XPS) (Thermo Scientific K-Alpha, 赛默飞世尔科技公司) 分析样品的元素组成、化学态和分子结构, 激发源为 Al K α 射线 (0.6 eV), 以 C 1s (284.6 eV) 为基准进行校正; 使用 X 射线衍射仪 (XRD) (Ultima IV, 日本理学公司) 分析样品的元素组成。

1.4 等温吸附试验

分别配制 50 mL 质量浓度为 10、20、40、50、100、200 mg/L 的 V(V) 溶液, 加入 0.5 g/L (25 mg) 的 nZVI@BC ($T_p = 300\text{ }^\circ\text{C}$, $c(\text{FeSO}_4) = 1.0\text{ mol/L}$)。同时配制 50 mL 质量浓度为 15、20、40、80、100 mg/L 的 V(V) 溶液, 分别加入 0.5 g/L (25 mg) 的 BC ($T_p = 300\text{ }^\circ\text{C}$)。将溶液于 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、180 r/min 振荡吸附 24 h, 静置后分别取 5 mL 上清液, 过 0.45 μm 滤膜, 测定 V(V) 去除量。分别使用 Langmuir、Freundlich 和 Sips 模型对 V(V) 去除量曲线进行拟合, 判断吸附过程。

Langmuir 模型为:

$$Q_e = \frac{Q_{\max} k_1 C_e}{1 + k_1 C_e}$$

式中: Q_e 为在不同初始质量浓度的 V(V) 下吸附达到平衡时 V(V) 的去除量, mg/g; Q_{\max} 为活性填料的最大去除容量, mg/g; C_e 为在不同初始质量浓度的 V(V) 下吸附达到平衡时 V(V) 的质量浓度, mg/L; k_1 为 Langmuir 方程常数, L/mg。

Freundlich 模型为:

$$Q_e = k_f C_e^{\frac{1}{n}}$$

式中: k_f 为 Freundlich 方程系数, $\text{mg}^{(1-\frac{1}{n})} \cdot \text{L}^{\frac{1}{n}}/\text{g}$; n 为 Freundlich 方程的线性相关常数。

Sips 模型为:

$$Q_e = Q_{\max} \frac{(k_s C_e)^{n_s}}{1 + (k_s C_e)^{n_s}}$$

式中: k_s 为反应平衡常数, L/mg; n_s 为非均质系数。

1.5 吸附动力学

配制 100 mL 质量浓度为 50 mg/L 的 V(V) 溶液, 分别加入 0.5 g/L (50 mg) 的 BC ($T_p = 300\text{ }^\circ\text{C}$) 和 nZVI@BC ($T_p = 300\text{ }^\circ\text{C}$, $c(\text{FeSO}_4) = 1.0\text{ mol/L}$) 活性填料。于 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、180 r/min 振荡吸附, 分别在不同时间取 5 mL 上清液, 通过 0.45 μm 滤膜过滤后测定 V

(V) 去除量。使用吸附动力学方程进行拟合, 判断吸附动力学过程。

准一级动力学模型为:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t$$

式中: Q_t 为活性填料在 t 时刻的 V(V) 去除量, mg/g; k_1 为准一级动力学模型的吸附速率常数, min^{-1} 。

准二级动力学模型为:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$$

式中: k_2 为准二级动力学模型的吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

Elovich 模型为:

$$Q_t = \frac{1}{a} \ln(ab) + \frac{1}{a} \ln t$$

式中: a 和 b 为 Elovich 模型吸附参数。

1.6 溶液 pH 和竞争离子对 V(V) 去除效果的影响

1.6.1 溶液 pH

配制 50 mL 质量浓度为 50.0 mg/L 的 V(V) 溶液, 加入 0.5 g/L (25 mg) 的 nZVI@BC ($T_p = 300\text{ }^\circ\text{C}$, $c(\text{FeSO}_4) = 1.0\text{ mol/L}$), 在 pH 为 2~10 的条件下, 于 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、180 r/min 振荡吸附 24 h, 静置后分别取 5 mL 上清液, 过 0.45 μm 滤膜, 测定 V(V) 去除率。

1.6.2 竞争离子

配制 50 mL 质量浓度为 50.0 mg/L 的 V(V) 溶液, 加入 0.5 g/L (25 mg) 的 nZVI@BC ($T_p = 300\text{ }^\circ\text{C}$, $c(\text{FeSO}_4) = 1.0\text{ mol/L}$) 后, 分别设置不同浓度的竞争离子 (Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 HPO_4^{2-}), 使 c (竞争离子): $c(\text{NaVO}_3) = 8$ 、16、32、64。在 pH 为 5.0、温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下, 于 180 r/min 振荡吸附 24 h, 静置后分别取 5 mL 上清液, 过 0.45 μm 滤膜, 测定 V(V) 去除量。

1.7 V(V) 去除率和去除量测定

使用磷酸-钨酸钠分光光度法测定溶液中 V(V) 的含量。吸取适量的水样于 10 mL 比色管中, 依次加入 1.0 mL 用去离子水以 1:1 稀释的 HCl、1.0 mL 用去离子水以 3:1 稀释的 H_3PO_4 、2.0 mL 质量浓度为 50 g/L 的 Na_2WO_4 溶液, 用去离子水稀释至刻度, 充分摇匀。于 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温振荡显色 30 min, 以水为参比, 在 420 nm 波长处使用紫外可见分光光度计 (TU-1900, 北京普析通用仪器有限责任公司) 测定吸光度。以 V(V) 的质量浓度为横坐标、吸光度为纵坐标, 绘制标准曲线, 结果如图 1 所示。拟合

优度 $R^2 = 0.99906$, 表明在 $0.5 \sim 30 \text{ mg/L}$ 的范围内, 吸光度与 $V(V)$ 质量浓度之间的线性关系良好。

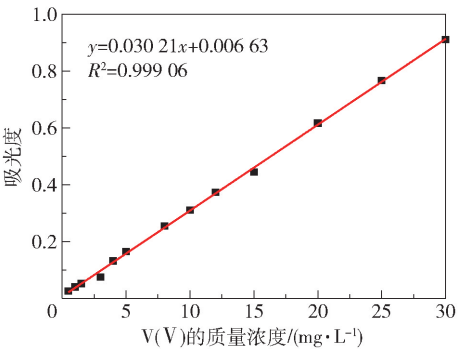


图1 吸光度与 $V(V)$ 质量浓度之间的标准曲线
Fig.1 Standard plot of absorbance against mass concentration of $V(V)$

按照下式计算 $V(V)$ 去除率。

$$q_e = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\%$$

式中: q_e 为 $V(V)$ 去除率, A_0 为初始溶液的吸光度, A_1 为反应后溶液的吸光度。

按照下式计算 $V(V)$ 去除量。

$$Q = \frac{A_0 - A_1}{0.03021m}$$

式中: Q 为 $V(V)$ 去除量, mg/g ; m 为活性填料的投加量, g/L 。

2 结果与讨论

2.1 活性填料的表征

图2为BC($T_p = 300\text{ }^\circ\text{C}$)与nZVI@BC($T_p = 300\text{ }^\circ\text{C}$, $c(\text{FeSO}_4) = 1.0\text{ mol/L}$)复合活性填料的SEM图。二者的外观为黑色粉末状固体,BC表面较为光滑,并分布有一定的孔道(图2(a)和(b))。nZVI@BC中,负载的nZVI主要分布在BC表面,成串状结构首尾相连,这保证了nZVI的稳定性且不易流失,并能够减少nZVI的团聚情况(图2(c))。同时,一部分nZVI聚集在BC的孔道附近,填充于BC的孔隙结构中,可有效防止部分 Fe^0 被氧化(图2(d))。当nZVI@BC发生部分氧化时,BC表面生成疏松的片状结构,此时 Fe^0 氧化生成了 Fe_3O_4 (图2(e)和(f))。

表1为BC和nZVI@BC的比表面积和孔径。nZVI@BC的比表面积大于BC,这可能是由于氧化生成的 Fe_3O_4 在BC表面形成片状结构,增大了材料的比表面积。同时,nZVI@BC的孔径和孔容均大于BC。结果表明,生物炭经负载改性后,其结构有利于增强材料的物理吸附效果。

为了确定制备的nZVI@BC表面nZVI的负载情况与官能团的变化,利用FT-IR进行分析,结果

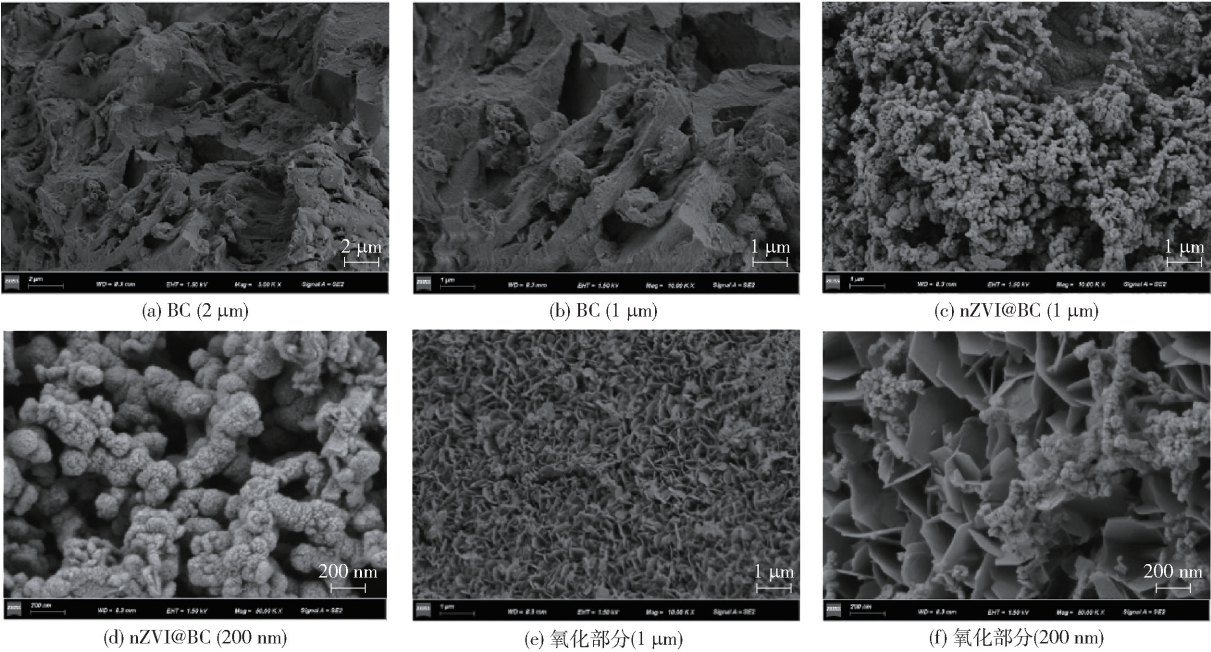


图2 BC和nZVI@BC的SEM图
Fig.2 SEM images of BC and nZVI@BC

表 1 BC 和 nZVI@BC 的微孔结构参数

Table 1 Micropore structure parameters of BC and nZVI@BC

| 活性填料 | 比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | 孔径/nm | 孔容/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) |
|---------|---|---------|--|
| BC | 27.9197 | 5.9177 | 0.00751 |
| nZVI@BC | 93.4451 | 14.2167 | 0.04924 |

如图 3 所示。689.6 cm^{-1} 处的吸收峰为 Fe—O 伸缩振动峰^[24]；1389.6 cm^{-1} 处的吸收峰是由于 C—O—C 的伸缩振动；1974.9、2032.1、2160.9 cm^{-1} 处出现 C—H、C≡C、C=C—N 的吸收峰^[24]，并且峰强度随着载铁量的增加而增大。结果表明，在生物炭表面成功负载了 Fe，并随着负载量的增加，生物炭表面的官能团信号强度增大，但种类并未发生变化。

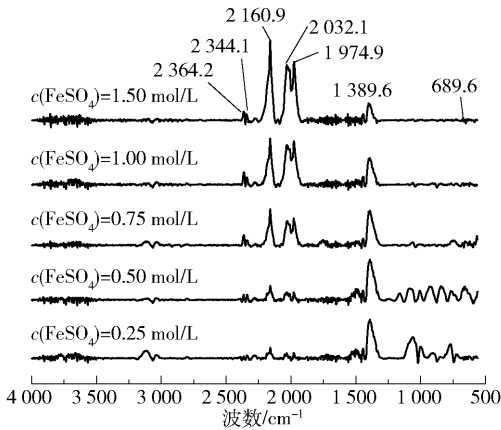


图 3 不同浓度 FeSO_4 溶液制备的 nZVI@BC 的 FT-IR 谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of nZVI@BC prepared with different concentrations of FeSO_4 solution

2.2 活性填料制备条件的优化结果

2.2.1 FeSO_4 溶液浓度

图 4 为生物炭（热解温度 $T_p = 700\text{ }^\circ\text{C}$ ）经不同浓度 FeSO_4 溶液改性后对 V(V) 的去除率。 $c(\text{FeSO}_4)$ 为 0.25 mol/L 和 0.5 mol/L 时，V(V) 去除率均保持在较低的水平；当 $0.5\text{ mol/L} \leq c(\text{FeSO}_4) \leq 1\text{ mol/L}$ 时，V(V) 去除率呈线性上升趋势；当 $c(\text{FeSO}_4) = 1\text{ mol/L}$ 时，V(V) 去除率达到最大值。当负载量在低水平时（ $c(\text{FeSO}_4) = 0.25\text{ mol/L}$ ），在反应过程中活性填料表面的 nZVI 在短时间内被氧化，并未较好地利用 BC 的表面^[25]。而当 $c(\text{FeSO}_4) = 1.5\text{ mol/L}$ 时，BC 作为 nZVI 的载体可能出现负载饱和，游离的 nZVI 发生团聚，阻碍了 BC 的吸附点位；同时，过饱和的 nZVI 易于氧化，导致活性填料中具有还原活性的组分占比降低，进而出现去除率下降的情况^[26]。

因此，本文选择 1.0 mol/L 为最佳的 FeSO_4 溶液浓度。

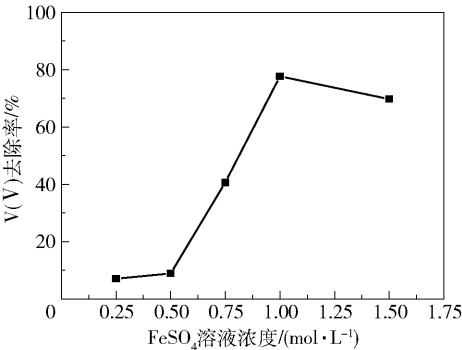


图 4 nZVI@BC 的 V(V) 去除率随 FeSO_4 溶液浓度的变化

Fig. 4 Variation of V(V) removal rate by nZVI@BC with FeSO_4 concentration

2.2.2 热解温度

图 5 为在不同热解温度（300 $^\circ\text{C}$ 、500 $^\circ\text{C}$ 和 700 $^\circ\text{C}$ ）下制备的 nZVI@BC 的 V(V) 去除率随时间的变化。在 300 $^\circ\text{C}$ 下热解 2 h 所制备的活性填料对 V(V) 的去除量最高，而在 700 $^\circ\text{C}$ 的热解温度下制得的活性填料对 V(V) 的去除量最低。这是由于热解温度的升高导致生物炭的有机组分降低，因此官能团含量减少，吸附容量减小^[27]。具体而言，随着温度升高，生物炭表面的碱性饱和烃链会转化为不饱和芳香族结构，进而导致各种氧基含量降低，主要为 COOH、C=O、C—O^[28-30]。因此，本文选择 300 $^\circ\text{C}$ 为最佳热解温度。

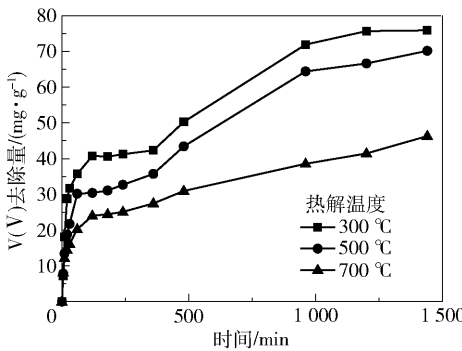


图 5 不同热解温度下制备的 nZVI@BC 的 V(V) 去除量随时间的变化

Fig. 5 Variation of V(V) removal with time for nZVI@BC prepared at different pyrolysis temperatures

2.3 等温吸附模型分析

BC 和 nZVI@BC 的等温吸附模型的拟合结果如图 6 和表 2 所示。使用 Langmuir 模型拟合 BC 吸

附反应过程的 R^2 最大 ($R^2 = 0.83$), 表明该过程符合 Langmuir 模型, 主要为单分子层吸附, 并且其表面的吸附活性位点分布均匀^[31]。而 nZVI@BC 的等温吸附过程更符合 Sips 模型 ($R^2 = 0.96$), 说明材料表面的吸附位点是能量异质的。同时, 在 Sips 模型中 $n_s > 1$, 表明材料发生了化学吸附反应^[32]。

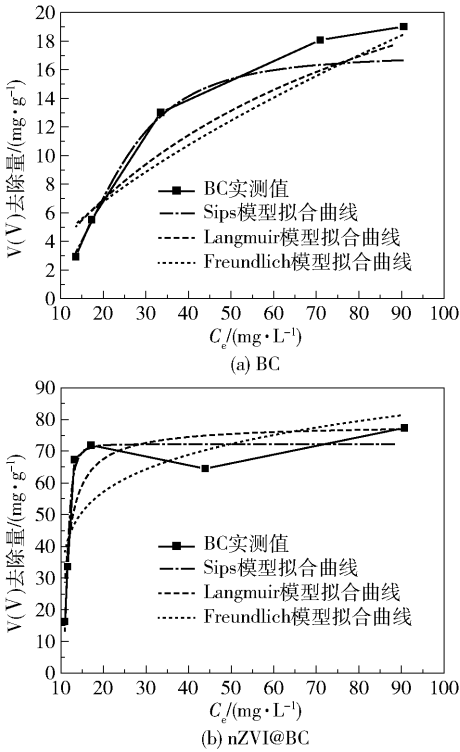


图6 BC 和 nZVI@BC 的等温吸附拟合曲线
Fig. 6 Isotherm adsorption fitting curves of BC and nZVI@BC

2.4 吸附动力学分析

BC 和 nZVI@BC 对 V(V) 的吸附动力学拟合结果如图 7 和表 3 所示。在吸附初始阶段, BC 对 V(V) 的吸附量快速增加; 吸附 20 min 时, 反应出现拐点, 吸附速率逐渐减慢, 吸附量达到吸附平衡时的 67%; 当吸附进行至 4 h 时, 吸附基本达到平衡, BC 对 V(V) 的去除量为 6.35 mg/g。nZVI@BC 在吸附初始阶段同样保持较高的反应速率; 吸附 20 min 时, V(V) 去除率达 15.14 mg/g, 吸附速率大于 BC; 吸附 60 min 时, 吸附出现拐点, 吸附速率逐渐减缓, V(V) 去除率达到吸附平衡时的 50%; 当吸附 6 h 时, V(V) 去除率达到了吸附平衡时的 75%; 当吸附进行至 1 140 min 时, 吸附趋于平衡, nZVI@BC 对 V(V) 的去除量达到 71.6 mg/g。

拟合结果表明, BC 的吸附过程更符合准二级动力学过程 ($R^2 = 0.978$), 推断该吸附过程的控速步骤为化学反应。而 nZVI@BC 的吸附过程更符合 Elovich 模型 ($R^2 = 0.986$), 推断该吸附过程以化学吸附为主导, 该材料的表面是异质的^[33-35]。

2.5 V(V) 去除效果的影响因素分析

图 8 为溶液 pH 值和竞争离子对 V(V) 去除效果的影响。由图 8(a) 可以看出, 当 pH = 3.0 时, V(V) 去除率最高。由于溶液中含有大量 H⁺, 提高了活性填料表面的电子传输效率, 因此 nZVI 能保持高活性, 具有极强的还原能力, 有利于 V(V) 的还原^[36]。当 pH > 3.0 时, 随着 pH 的升高, V(V) 去除率逐渐降低。这是由于溶液中的 OH⁻ 能够与游

表2 等温吸附模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters of the isotherm adsorption models

| 活性填料 | Langmuir 模型 | | | Freundlich 模型 | | | Sips 模型 | | | |
|---------|--|---|-------|---------------|--|-------|--|---|-------|-------|
| | $Q_{\max}/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) | $k_1/$ ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) | R^2 | n | $k_f/$ ($\text{mg}^{(1-\frac{1}{n})}\cdot\text{L}^{\frac{1}{n}}\cdot\text{g}^{-1}$) | R^2 | $Q_{\max}/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) | $k_s/$ ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) | n_s | R^2 |
| BC | 16.45 | 0.014 | 0.83 | 1.51 | 0.93 | 0.81 | 17.01 | 0.044 | 2.82 | 0.79 |
| nZVI@BC | 78.47 | 0.312 | 0.80 | 5.91 | 34.45 | 0.55 | 72.21 | 0.323 | 2.88 | 0.96 |

表3 反应动力学模型拟合参数

Table 3 Fitting parameters of the reaction kinetic models

| 活性填料 | 准一级模型 | | | 准二级模型 | | | Elovich 模型 | | |
|---------|-----------------------|---|-------|---|---|-------|------------|-------|-------|
| | k_1/min^{-1} | $Q_e/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) | R^2 | $k_2/$ ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) | $Q_e/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) | R^2 | a | b | R^2 |
| BC | 0.508 | 5.961 | 0.919 | 0.013 | 6.354 | 0.978 | 1.257 | 4.546 | 0.879 |
| nZVI@BC | 0.016 | 64.724 | 0.894 | 0.00033 | 68.602 | 0.946 | 0.095 | 5.421 | 0.986 |

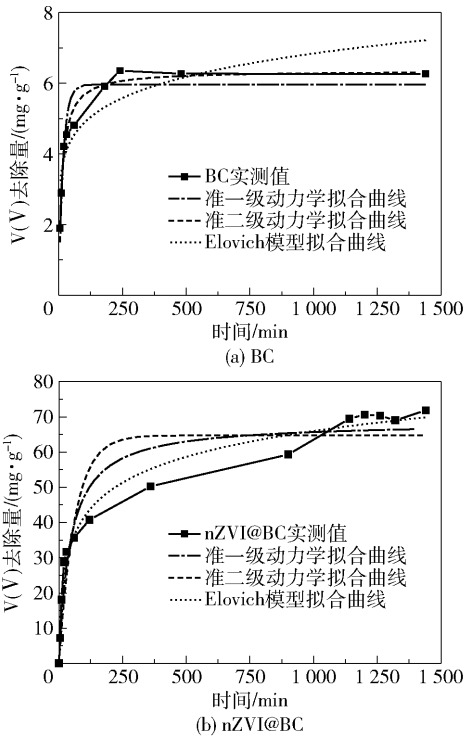


图 7 BC 和 nZVI@BC 的反应动力学拟合曲线
Fig.7 Reaction kinetics fitting curves for BC and nZVI@BC

离的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 反应,形成沉淀,降低了活性填料的还原能力。同时,在较高 pH 下,生物炭表面的电荷趋于负性,不利于 $\text{V}(\text{V})$ 在表面的吸附,进而影响材料表面的电子转移效率,导致 $\text{V}(\text{V})$ 去除率降低^[37]。

地下水环境中含有 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HPO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 等离子,可能与 $\text{V}(\text{V})$ 发生竞争吸附,影响 $\text{V}(\text{V})$ 的去除效果。由图 8(b) 可以看出,当溶液中存在 Cl^- 时,nZVI@BC 去除 $\text{V}(\text{V})$ 的能力受到一定影响,相较于无共存离子的情况, Cl^- 的存在使 $\text{V}(\text{V})$ 去除率由 53% 下降至 38%,但 $\text{V}(\text{V})$ 去除率不随 $c(\text{Cl}^-):c(\text{VO}_3^-)$ 的变化而变化。当溶液中存在低浓度 SO_4^{2-} 时,与无共存离子相比, $\text{V}(\text{V})$ 去除率下降;但随着 $c(\text{SO}_4^{2-}):c(\text{VO}_3^-)$ 的增大,活性填料的 $\text{V}(\text{V})$ 去除性能得到增强,且 $\text{V}(\text{V})$ 去除率与 $c(\text{SO}_4^{2-}):c(\text{VO}_3^-)$ 呈正比关系,可能是由于 Fe^0 活化 SO_4^{2-} ,在溶液中生成部分 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,并参与 $\text{V}(\text{V})$ 的还原过程^[38]。与 SO_4^{2-} 存在时的情况类似,低浓度 CO_3^{2-} 的存在会降低 nZVI@BC 对 $\text{V}(\text{V})$ 的去除率,但 $\text{V}(\text{V})$ 去除率随着 $c(\text{CO}_3^{2-}):c(\text{VO}_3^-)$ 的增大而增大。另外, HPO_4^{2-} 的存在对

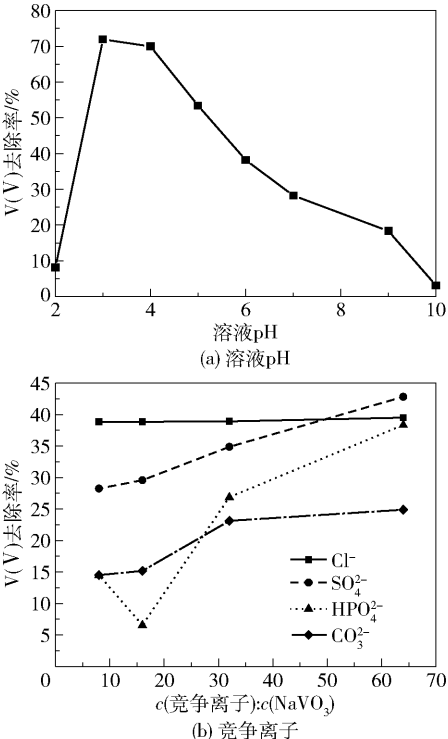


图 8 溶液 pH 值和竞争离子对 $\text{V}(\text{V})$ 去除效果的影响
Fig.8 Effects of pH value of the solution and competitive ions on $\text{V}(\text{V})$ removal efficiency

nZVI@BC 去除 $\text{V}(\text{V})$ 的效果影响较大:当 $c(\text{HPO}_4^{2-}):c(\text{VO}_3^-)$ 由 8 增至 16 时, $\text{V}(\text{V})$ 去除率下降;在此之后, $\text{V}(\text{V})$ 去除率随着 $c(\text{HPO}_4^{2-}):c(\text{VO}_3^-)$ 的增大而增大。由结果可知,地下水中的阴离子均会与 $\text{V}(\text{V})$ 发生竞争吸附,从而降低活性填料对 $\text{V}(\text{V})$ 的去除率。

2.6 反应机理分析

图 9 为 nZVI@BC 在反应前后的 XPS 谱图。图 9(a) 中,707 eV 和 720 eV 处的信号峰归为 Fe^0 的结合能,表明 nZVI 成功负载在 BC 上;其余信号峰分别对应 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{III})$,表明 BC 表面有部分 nZVI 被氧化。图 9(b) 中,反应后 Fe^0 对应的信号峰消失,说明在去除 $\text{V}(\text{V})$ 的过程中, Fe^0 起到了关键的作用;反应后 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{III})$ 的信号峰强度增加,说明 Fe^0 发生了氧化还原反应,以 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{III})$ 的形式继续存在于 BC 表面。分析反应前后材料的元素含量变化(表 4),O 含量从反应前的 35.39% 上升至反应后的 40.68%,证明材料发生了氧化反应。而 Fe 含量在反应后有所下降,并出现了 V 元素,这是因为材料表面的 Fe 部分溶出,且吸附了一部分被还原的 V。

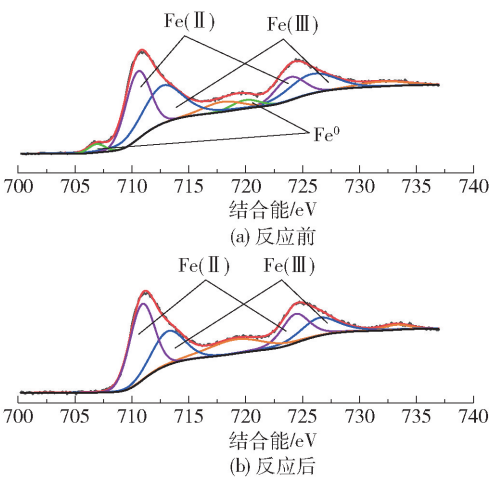


图 9 nZVI@BC 在反应前后的 XPS 谱图

Fig. 9 XPS spectra of nZVI@BC before and after reaction

表 4 nZVI@BC 在反应前后的元素含量

Table 4 Element contents of nZVI@BC before and after reaction

| 状态 | 元素的相对摩尔分数/% | | |
|-----|-------------|-------|------|
| | O | Fe | V |
| 反应前 | 35.39 | 12.37 | 0 |
| 反应后 | 40.68 | 11.03 | 4.98 |

图 10 为 nZVI@BC 在反应前后的 XRD 谱图。反应前, Fe^0 的信号峰极其明显, 并伴有铁氧化物 (Fe_3O_4) 的信号峰; 反应后, Fe^0 的信号峰基本消失, 出现铁氧化物 (Fe_2VO_4) 的信号峰。说明 Fe^0 通过氧化还原反应, 将溶液中的 V(V) 还原为 V(IV) , 降低了 V 的毒性。由此可推断反应过程为 BC 吸附 V(V) 后, V(V) 与表面 Fe^0 发生氧化还原反应, 最后生成 Fe_2VO_4 并解析。

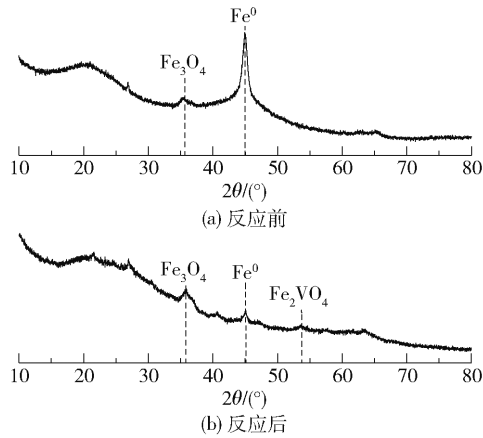


图 10 nZVI@BC 在反应前后的 XRD 谱图

Fig. 10 XRD patterns of nZVI@BC before and after reaction

值得注意的是, 当 nZVI@BC 在水溶液中进行氧化还原反应时, 可构成微型原电池结构。nZVI 为阳极, BC 为阴极, 二者形成微电池回路, 在表面形成部分电子与空穴, 使溶液中的 H^+ 生成新生态氢, 并参与氧化还原反应, 从而提高 V(V) 的去除效果^[39]。

3 结论

本文利用常见的生产废料绿茶渣为生物质原料制备了活性炭, 并在其表面负载零价铁, 得到一种环境友好的 PRB 活性填料 nZVI@BC, 并测定了 nZVI@BC 对水溶液中 V(V) 的去除效果, 所得结论如下:

- (1) 通过优化 nZVI@BC 的制备条件, 得到最佳的 FeSO_4 溶液浓度为 1.0 mol/L , 热解温度为 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 。在该条件下制备的 nZVI@BC 在吸附 19 h 后对 V(V) 的去除量达 71.6 mg/g 。
- (2) 溶液 pH 值对 nZVI@BC 的 V(V) 去除量具有一定影响, 当 $\text{pH} > 3.0$ 时, 随着 pH 的升高, V(V) 去除率逐渐降低。地下水中的共存阴离子与 V(V) 发生竞争吸附, 使 V(V) 去除率降低。
- (3) nZVI@BC 的等温吸附过程符合 Sips 模型, 表明其表面的吸附位点是能量异质的。nZVI@BC 的反应动力学过程更符合 Elovich 模型, 表明其在与 V(V) 的反应过程中主要发生化学吸附反应。
- (4) nZVI@BC 去除 V(V) 的机理主要为物理吸附和化学还原。推断反应过程为: BC 吸附 V(V) 后, 表面 Fe^0 与 V(V) 发生氧化还原反应, 生成 Fe_2VO_4 , V(V) 被还原为 V(IV) , 从而实现 V(V) 的去除。

参考文献:

[1] 谷倩, 刘欢, 张宝刚, 等. 钒污染土壤地下水的修复技术研究进展[J]. 地球科学, 2018, 43(增刊 1): 84-96.

GU Q, LIU H, ZHANG B G, et al. Research progress on remediation technology of vanadium contaminated soil and groundwater[J]. Earth Science, 2018, 43(Suppl 1): 84-96. (in Chinese)

[2] 钟礼春, 黄艺, 倪师军, 等. 攀枝花巴关河渣场浅层地下水中钒的赋存形态及影响因素[J]. 物探化探计算技术, 2015, 37(2): 263-266.

ZHONG L C, HUANG Y, NI S J, et al. The distribution

- and influence factors of species vanadium in shallow groundwater near the slag field of Baguan river in Panzhihua area [J]. *Computing Techniques for Geophysical and Geochemical Exploration*, 2015, 37(2): 263–266. (in Chinese)
- [3] LIU H, ZHANG B G, YUAN H Y, et al. Microbial reduction of vanadium (V) in groundwater: interactions with coexisting common electron acceptors and analysis of microbial community [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 231: 1362–1369.
- [4] FOLARIN O, OLOPADE F, ONWUKA S, et al. Memory deficit recovery after chronic vanadium exposure in mice [J]. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2016, 2016: 4860582.
- [5] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. 地表水环境质量标准: GB 3838—2002[S]. 北京: 中国环境出版社, 2002.
- State Environmental Protection Administration of the People's Republic of China, General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. *Environmental quality standards for surface water: GB 3838—2002* [S]. Beijing: China Environmental Press, 2002. (in Chinese)
- [6] 刘旭艳, 张心昱, 袁国富, 等. 近 10 年中国典型农田生态系统水体 pH 和矿化度变化特征[J]. *环境化学*, 2019, 38(6): 1214–1222.
- LIU X Y, ZHANG X Y, YUAN G F, et al. Decadal variations in pH and salinity of waters in typical agro-ecosystems in China [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(6): 1214–1222. (in Chinese)
- [7] ZHANG W, GAO M M, MIAO F, et al. A permeable electrochemical reactive barrier for underground water remediation using TiO_2 /graphite composites as heterogeneous electrocatalysts without releasing of chemical substances[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 418: 126318.
- [8] LIU J W, WEI K H, XU S W, et al. Surfactant-enhanced remediation of oil-contaminated soil and groundwater: a review[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 756: 144142.
- [9] HASHIM M A, MUKHOPADHYAY S, SAHU J N, et al. Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater[J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92(10): 2355–2388.
- [10] LIU M S, ALMATRAFI E, ZHANG Y, et al. A critical review of biochar-based materials for the remediation of heavy metal contaminated environment: applications and practical evaluations [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 806: 150531.
- [11] WANG W B, ZHAO P P, HU Y F, et al. Application of weak magnetic field coupling with zero-valent iron for remediation of groundwater and wastewater: a review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 262: 121341.
- [12] ABBAS T, WADHAWAN T, KHAN A, et al. Iron turning waste: low cost and sustainable permeable reactive barrier media for remediating dieldrin, endrin, DDT and lindane in groundwater [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 289: 117825.
- [13] BUYANJARGAL A, KANG J, SLEEP B E, et al. Sequential treatment of nitrate and phosphate in groundwater using a permeable reactive barrier system[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 300: 113699.
- [14] SONG J M, HUANG G X, HAN D Y, et al. A review of reactive media within permeable reactive barriers for the removal of heavy metal (loid)s in groundwater: current status and future prospects [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 319: 128644.
- [15] KOBYLIUKH A, OLSZOWSKA K, SZELUGA U, et al. Iron oxides/graphene hybrid structures—preparation, modification, and application as fillers of polymer composites[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2020, 285: 102285.
- [16] OBIRI-NYARKO F, GRAJALES-MESA S J, MALINA G. An overview of permeable reactive barriers for *in situ* sustainable groundwater remediation [J]. *Chemosphere*, 2014, 111: 243–259.
- [17] ZHU J, SONG Y N, WANG L W, et al. Green remediation of benzene contaminated groundwater using persulfate activated by biochar composite loaded with iron sulfide minerals[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132292.
- [18] JUNG J M, OH J I, BAEK K, et al. Biodiesel production from waste cooking oil using biochar derived from chicken manure as a porous media and catalyst[J]. *Energy Conversion and Management*, 2018, 165: 628–633.
- [19] XING Y H, LUO X S, LIU S, et al. A novel eco-friendly recycling of food waste for preparing biofilm-attached biochar to remove Cd and Pb in wastewater[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 311: 127514.
- [20] WANG S S, ZHAO M Y, ZHOU M, et al. Biochar-supported nZVI (nZVI/BC) for contaminant removal from soil and water: a critical review[J]. *Journal of Hazard-*

- ous Materials, 2019, 373: 820 – 834.
- [21] QIAN L B, CHEN Y, OUYANG D, et al. Field demonstration of enhanced removal of chlorinated solvents in groundwater using biochar-supported nanoscale zero-valent iron[J]. Science of the Total Environment, 2020, 698: 134215.
- [22] 谭笑. 锰改性生物炭材料的制备及其对镉砷污染土壤的修复效果研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2020.
- TAN X. Preparation of manganese modified biochar and its remediation effect on cadmium and arsenic contaminated soil[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020. (in Chinese)
- [23] FAN C L, CHEN N, QIN J B, et al. Biochar stabilized nano zero-valent iron and its removal performance and mechanism of pentavalent vanadium (V(V)) [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 599: 124882.
- [24] YANG C, GE C Z, LI X L, et al. Does soluble starch improve the removal of Cr(VI) by nZVI loaded on biochar? [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021, 208: 111552.
- [25] LIU K, LI F B, CUI J H, et al. Simultaneous removal of Cd(II) and As(III) by graphene-like biochar-supported zero-valent iron from irrigation waters under aerobic conditions; synergistic effects and mechanisms [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 395: 122623.
- [26] DONG H R, DENG J M, XIE Y K, et al. Stabilization of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with modified biochar for Cr(VI) removal from aqueous solution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 332: 79 – 86.
- [27] KHANDEWAL N, BEHERA M P, RAJAK J K, et al. Biochar – nZVI nanocomposite: optimization of grain size and Fe⁰ loading, application and removal mechanism of anionic metal species from soft water, hard water and groundwater[J]. Clean Technologies and Environmental Policy, 2020, 22(5): 1015 – 1024.
- [28] TAN Z X, YUAN S N, HONG M F, et al. Mechanism of negative surface charge formation on biochar and its effect on the fixation of soil Cd[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 384: 121370.
- [29] 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.
- [30] ZHANG P, ZHENG S L, LIU J, et al. Surface properties of activated sludge-derived biochar determine the facilitating effects on *Geobacter* co-cultures [J]. Water Research, 2018, 142: 441 – 451.
- [31] THOMAS E, BORCHARD N, SARMIENTO C, et al. Key factors determining biochar sorption capacity for metal contaminants: a literature synthesis [J]. Biochar, 2020, 2: 151 – 163.
- [32] YI Y, WANG X Y, MA J, et al. An efficient *Egeria na-jas*-derived biochar supported nZVI composite for Cr(VI) removal: characterization and mechanism investigation based on visual MINTEQ model [J]. Environmental Research, 2020, 189: 109912.
- [33] CAI M, ZENG J, CHEN Y Z, et al. An efficient, economical, and easy mass production biochar supported zero-valent iron composite derived from direct-reduction natural goethite for Cu(II) and Cr(VI) removal [J]. Chemosphere, 2021, 285: 131539.
- [34] MAO Q M, ZHOU Y Y, YANG Y, et al. Experimental and theoretical aspects of biochar-supported nanoscale zero-valent iron activating H₂O₂ for ciprofloxacin removal from aqueous solution [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 380: 120848.
- [35] ZHANG Q, WANG Y Y, WANG Z, et al. Active biochar support nano zero-valent iron for efficient removal of U(VI) from sewage water [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 852: 156993.
- [36] BAKSHI S, BANIK C, RATHKE S J, et al. Arsenic sorption on zero-valent iron-biochar complexes [J]. Water Research, 2018, 137: 153 – 163.
- [37] CHEN X L, LI F, XIE X J, et al. Nanoscale zero-valent iron and chitosan functionalized *Eichhornia crassipes* biochar for efficient hexavalent chromium removal [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2019, 16(17): 3046.
- [38] NGUYEN T H A, OH S Y. Biochar-mediated oxidation of phenol by persulfate activated with zero-valent iron [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2019, 94(12): 3932 – 3940.
- [39] 陈砚田, 鄯晗彤, 张胤杰, 等. 还原氧化石墨烯负载零价铁的合成及对 TNT 废水处理 [J]. 高等学校化学学报, 2020, 41(8): 1836 – 1842.
- CHEN Y T, QIE H T, ZHANG Y J, et al. Synthesis of reduced graphene oxide supported zero-valent iron and its treatment of TNT wastewater [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2020, 41(8): 1836 – 1842. (in Chinese)

Removal and mechanism of pentavalent vanadium in groundwater by green tea biochar loaded with nano-zero-valent iron

ZHANG YinJie¹ YI HuaWei¹ TAN Xiao¹ LIN AiJun¹ LIU YaXiu^{2*}

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;
2. Hangzhou Huanyan Technology Co., Ltd., Hangzhou 311122, China)

Abstract: Pentavalent vanadium (V) is widely used in industry but causes certain groundwater pollution. In order to remove V (V) in groundwater, activated carbon (BC) was prepared using readily available waste green tea residue as a raw material. Zero-valent iron (nZVI) was loaded on its surface to afford an environmentally friendly permeable reactive wall (PRB) active filler nZVI@ BC. The preparation conditions of nZVI@ BC were optimized, and the effects of varying solution pH and the presence of competing ions on V (V) removal efficiency were investigated. The adsorption model was determined by isothermal adsorption tests, the adsorption kinetics was analyzed, and the reaction mechanism was explored. The results showed that the optimal reaction concentration of FeSO₄ solution was 1.0 mol/L, and the optimum pyrolysis temperature was 300 °C. The nZVI@ BC prepared under these conditions could remove 71.6 mg/g of V (V) after 19 h of adsorption. For a solution pH > 3.0, the removal rate of V (V) by nZVI@ BC gradually decreased with increasing pH. The competitive adsorption of coexisting anions in groundwater reduces the removal rate of V (V). The isothermal adsorption process of nZVI@ BC conforms to the Sips model, and the adsorption kinetics conforms to the Elovich model. The mechanism of V (V) removal by nZVI@ BC is that after BC adsorbs V (V), the Fe⁰ on the surface undergoes a redox reaction with V (V) to generate Fe₂VO₄, and V (V) is thus reduced to V (IV).

Key words: green tea; biochar; zero-valent iron; load modification; vanadium; groundwater

(责任编辑:于少云)