DOI：10.20271/j.cnki.1673−9833.2026.5013

SnZVI@P-BC 材料制备及其去除废水中 Cr(VI) 的机理研究

王　潇，朱博洪，任炫羽，李　诺，魏晓娴

（ 湖南工业大学 材料科学与工程学院，湖南 株洲 412007 ）

摘　要：通过以磷酸改性后的生物炭（P-BC）为载体，制备了一种可用于高效去除废水中 Cr(VI) 的 SnZVI@P-BC 复合材料。研究表明，在 Fe/P-BC 负载比为 1、材料投加质量浓度为 0.4 g/L、废水 pH 值为 5.8、温度为 25 ℃条件下，SnZVI@P-BC 材料在 20 min 内对废水中 Cr(VI) 的去除率高达 97%，明显优于 P-BC、nZVI 和 S-nZVI 的去除效果。通过结合动力学模型、等温吸附模型分析与 SEM、FT-IR 和 XPS 等表征，证实 SnZVI@P-BC 材料的高效去除性能源于其优异的吸附－还原协同作用。此外，研究表明，与一价离子 K^+ 和 Na^+ 相比，废水中共存的二价离子 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对 SnZVI@P-BC 材料去除 Cr(VI) 有明显的抑制作用；且即使废水中含有较高浓度的腐殖酸，SnZVI@P-BC 材料对 Cr(VI) 的去除率依然维持在 85% 以上。

关键词：含 Cr(VI) 废水；改性生物炭；硫化纳米零价铁；吸附

中图分类号：X171.5　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1673−9833(2026)05−0097−10

引文格式：王　潇，朱博洪，任炫羽，等 . SnZVI@P-BC 材料制备及其去除废水中 Cr(VI) 的机理研究 [J]. 湖南工业大学学报，2026，40(5)：97−106.

Study on Preparation of SnZVI@P-BC Material and Its Mechanism for Removing Cr(VI) from Wastewater

WANG Xiao，ZHU Bohong，REN Xuanyu，LI Nuo，WEI Xiaoxian

（School of Materials Science and Engineering，Hunan University of Technology，Zhuzhou Hunan 412007，China ）

Abstract：A SnZVI@P-BC composite material has been prepared by using phosphate-modified biochar (P-BC) as a carrier, which can be used for the efficient removal of Cr(VI) from wastewater. Research shows that under conditions of an Fe/P-BC loading ratio of 1, material dosage of 0.4 g/L, wastewater pH of 5.8, and temperature of 25 ℃ , the SnZVI@P-BC material can remove up to 97% of Cr(VI) in wastewater within 20 minutes, significantly outperforming P-BC, nZVI, and S-nZVI in removal efficiency. By combining kinetic model and isothermal adsorption model analysis with SEM, FT-IR and XPS characterization, it is confirmed that the high removal performance of the SnZVI@P-BC material is due to its excellent adsorption-reduction synergy. In addition, compared with univalent ions K^+ and Na^+, bivalent ions Ca^{2+} and Mg^{2+} coexisting in wastewater exert obvious inhibitory effects on the removal of Cr(VI) by SnZVI@P-BC materials. Moreover, even with the wastewater containing a high concentration of humic acid, the Cr(VI) removal rate by SnZVI@P-BC materials can still be maintained above 85%.

Keywords：Cr(VI)-containing wastewater；modified biochar；sulfide nano zero-valent iron；adsorption

收稿日期：2025−12−10

基金项目：湖南省教育厅优秀青年基金资助项目（23B0539）

作者简介：王　潇，男，湖南工业大学硕士生，主要研究方向为工业废水处理，E-mail：2443425065@qq.com

通信作者：朱博洪，男，湖南工业大学副教授，博士，硕士生导师，主要研究方向为冶金环境工程，E-mail：bohongzhu@hut.edu.cn

1 研究背景

六价铬 Cr(VI) 作为一种高毒性重金属，被用于金属电镀、皮革鞣制及颜料生产中。然而，不当的废物处理与意外泄漏事件，将导致其在水生及陆地生态系统中广泛分布[1]。与三价铬 Cr(III) 相比，Cr(VI) 具有更强的环境迁移性和更高的生物毒性，因此对生态系统与公共健康构成严重威胁。目前，吸附、膜过滤、化学还原和离子交换等多种技术已被用于治理 Cr(VI) 污染[2]。其中，将 Cr(VI) 还原为毒性低、迁移性弱的 Cr(III) 的方法，因其效果稳定且对环境友好，被认为是一种具有潜力的可持续修复策略。

近年来，纳米零价铁（nZVI）因其强还原性、高表面活性以及低成本等显著优势，被广泛用于含 Cr(VI) 的废水处理领域。但 nZVI 表面不可避免地会形成以 Fe_2O_3 或 FeOOH 为主的氧化层，而氧化层的存在不仅会阻碍 nZVI 反应过程中的电子释放速率，而且由于其亲水特性，易使 nZVI 与水发生析氢副反应。另一方面，nZVI 由于其高表面能特性，易发生团聚现象，从而降低了其反应活性[3]。因此，同时解决 nZVI 表面氧化钝化与团聚问题，是实现 nZVI 高效去除 Cr(VI) 的关键。

已有研究表明[3−6]，采用硫化改性方式对 nZVI 表面进行处理，制备硫化纳米零价铁（S-nZVI），可显著提高材料的反应活性与电子利用率。一方面，相比于 nZVI 表面的 FeO_x 层（2.0~2.2 eV），S-nZVI 表面的 FeS_x 层（0.8~1.0 eV）带隙较窄，更加有利于核内电子释放[4]。另一方面，FeS_x 层比 FeO_x 层的疏水性要好，可显著降低水分子的竞争吸附作用，使污染物更易接近活性位点[4−5]。另外，针对 nZVI 团聚问题，已有研究表明，采用沸石、石墨烯、共价有机框架和生物炭（biocarbon，BC）等材料作为载体对 nZVI 颗粒进行负载处理，能有效缓解 nZVI 的团聚现象[5]。其中，BC 因其制备成本较低、比表面积较大及可调电子特性等优势脱颖而出。也有报道证实[6]，向 BC 中掺杂一定量的 P 元素不仅可使其富含磷基功能团，更加有利于 nZVI 颗粒的均匀分布，且可增强 BC 的缺陷密度、导电性和孔结构的稳定性。

为此，本文拟以磷酸改性后的生物炭（P-BC）为载体，采用液相还原法制备磷酸改性生物炭负载硫化纳米零价铁（SnZVI@P-BC）材料，在此基础上探究该复合材料对废水中 Cr(VI) 的去除性能，并结合热力学、动力学模型分析与材料表征，揭示其对 Cr(VI) 的去除机理。此外，拟探讨 Fe/P-BC 负载比、废水 pH 值、材料投加量及共存金属阳离子与腐殖酸对 SnZVI@P-BC 材料去除 Cr(VI) 的影响规律。

2 实验材料和方法

2.1 材料制备

2.1.1 原料

无水乙醇、氯化铁、硼氢化钠、醋酸、醋酸钠、硫酸、磷酸、氢氧化钠、丙酮、氯化钾、氯化钠、硫酸镁、氯化钙，均为分析纯及以上级别，国药集团化学试剂有限公司；玉米秸秆，湖南某地区农田获取。

2.1.2 P-BC 的制备

将玉米秸秆破碎、研磨、清洗，获得粉末。将处理后的粉末放置于烘箱中，在 80 ℃下烘干。将 10 g 烘干的玉米秸秆粉末浸入 100 mL 浓度为 3.22 mol/L 的 H_3PO_4 溶液中，在 600 r/min 转速下磁力搅拌 2 h，然后将所得玉米秸秆粉末在 80 ℃下烘至干燥，取出冷却至室温。接下来将其在氮气气氛（100 mL/min）、900 ℃的温度下于管式炉中热解处理 1 h，自然冷却至室温后取出。接下来用去离子水对含 P 的生物炭进行多次冲洗，以去除残留的 H_3PO_4，直至溶液 pH 达到中性。最后，在 80 ℃下烘至干燥。得到的黑色粉末物质即为 P-BC。

2.1.3 SnZVI@P-BC 的制备

SnZVI@P-BC 材料的制作流程见图 1。

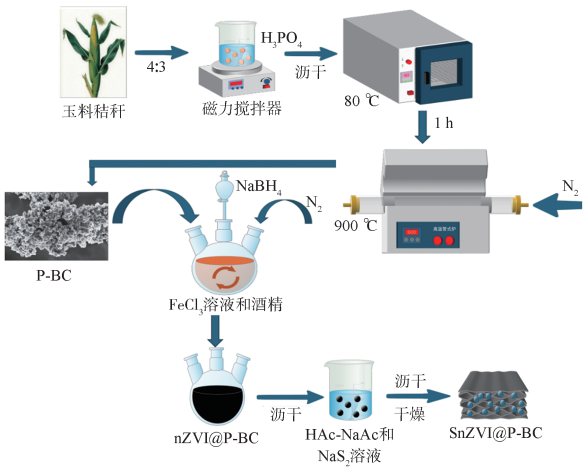


图 1 SnZVI@P-BC 材料制作流程示意图

Fig. 1 SnZVI@P-BC material production flowchart

先将 4.84 g $FeCl_3·6H_2O$ 溶于 100 mL 乙醇与 100 mL 水的混合液中，加入 1 g 的 P-BC（$m_{Fe}/m_{P\text{-}BC}$=1），搅拌 20 min。在 N_2 保护下，向溶液中匀速滴加 $NaBH_4$ 溶液，搅拌下使其充分反应。反应结束后取出材料，经脱氧水洗涤后转入 pH 值为 6.4 的醋酸－醋酸钠缓冲溶液（250 mL）中，然后加入 2 mL $Na_2S·9H_2O$ 溶液（m_S/m_{Fe} = 0.12），充 N_2 除去氧气 10 min 后，以 180 r/min 的速率振荡反应 1 h。然后去除液相，再水

洗沥干，冷冻干燥，得到 SnZVI@P-BC 样品。对照材料 S-nZVI 的制备不添加 P-BC，nZVI 的制备不添加 P-BC 且无硫化步骤，其他步骤同。

2.2　实验与表征方法

2.2.1　批量实验

配置 250 mL 质量浓度为 5 mg/L 的 Cr(VI) 溶液为模拟废水，并用浓度均为 0.1 mol/L 的氢氧化钠和盐酸溶液调节模拟废水的 pH 值。将装有 Cr(VI) 模拟废水的塑胶瓶放置摇床（180 r/min）上进行批次实验，并保持室温为（25 ± 1）℃。另外，在预定的时间间隔下收集 5 mL 样品，稀释 10 倍，以孔径为 0.22 μm 的滤膜过滤，再以二苯碳酰二肼为显色剂，通过紫外可见分光光度计在 542 nm 处测定样品中的 Cr(VI) 浓度。

2.2.2　材料表征方法

采用扫描电子显微镜（SEM）表征样品的微观形貌，并结合 X 射线能谱（EDS）分析其表面元素组成；利用 X 射线衍射仪（XRD）测定样品的晶型结构及物相组成；通过傅里叶变换红外光谱（FTIR）表征样品的官能团特征；采用 X 射线光电子能谱（XPS）分析样品的元素化学态。

2.3　吸附模型

SnZVI@P-BC 吸附 Cr(VI) 过程通过准一级和准二级动力学模型进行拟合分析，见式（1）~（5）。

$$q_t=\left(C_0-C_t\right)V/m, \tag{1}$$

$$q_e=\left(C_0-C_e\right)V/m, \tag{2}$$

$$\ln\left(q_e-q_t\right)=\ln q_e-K_1t, \tag{3}$$

$$t/q_t=1/\left(K_2q_e^2\right)+t/q_e, \tag{4}$$

$$q_t=K_pt^{0.5}+C。 \tag{5}$$

式（1）~（5）中：C_0 为溶液的初始浓度，mg/L；C_t 为 t 时刻溶液中 Cr(VI) 的浓度，mg/L；V 为初始溶液体积，L；m 为吸附剂质量，g；q_e 为吸附平衡时单位质量 SnZVI@P-BC 对 Cr(VI) 的吸附量，mg/g；C_e 为液相中 Cr(VI) 的平衡浓度，mg/L；q_t 为 t 时刻 SnZVI@P-BC 对 Cr(VI) 的吸附量，mg/g；K_1 为准一级吸附速率常数，g/(mg·min)；K_2 为准二级吸附速率常数，g/(mg·min)；K_p 为颗粒内扩散速率系数，mg/g·min$^{-0.5}$；C 为已存在的部分吸附量，mg/L。

此外，采用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 模型研究 SnZVI@P-BC 材料对 Cr(VI) 的等温吸附过程，相关模型如式（6）~（8）所示。

$$q_e=q_mK_L\left[C_e/\left(1+K_LC_e\right)\right], \tag{6}$$

$$q_e=K_FC_e^{1/n}, \tag{7}$$

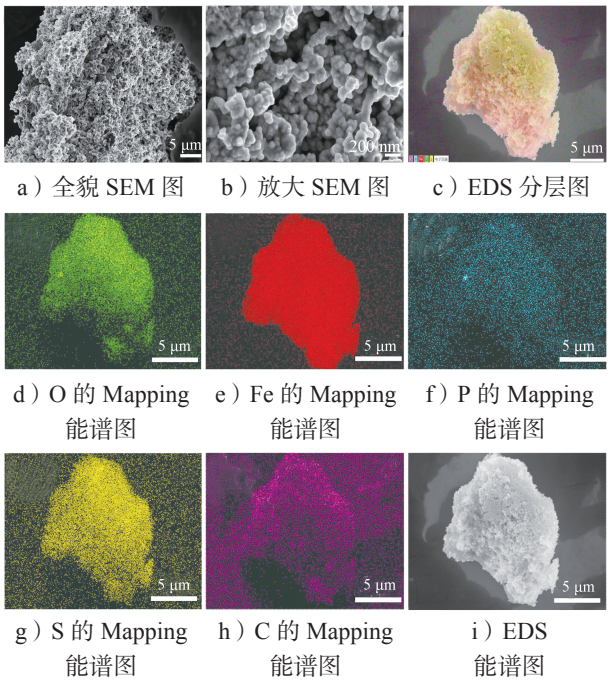
$$q_e=\left(RT/b\right)\ln\left(K_TC_e\right)。 \tag{8}$$

式（6）~（8）中：q_m 为最大单层饱和吸附容量，mg/g；K_L 为朗缪尔常数，L/mg；K_F 为与吸附容量相关的单位容量参数；n 为表面强度的无量纲参数；R 为理想气体常数；b 为与吸附热相关的 Temkin 常数，J/mol；K_T 为等温线常数，L/g。

3　结果和讨论

3.1　材料表征

图 2 为 SnZVI@P-BC 材料的微观形貌表征结果。



a）全貌 SEM 图　b）放大 SEM 图　c）EDS 分层图

d）O 的 Mapping 能谱图　e）Fe 的 Mapping 能谱图　f）P 的 Mapping 能谱图

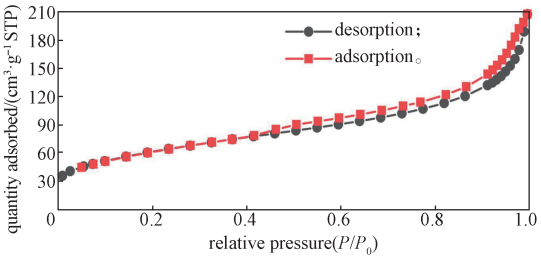
g）S 的 Mapping 能谱图　h）C 的 Mapping 能谱图　i）EDS 能谱图

图 2　SnZVI@P-BC 材料的微观形貌图

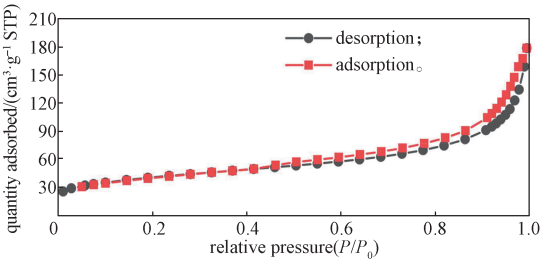
Fig. 2　Microstructure diagram of SnZVI@P-BC materials

如图 2 所示，P-BC 材料呈现为不规则多孔和层状结构，该结构可为 nZVI 的负载与分散提供理想基底。可发现有大量尺寸在数十至数百纳米范围的 S-nZVI 颗粒高度分散在 P-BC 表面，S-nZVI 的团聚现象明显得到缓解。图 2c~i 为 SnZVI@P-BC 的 Mapping 能谱图，可清晰观察到 Fe、S 和 P 元素的均匀分布，证明 S-nZVI 被成功负载于 P-BC 上。

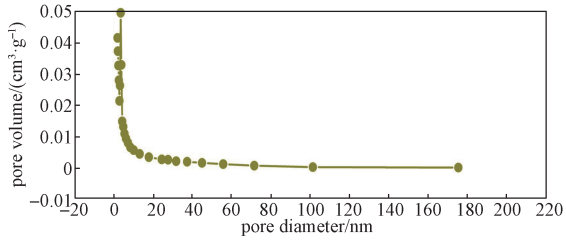
图 3a 和 b 为材料 SnZVI@P-BC、P-BC 的 N_2 吸附－脱附等温线，图 3c 和 d 为材料的孔径分布曲线图。比表面积测试（BET）结果表明，P-BC 的比表面积为 226.37 m^2/g。然而，因经硫化负载后的 SnZVI@P-BC 的比表面积降至 144.79 m^2/g，孔径分布中心也由原有的 5.67 nm 增至 7.64 nm。这主要是因 S-nZVI 颗粒被成功负载到 P-BC 的孔道内部及表面，造成了部分微孔和细介孔堵塞与覆盖，导致这些小孔在 BET 测试中无法被有效探测 [7]。



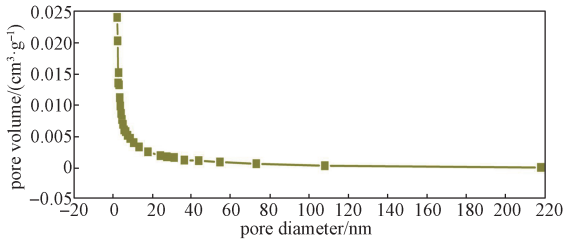
a）P-BC 的 N_2 吸附－脱附等温线



b）SnZVI@P-BC 的 N_2 吸附－脱附等温线



c）P-BC 的 N_2 孔径分布曲线



d）SnZVI@P-BC 的 N_2 孔径分布曲线

图 3 P-BC 和 SnZVI@P-BC 材料的 BET 图

Fig. 3 BET diagram of P-BC and SnZVI@P-BC materials

图 4 为 SnZVI@P-BC、S-nZVI、nZVI、P-BC 4 种材料的 XRD 表征结果。

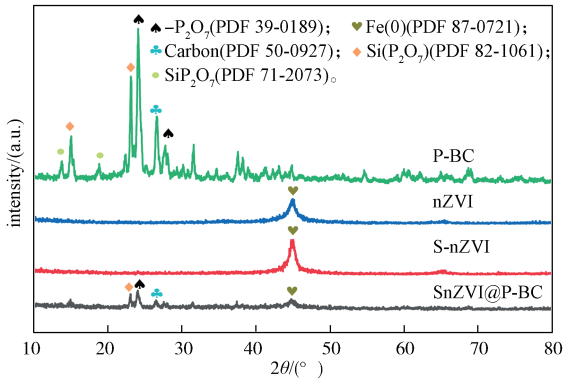


图 4 不同材料的 XRD 分析图

Fig. 4 XRD analysis diagram of different materials

由图 4 发现 P-BC 的 XRD 图谱中出现—P_2O_7 和 $Si(P_2O_7)$ 的明显含磷特征峰，表明 P 元素已被成功掺杂到 BC 材料中。SnZVI@P-BC 材料与 nZVI 和 S-nZVI 类似，在 2θ=44.9° 时，均出现了 Fe(0) 的典型特征峰（PDF 87-0721），这间接证明 nZVI 被成功负载到 P-BC 上。另外，相比 P-BC，SnZVI@P-BC 上的含磷基团特征峰强度明显减弱，这可能是由负载的高结晶性 S-nZVI 所产生的屏蔽效应造成的 [8]。

通过 FT-IR 光谱对 P-BC 和 SnZVI@P-BC 官能团进行研究，所得结果见图 5。

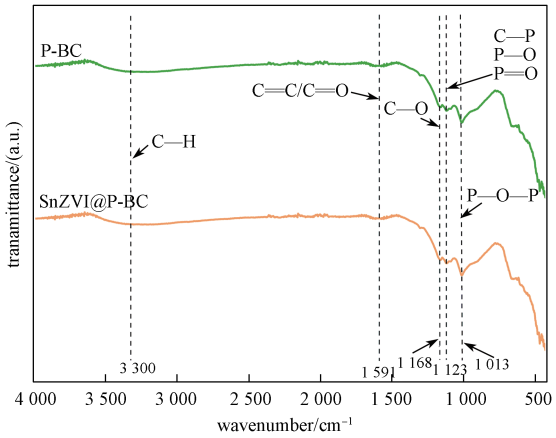


图 5 P-BC、SnZVI@P-BC 材料的 FT-IR 光谱分析图

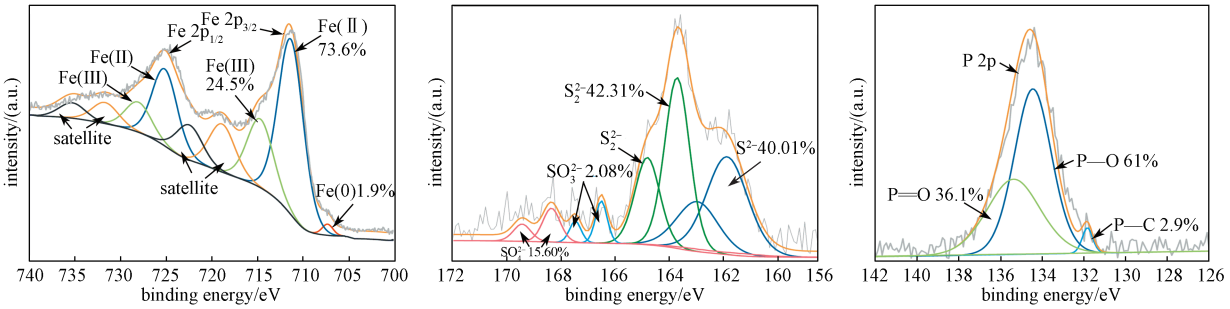
Fig. 5 FT-IR spectra of P-BC and SnZVI@P-BC materials

如图 5 所示，P-BC、SnZVI@P-BC 的 FT-IR 光谱分析曲线中出现了两个含磷峰值，分别位于约 1 123 cm^{-1} 处的 P—O、C—P 或 P==O 振动峰和 1 013 cm^{-1} 处的 P—O—P 振动峰，这也再次表明 P 原子已被成功掺杂到 P-BC 中，形成了含 P 的碳质类物质，并形成结构规整的含磷碳基官能团。nZVI 经负载及硫化改性后，上述含磷特征峰的位置与形态均完整保留，说明硫化改性过程未破坏 P-BC 中含磷基团的核心化学结构 [9]。

图 6 为 SnZVI@P-BC 材料表面的 Fe、S、P 3 种元素的 XPS 精细谱图。如图 6a 所示，Fe 2p 谱图中位于 710.51/723.82 eV 和 712.90/726.16 eV 的特征峰，分别归属于 Fe(II) 和 Fe(III)，且两者占比分别为 73.6% 和 24.5%，而在 707.0 eV 的 Fe(0) 的特征峰占比仅 1.9%。如图 6b 所示，S 2p 谱图中位于 161.5 eV 和 163.5 eV 的特征峰，分别归属于 S^{2-} 和 S_2^{2-}，二者合计占比达 82.32%。此外，在 166.5 eV 和 168.5 eV 观察到归属于 SO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 的特征峰，两者合计占比为 17.68%。造成上述结果的原因如下：一是 SnZVI@P-BC 材料制备或储存过程中，空气暴露引发的表面轻度氧化产物；二是硫化处理前，SO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 已经被吸附在 nZVI 表面。从图 6a 和 6b 可明确

SnZVI@P-BC 表面的组成特征，其外表面 FeS_x 层主要由 FeS 和 FeS_2 组成，S^{2-} 可与 Fe(II) 形成如 FeS，S_2^{2-} 则参与形成多硫化物如 FeS_2[10]。

如图 6c 所示，P 2p 谱图中位于 131.6, 134.2, 135.8 eV 的特征峰，分别归属于 P—C、P—O、P==O，三者占比分别为 2.9%, 36.1%, 61%。这种化学状态分布证实了磷元素主要以氧化态形式存在，其中 P==O 和 P—O 键共同构成了材料表面 97.1% 的含磷官能团，这些极性基团为污染物吸附提供了丰富的氢键作用位点。值得注意的是，虽然 P—C 键占比仅为 2.9%，但是这说明相关磷酸基团已经被成功掺杂到 BC 材料表面[11]。



a）Fe 2p 精细谱图　　b）S 2p 精细谱图　　c）P 2p 精细谱图

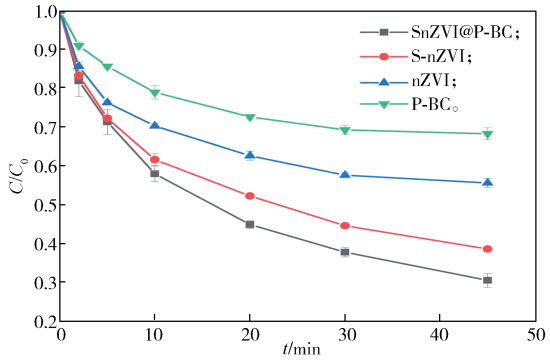
图 6　SnZVI@P-BC 的 XPS 光谱

Fig. 6　XPS spectrum of SnZVI@P-BC

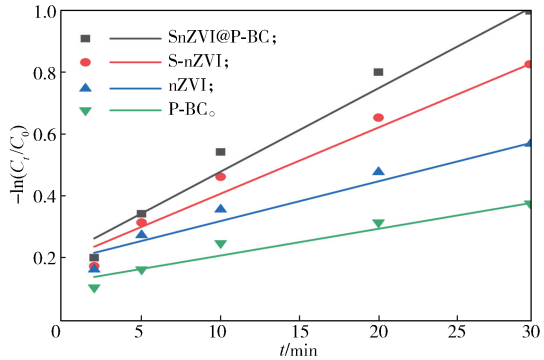
3.2　材料除 Cr(VI) 性能

3.2.1　不同材料除 Cr(VI) 性能对比

图 7 为不同材料除 Cr(VI) 的性能对比曲线。



a）去除效果曲线



b）一级表观动力学曲线

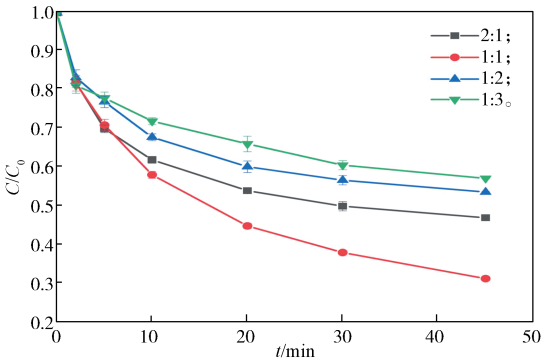
图 7　不同材料除 Cr(VI) 的性能对比曲线

Fig. 7　Comparison curves of Cr(VI) removal performance of different materials

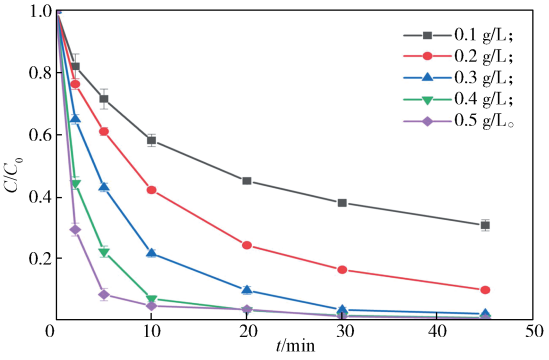
图 7a 为 SnZVI@P-BC、S-nZVI、nZVI、P-BC 4 种材料对废水中 Cr(VI) 的去除效果对比曲线，实验时材料投加质量浓度为 0.1 g/L、废水 pH 值为 5.8，环境温度为 25℃。由图可以发现 45 min 时，S-nZVI、nZVI、P-BC 的 Cr(VI) 去除效率仅分别为 60%, 48%, 30%，而 SnZVI@P-BC 的去除效率高达 70%。通过分析图 7b 中一级动力学模型拟合数据得知，SnZVI@P-BC、S-nZVI、nZVI、P-BC 的反应速率常数（*Kobs*）分别为 0.027, 0.021, 0.013, 0.009，这证明了 SnZVI@P-BC 对废水中 Cr(VI) 的去除速率明显大于其他 3 种材料的去除效率。

3.2.2　实验参数的影响

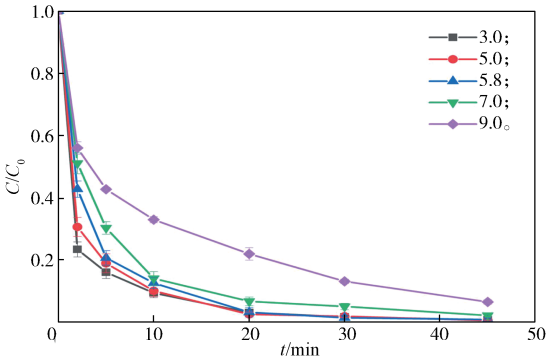
图 8 给出了不同实验参数的影响结果。



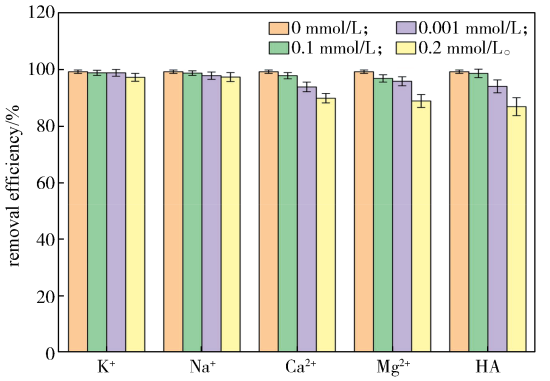
a）不同 $w_{Fe}/w_{P\text{-}BC}$



b）不同投加量



c）不同实验 pH 值



d）不同金属阳离子和腐殖酸浓度

图 8 不同实验参数的影响结果

Fig. 8 Influence results of different experimental parameters

图 8a 给出了 SnZVI@P-BC 材料在不同 $w_{Fe}/w_{P\text{-}BC}$ 条件下对废水中 Cr(VI) 的去除性能对比。可发现随着 $w_{Fe}/w_{P\text{-}BC}$ 从 2:1 减小至 1:1，SnZVI@P-BC 对 Cr(VI) 的去除性能明显提高。这是由于生物炭对 S-nZVI 的分散作用，随着 $w_{Fe}/w_{P\text{-}BC}$ 减少，材料表面的活性位点数量增加，SnZVI@P-BC 材料对 Cr(VI) 的去除效果提升。而随着 $w_{Fe}/w_{P\text{-}BC}$ 的进一步减少，SnZVI@P-BC 对 Cr(VI) 的去除性能开始变弱，这可能是由于材料中 S-nZVI 的含量不足，导致总的还原能力下降。因此，本研究采用的最佳 $w_{Fe}/w_{P\text{-}BC}$ 为 1:1。

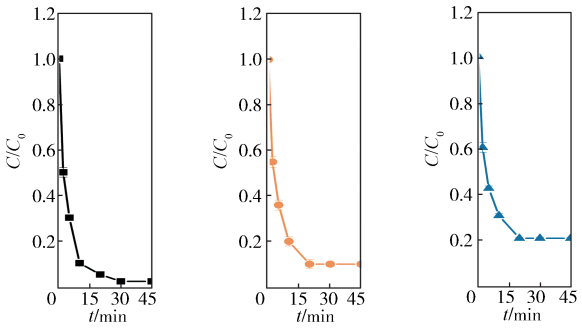
观察图 8b 所示 SnZVI@P-BC 材料不同投加量下对 Cr(VI) 去除性能对比曲线可知，当其投加质量浓度从 0.1 g/L 逐渐提高至 0.4 g/L 时，材料对废水中 Cr(VI) 的去除率从 39% 显著提高到 99.5%。这是由于 SnZVI@P-BC 材料的投加量越高，可提供的吸附位点越多，从而有利于废水中 Cr(VI) 的去除[12]。然而，当 SnZVI@P-BC 材料的投加量进一步增加至 0.5 g/L 时，废水中 Cr(VI) 的去除率仅略微提升至 99.7%。因此，综合考虑成本问题，本研究采用 0.4 g/L 作为 SnZVI@P-BC 的最佳投加质量浓度。

图 8c 为 SnZVI@P-BC 材料在不同 pH 值废水中对 Cr(VI) 的去除效果对比曲线。由图可知，当废水 pH 值为 3~7 时，SnZVI@P-BC 材料对废水中 Cr(VI) 的去除都有较优异效果；然而当废水从中性（pH=7）继续升高至碱性（pH 值为 7~9）时，SnZVI@P-BC 材料对 Cr(VI) 的去除效果明显下降。这一结果表明，相比于碱性环境，酸性和中性环境更加有利于 SnZVI@P-BC 材料对 Cr(VI) 的去除。出现这一现象的原因可能是，当溶液 pH<7 时，溶液中 Cr(VI) 主要以 $HCrO_4^-$ 和 $Cr_2O_7^-$ 的形式存在；当溶液 pH>7 时，溶液中 Cr(VI) 主要以 CrO_4^{2-} 的形式存在。由于 CrO_4^{2-} 的吸附自由能比 $HCrO_4^-$ 和 $Cr_2O_7^{2-}$ 高，因此，在酸性条件下 Cr(VI) 更容易被 SnZVI@P-BC 材料所吸附[13]。

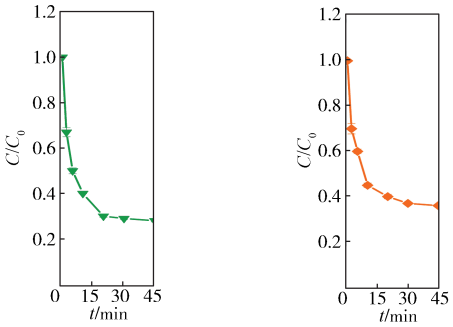
因废水中普遍存在 K^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+} 等金属阳离子和腐殖酸（humic acid，HA）[14]，因此本文还考察了这些共存金属离子和腐殖酸对 SnZVI@P-BC 去除 Cr(VI) 性能的影响。如图 8d 所示，当一价阳离子 K^+、Na^+ 共存于废水中时，随着其浓度升高，SnZVI@P-BC 材料对 Cr(VI) 的去除率依旧维持在 98% 以上。而当二价阳离子 Ca^{2+}、Mg^{2+} 共存于废水中时，高浓度的二价阳离子对去除其 Cr(VI) 的影响较大，去除率分别下降至 90% 和 89%。由此可见，与一价阳离子 K^+、Na^+ 相比，二价阳离子 Ca^{2+}、Mg^{2+} 对 SnZVI@P-BC 材料的去除 Cr(VI) 有明显影响。这是因为相比于一价阳离子 K^+、Na^+，二价阳离子 Ca^{2+}、Mg^{2+} 与硫物种反应形成不溶性金属化合物，从而限制了 Cr(VI) 与 SnZVI@P-BC 材料结合位点的接触[14]。HA 中的官能团（如羧基、酚羟基等）可以与 SnZVI@P-BC 材料表面的 Fe^{3+} 发生配位作用，形成复杂的螯合物，从而占据了材料表面的活性位点[14-15]。如图 8d 所示，在较低 HA 浓度（0.1 mmol/L）下，SnZVI@P-BC 材料对 Cr(VI) 的去除效率降至 96%；随着 HA 浓度进一步增加，其对 Cr(VI) 去除过程的抑制作用虽进一步增强，但去除率依然维持在 85% 左右。

3.2.3 循环实验

可回收性是确定吸附剂再利用潜力和整体系统处理成本的重要因素，图 9 为 SnZVI@P-BC 材料的循环实验结果。



a）cycle1 b）cycle2 c）cycle3



d）cycle4　　e）cycle5

图 9　SnZVI@P-BC 材料的循环实验结果图

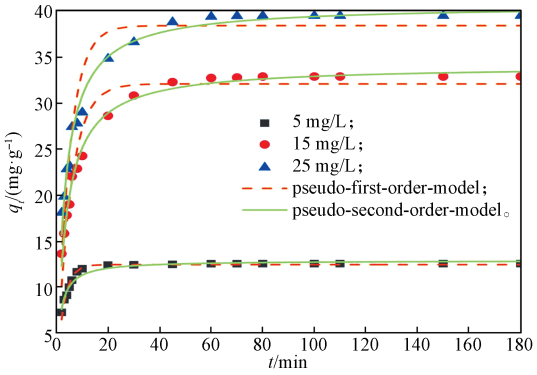
Fig. 9　Cyclic experimental results of SnZVI@P-BC materials

由图 9 所示循环实验结果曲线可以发现，SnZVI@P-BC 材料在连续 5 次的循环实验后，其对 Cr(VI) 的去除率略有下降，但是仍能在 60% 以上。这可能与 nZVI 在循环过程中的缓慢氧化或损耗及 H^+ 占据 SnZVI@P-BC 材料表面部分活性位点等有关[15]。

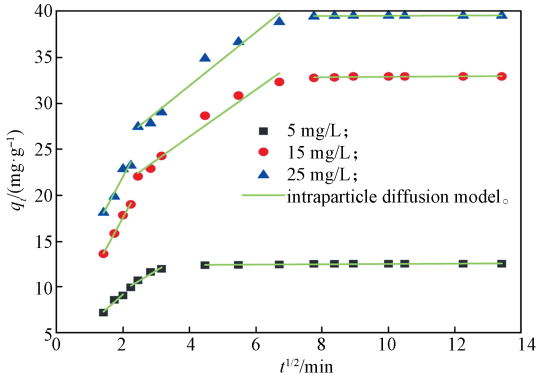
3.3　SnZVI@P-BC 去除 Cr(VI) 机理

3.3.1　吸附动力学实验分析

当实验材料的投加质量浓度为 0.4 g/L、废水 pH 值为 5.8、环境温度为 25 ℃的条件下，以 SnZVI@P-BC 材料去除 Cr(VI) 的吸附动力学实验结果见图 10。



a）去除动力学图



b）扩散模型拟合图

图 10　吸附动力学实验结果

Fig. 10　Experimental results of adsorption kinetics

如图 10a 所示，SnZVI@P-BC 材料在吸附前 20 min 内展现出了优异的吸附速率。这一现象是由于在吸附的早期阶段，Cr(VI) 离子浓度较高，体系中存在较大的浓度梯度，因此，使得大量的 Cr(VI) 离子能够快速地被吸附到 SnZVI@P-BC 材料表面。随着吸附过程的不断进行，废水中 Cr(VI) 的浓度梯度不断减小，SnZVI@P-BC 材料表面的结合位点也逐渐被占据，从而导致吸附速率降低，直至达到吸附平衡。当 Cr(VI) 的初始质量浓度为 5 mg/L 时，体系达到吸附平衡仅需耗时 20 min。而当 Cr(VI) 的初始质量浓度升高到 15 mg/L 时，体系达到吸附平衡需要 40 min。当 Cr(VI) 的初始质量浓度达 25 mg/L 时，体系达到吸附平衡则需要 60 min。准一级动力学模型的 R^2 值分别约为 0.969 00, 0.941 13, 0.910 69；准二阶动力学模型的 R^2 值分别约为 0.960 00, 0.991 65, 0.982 68（见表 1）。在低浓度条件下，准一级动力学模型与准二级动力学模型的拟合差异不显著（ΔR^2<0.1），难以明确区分主导机制，而随着初始浓度升高，吸附过程逐渐由表面扩散控制转向化学吸附主导[16]。此时，准二级动力学模型（R^2>0.98）的拟合优度显著优于准一级动力学模型的。

表 1　动力学相关参数一览表

Table 1　List of parameters related to adsorption kinetics

model	parameters	concentration/ (mg·L^{-1})		
		5	15	25
pseudo-first-order	q_e	12.411 53	32.101 07	38.447 85
	k_1	0.364 57	0.187 38	0.202 65
	R^2	0.969 00	0.941 13	0.910 69
pseudo-second-order	q_e	12.858 12	34.095 92	40.694 60
	k_2	0.055 23	0.008 22	0.007 66
	R^2	0.960 00	0.991 65	0.982 68

颗粒内扩散（IPD）模型能够有效揭示吸附质在吸附剂颗粒内部的扩散行为。因此，为了进一步明确 Cr(VI) 在 SnZVI@P-BC 材料上的吸附机制，本文采用 IPD 模型对实验数据进行了拟合处理与分析。内核扩散模型参数见表 2。

表 2　内核扩散模型参数一览表

Table 2　List of parameters of kernel diffusion model

parameters	concentration/ (mg·L^{-1})		
	5	15	25
K_{p1}/(mg·g^{-1}·h$^{-1/2}$)	3.215	6.639	6.729
C_1 / (mg·L^{-1})	2.766	4.284	8.557
R_1^2	0.916	0.992	0.917
K_{p2}/ (mg·g^{-1}·h$^{-1/2}$)	2.167	2.554	2.906
C_2 / (mg·L^{-1})	5.277	16.130	20.266
R_2^2	0.929	0.960	0.956
K_{p3}/ (mg·g^{-1}·h$^{-1/2}$)	0.170	0.021	0.010
C_3/ (mg·L^{-1})	12.323	32.647	39.398
R_3^2	0.822	0.830	0.870

由图 10b 和表 2 可知，不同 Cr(VI) 的初始浓度情况下的 K_p 值都按 K_{p1}、K_{p2} 和 K_{p3} 的顺序逐渐降低。这一规律也充分说明了内扩散过程与吸附进程紧密相关。随着 Cr(VI) 吸附过程的进行，SnZVI@P-BC 材料吸附剂内部可提供离子扩散的通道逐渐被占据，扩散阻力增大 [17]，从而导致 K_p 值逐渐减小。

3.3.2 等温吸附实验分析

等温吸附线是研究吸附过程的另一种重要手段，它所描述的是在特定且恒定的温度条件下，液相中吸附质达到平衡状态时的浓度（C_e）与固相吸附剂上的平衡吸附量（Q_e）之间的内在关系。为此，本文采用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 模型，对 SnZVI@P-BC 材料吸附 Cr(VI) 的特征进行了研究。采用初始废水 Cr(VI) 质量浓度为 5 mg/L、材料投加质量浓度为 0.4 g/L、废水 pH 值为 5.8 和环境温度为 25℃进行研究，得到的结果见图 11。

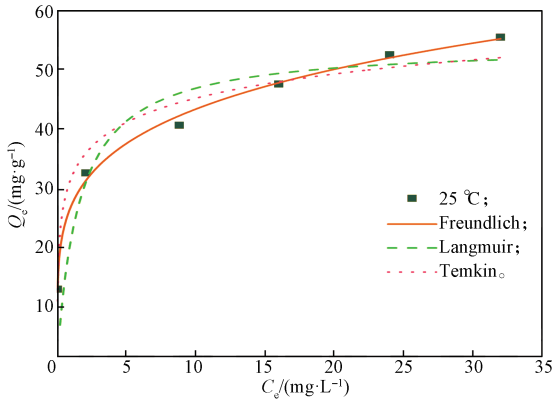


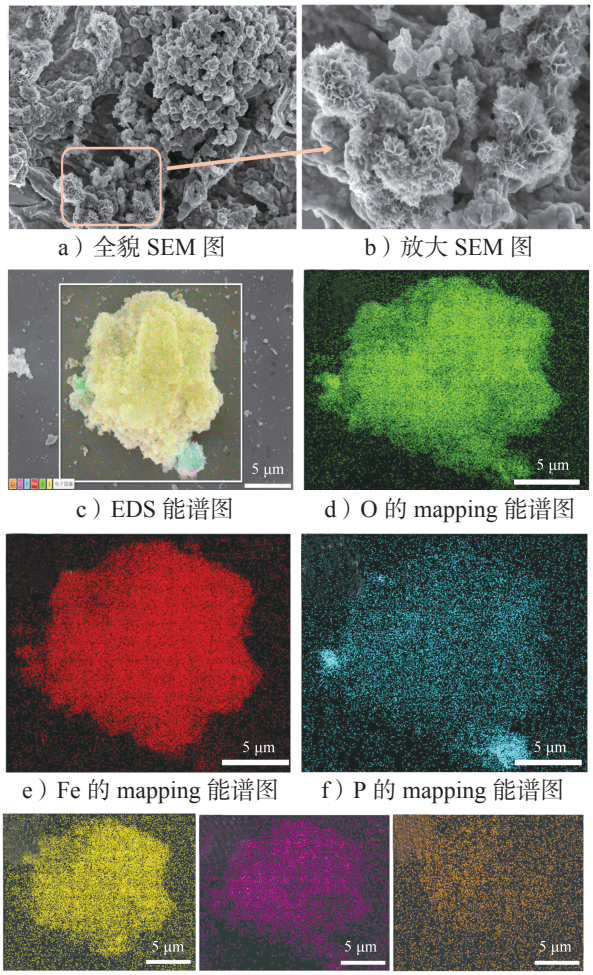
图 11 SnZVI@P-BC 材料去除 Cr(VI) 等温吸附曲线

Fig. 11 Isothermal adsorption curves of SnZVI@P-BC materials for removing Cr(VI)

由图 11 可知，Freundlich、Temkin、Langmuir 模型对应的相关系数（R^2）分别为 0.995, 0.953, 0.819，因此，相比于 Temkin 和 Langmuir 模型，Freundlich 模型更加符合 SnZVI@P-BC 材料对 Cr(VI) 的吸附过程。上述结果有力地表明，SnZVI@P-BC 材料对 Cr(VI) 的吸附作用主要发生在异质表面上，并且吸附过程涉及多层吸附 [18]。

3.4 SnZVI@P-BC 材料除铬机理

图 12a 和 12b 为反应后的 SnZVI@P-BC 材料的微观形貌 SEM 表征结果。由图可以发现，与反应前的 SnZVI@P-BC 材料的微观形貌相比（如图 2a 和图 2b），反应后的 SnZVI@P-BC 材料表面呈现出粗糙、不规则的层叠鳞片状结构。另外，EDS mapping 图检测到了清晰的 Cr 元素特征信号，这说明 Cr(VI) 经过反应后已经被 SnZVI@P-BC 材料有效地吸附固定在其表面。



a）全貌 SEM 图　b）放大 SEM 图

c）EDS 能谱图　d）O 的 mapping 能谱图

e）Fe 的 mapping 能谱图　f）P 的 mapping 能谱图

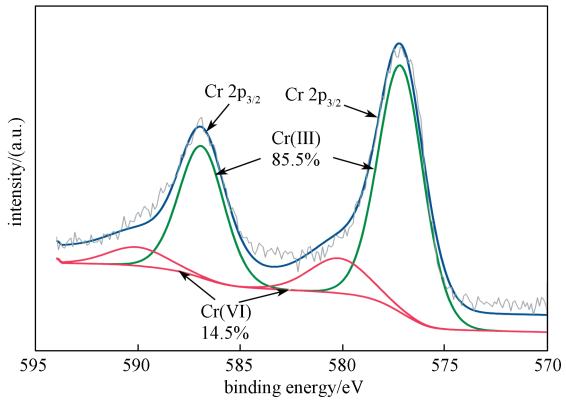
g）S 的 mapping 能谱图　h）C 的 mapping 能谱图　i）Cr 的 EDS 能谱图

图 12 反应后 SnZVI@P-BC 材料的微观形貌

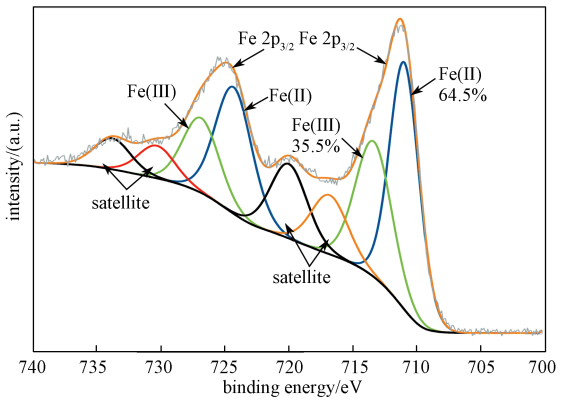
Fig. 12 Microstructure of SnZVI@P-BC after reaction

图 13 为反应后 SnZVI@P-BC 材料表面的 Cr、Fe、S 3 种元素的 XPS 精细谱图。

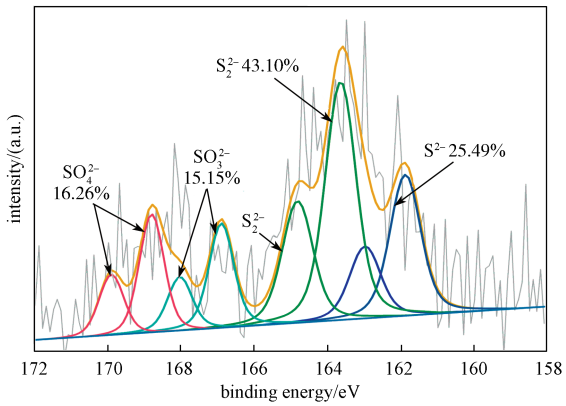
由图 13a 可知，Cr 2p 谱图中位于 580.3/589.7 eV 和 578.2/587.3 eV 的特征峰，分别归属于 Cr(VI) 和 Cr(III)。说明 SnZVI@P-BC 对 Cr(VI) 有一定的吸附作用，且将部分 Cr(VI) 还原为 Cr(III) 并结合在 SnZVI@P-BC 表面。



a）Cr 2p 精细谱图



b）Fe 2p 精细谱图



c）S 2p 精细谱图

图 13　反应后 SnZVI@P-BC 材料的 XPS 精细光谱

Fig. 13　XPS fine spectrum of SnZVI@P-BC materials after reaction

图 13b 为反应后 Fe 2p 的精细谱图。通过与反应前 SnZVI@P-BC 材料表面的铁物种含量（如图 6a 所示）比较发现，反应后 Fe(II) 含量从 73.6% 降低至 64.5%，而 Fe(III) 含量从 24.5% 升高至 35.5%，且反应后的材料表面未检测到 Fe(0) 的特征峰。上述结果表明，Fe(0) 作为核心电子供体参与反应，自身被氧化为 Fe(II)，部分 Fe(II) 进一步传递电子，其释放的电子经 FeS_x 界面层传递后，最终转化为 Fe(III)[19]。已有学者证明，Cr(VI) 和 nZVI 反应会生成 Cr(III) 沉淀物，包括 $Cr(OH)_3$ 和混合物 $Cr_xFe_{1-x}(OH)_3$，这些 Cr(III) 沉淀物覆盖在 nZVI 表面[20]，会阻止反应的进一步进行。以上反应机制可表示为式（9）~（12）：

$$3Fe^0+Cr_2O_7^{2-}+7H_2O=3Fe^{2+}+2Cr(OH)_3+8OH^-, \quad (9)$$

$$6Fe^{2+}+Cr_2O_7^{2-}+14H^+=6Fe^{3+}+2Cr^{3+}+7H_2O, \quad (10)$$

$$xCr^{3+}+(1-x)Fe^{3+}+3H_2O=(Cr_xFe_{1-x})(OH)_3+3H^+, \quad (11)$$

$$xCr^{3+}+(1-x)Fe^{3+}+2H_2O=Cr_xFe_{1-x}OOH+3H^+。 \quad (12)$$

图 13c 为反应后 S 2p 的精细谱图。由图可知，在除铬后，低价态硫占比发生明显变化，S^{2-} 与 S_2^{2-} 二者总和为 68.59%，较除铬前图 6b 中 S^{2-} 与 S_2^{2-} 中的含量（82.32%）显著降低。与此同时，高价态硫占比显著提升，二者总计从 17.68% 增加至 31.41%。这种变化表明，在除铬过程中，SnZVI@P-BC 材料中的部分低价态硫 S^{2-} 和 S_2^{2-} 被氧化为高价态硫 SO_3^{2-} 和 SO_4^{2-}。这一变化证实 FeS_x 中的 S^{2-} 和 S_2^{2-} 低价硫作为辅助电子供体，同步参与了电子传递，S^{2-} 和 S_2^{2-} 在释放电子后被氧化为高价态硫。以上反应机制可表示为式[21]（13）（14）：

$$3S^{2-}+4Cr_2O_7^{2-}+32H^+=3SO_4^{2-}+8Cr^{3+}+16H_2O, \quad (13)$$

$$3S_2^{2-}+10CrO_4^{2-}+44H^+=6SO_3^{2-}+10Cr^{3+}+22H_2O。 \quad (14)$$

4　结论

针对普通 nZVI 材料在处理含 Cr(VI) 废水过程中的局限性，本文采用液相还原法制备了具有优异除 Cr(VI) 性能的 SnZVI@P-BC 材料，并研究了其除 Cr(VI) 机理与相关影响因素，得到的主要结论如下：

1）通过 SEM、FT-IR 和 XPS 等表征，证实了 S-nZVI 被成功负载在 P-BC 上。SnZVI@P-BC 材料在 20 min 内对废水中 Cr(VI) 的去除率高达 97%，明显优于 P-BC、nZVI 和 S-nZVI 材料的去除效果。

2）在初始铬的质量浓度为 5 mg/L，溶液 pH 值为 5.8，SnZVI@P-BC 材料的铁碳比为 1、投加质量浓度为 0.4 g/L 的条件下，材料对 Cr(VI) 的最大吸附量可高达 12.858 mg/g。此外，该材料在酸性环境中表现出优于碱性条件下的去除 Cr(VI) 能力。在共存离子影响方面，可以发现二价阳离子（如 Ca^{2+}、Mg^{2+}）对 SnZVI@P-BC 材料去除 Cr(VI) 的抑制作用明显强于一价阳离子（如 K^+、Na^+）。即使在含有较高浓度的 HA 污水中，SnZVI@P-BC 材料对 Cr(VI) 的去除率依然维持在 85% 左右。另外，材料在连续 5 次循环实验后对 Cr(VI) 的去除率虽略有下降，但仍能保持 60% 以上。

3）SnZVI@P-BC 对 Cr(VI) 的吸附过程符合准二级动力学和 Freundlich 吸附等温线模型。该复合材料通过“吸附－还原”协同机制高效去除 Cr(VI)，P-BC 载体也能提供丰富的含磷基团，一部分 Cr(VI) 通过静电作用吸附在 SnZVI@P-BC 表面；同时，另一部分 Cr(VI) 则与 S-nZVI 的 FeS_x 界面层直接接触，FeS_x 界面层作为电子传导通道，促进了电子从内核 Fe(0) 向表面迁移，协同硫化物共同作为电子供体，将 Cr(VI) 还原为低毒性的 Cr(III)。

参考文献：

[1]　TANG Y L，ZHAO J T，ZHOU J F，et al. Highly Efficient Removal of Cr(III)-Poly(Acrylic Acid) Complex

by Coprecipitation with Polyvalent Metal Ions: Performance, Mechanism, and Validation[J]. Water Research, 2020, 178: 115807.

[2] PHOUTHAVONG V, YAN R X, NIJPANICH S, et al. Magnetic Adsorbents for Wastewater Treatment: Advancements in Their Synthesis Methods[J]. Materials, 2022, 15(3): 1053.

[3] ZHOU C D, HAN C Y, LIU N S. Critical Layer in Liquid-Solid System Influencing the Remediation of Chromium Using Zeolite-Supported Sulfide Nano Zero-Valent Iron[J]. Journal of Environmental Sciences, 2024, 135: 232−241.

[4] BRUMOVSKÝ M, TUNEGA D. Intrinsic Effects of Sulfidation on the Reactivity of Zero-Valent Iron with Trichloroethene: A DFT Study[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2023, 127(43): 21063−21074.

[5] LI A Y, DENG H, JIANG Y H, et al. High-Efficiency Removal of Cr(VI) from Wastewater by Mg-Loaded Biochars: Adsorption Process and Removal Mechanism[J]. Materials, 2020, 13(4): 947.

[6] ZHANG X Y, GAO B, CREAMER A E, et al. Adsorption of VOCs Onto Engineered Carbon Materials: A Review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 338: 102−123.

[7] ZHANG Y, DUAN Z K, JIN Y H, et al. Chemical Bond Bridging Across Two Domains: Generation of Fe(II) and in Situ Formation of FeS_x on Zerovalent Iron[J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(30): 11336−11344.

[8] DEVI P, SAROHA A K. Synthesis of the Magnetic Biochar Composites for Use as an Adsorbent for the Removal of Pentachlorophenol from the Effluent[J]. Bioresource Technology, 2014, 169: 525−531.

[9] HU J, HU P W. Evaluation of a Novel Kaolinite Loaded Sulfidized nZVI Aggregates for Removing Cr(VI) and Cd(II) in Water: New Sulfurization Strategy, Morphological Control, Performance, and Synergistic Mechanisms[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 363: 132171.

[10] AI D, WEI T Q, MENG Y, et al. Ball Milling Sulfur-Doped Nano Zero-Valent Iron@Biochar Composite for the Efficient Removal of Phosphorus from Water: Performance and Mechanisms[J]. Bioresource Technology, 2022, 357: 127316.

[11] XU C L, WANG Y H, MA X X, et al. High-Efficient Removal of Tebuconazole from Aqueous Solutions Using P-Doped Corn Straw Biochar: Performance, Mechanism and Application[J]. Bioresource Technology, 2024, 412: 131387.

[12] WU M Z, LIU J D, GAO B, et al. Phosphate Substances Transformation and Vivianite Formation in P-Fe Containing Sludge During the Transition Process of Aerobic and Anaerobic Conditions[J]. Bioresource Technology, 2021, 319: 124259.

[13] BRUMOVSKÝ M, FILIP J, MALINA O, et al. Core-Shell Fe/FeS Nanoparticles with Controlled Shell Thickness for Enhanced Trichloroethylene Removal[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(31): 35424−35434.

[14] YANG X T, LIU P, YU H W. Adsorption of Heavy Metals from Wastewater Using Reduced Graphene Oxide@Titanate Hybrids in Batch and Fixed Bed Systems[J]. BMC Chemistry, 2025, 19(1): 72.

[15] 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.

[16] HE Y, ZHENG Y Y, LIU X, et al. Polyvinyl Alcohol-Citric Acid: A New Material for Green and Efficient Removal of Cationic Dye Wastewater[J]. Polymers, 2023, 15(22): 4341.

[17] GUO X Y, SUN W, FU H L, et al. Study on the Adsorption Properties of Cr(VI), Cu(II) and Cd(II) in Acid Mine Wastewater by Coal Gangue Loaded Nano-FeS[J]. RSC Advances, 2025, 15(34): 27864−27881.

[18] HUANG X Y, LING L, ZHANG W X. Nanoencapsulation of Hexavalent Chromium with Nanoscale Zero-Valent Iron: High Resolution Chemical Mapping of the Passivation Layer[J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, 67: 4−13.

[19] GUO Z W, ZHANG Y, GAN S C, et al. Effective Degradation of COVID-19 Related Drugs by Biochar-Supported Red Mud Catalyst Activated Persulfate Process: Mechanism and Pathway[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 340: 130753.

[20] YU F, YANG Y D, LIU P, et al. Curvature Enhanced NH_2-MIL-53(Al) Electrode for Boosting Ion Diffusion and Capacitive Deionization Defluorination[J]. Chemical Science, 2025, 16(11): 4635−4645.

[21] CAO J, ZHANG W. Stabilization of Chromium Ore Processing Residue (COPR) with Nanoscale Iron Particles[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 132(2/3): 213−219.

（责任编辑：廖友媛）