生物炭负载Fc_2-MIL-100(Fe)协同去除Cr(Ⅵ)/CPF

王子怡[1], 冯民权[1], 刘 园[2], 焦 梦[2]
(1.西安理工大学 旱区水工程生态环境全国重点实验室,
陕西 西安 710048; 2.中国电建集团 西北勘测设计研究院有限公司, 陕西 西安 710048)

摘 要: [目的]构建一种兼具吸附、还原与潜在催化功能的多位点新型Fc_2-MIL-100(Fe)@SBC复合材料,并系统研究其对Cr(Ⅵ)-CPF复合污染的协同去除性能与机理,为设计高效复合污染修复材料提供新思路。[方法]以活性污泥生物炭(SBC)为载体,通过原位水热法将二茂铁(Fc)与MIL-100(Fe)同步复合,制备Fc_2-MIL-100(Fe)@SBC复合材料;分析投加量、pH值、温度等因素对其去除Cr(Ⅵ)和CPF性能的影响,并通过吸附动力学、等温线模型及pH效应分析其作用机制。[结果]在优化条件(投加量30 mg, pH=6,温度30 ℃)下,该材料对Cr(Ⅵ)和CPF的去除率均超过95%,8 h内达到吸附平衡。吸附过程符合准二级动力学与Langmuir等温模型,表明其为化学吸附主导的单分子层吸附。pH效应分析揭示材料通过"吸附-还原"与"吸附-富集"双路径协同作用,实现了Cr(Ⅵ)的还原固定与CPF的高效去除。[结论]Fc_2-MIL-100(Fe)@SBC复合材料在酸性至弱酸性条件下对Cr(Ⅵ)与CPF具有高效协同去除能力,在重金属-农药复合污染水体修复中展现出良好的应用潜力。

关键词: MIL-100(Fe); 生物炭; 六价铬; 氯吡硫磷; 吸附; 还原; 催化降解
文献标识码: B **文章编号:** 1000-288X(2026)04-0257-10 **中图分类号:** X703.1

文献参数: 王子怡, 冯民权, 刘园, 等.生物炭负载Fc_2-MIL-100(Fe)协同去除Cr(Ⅵ)/CPF[J].水土保持通报,2026,46(4):257-266. Wang Ziyi, Feng Minquan, Liu Yuan, et al. Synergistic removal of Cr(Ⅵ)/CPF by biochar-loaded Fc_2-MIL-100(Fe)[J]. Bulletin of Soil and Water Conservation,2026,46(4):257-266.
DOI:10.13961/j.cnki.stbctb.2026.04.015 **CSTR:32312.14.stbctb.2026.04.015**

Synergistic removal of Cr(Ⅵ)/CPF by biochar-loaded Fc_2-MIL-100(Fe)

Wang Ziyi[1], Feng Minquan[1], Liu Yuan[2], Jiao Meng[2]
(1.*State Key Laboratory of Water Engineering Ecology and Environment in Arid Area, Xi'an University of Technology, Xi'an, Shaanxi* 710048, *China*; 2.*Northwest Engineering Corporation Limited, Xi'an, Shaanxi* 710048, *China*)

Abstract: [Objective] A novel multisite Fc_2-MIL-100(Fe)@SBC composite material with adsorption, reduction, and potential catalytic functions was developed, and its synergistic removal performance and mechanism for hexavalent chromium [Cr(Ⅵ)]-chlorpyrifos (CPF) combined contamination were systematically investigated, in order to provide new insights for the design of high-efficiency composite pollution remediation materials. [Methods] Using activated sludge-based biochar (SBC) as a carrier, ferrocene (Fc) was simultaneously compounded with MIL-100(Fe) *via* an in situ hydrothermal method to prepare the Fc_2-MIL-100(Fe)@SBC composite. The effects of dosage, pH value, and temperature on the removal of Cr(Ⅵ) and CPF were examined, and the mechanisms were analyzed through adsorption kinetics, isotherm models, and pH effect analysis. [Results] Under the optimized conditions (dosage of 30 mg, pH=6, temperature 30 ℃), the removal rates of Cr(Ⅵ) and CPF by this material both exceeded 95%, reaching adsorption equilibrium within 8 h. The adsorption process was consistent with pseudo-second-order kinetics and the Langmuir isotherm model, indicating monolayer chemisorption domination. The pH effect analysis revealed that the material achieved Cr(Ⅵ) reduction and

收稿日期:2026-01-08 **修回日期:**2026-02-05 **采用日期:**2026-02-05
资助项目:国家自然科学基金项目"河流交汇区水流紊动特性与污染物输运机理研究"(51679191);陕西省重点研发计划资助项目(2024SF-ZDCYL-05-03)
第一作者:王子怡(2002—),女(汉族),陕西省咸阳市人,硕士研究生,研究方向为水环境模拟与污染控制。Email:15291009106@163.com。
通信作者:冯民权(1964—),男(汉族),山西省永济市人,教授,博士,主要从事水环境模拟与预测研究。Email:mqfeng@xaut.edu.cn。

immobilization and efficient CPF removal through a dual-pathway synergistic effect of adsorption-reduction and adsorption-enrichment. [Conclusion] The Fc_2-MIL-100 (Fe) @SBC composite material exhibits efficient synergistic removal capability for Cr(Ⅵ) and CPF under acidic to weakly acidic conditions, demonstrating strong application potential in the remediation of water bodies co-contaminated with heavy metals and pesticides.

Keywords: MIL-100(Fe); biochar; hexavalent chromium; chlorpyrifos; adsorption; reduction; catalytic degradation

随着工业与农业的快速发展,水体中重金属与农药的复合污染问题日益严峻。其中,六价铬〔Cr(Ⅵ)〕与氯吡硫磷作为性质迥异但频繁共存的典型污染物,通过协同作用可形成毒性更强,环境行为更复杂的复合体系,对生态系统和公众健康构成严重威胁[1-2]。Cr(Ⅵ)具有强氧化性和高迁移性,而氯吡硫磷则表现出显著的环境持久性。二者共存时,不仅存在毒性叠加效应,更易形成稳定的金属-有机络合物,显著增强其生物富集潜力,使得传统单一治理技术往往顾此失彼,难以实现同步高效去除。因此,开发能够协同、高效去除此类复合污染物的新材料与新技术,已成为环境领域亟待解决的关键课题。

Cr(Ⅵ)的形态、迁移性和毒性高度依赖环境pH值。它在酸性条件下(pH=2~6)主要以高毒、高迁移性的$HCrO_4^-$形态存在,是水相迁移和环境污染的主要风险形态[3-5]。这类酸性含铬废水广泛来源于电镀、皮革鞣制、金属酸洗、采矿及颜料制造等行业。同时,在这些工业活动周边或混合排放区域,农业径流或农药使用可能导致有机磷农药(如CPF)的共污染,形成更具挑战性的酸性重金属-农药复合污染体系。传统碱性沉淀法处理含铬废水虽能将Cr(Ⅵ)还原为Cr(Ⅲ)后沉淀,但面临污泥产量大,对共存有机物去除效果差等问题;而针对农药的常规处理技术在强酸性环境下往往效率低下或失效[6-8]。因此,开发一种在酸性至弱酸性条件下仍能同步高效去除Cr(Ⅵ)与有机农药的吸附-催化材料,对于处理上述典型工业-农业交叉污染水体具有明确的现实意义和应用针对性。

当前,吸附法、高级氧化法等单一技术在处理Cr(Ⅵ)-氯吡硫磷复合污染时均面临根本性挑战:传统吸附材料[8]因竞争吸附效应和还原/降解功能的缺失,难以实现污染物的协同去除与彻底解毒;新兴多孔材料[9]虽在单一污染物去除方面表现优异,却受限于结构稳定性、合成成本及针对复合污染协同机制的不足;而化学氧化等技术[10]对Cr(Ⅵ)几乎无效,且可能生成毒性更强的副产物[11]。这些瓶颈体现了材料功能单一性与污染物多样性的矛盾,还原与催化降解关键过程的缺失[9-10]以及材料在实际水体环境中的适应性与成本效益难以兼顾。基于此,本研究致力于开发一种集吸附位点、还原中心与催化活性于一体的多功能复合材料,以突破现有技术局限,实现Cr(Ⅵ)与氯吡硫磷的高效同步去除与深度净化[11-12]。

本研究的核心创新在于将二茂铁(Fc)作为电子介体引入MIL-100(Fe)/污泥生物炭体系,以构建兼具吸附、还原与潜在催化功能的多位点材料。聚焦于氧化性重金属与持久性农药这一典型但难处理的复合污染体系,系统研究其协同去除行为;通过宏观试验与模型分析,初步揭示了污染物在材料上的不同作用路径,为设计高效复合污染修复材料提供了新思路。

1 材料与方法

1.1 生物炭的制备

本研究以活性污泥为原料制备了污泥生物炭(sludge-based biochar,记为SBC)。活性污泥取自陕西省咸阳市某污水处理厂曝气池末端的悬浮污泥。两种材料在理化性质上存在显著差异(表1)。

表1 原材料的基本理化性质

Table 1 Basic physicochemical properties of raw materials

原材料	湿基含水率/%	pH值(1:2固液比)	灰分含量/%	有机碳含量/%	主要元素含量/%
活性污泥	98.5±0.5*	7.4±0.2	31.2±0.5	28.7±0.4	C=30.5, N=3.2, P=1.1, K=0.9

注:活性污泥的典型含水率极高(>98%),表中数据已根据后续预处理流程,调整为经离心浓缩后的含水率(约78%),以与实际操作一致。

原料在制备前均经过统一预处理。污泥样品与去离子水按1:5(即1 g污泥对应5 ml去离子水)混合,经离心洗涤(4 000 r/min)去除可溶性杂质与灰分,随后同样进行干燥和筛分。

预处理后的样品置于石英舟中,在氮气氛围(流速100 ml/min)下,以5 ℃/min的升温速率程序升温至500 ℃,并保持3 h完成热解。热解结束后,系统在持续氮气保护下自然冷却至室温。所得固体产物经

研磨过0.15 mm筛,最终制得SBC[12],储存于干燥器中备用。

1.2　Fc_2-MIL-100(Fe)@SBC的制备

Fc_2-MIL-100(Fe)@SBC复合材料通过原位水热法制备。首先,合成Fc_2-MIL-100(Fe)前驱体溶液:将20 mmol的$Fe(NO_3)_3\cdot 9H_2O$,13.4 mmol的H_3BTC与2 mmol二茂铁溶于含20 ml乙醇与水(乙醇体积分数为50%)的混合溶剂中,搅拌1 h以确保充分溶解与混合,随后转移至反应釜,于150 ℃下水热反应12 h。待反应结束,将所得产物离心,并用水与乙醇交替洗涤沉淀(每次加入20 ml超纯水,重悬后以4 000 r/min离心5 min),重复此过程直至上清液pH值接近中性(约为6~7)。随后,将沉淀物于60 ℃下真空干燥,得到橙色Fc_2-MIL-100(Fe)粉末。

采用原位生长法构建Fc_2-MIL-100(Fe)@SBC复合材料。取300 mg预处理好的生物炭(SBC)将其直接分散于含有Fe^{3+}、均苯三甲酸及二茂铁的MOF合成前驱液中。随后将该悬浮液转移至25 ml聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,并加入0.5 ml 0.1 mol/L氢氟酸作为矿化剂,于120 ℃下水热反应6 h。此过程促使Fc_2-MIL-100(Fe)晶体在生物炭表面进一步生长,并通过配位键与之实现化学锚定。反应结束后,所得复合材料经离心、充分洗涤,并于80 ℃下真空干燥12 h,最后过0.15 mm筛,获得均一的Fc_2-MIL-100(Fe)@SBC复合材料。

1.3　材料表征

为系统表征Fc_2-MIL-100(Fe)@SBC, MIL-100(Fe)及污泥生物炭的微观结构、组成与表面性质,本研究综合采用多种现代分析测试技术开展表征分析:扫描电子显微镜(SEM)为日立SU8 010型,工作电压为5 kV;比表面积及孔径分析仪为麦克默瑞提克ASAP 2 460型,样品测试前于120 ℃真空脱气6 h;傅里叶变换红外光谱仪为赛默飞Nicolet iS50型,采用KBr压片法,扫描范围为400~4 000 cm^{-1}。

1.4　降解吸附试验

1.4.1　吸附条件优化试验

为系统探究吸附剂投加量、溶液初始pH值及温度对Fc_2-MIL-100(Fe)@SBC复合材料在Cr(Ⅵ)与氯吡硫磷复合污染体系中吸附性能的影响,本研究设计了单因素试验。所有试验均在50 ml离心管中进行,反应体系为20 ml含40 mg/L Cr(Ⅵ)与20 mg/L CPF的混合溶液,于恒温振荡器中以150 r/min振荡。

首先,在温度30 ℃,初始pH值6.0条件下,分别加入10,20,30,40,50 mg吸附剂,考察投加量影响;其次,固定吸附剂投加量为30 mg,温度30 ℃,调节体系初始pH值至2,4,6,8,10,12,评估pH效应;最后,在吸附剂投加量30 mg,初始pH值6.0条件下,将体系温度分别控制为20,30,40,50,60 ℃,探究温度影响。所有试验均持续24 h(经预试验证实可达吸附平衡),每组设3个平行样,结果取平均值。

反应结束后取样,经离心过滤后,Cr(Ⅵ)浓度采用二苯碳酰二肼分光光度法[13]于540 nm测定,CPF浓度通过紫外分光光度法于270 nm测定(该方法已通过标准曲线验证且排除干扰),其中,Cr(Ⅵ)的测定严格依据《水质六价铬的测定二苯碳酰二肼分光光度法》(GB 7467—87)进行;氯吡硫磷(CPF)的测定参照《水质有机磷农药的测定紫外分光光度法》的相关原理,并在本实验室已验证的方法基础上进行,使用同一台UV-2600型分光光度计于270 nm波长处测定其吸光度。所有检测均遵循严格的质量控制程序,绘制每日新鲜标准曲线($R^2\geqslant 0.999$),设置3组平行试验(RSD<5%),进行空白与加标回收试验(Cr(Ⅵ)回收率95%~105%,CPF回收率85%~115%),以确保数据的准确性与精密度。计算去除率及平衡吸附容量(q_e),公式为

$$\phi=(C_0-C_t)/C_0\times 100\% \tag{1}$$

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

式中:ϕ为去除率;C_0为初始浓度(40 mg/L);C_t为第t小时的残余浓度;q_e为吸附平衡时单位质量吸附剂对Cr(Ⅵ)-氯吡硫磷的吸附容量(mg/g);C_0为污染物的初始浓度(mg/L);C_e为吸附平衡时Cr(Ⅵ)-氯吡硫磷的浓度(mg/L);V为反应溶液的体积(L);m为吸附剂的质量(g)。

1.4.2　动力学试验

在吸附动力学试验中,向50 ml离心管中加入20 ml含有40 mg/L Cr(Ⅵ)与20 mg/L CPF的混合溶液,并投加30 mg吸附剂。将离心管置于30 ℃的恒温振荡器中,以150 r/min的转速进行振荡,分别于0,15,30,45,60,120,180,240,360,480,720,900,1 080,1 200,1 440 min共15个时间点取样,每次取1 ml样品液。取样后立即在4 000 r/min转速下离心15 min,取上清液经0.45 μm聚四氟乙烯(PTFE)滤膜过滤。滤液中Cr(Ⅵ)浓度采用二苯碳酰二肼显色法[13]于540 nm波长处测定;CPF浓度则于270 nm波长下采用紫外-可见分光光度法测定。该方法已通过标准曲线验证并确认无显著干扰。

首先,基于测得的浓度,计算各时间点(t)的吸附容量(q_t),公式为

$$q_t=(C_0-C_t)\times V/m \quad (3)$$

式中：C_0，C_t分别为Cr(Ⅵ)与CPF的初始浓度与t时刻的浓度(mg/L)；V为溶液体积(L)；m为吸附剂质量(g)，试验中其值为0.03 g。

随后，分别采用准一级(4)、准二级(5)对试验数据进行拟合，2种动力学模型的关系式如下：

$$\ln(q_e-q_t)=\ln q_e-k_1t \quad (4)$$

$$t/q_t=1/k_2q_e^2+t/q_e \quad (5)$$

式中：k_1为准一级速率常数(min^{-1})；q_e为平衡吸附量；q_t为t时刻吸附量(mg/g)；k_2为准二级速率常数[g/(mg·min)]。

1.4.3 等温吸附试验

配制不同初始浓度的Cr(Ⅵ)(20，30，40，50，60 mg/L)与氯吡硫磷(CPF)(5，10，20，30，40 mg/L)混合溶液。取20 ml溶液与30 mg吸附剂置于50 ml离心管中，于30 ℃下以150 r/min振荡24 h(经预试验证实已达到吸附平衡)。反应结束后，将离心管静置30 min，取上清液经4 000 r/min离心15 min，再通过0.45 μm滤膜过滤，测定各污染物的平衡浓度C_e。

配制不同初始浓度的Cr(Ⅵ)(20，30，40，50，60 mg/L)和CPF(5，10，20，30，40 mg/L)溶液。每20 ml溶液加入30 mg吸附剂置于离心管(50 ml)中，置于30 ℃振荡24 h达平衡。取上清液并经过离心(4 000 r，15 min)、过滤(0.45 μm滤膜)后测定平衡浓度C_e，计算平衡吸附量q_e。

分别采用Langmuir，Freundlich[14]模型吸附等温方程对试验数据进行拟合分析，计算公式为

$$C_e/q_e=1/Q_0\cdot K_L+C_e/Q_0 \quad (6)$$

$$q_e=K_F/C_e^n \quad (7)$$

式中：Q_0为最大饱和吸附量(mg/g)；K_L为Langmuir吸附常数(L/mg)；K_F为Freundlich等温线方程拟合参数($mg^{1-n}\cdot L^n/kg$)，其大小与亲和能力和吸附强度有关；n是异质性因子($n>1$为优惠吸附，$n<1$为非优惠吸附，$n=1$为线性吸附)，无单位；C_e表示平衡浓度(mg/L)。

1.5 数据处理

试验数据采用Origin 2025软件进行处理、绘图及模型拟合。所有用于模型拟合的数据均为三次平行试验的平均值。在动力学与等温线模型拟合中，均采用非线性最小二乘法进行拟合分析。该方法的拟合结果通常优于线性化转换方法。为客观评估不同模型与试验数据的匹配度，在决定系数(R^2)基础上，增加“残差平方和(RSS)”和“卡方检验值(χ^2)”作为模型评估指标。

2 结果与分析

2.1 表征结果

2.1.1 SEM表征结果

研究结果表明，相比于表面粗糙多孔的SBC(图1a)与颗粒较大且分布不均的纯相MIL-100(Fe)(图1b)，复合材料Fc_2-MIL-100(Fe)@SBC(图1c)呈现出独特的颗粒细化且均匀分散的“粒状-砾岩状”复合结构。这一微观形貌变化表明，SBC的引入不仅作为载体有效分散并稳定了MIL-100(Fe)晶体，还调控了复合材料的生长过程，形成了更均一的颗粒尺度与分布。这种优化的形貌结构有利于暴露更多活性位点并促进传质，为后续高效的污染物去除性能奠定了基础。

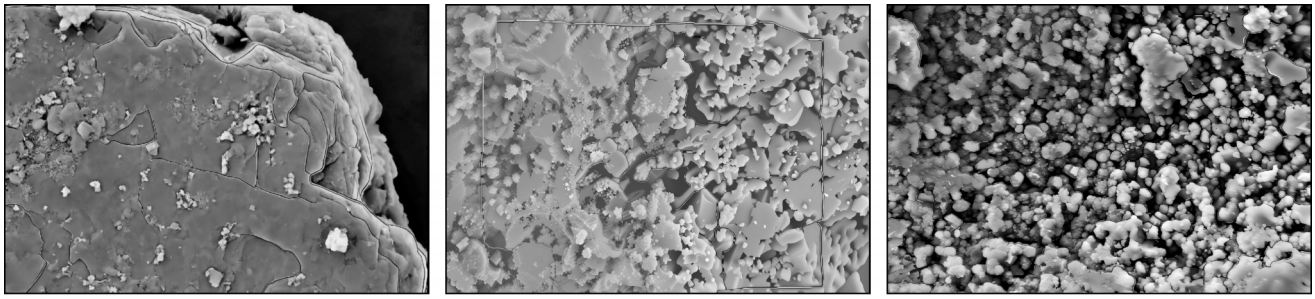
2.1.2 比表面积及孔结构分布

MIL-100(Fe)，SBC和Fc_2-MIL-100(Fe)@SBC均呈现具有回滞环的Ⅳ型等温线(图2)，属于典型的多级孔材料。在相对压力(P/P_0)低于0.1时，三者均出现明显的N_2吸附量突增，表明存在丰富的微孔结构。Fc_2-MIL-100(Fe)@SBC表现出最高的N_2吸附量(图2a，接近500 cm^3/g，STP)，且其孔径分布(图2b)显示0～2 nm范围内的微孔占比最为突出。经BET模型计算，其比表面积高达301.91 m^2/g，显著高于SBC(约150 m^2/g)和MIL-100(Fe)(约220 m^2/g)。这一结果可归因于二茂铁的引入和生物炭载体的协同调控，促进了MIL-100(Fe)晶体在SBC表面形成更丰富的微孔结构。

2.1.3 FTIR表征结果

MIL-100(Fe)，Fc及Fc_2-MIL-100(Fe)@SBC 3种材料的红外光谱中，MIL-100(Fe)在1 380 cm^{-1}和1 640 cm^{-1}处的强吸收峰(图3)，对应于与苯环配位金属离子相连的C-O和C=O不对称振动吸收峰，说明氧原子与Fe(Ⅲ)之间形成了桥接配体。位于711 cm^{-1}和761 cm^{-1}处的弱吸收峰，进一步证实Fe与O存在配位作用。1 440 cm^{-1}处的特征峰由-OH弯曲振动引起，1 080 cm^{-1}处的宽峰则归因于苯环骨架振动。二茂铁的FT-IR光谱相对简洁，1 641 cm^{-1}处的明显特征峰源于Fe-O-C对称伸缩振动，1 080 cm^{-1}处宽吸收带同样由苯环振动所致。复合材料Fc_2-MIL-100(Fe)@SBC与纯相MIL-100(Fe)的FT-IR光谱整体趋势基本一致，仅1 380 cm^{-1}处吸收峰强度显著减弱，说明二茂铁掺杂对Fe(Ⅲ)与苯环上C-O[15-16]的配位伸缩振动影响较小；1 640 cm^{-1}处C=O伸缩振动对应的特征峰位无明显偏移，证实Fc_2-MIL-100(Fe)@SBC复合材料已成功制备。

此外,3种材料在3 440 cm^{-1}处均出现宽吸收峰。该吸收峰由-OH伸缩振动产生,表明3种材料均易吸附环境中的水分子,因此建议在真空条件下密封储存。



a SBC　　b MIL-100(Fe)　　c Fc_2-MIL-100(Fe)@SBC

图1　SBC(a),MIL-100(Fe)(b),Fc_2-MIL-100(Fe)@SBC (c)的SEM图

Fig.1　SEM images of SBC (a), MIL-100(Fe) (b), and Fc_2-MIL-100(Fe)@SBC (c)

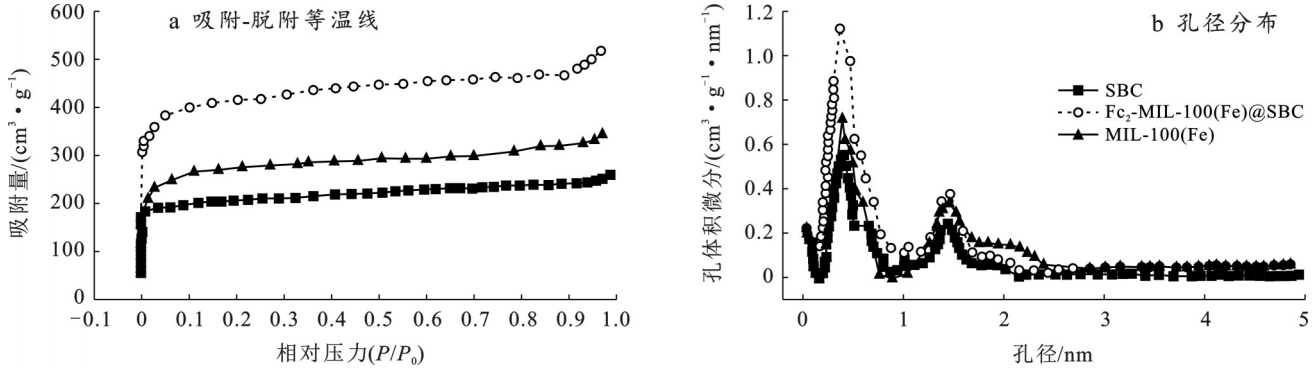


图2　复合材料样品的N_2吸附-脱附等温线(a)和复合材料的孔径分布(b)

Fig.2　N_2 adsorption-desorption isotherms of composite material samples (a), and pore size distribution of composite material samples (b)

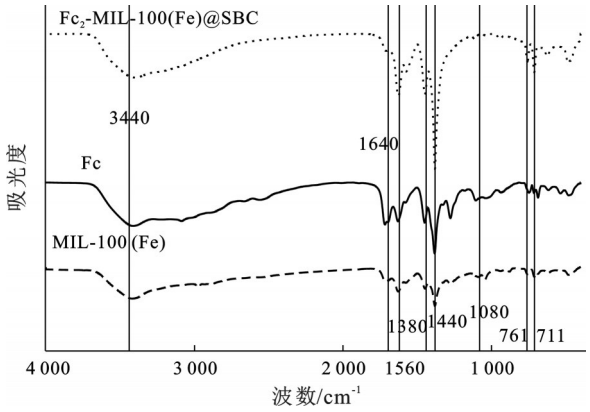


图3　MIL-100(Fe),Fc和Fc_2-MIL-100(Fe)@SBC的FT-IR光谱

Fig.3　FT-IR spectra of MIL-100(Fe), Fc, and Fc_2-MIL-100(Fe)@SBC

2.2　Fc_2-MIL-100(Fe)@SBC材料对Cr(Ⅵ)-氯吡硫磷的协同去除效果

2.2.1　投加量对Cr(Ⅵ)-氯吡硫磷去除的影响

图4a系统反映了吸附剂投加量对Cr(Ⅵ)与氯吡硫磷去除效能的影响规律。当投加量为10 mg时,单位质量吸附剂的平衡吸附容量最高,Cr(Ⅵ)与CPF分别达到32 mg/g与26 mg/g,但因吸附剂总量不足,二者的去除率仅分别为40%与65%。将投加量提升至20 mg后,尽管单位吸附剂的平衡吸附容量因污染物被更多吸附剂分摊而有所下降,但Cr(Ⅵ)与CPF的去除率因活性位点总数增加而提升至77%与89%。参考Liu Hang等[18],Wang Xun等[19]的研究可知,当投加量进一步提升至40 mg和50 mg时,吸附剂之间易发生相互遮蔽、团聚或孔道堵塞,导致活性位点的可及性下降与吸附容量进一步降低(Cr(Ⅵ)至18.4 mg/g与14.88 mg/g,CPF降至9.9 mg/g与7.92 mg/g;与此同时,去除率虽未降低,但提升幅度显著减缓。这表明过量投加会因吸附剂聚集效应而显著降低吸附效率,需在30 mg左右的投加量下实现去除率与吸附剂利用效率的最佳平衡。

2.2.2　pH值对Cr(Ⅵ)-氯吡硫磷去除的影响

图4b汇总了pH=2,4,6,8,10,12时的结果。直观展示了电荷匹配/失配对Cr(Ⅵ)[17]吸附的主导作用,以及CPF吸附主要受疏水/π-π相互作用支配、对pH敏感性较低的特征。Cr(Ⅵ)吸附受电荷相互作用主导:在pH<5(吸附剂表面带正电)时,$HCrO_4^-$与正

电表面形成强静电吸引，使去除率可达98%以上；pH>5时表面转负、阴离子为CrO_4^{2-}，静电斥力导致去除率显著下降，至pH=12时仅剩约30%。CPF吸附以疏水/π-π作用为核心[18]：无论pH范围，CPF的去除率均保持在80%～99%，仅在极端酸碱（pH=2，12）条件下出现轻微下降，说明其吸附不依赖于表面电荷，而是受材料的有机碳含量、孔结构及芳香基团的π-π相互作用支配[19]。

在后续试验中，选取pH=6作为操作条件。该pH范围既能使Cr(Ⅵ)的去除率接近最高水平，又能保持CPF的高效吸附，同时显著降低酸化所需的成本和操作难度，因而是本研究的最优选择。

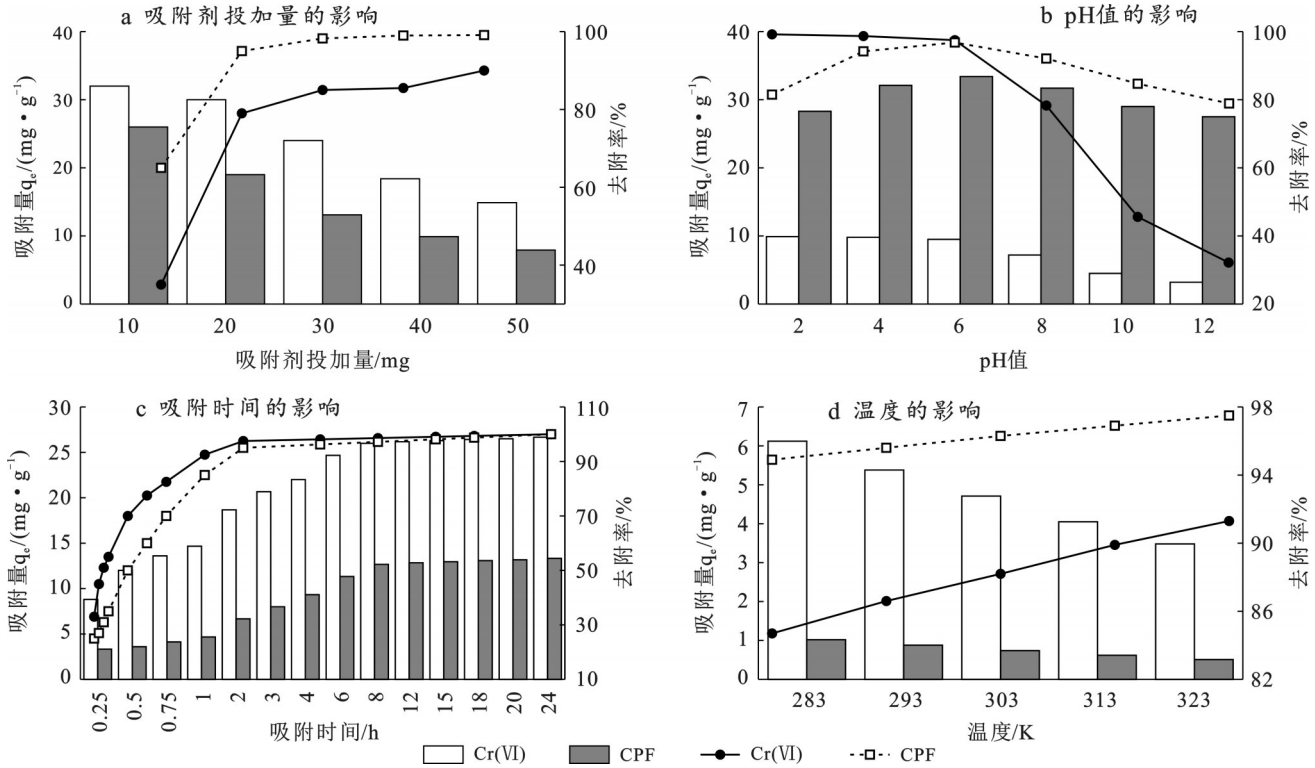
2.2.3 吸附时间对Cr(Ⅵ)-氯吡硫磷去除的影响

从图4c所示的吸附动力学曲线可知，Fc_2-MIL-100(Fe)@SBC对Cr(Ⅵ)与CPF均表现出较快的吸附动力学特征：在2 h内，Cr(Ⅵ)与CPF的去除率已分别达到约70%与50%；至8 h时，两者去除率均超过95%，随后增长趋缓，至24 h时分别达到99.3%〔Cr(Ⅵ)〕与97.8%（CPF）。在较短的平衡时间内达到较高的吸附容量：分别为Cr(Ⅵ)约26 mg/g，CPF约12.7 mg/g，后续仅略有提升。上述结果表明，在Cr(Ⅵ)与CPF的复合污染体系中，Fc_2-MIL-100(Fe)@SBC依然保持快速的吸附动力学与良好的平衡吸附容量。

2.2.4 吸附温度对Cr(Ⅵ)-氯吡硫磷去除的影响

图4d探究了温度（283～323 K）对Cr(Ⅵ)和CPF在Fc_2-MIL-100(Fe)@SBC上吸附行为的影响。具体表现为平衡浓度（C_e）与去除率的变化。结果显示，Cr(Ⅵ)的平衡浓度随温度升高从约6 mg/L持续降至3.5 mg/L，其去除率相应地从约86%提升至90%；而CPF的平衡浓度始终低于1 mg/L且波动较小，其去除率则从约95%稳步增至近98%。（本文所有优化试验的基线条件均为吸附剂质量30 mg，Cr(Ⅵ)初始浓度40 mg/L，CPF初始浓度20 mg/L，溶液体积20 ml，温度30 ℃，pH=6.0，反应时间24 h。）

上述数据表明，升温对Cr(Ⅵ)的吸附去除具有显著的促进作用，这通常与吸热吸附过程相关；而CPF在整个温区内均表现出极高的去除效率与稳定性，其残留浓度极低，显示出材料对其强大的亲和力。鉴于将水体从环境温度加热并维持在较高温度（如40 ℃或50 ℃）需要消耗大量能源，而由此带来的性能提升幅度有限。因此，综合处理效能与运行成本，选择30 ℃作为操作温度是实现工程应用经济性与高效性平衡的推荐选择。



注：除被考察变量外，通用条件为吸附剂30 mg，Cr(Ⅵ) 40 mg·l^{-1}，CPF 20 mg·l^{-1}，溶液体积20 ml，温度30 ℃，pH=6.0，时间24 h。下同。

图4 环境因素对Fc_2-MIL-100(Fe)@SBC去除Cr(Ⅵ)与CPF的影响

Fig.4 Effects of environmental factors on removal of Cr(Ⅵ) and CPF by Fc_2-MIL-100(Fe)@SBC

2.2.5　吸附动力学

图 5 为Fc_2-MIL-100(Fe)@SBC 材料吸附 Cr(Ⅵ)与CPF的试验数据(0—8 h)及多模型拟合曲线,相应拟合参数列于表2。试验数据显示,该材料在8 h内对Cr(Ⅵ)与CPF均表现出优异的吸附性能,去除率分别达到97.5%与95%,对应的试验平衡吸附量分别约为26.0 mg/g与12.7 mg/g。

动力学拟合结果表明,准二级动力学模型对两种污染物吸附过程的拟合度最高〔对于Cr(Ⅵ),R^2=0.998;对于CPF, R^2=0.997〕。该模型给出的理论平衡吸附量〔Cr(Ⅵ)为26.2 mg/g; CPF为12.9 mg/g〕与试验测定值高度吻合,这不仅证实了准二级动力学模型能准确描述整个吸附过程,也表明8 h的吸附时间已使体系达到平衡。较高的拟合度表明化学吸附作用可能是过程的主要速率控制步骤。

为进一步揭示吸附过程的动态演变特征,对吸附量-时间(q_t-t)曲线进行了微分处理[20],获得了瞬时吸附速率($v=\mathrm{d}q_t/\mathrm{d}t$)[21-22]随时间的演变关系(图5c)。分析表明,吸附过程并非匀速,而是存在明显的阶段性转折。

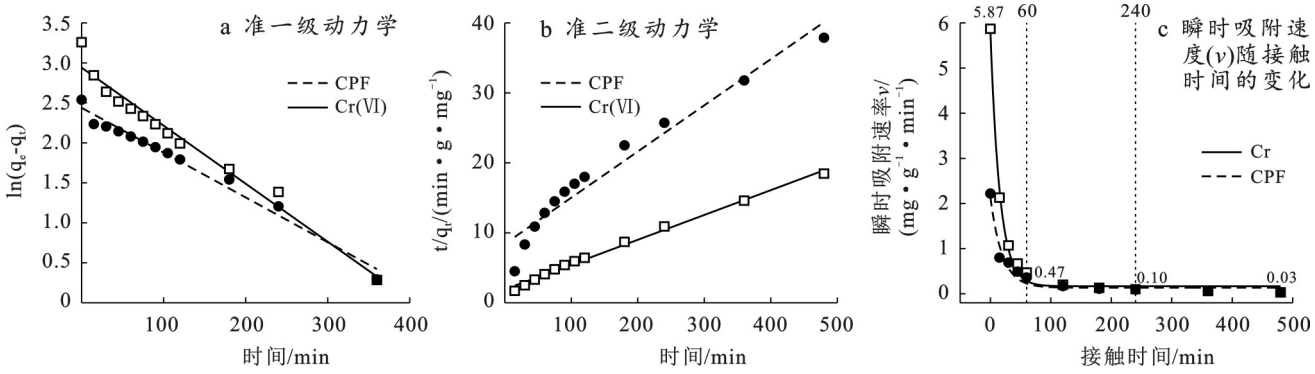


图5　动力学拟合准一级动力学(a),准二级动力学(b),Fc_2-MIL-100(Fe)@SBC(c)对Cr(Ⅵ)和CPF的瞬时吸附速率(v)随接触时间的变化

Fig.5　Kinetic fitting: pseudo-first-order kinetics (a); pseudo-second-order kinetics (b); variation of instantaneous adsorption rate (v) of Cr(Ⅵ) and CPF on Fc_2-MIL-100(Fe)@SBC (c) with contact time

Cr(Ⅵ)的吸附在约120 min处出现显著转折。此前(0—120 min)为快速吸附期,速率较高〔v>0.20 mg/(g·min)〕,主要受表面活性位点的静电吸引与配位作用控制。此后(120—480 min)进入慢速吸附期,速率下降约一个数量级,表明过程可能转为由颗粒内扩散或更关键的表面还原反应〔Cr(Ⅵ)→Cr(Ⅲ)〕所控制。480 min后速率趋近于零,达到平衡,且未观察到明显解吸,印证了其去除路径的不可逆性。

CPF的吸附转折则出现得更早,在约60 min处速率即急剧下降,标志着从大孔道快速填充到微孔慢速扩散或表面吸附的转变。值得注意的是,在240~360 min区间,其速率曲线呈现轻微波动与平台化趋势。这暗示了物理吸附主导下,吸附与解吸微观动态平衡的建立过程,体现其“吸附—富集”路径的可逆性特质。

由表2可知,准二级动力学模型对两种污染物的吸附过程均展现出优异的拟合度(R^2>0.997)。值得注意的是,对于CPF,其理论平衡吸附量(q_e,cal=16.9 mg/g)显著高于试验测定值(q_e,exp=12.7 mg/g)。这主要是由于本试验采用了“吸附剂相对过量”的设计(污染物总量有限)[23-24],q_e,exp反映的是在当前初始浓度(20 mg/L)下吸附剂的实际利用率。

2.2.6　等温吸附

如图6及表3所示,为深入阐明吸附机理,本研究采用Langmuir, Freundlich对吸附等温线数据进行拟合分析。

拟合结果表明,Langmuir模型对Cr(Ⅵ)与CPF的拟合优度均最高(R^2>0.99),其拟合度显著优于Freundlich[25]。这表明吸附过程更符合单分子层吸附的特征。该最大吸附容量(20.15 mg/g)高于动力学试验值,表明在实际应用中,通过优化条件可进一步提升CPF的去除容量。

因此,综合等温线分析结果,即Langmuir模型的主导地位所指示的化学吸附特性,并结合此前动力学研究中准二级模型占优的结论,可以综合判断:Fc_2-MIL-100(Fe)@SBC对Cr(Ⅵ)与CPF的吸附是一个以单层化学吸附为主导的过程。表面异质性仅对吸附强度产生次要的调节作用。

2.3　协同去除机理

综合动力学、等温线及pH效应分析,本研究提出Fc_2-MIL-100(Fe)@SBC通过“吸附—还原”与“吸附—富集”双路径协同去除Cr(Ⅵ)与CPF的机制(图7)。

对于Cr(Ⅵ)(“吸附—还原—固定”路径),其去除

强烈依赖 pH 值(图 4b),表明初始步骤为静电吸附。准二级动力学与 Langmuir 模型的主导性(表 2,表 3)则指向后续的化学吸附本质。结合材料中含 Fe 活性位点及二茂铁(Fc)的引入,推断被吸附的 Cr(Ⅵ)在材料表面被还原为 Cr(Ⅲ),并最终通过配位作用固定。

表 2 吸附的动力学方程拟合参数

Table 2 Fitting parameters of adsorption kinetic equations

模型类型		Fc_2-MIL-100(Fe)@SBC-CrMIL(Ⅵ)	Fc_2-MIL-100(Fe)@SBC-CPFMIL
准一级动力学	q_e	19.8 mg/g	10.9 mg/g
	K_1	0.007 0 min^{-1}	0.005 8 min^{-1}
	R^2	0.92	0.90
	RSS	905.76	815.65
	χ^2	38.16	19.49
准二级动力学	q_e	26.2 mg/g	16.9 mg/g
	K_2	6.50×10^{-4} g/mg/min	1.10×10^{-3} g/mg/min
	R^2	0.998	0.997
	RSS	703.75	831
	χ^2	9.155	14.112

对于 CPF("吸附—富集"路径),其在宽 pH 范围内的高效去除(图 4b)表明,疏水作用、孔隙填充及 π-π 相互作用是主要驱动力。材料的高比表面积与分级孔结构(图 1c)实现了 CPF 分子的快速吸附与富集。

表 3 等温线模型拟合参数

Table 3 Fitting parameters of isotherm models

模型	参数	Cr(Ⅵ)	CPF
Langmuir	q_m /(mg·g^{-1})	38.52	20.15
	K_L /(L·mg^{-1})	0.15	0.08
	R^2	0.992	0.99
Freundlich	K_F /($mg^{1-n}\cdot L^n\cdot kg^{-1}$)	10.25	5.5
	n	2.85	2.2
	R^2	0.965	0.95

协同性在于 Fc_2-MIL-100(Fe)@SBC 表面具有多功能分区结构:Cr(Ⅵ)主要通过与 Fe 活性位点及二茂铁的静电作用与配位作用[26]被吸附并还原;而 CPF 则主要通过生物炭的疏水表面与 π-π[26]作用被物理富集。二者吸附点位空间分离,机制互补,且 Cr(Ⅵ)还原过程中可能产生的局部电子转移环境也可间接促进 CPF 的吸附稳定性,从而实现高效的同步去除。

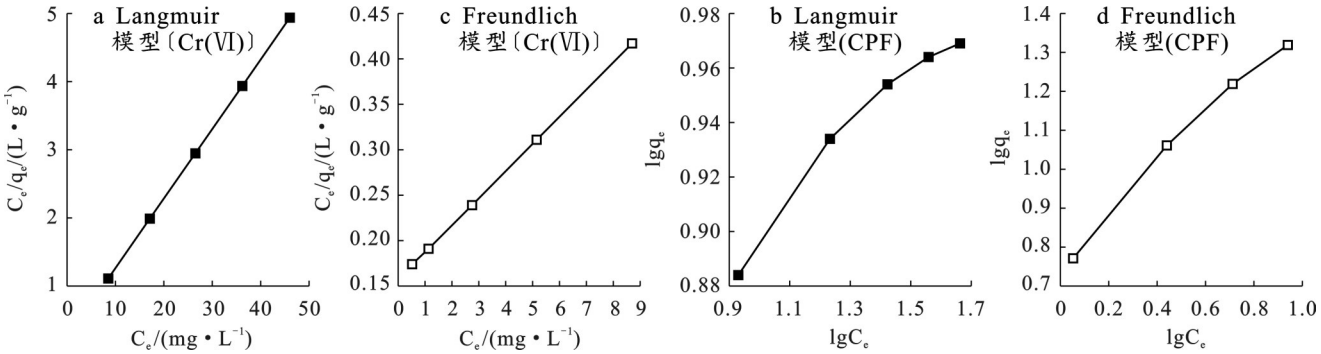


图 6 303 K 下 Cr(Ⅵ)与 CPF 吸附等温线拟合图

Fig.6 Adsorption isotherm fitting plots of Cr (Ⅵ) and CPF at 303 K

3 讨 论

(1)图 1—3 结果表明,SBC 的引入有效调控了复合材料的形貌,并赋予其较高的比表面积(301.91 m^2/g)和分级多孔结构。在优化条件(投加量 30 mg,pH 值 6.0,温度 30 ℃)下,该材料对 40 mg/L Cr(Ⅵ)和 20 mg/L CPF 在 8 h 内达到吸附平衡,去除率均超过 95%,展现出高效、快速的同步去除能力。

(2)吸附动力学符合准二级模型($R^2>0.997$),等温线符合 Langmuir 模型($R^2>0.99$),表明吸附过程以单层化学吸附为主导。溶液 pH 值影响研究(图 4b)进一步揭示,Cr(Ⅵ)的去除强烈依赖静电作用,而 CPF 的去除则主要由非静电作用(如孔隙填充和 π-π 相互作用[27])支配。

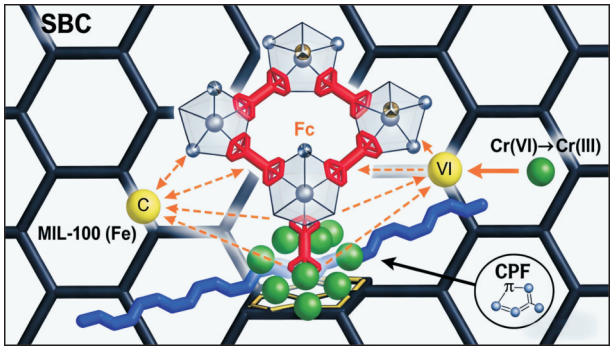


图 7 Fc_2-MIL-100(Fe)@SBC 去除 Cr(Ⅵ)和 CPF 机理图

Fig.7 Mechanism diagram of removal of Cr (Ⅵ) and CPF by Fc_2-MIL-100(Fe)@SBC

(3)本研究所制备的 Fc_2-MIL-100(Fe)@SBC 复合材料,在酸性至弱酸性(pH=2~6)条件下对 Cr

(Ⅵ)和CPF均展现出卓越的协同去除性能。这表明该材料特别适用于处理电镀、皮革、采矿等工业排放的酸性含铬废水[28],以及此类工业区与农业区交会地带可能出现的重金属-农药复合污染地表水或地下水。未来的研究工作除深化机理验证外,还应侧重于考察材料在真实废水基质(含多种共存离子及溶解性有机物)中的性能稳定性、循环再生能力以及固定床柱试验等动态处理效能,以评估其工程化应用的可行性,为本材料的实际工程应用提供更坚实的理论与技术依据。

4　讨　论

本研究通过批次试验揭示了Fc_2-MIL-100(Fe)@SBC在静态或有限混合体系中对Cr(Ⅵ)与CPF的协同去除机理与效能。需要指出的是,吸附剂在实际水环境中的应用效能高度依赖于水体的动力学条件[29]。在静滞或缓流水体(如池塘、湖泊或污染核心区)中,污染物的去除主要受控于吸附热力学平衡。当污染物浓度因吸附而下降时,理论上存在解吸风险。这意味着材料更适用于污染事件的应急控制或源头截留。它通过快速吸附降低峰值浓度。而在流动水体(如河流、渠道或连续流反应器)中,过程则由传质动力学主导[30]。水力条件(如流速、湍流强度)将显著影响污染物向材料表面的传输速率以及吸附位的更新效率。本试验采用的振荡条件仅模拟了中等强度的混合,所获动力学参数(如准二级速率常数)反映了材料的本征吸附速率潜能,但不能直接外推至复杂流动场下的全尺度性能。因此,为实现该材料的工程化应用,后续研究亟需开展动态固定床或流化床柱试验,以考察其在不同水力负荷下的穿透曲线、动态吸附容量及长期运行稳定性,从而为实际修复工程的设计提供关键参数。

参考文献(References)

[1] Prakash K, Lakshmi G, Muralidharan S, et al. Rational construction of metal-free carbon quantum dots/graphitic carbon nitride composite photocatalyst for mitigation of organic containments [J]. Research on Chemical Intermediates, 2023,49(9):3787-3805.

[2] 谢松儒,陈浩云,邓舒婷,等.小分子还原剂强化过硫酸盐活化研究进展[J].环境科学研究,2026,39(2):359-370.
Xie Songru, Chen Haoyun, Deng Shuting, et al. Research progress on persulfate activation enhanced by small molecule reducing agents [J]. Research of Environmental Sciences, 2026,39(2):359-370.

[3] 刘亮英,余雅迪,刘杰,等.生物炭原材料堆制及其改性对土壤镉污染治理的影响[J/OL].(2025-10-21).农业环境科学学报,1-15. https://link.cnki.net/urlid/12.1347.S.20251021.1457.005.
Liu Liangying, Yu Yadi, Liu Jie, et al. Effects of biochar raw material composting and its modification on cadmium pollution remediation in soil [J/OL]. (2025-10-21). Journal of Agro-Environment Science,1-15. https://link.cnki.net/urlid/12.1347.S.20251021.1457.005.

[4] Khan N A, Hasan Z, Jhung S H. Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013,244:444-456.

[5] Fateminia Z, Chiniforoshan H. Optimization and synthesis of a La-TMA MOF with some improvements in its properties [J]. ACS Omega, 2023,8(1):262-270.

[6] Moharramnejad M, Malekshah R E, Ehsani A, et al. A review of recent developments of metal-organic frameworks as combined biomedical platforms over the past decade [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2023,316:102908.

[7] Chen Tao, Zhang Cong, Qin Yuemei, et al. Preparation of cationic MOFs with mobile anions by anion stripping to remove 2, 4-D from water [J]. Materials, 2017, 10(8):879.

[8] Wang Jun, Li Kai, Zhong Haixia, et al. Synergistic effect between metal-nitrogen-carbon sheets and NiO nanoparticles for enhanced electrochemical water-oxidation performance [J]. Angewandte Chemie, 2015, 127(36): 10676-10680.

[9] Fedyna M, Mokrzycki J. Advanced nanoporous and mesoporous materials: Emerging innovations, multiscale design, and future perspectives [J]. Materials, 2026, 19(6):1141.

[10] Qadir N U, Said S A M, Mansour R B, et al. Synthesis, characterization, and water adsorption properties of a novel multi-walled carbon nanotube/MIL-100 (Fe) composite [J]. Dalton Transactions, 2016, 45(39): 15621-15633.

[11] Mirbagheri N S, Heizmann P A, Trouillet V, et al. Adsorptive and photo-Fenton properties of bimetallic MIL-100 (Fe, Sn) and MIL-100 (Fe, Ir) MOFs toward removal of tetracycline from aqueous solutions [J]. Materials Advances, 2024,5(14):5724-5737.

[12] Wang Jing, Chen Xi, Zhan Danyan, et al. A hydrophobic photothermal anti-icing coating prepared based on biochar for degrading organic pollutants [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2026,728:138618.

[13] 陈崇明,李栋,郁金星,等.活性炭耦合C_3N_5复合材料的制备及对废水中Cr(Ⅵ)的去除[J].工业水处理,

2025,45(7):121-129.
Chen Chongming, Li Dong, Yu Jinxing, et al. Preparation of activated carbon supported C_3N_5 composite and its removal of Cr(Ⅵ) in wastewater [J]. Industrial Water Treatment, 2025,45(7):121-129.

[14] Sadeghalvad B, Azadmehr A R, Motevalian H. Statistical design and kinetic and thermodynamic studies of Ni(Ⅱ) adsorption on bentonite [J]. Journal of Central South University, 2017,24(7):1529-1536.

[15] Suvorova O N, Verle D, Bazyakina N L, et al. Reactions of ferrocene with phthalonitrile on the surface of oxide powders [J]. Russian Journal of General Chemistry, 2006,76(4):649-653.

[16] 张志强,王丽红.纳米酶MIL-100(Fe)酶促双模式检测抗坏血酸[J].分析测试技术与仪器,2025,31(3):165-170.
Zhang Zhiqiang, Wang Lihong. MIL-100(Fe) nanozyme-powered dual mode detection of ascorbic acid [J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2025,31(3):165-170.

[17] Ma Fengfeng, Zhao Hao, Zheng Xudong, et al. Green synthesis of nZVI-modified biochar significantly enhanced the removal of Cr(Ⅵ) from aqueous solution [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2024,31(23):33993-34009.

[18] Liu Hang, Yao Runlin, Yu Mingling, et al. Converting waste into treasure: Efficient adsorption of Cr(Ⅵ) using iron-modified rice straw biochar [J]. Toxics, 2025,13(6):458.

[19] Wang Xun, Liu Wen, Fu Huifen, et al. Simultaneous Cr(Ⅵ) reduction and Cr(Ⅲ) removal of bifunctional MOF/Titanate nanotube composites [J]. Environmental Pollution, 2019,249:502-511.

[20] Chen Dandan, Yi Xiaohong, Zhao Chen, et al. Polyaniline modified MIL-100(Fe) for enhanced photocatalytic Cr(Ⅵ) reduction and tetracycline degradation under white light [J]. Chemosphere, 2020,245:125659.

[21] Du Xuedong, Yi Xiaohong, Wang Peng, et al. Enhanced photocatalytic Cr(Ⅵ) reduction and diclofenac sodium degradation under simulated sunlight irradiation over MIL-100(Fe)/g-C_3N_4 heterojunctions [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2019,40(1):70-79.

[22] Chen Shanshan, Wen Kang, Zhang Xiaoting, et al. Adsorption of neutral red onto MIL-100(Fe) from solution: Characterization, equilibrium, kinetics, thermodynamics and process design [J]. Desalination and Water Treatment, 2020,177:197-208.

[23] 李子凡,张志宾,董志敏,等.金属有机框架材料吸附重金属离子和放射性核素的研究进展[J].材料导报,2023,37(12):55-64.
Li Zifan, Zhang Zhibin, Dong Zhimin, et al. Research progress on adsorption of heavy metal ions and radionuclides by metal-organic framework materials [J]. Materials Reports, 2023,37(12):55-64.

[24] 张贺,李国良,张可刚,等.金属有机骨架材料在吸附分离研究中的应用进展[J].化学学报,2017,75(9):112-121.
Zhang He, Li Guoliang, Zhang Kegang, et al. Advances of metal-organic frameworks in adsorption and separation applications [J]. Acta Chimica Sinica, 2017,75(9):112-121.

[25] Lu Yin, Cai Yawen, Zhang Sai, et al. Application of biochar-based photocatalysts for adsorption-(photo) degradation/reduction of environmental contaminants: Mechanism, challenges and perspective [J]. Biochar, 2022,4(1):45.

[26] 周爱玲,贾爱忠,赵新强,等.污水重金属离子选择性吸附的研究进展[J].材料导报,2023,37(9):46-55.
Zhou Ailing, Jia Aizhong, Zhao Xinqiang, et al. Research progress on selective adsorption of heavy metal ions in sewage [J]. Materials Reports, 2023,37(9):46-55.

[27] 顾鑫才,陈丙法,刘宏,等.改良生物炭吸附/降解水中有机污染物研究进展[J].江苏农业学报,2023,39(3):873-880.
Gu Xincai, Chen Bingfa, Liu Hong, et al. Research progress on improved biochar adsorption/degradation of organic pollutants in water [J]. Jiangsu Journal of Agricultural Sciences, 2023,39(3):873-880.

[28] Lu Wen, Wang Chen, Bai Yuxuan, et al. A novel covalent organic framework for efficient photocatalytic reduction of Cr(Ⅵ) and synergistic removal of organic pollutants under visible light irradiation [J]. Environmental Science: Nano, 2024,11(1):229-240.

[29] 周通,任旭阳,王晨阳,等.生物炭/光催化复合材料去除水环境有机污染物研究进展[J].化学试剂,2024,46(5):53-62.
Zhou Tong, Ren Xuyang, Wang Chenyang, et al. Progress on the removal of organic pollutants from aquatic environment by biochar/photocatalytic materials [J]. Chemical Reagents, 2024,46(5):53-62.

[30] Deng Yaocheng, Tang Lin, Zeng Guangming, et al. Insight into highly efficient simultaneous photocatalytic removal of Cr(Ⅵ) and 2, 4-dichlorophenol under visible light irradiation by phosphorus doped porous ultrathin g-C_3N_4 nanosheets from aqueous media: Performance and reaction mechanism [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017,203:343-354.