

研究论文

DOI: 10.11949/0438-1157.

季铵化改性茶梗基水热炭的制备及其吸附 Cr(VI) 机制研究

徐潇潇¹, 陈嘉耀¹, 朱林玉¹, 邱学青², 黄锦浩¹, 郑大锋¹(¹ 华南理工大学化学与化工学院, 广东 广州 510006; ² 广东工业大学轻工化工学院, 广东 广州 510006)

摘要: 水体中的 Cr(VI) 污染对环境 and 人类健康构成了日益严重的威胁。本文以茶梗废弃物为原料, 通过一步水热炭化法合成了一种新型季铵化水热炭。成功引入的季铵基团 ($N^+(CH_3)_3$) 显著增强了材料表面的正电荷, 从而提高了其对 Cr(VI) 阴离子的亲和力。通过吸附实验和一系列表征, 系统研究了其吸附性能及潜在机理。优化后的材料 TSH4N15-220 在酸性条件下表现出优异的吸附容量, 最高可达 $464.96 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。吸附过程遵循准二级动力学模型, 并与 Freundlich 等温模型拟合最佳, 表明多层化学吸附是其主要作用机制。Cr(VI) 的去除涉及静电吸引、还原、络合和孔隙填充效应。此外, 经过五次吸附-解吸循环后, TSH4N15-220 对 Cr(VI) 的去除率仍保持在 46.36% 以上。总体而言, 本研究为废水中 Cr(VI) 的去除提供了一种绿色、简便且高效的策略, 并展示了农业生物质在环境修复应用中的潜力。

关键词: 茶梗; 水热炭; 季铵化; Cr(VI) 吸附

中图分类号: X 703.5; TQ 424.1

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-13

Preparation of quaternary ammonium-modified tea stem-based hydrothermally activated carbon and study on its Cr(VI) adsorption mechanism

XU Xiaoxiao¹, CHEN Jiayao¹, ZHU Linyu¹, QIU Xueqing², HUANG Jinhao¹, ZHENG Dafeng¹

(¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, Guangdong, China; ² School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, Guangdong, China)

Abstract: Hexavalent chromium (Cr(VI)) contamination in water bodies poses a growing threat to environmental and human health. In this study, a novel quaternized hydrothermal carbon was synthesized from tea stem waste via a one-step hydrothermal carbonization method. Quaternary ammonium groups ($N^+(CH_3)_3$) were successfully introduced, significantly enhancing the surface positive charge and thus improving the material's affinity for Cr(VI) anions. The adsorption performance and underlying mechanism were systematically investigated through batch experiments and comprehensive characterization. The optimized material, TSH4N15-220, exhibited excellent adsorption capacity, reaching a maximum of $464.96 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ under acidic conditions. The adsorption process followed a pseudo-second-order kinetic model and was best described by the Freundlich isotherm, indicating multilayer chemisorption as the dominant mechanism. The Cr(VI) removal involved electrostatic attraction, reduction, complexation, and pore-filling effects. Moreover, TSH4N15-220 retained a Cr(VI) removal efficiency

收稿日期: 2026-03-12 修回日期: 2026-08-10

通信作者: 黄锦浩 (1985—), 男, 博士, 副教授, cejhuang@scut.edu.cn; 郑大锋 (1976—), 男, 博士, 教授, zhengdafeng0501@163.com

第一作者: 徐潇潇 (2001—), 女, 硕士研究生, cexu_xiaoxiao@mail.scut.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22578147, U23A6005); 广东省基础与应用基础研究基金 (2024A1515011212, 2026A1515012400)

引用本文: 徐潇潇, 陈嘉耀, 朱林玉, 邱学青, 黄锦浩, 郑大锋. 季铵化改性茶梗基水热炭的制备及其吸附 Cr(VI) 机制研究[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1–13

Citation: XU Xiaoxiao, CHEN Jiayao, ZHU Linyu, QIU Xueqing, HUANG Jinhao, ZHENG Dafeng. Preparation of quaternary ammonium-modified tea stem-based hydrothermally activated carbon and study on its Cr(VI) adsorption mechanism[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1–13

above 46.36% after five adsorption - desorption cycles. Overall, this work presents a green, simple, and efficient strategy for Cr(VI) removal from wastewater and demonstrates the potential of agricultural biomass for environmental remediation applications.

Keywords: tea stem; hydrothermal carbon; quaternization; Cr(VI) adsorption

引 言

Cr(VI)作为一种高毒性重金属污染物,广泛存在于电镀、制革及印染等工业废水中。由于其强致癌性、环境迁移性和生物累积性,Cr(VI)对生态安全和人体健康构成严重威胁^[1-3]。因此,开发绿色高效的Cr(VI)处理技术已成为环境治理领域的迫切需求^[4-5]。目前,去除水体Cr(VI)的技术主要有化学沉淀法、离子交换法、电化学法、膜分离法、生物法和吸附法等^[6-11]。其中,吸附法因其操作简单、成本低、去除效率高等优点,被认为是重金属污染控制的关键技术之一^[12-13]。

水热炭是由生物质经水热炭化制备的一类功能性碳材料,通常具有一定孔隙结构和丰富的含氧官能团,如羟基、羧基、羰基和酚羟基等,在重金属吸附领域展现出良好应用前景^[14-15]。与传统热解炭化相比,水热炭化可直接处理高含水率生物质,反应条件相对温和,具有较好的能源效率和环境友好性^[16-17]。在Cr(VI)吸附过程中,水热炭表面的含氧官能团可参与Cr(VI)还原和Cr(III)/Cr(VI)络合,孔隙结构则为Cr物种扩散和填充提供空间^[18]。然而,原始水热炭普遍存在比表面积较低、孔隙结构不发达、表面官能团种类有限和循环稳定性不足等问题,限制了其实际应用^[18-19]。

为提升水热炭对Cr(VI)的吸附性能,研究者主要从孔隙结构优化和表面官能团调控两个方面开展改性研究。孔隙结构优化可增强传质扩散和孔隙填充作用,但单纯提高比表面积往往难以显著改善材料的选择性和化学吸附能力。相比之下,引入含氮官能团是一种更有效的改性策略。氨基、亚胺基和季铵基等含氮基团能够提高材料表面正电荷密度,增强其对 HCrO_4^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 等Cr(VI)阴离子的静电吸引,同时N原子还可与Cr(VI)及其还原产物Cr(III)发生络合作用,从而提高吸附容量和选择性^[20-25]。但现有氮掺杂或聚合物接枝方法通常存在制备步骤复杂、成本较高、后续处理繁琐以及改性层可能堵塞孔道等问题,进一步限制了吸附性能的有效提升。

为克服上述局限,本研究提出了一种一步水热炭化-季铵化联合策略。在碱性条件下,水热炭表面的酚羟基与3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵(CHPTAC)发生亲核取代反应^[26],从而原位引入高密度的季铵基团($\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$)。与传统多步接枝或后处理改性方法相比,该联合策略具有以下优势:一方面,水热炭化过程可直接将茶梗转化为富含含氧官能团和孔隙结构的碳基材料,实现农业废弃物资源化利用;另一方面,季铵化反应可在同一水热体系中完成,避免复杂的后续接枝步骤,并显著提高材料表面正电荷密度,从而增强其对Cr(VI)阴离子的静电吸附能力。此外,水热炭表面保留的含氧官能团和引入的含氮基团还可共同参与Cr(VI)/Cr(III)的络合与固定,使材料具备静电吸附、还原、络合和孔隙填充等多重协同去除机制。所得材料TSH4N15-220是一种具有增强表面功能性的新型季铵化水热炭。通过一系列静态吸附实验,并结合SEM-EDS、FTIR、BET、Zeta电位和XPS等多种表征技术,评估其对Cr(VI)的吸附性能,并阐明其潜在机理。此外,还考察了TSH4N15-220的可重复使用性以及离子选择性,以评估其在Cr(VI)污染水体处理中的应用潜力。

1 实验材料和方法

1.1 材料

实验所用茶梗来自潮州茶厂,使用前将原料茶梗用水充分洗涤,在80℃下干燥24小时,粉碎后过100目筛,得到茶梗粉末。3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵(CHPTAC)购自上海阿拉丁生化科技有限公司,氢氧化钠购自广州化学试剂厂,重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)购自广州同源化工科技有限公司。本文所用市售活性炭为椰壳活性炭,购自平顶山市炭尔诺新材料有限公司,碘值为1000 mg/g, BET比表面积为757.73 m²/g, D90=58.31 μm。所有试剂均为分析纯,使用前未经进一步纯化。

1.2 材料合成

季铵化改性茶梗基水热炭的制备:如图1所示,

称取 10 g 经预处理后的茶梗粉末、15 g 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵(CHPTAC, 60 wt%)、2 g NaOH 和 100 g 去离子水混合, 充分搅拌 30 min, 以确保改性剂均匀分散。将所得混合悬浮液转移至聚四氟乙烯内衬水热反应釜中, 在 220 °C 条件下反应 4 h, 反应结束后, 先用去离子水在室温下洗涤 12 h, 以去除未反应的改性剂及其他杂质, 再进行抽滤分离, 依

次用去离子水、无水乙醇交替洗涤三次, 所得产物在 60 °C 下真空干燥 24 h, 得到季铵化改性茶梗基水热炭, 命名为 TSH4N15-220。为了进行比较, 在相同的水热条件下制备了对照样品 TSH4-220, 但仅使用去离子水作为溶剂, 不添加 CHPTAC 或 NaOH。

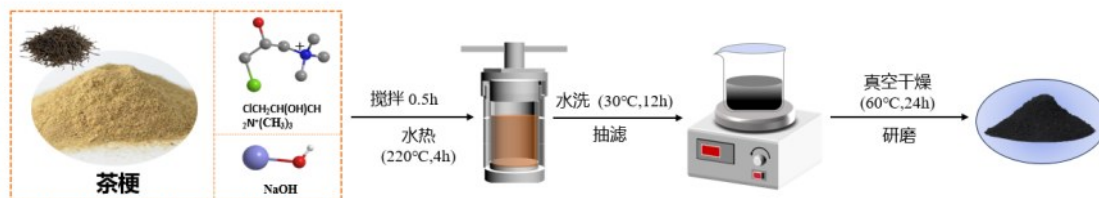


图1 季铵化改性水热炭制备示意图

Fig.1 Schematic diagram of the preparation of quaternized modified hydrothermal carbon

1.3 Cr(VI)吸附实验

将 50 mL 确定浓度的 Cr(VI)溶液加入 150 mL 的锥形瓶中, 使用 0.1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 溶液调节溶液至所需 pH, 再加入 20 mg 水热炭, 用封口膜密封后置于转速为 150 rpm 的恒温摇床中, 达到吸附时间后, 吸取样品溶液上清液, 过 0.45 μm 针式滤膜, 移取一定量过滤后的溶液稀释后采用紫外可见分光光度计在 540 nm 波长下测定 Cr(VI)的质量浓度。

通过下式(1)和(2)分别计算水热炭对 Cr(VI)的平衡吸附量和瞬时吸附量:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (2)$$

式中, C_0 为 Cr(VI)初始浓度, mg/L; C_e 为 Cr(VI)平衡浓度, mg/L; C_t 为 t 时刻的 Cr(VI)浓度, mg/L; q_e 为平衡时水热炭对 Cr(VI)的吸附量, mg/g; q_t 为 t 时刻水热炭对 Cr(VI)的吸附量, mg/g; m 为吸附剂用量, g; V 为溶液体积, mL。

1.4 吸附等温线

吸附等温线采用 Langmuir(式 3)和 Freundlich(式 4)等温线模型进行拟合。

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

式中, q_m 为最大拟合吸附容量, mg/g; K_L 为吸附平衡常数, L/mg; K_F 为 Freundlich 常数, L/mg; n 为

Freundlich 系数。

1.5 吸附动力学

动力学采用准一级动力学模型(式 5)和准二级动力学模型(式 6)进行拟合分析。

准一级动力学模型方程:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

式中, k_1 为准一级吸附速率常数, 1/min。

准二级动力学模型方程:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (6)$$

式中, k_2 为准二级吸附速率常数, g/(mg·min)。

1.6 吸附剂循环性能

取 20 mg 吸附剂加入 50 mL 初始浓度为 100 mg/L 的 Cr(VI)溶液中进行吸附实验, 24 h 后抽滤分离吸附剂; 将分离得到的吸附剂转移至含 50 mL 0.1 mol/L NaOH 溶液的锥形瓶中, 于 35 °C、150 rpm 摇床中振荡 12 h 完成脱附; 脱附后再次抽滤分离吸附剂, 经去离子水反复洗涤, 置于 80 °C 烘箱中干燥 24 h, 随后称取 20 mg 再生后的吸附剂重复上述吸附-解吸-洗涤干燥操作, 同步测定每次循环后吸附剂对 Cr(VI)的吸附量。

1.7 材料表征

使用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Tensor 27, Bruker, Germany)在 400-4000 cm^{-1} 范围内分析样品的官能团。通过场发射扫描电子显微镜(FESEM, Hitachi SU8220, Japan)在 10 kV 加速电压下观察水热炭改性前后的表面形貌。使用与 FESEM 配套的 X 射线能谱仪(EDS)评估元素分布。采用 TG209F3

Tarsus 热重分析仪(Netzsch, Germany)在氮气气氛下以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率评估样品的热稳定性。使用 Micromeritics ASAP 2010 分析仪(USA)通过氮气吸附-脱附等温线测定比表面积。Cr(VI)浓度使用紫外-可见分光光度计(UV-2500, Shimadzu, Japan)测定。采用 X 射线光电电子能谱(XPS, Axis Supra, Kratos, UK)阐明 TSH4N15-220 对 Cr(VI)的潜在吸附机理。Zeta 电位使用 Zetasizer Ultra 仪器(Malvern Instruments, UK)在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行测量。所有测试均重复三次以确保可重复性。

2 实验结果与讨论

2.1 改性水热炭的工艺优化

改性水热炭对重金属的吸附性能与水热温度、水热时间、改性剂的用量和催化剂用量有关。因此,本研究以 Cr(VI)吸附量为评价指标,固定茶梗粉末用量为 10 g,固液比为 1:10,对上述四个因素进行工艺优化,结果如图 2 所示。

首先,在固定水热时间为 2 h、CHPTAC 用量为 6 g、NaOH 用量为 1 g 的条件下,考察水热温度对 Cr(VI)吸附量的影响。如图 2(a)所示,随着水热温度由 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升高至 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$,材料对 Cr(VI)的吸附量逐渐增加,并在 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时达到 187.86 mg/g 。这可能是由于较高温度有利于水热炭化和季铵化反应的进行,同时促进孔隙结构的形成,从而提高吸附性能。然而,当温度继续升高至 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,吸附量下降至 143.36 mg/g ,说明过高温度可能导致部分表面官能团分解或孔隙结构破坏,不利于 Cr(VI)吸附。因此,水热温度优选为 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

在确定水热温度为 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后,进一步考察水热时间的影响。如图 2(b)所示,当水热时间由 2 h 延长至 4 h 时,吸附量由 187.86 mg/g 增加至 203.20 mg/g ,表明适当延长反应时间有利于改性反应充分进行。当水热时间继续延长至 6 h 和 8 h 时,吸附量略有下降或变化不明显,可能是由于过长反应时间导致部分活性位点失活或结构发生过度炭化。因此,水热时间优选为 4 h。

随后,在水热温度为 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、水热时间为 4 h、NaOH 用量为 1 g 的条件下,考察 CHPTAC 用量对材料吸附性能的影响。如图 2(c)所示,随着 CHPTAC 用量由 6 g 增加至 15 g,吸附量由 203.20 mg/g 提高至 229.12 mg/g ,说明增加改性剂用量有助于引入更多

季铵基团,从而增强材料对 Cr(VI)阴离子的静电吸附能力。当 CHPTAC 用量继续增加至 18 g 时,吸附量反而下降至 189.58 mg/g ,这可能是由于过量未反应的改性剂或副产物堵塞水热炭孔道,降低了有效吸附位点的可及性。因此,CHPTAC 用量优选为 15 g。

最后,在水热温度为 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、水热时间为 4 h、CHPTAC 用量为 15 g 的条件下,考察 NaOH 用量的影响。如图 2(d)所示,随着 NaOH 用量由 0 g 增加至 2 g,材料对 Cr(VI)的吸附量由 123.28 mg/g 显著提高至 240.12 mg/g 。这是因为 NaOH 能够促进水热炭表面羟基的活化和去质子化,有利于 CHPTAC 与水热炭表面官能团发生反应,从而提高季铵基团的引入量。当 NaOH 用量继续增加至 3 g 和 4 g 时,吸附量提升不明显,说明 2 g NaOH 已基本满足改性反应需求。综合吸附性能和试剂用量,NaOH 用量优选为 2 g。

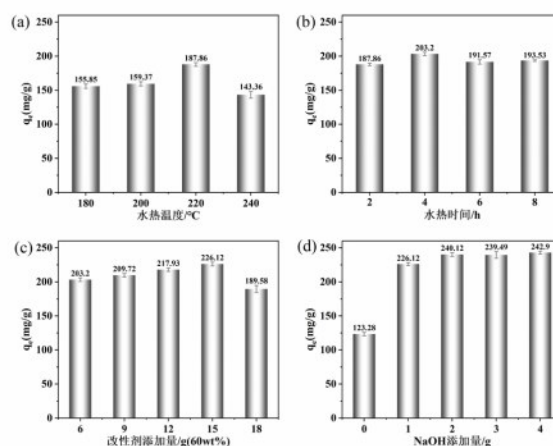


图 2 不同工艺条件下季铵化改性水热炭对 Cr(VI)吸附量

Fig.2 Adsorption of Cr(VI) on quaternized modified hydrothermal carbon under different process conditions

综上所述,水热季铵化改性的最佳工艺条件为:水热温度 $T=220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、水热时间 $t=4\text{ h}$ 、改性剂(CHPTAC)用量为 15 g、催化剂用量 2 g。该条件下制备的季铵化改性茶梗基水热炭对 Cr(VI)的吸附量达到 240.12 mg/g ,命名为 TSH4N15-220。同时本研究还在水热温度 $T=220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、水热时间 $t=4\text{ h}$ 的条件下制备了未改性和只加 2 g NaOH 催化剂的水热炭作为对比,分别命名为 TSH4-220 和 TSH4-220-2C,同时还以市售活性炭 AC 对 Cr(VI)的吸附性能作为参照。如图 3 所示,TSH4N15-220 对 Cr(VI)的吸附性能显著优于其对比样品和市售活性炭,是 TSH4-

220的3.56倍,市售活性炭的1.85倍。

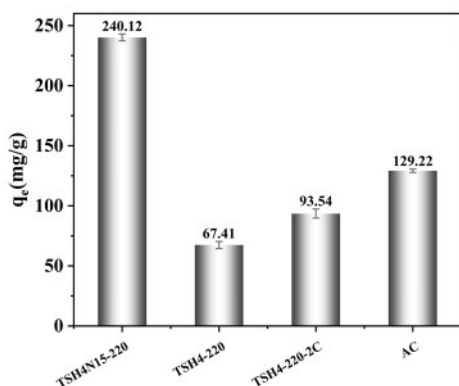


图3 TSH4N15-220、TSH4-220、TSH4-220-2C和AC对Cr(VI)吸附量(对Cr(VI)的吸附条件:初始Cr(VI)浓度为100 mg/L,吸附剂投加量20 mg,溶液体积50 mL,pH=2,温度308 K,吸附时间24 h)

Fig. 3 Cr(VI) adsorption by TSH4N15-220, TSH4-220, TSH4-220-2C and AC (C_0 (Cr(VI)) = 100 mg/L, dosage = 20 mg, pH=2, V=50 mL, T = 308 K, t = 24h)

2.2 材料表征

2.2.1 材料形貌与孔结构分析 如图4所示, TSH4-220样品呈现出片状结构,表面比较光滑,孔隙结构较少。相比之下,TSH4N15-220样品表面出现了明显的粗糙化和多孔化特征,孔隙结构发达。这种形貌变化表明,在季铵化改性过程中,CHPTAC和NaOH的加入促进了水热炭表面结构的重构,形成了更多的孔隙和活性位点。

EDS分析结果表明,TSH4-220样品中氮(N)元素含量仅为0.33%,而氧(O)元素含量为15.43%。经过季铵化改性后,TSH4N15-220样品中氮元素含量显著增加至2.65%,氧元素含量也增加至21.76%。氮元素含量的增加证明了季铵基团被成功引入到

水热炭表面,而氧元素含量的增加则可能与改性过程中羟基和羧基等含氧官能团的生成有关。

为了研究季铵化改性对茶梗基水热炭孔隙结构的影响,对改性前后的样品(TSH4-220和TSH4N15-220)进行了 N_2 吸脱附曲线测试,并计算样品的比表面积、总孔容和平均孔径。如图5所示,改性前后的样品均表现出典型的IV型等温线特征,伴有H3型滞后环,表明材料中存在介孔结构。TSH4-220样品在相对压力(P/P_0)较低时吸附量较小,随着相对压力的增加,吸附量逐渐上升,但整体吸附量较低。相比之下,TSH4N15-220样品在相同相对压力下的吸附量显著增加,尤其是在高压区域($P/P_0 > 0.8$),吸附量明显高于TSH4-220,表明改性后材料的孔隙结构更加发达。

从孔径分布图可以看出,TSH4-220的孔径分布较窄,主要集中在2-10 nm范围内,而TSH4N15-220的孔径分布范围更广,主要集中在2-30 nm范围内,且峰值向大孔径方向移动。这表明季铵化改性不仅增加了材料的介孔数量,还促进了更大孔径的形成。进一步计算结果显示,TSH4-220比表面积为 $6.81 \text{ m}^2/\text{g}$,总孔容为 $0.0512 \text{ cm}^3/\text{g}$,平均孔径为13.85 nm。TSH4N15-220的比表面积显著增加至 $28.35 \text{ m}^2/\text{g}$,总孔容增加至 $0.1840 \text{ cm}^3/\text{g}$,平均孔径增大至25.59 nm。表明改性剂(CHPTAC)和催化剂(NaOH)能显著改善了水热炭的孔隙结构,增加了比表面积和总孔容,同时扩大了孔径分布范围。需要指出的是,TSH4N15-220的BET比表面积为 $28.35 \text{ m}^2/\text{g}$,显著低于市售椰壳活性炭AC的 $757.73 \text{ m}^2/\text{g}$ 。这是因为TSH4N15-220是在较温和的水热炭化-季铵化条件下制备,并未经过高温物理活化或强化学活化处理,因此其孔结构发育程度有限。然

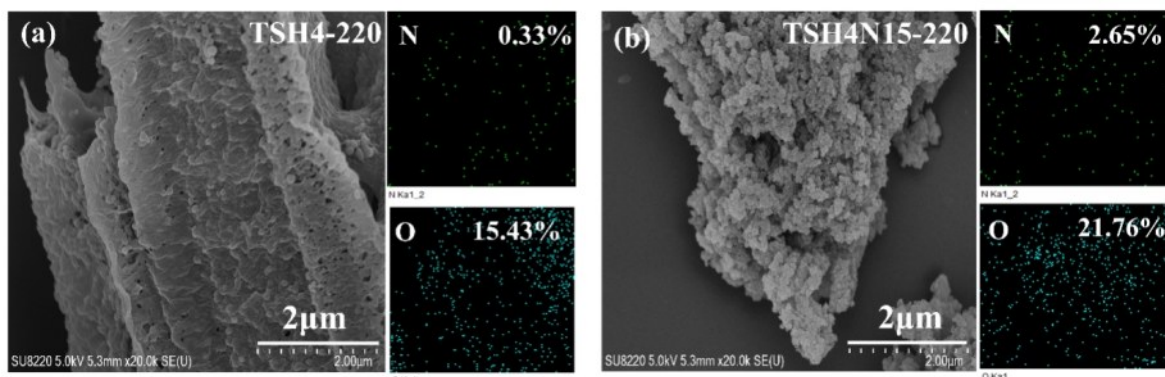


图4 TSH4-220(a)、TSH4N15-220(b)的SEM图和EDS图

Fig.4 SEM and EDS images of TSH4-220 (a)和TSH4N15-220 (b)

而, TSH4N15-220对Cr(VI)的吸附容量仍高于AC, 说明其吸附性能并非主要由比表面积决定, 而是与季铵基团引入后形成的高正电荷密度以及含氧/含

氮官能团参与的静电吸附、还原和络合作用密切相关。

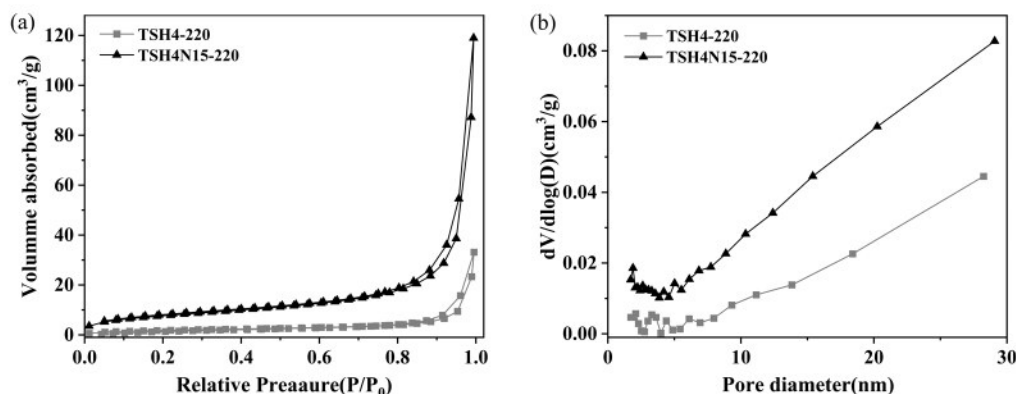


图5 TSH4-220和TSH4N15-220的N₂吸附脱附曲线(a)及孔径分布(b)

Fig.5 N₂ adsorption and desorption curves (a) and pore size distribution (b) of TSH4-220 and TSH4N15-220

2.2.2 FT-IR、热重和 Zeta 电位分析 图 6(a)为 TSH4-220 和 TSH4N15-220 的 FT-IR 光谱。由图可以看出, 改性前后的样品均表现出明显的特征吸收峰。其中, 在波长为 3412 cm^{-1} 左右处出现的宽峰归属于羟基($-\text{OH}$)的伸缩振动。改性后, 羟基峰的强度有所增加, 表明季铵化改性过程中生成了更多的羟基官能团。在 1690 cm^{-1} 处出现的吸收峰归属于羰基($\text{C}=\text{O}$)的伸缩振动。在 1390 cm^{-1} 处出现的吸收峰归属于 $\text{C}-\text{N}$ 键的伸缩振动^[27]。该峰在改性后的 TSH4N15-220 样品中明显增强, 表明季铵基团成功引入到水热炭表面。在 1600 cm^{-1} 附近出现的吸收峰可能归属于芳香环的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动和 $\text{N}-\text{H}$ 弯曲振动。改性后, 该峰的强度也有所增加, 进一步证明了含氮官能团的引入。

进一步通过综合热分析仪对比改性前后材料的热稳定性, 结果如图 6(b) 所示。TSH4N15-220 在 $281\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右出现了一个新的热分解峰, 通过对比相关文献, 季铵盐类化合物的热分解温度通常在 $200\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间^[28], CHPTAC 通过取代反应与茶梗基水热炭表面的羟基结合, 可能会进一步稳定季铵化结构, 使得其在较高的温度分解, 因此该新的热分解峰可能主要是由于 CHPTAC 分解生成挥发性产物(如氨气、氯化氢等), 导致质量损失形成的。在 $300\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度区间内, TSH4N15-220 的热分解速率显著低于 TSH4-220, 这可能是由于 CHPTAC 和 NaOH 的加入, 促进了茶梗在水热过程对热分解温度在 $300\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 纤维素的水解, 形成更稳定的结构,

进而导致质量损失速率较低。在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之后, 改性前后的样品热分解速率趋于一致, 主要是因为 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上温度区域主要对应于水热炭中碳骨架的热分解, 是由其石墨化程度决定, 而由于季铵化改性主要影响材料的表面官能团和孔隙结构, 而对碳骨架的石墨化程度影响较小, 因此在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上, 改性前后的热分解行为趋于一致。

再对改性前后材料的电荷性质进行分析。由图 6(c) 可知, TSH4N15-220 的 Zeta 电位随 pH 升高逐渐降低。在 $\text{pH}<5$ 时, TSH4N15-220 表面呈正电性; 当 $\text{pH}>5$ 后, 其 Zeta 电位逐渐转为负值。相比之下, 未改性样品 TSH4-220 在 $\text{pH}>1$ 的条件下呈负电性, 且在 $\text{pH}=2$ 时, 其 Zeta 电位仅为 -2.32 mV , 而 TSH4N15-220 提高至 $+39.8\text{ mV}$ 。该结果表明, 季铵化改性显著提高了材料在酸性条件下的表面正电荷密度。Zeta 电位与 Cr(VI) 吸附性能之间的关系将在 pH 影响部分进一步讨论。

2.3 吸附行为研究

2.3.1 pH 影响 图 7(a) 为溶液 pH 值对材料吸附 Cr(VI) 的影响。如图所示, TSH4N15-220 对 Cr(VI) 吸附性能具有高度的 pH 依赖性。在 $\text{pH}=2$ 时, TSH4N15-220 对 Cr(VI) 吸附量达到最大值 240.79 mg/g 。在 $\text{pH}=3$ 仍具有较高的吸附量 160.23 mg/g , 之后随 pH 的升高而快速下降, 在 $\text{pH}=8$ 时, 吸附量仅为 20.93 mg/g 。该现象主要与 Cr(VI) 在不同 pH 条件下的存在形态以及吸附剂表面电荷变化有关。已有研究表明, 在酸性条件下, Cr(VI) 主要以 HCrO_4^- 、

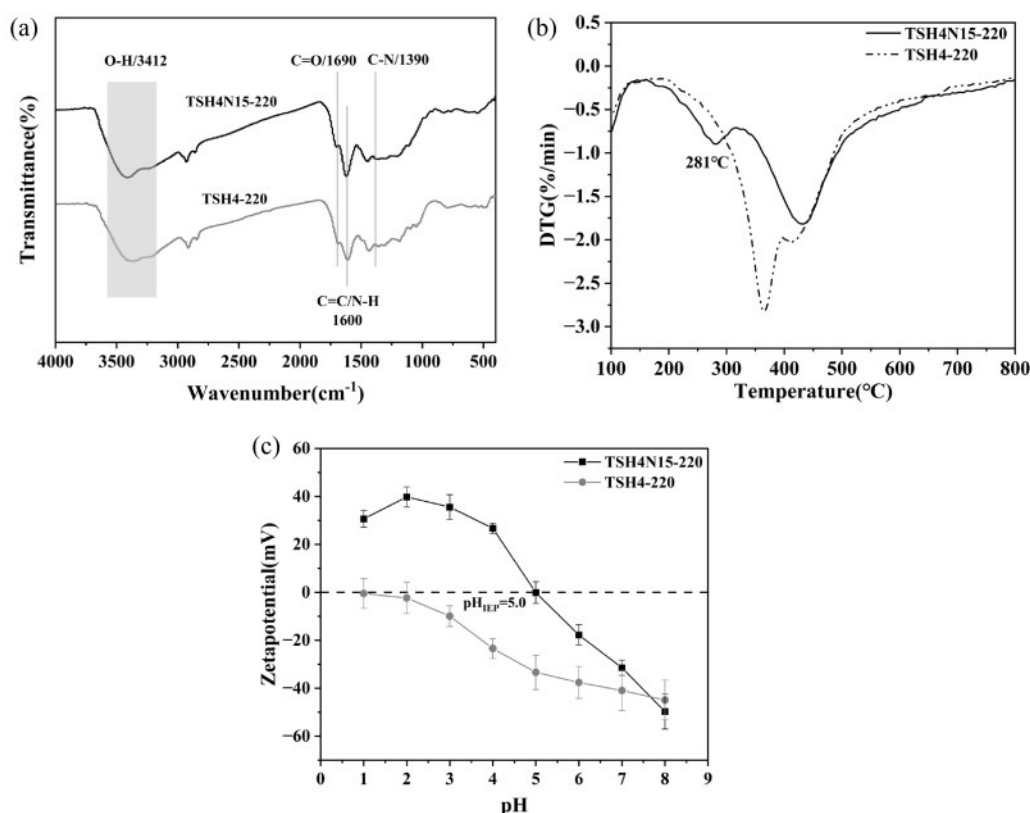


图6 TSH4-220和TSH4N15-220的FT-IR图谱(a)、DTG图(b)和Zeta电位随pH变化图(c)

Fig. 6 FT-IR spectra (a), DTG diagrams (b) and Zeta potential versus pH (c) of TSH4-220 and TSH4N15-220

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 等阴离子形式存在,易与带正电的吸附剂表面发生静电吸附;而在较高pH条件下, Cr(VI) 逐渐以 CrO_4^{2-} 为主,同时 OH^- 浓度升高,会与 Cr(VI) 阴离子竞争吸附位点^[29-30]。结合图6(c)的Zeta电位结果可知,TSH4N15-220在 $\text{pH}=2$ 时表面带有较强正电荷,Zeta电位达到+39.8 mV,有利于 HCrO_4^- 等 Cr(VI) 阴离子的静电吸附^[31-32]。随着pH升高,材料表面正电性逐渐减弱并转为负电,静电吸引作用降低, Cr(VI) 吸附量也随之下降。

此外,FT-IR和XPS结果表明,TSH4N15-220表面存在季铵基团及含氧/含氮官能团,可为 Cr(VI) 阴离子捕获及 Cr 物种络合提供活性位点;竞争吸附实验中共存阴离子对 Cr(VI) 吸附的明显抑制,也进一步说明静电作用是影响 Cr(VI) 吸附的重要因素。因此,TSH4N15-220在低pH条件下的高吸附性能是 Cr(VI) 阴离子形态、材料表面正电荷增强以及官能团作用共同影响的结果。

2.3.2 吸附等温线 图7(b)为TSH4N15-220对 Cr(VI) 的吸附等温线及Langmuir、Freundlich拟合曲线,表2为相关等温模型参数。由参数数据可知,

Freundlich的相关系数(R^2)显著高于Langmuir模型,且由Freundlich模型得出的最大吸附容量(q_m)与实验值更加吻合,表明Freundlich模型更加符合TSH4N15-220对 Cr(VI) 的吸附行为,这说明吸附表面具有非均匀特性,且吸附过程涉及多层吸附机制,这可能与TSH4N15-220表面官能团分布不均匀且涉及静电引力和还原作用等多种吸附机理有关。Freundlich的参数 $1/n$ 远小于1,表明吸附是易于进行的。另外,吸附容量随温度的升高而增强,表明TSH4N15-220对 Cr(VI) 的吸附是一个吸热过程,在 45°C 下,其最大吸附容量达到464.96 mg/g。为进一步评价其吸附性能水平,本文将TSH4N15-220与已报道的改性水热炭、生物质基吸附剂及相关 Cr(VI) 吸附材料进行了比较。如表2所示,TSH4N15-220的最大吸附容量高于多数已报道的 Cr(VI) 吸附剂,结合图3中与市售活性炭AC的对比结果,TSH4N15-220表现出较优异的 Cr(VI) 吸附能力。

2.3.3 吸附动力学 在初始浓度(C_0)为50、100、150 mg/L的条件下,探究季铵化改性茶梗基水热炭TSH4N15-220对 Cr(VI) 的吸附动力学行为并用准一

表1 TSH4N15-220吸附Cr(VI)的等温模型参数

Table 1 Parameters of isothermal model for adsorption of Cr(VI) by TSH4N15-220

T (°C)	q_e (mg/g)	Langmuir			Freundlich			
		K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	K_F (L/mg)	q_m (mg/g)	$1/n$	R^2
25	361.50	0.0604	347.38	0.832	124.23	362.21	0.175	0.987
35	408.06	0.1931	375.09	0.682	175.20	409.95	0.140	0.988
45	464.96	0.7071	415.47	0.579	217.88	469.08	0.127	0.975

表2 不同吸附剂对Cr(VI)最大吸附容量的比较

Table 2 Comparison of maximum adsorption capacity of Cr(VI) on different adsorbents

Adsorbents	T/(K)	PH	t/(h)	dosage (g/L)	q_{max} (mg/g)	reference
MPHC-HDA	298	2	24	1	142.86	[27]
SNHC	293	2	36	1	171.33	[33]
HT-N	298	2	24	2	171.23	[34]
PEIMW@MNHC	328	2	5	0.5	205.37	[21]
Fe ₃ O ₄ /g-C ₃ N ₄ /CL	308	3	24	0.25	53.09	[35]
OCS-160	298	2	24	3	190.48	[36]
CFHC	308	2	12	0.8	424.09	[24]
NPHC	323	1	2	0.5	343.67	[37]
TSH4N15-220	318	2	24	0.4	464.96	This work

级、准二级动力学模型及Elovich模型对实验数据进行拟合分析。结果如图7(c)和表3所示,在初始Cr(VI)浓度为50 mg/L时,准二级动力学模型的拟合优度($R^2=0.996$)显著高于准一级模型($R^2=0.913$)和Elovich模型($R^2=0.852$),表明低浓度下吸附过程主要由化学吸附机制主导,这可能是由于如和与材料表面季铵基团($N^+(\text{CH}_3)_3$)之间的静电相互作用占据主导地位。由于低浓度时吸附位点充足且分布相对均匀,Cr(VI)离子可快速与活性位点结合,吸附速率受化学键合步骤控制,符合准二级模型假设的化学吸附机制。

随着初始浓度升高至150 mg/L,Elovich模型的拟合优度($R^2=0.999$)显著优于准一级($R^2=0.803$)和准二级模型($R^2=0.928$),表明高浓度下吸附过程更符合非均质表面的吸附特性。这可能是由于Cr(VI)离子大量占据高能量活性位点后,剩余吸附位点的能量分布呈现显著异质性。高浓度导致的吸附质分子间竞争加剧,使得低能量位点或孔隙扩散阻力较大的区域逐渐参与吸附过程,导致吸附速率随时间呈现非线性变化。另外,TSH4N15-220表面复杂的孔隙结构和官能团分布会进一步增强了吸附位

点的异质性。

表3 TSH4N15-220吸附Cr(VI)的动力学模型参数

Table 3 Parameters of isothermal model for adsorption of Cr(VI) by TSH4N15-220

C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	Pseudo-First-order			Pseudo-second-order			Elovich R^2
		k_1 (1/min)	q_m (mg/g)	R^2	k_2 (1/min)	q_m (mg/g)	R^2	
50	125.00	0.043	121.31	0.913	0.00057	127.09	0.996	0.852
100	241.31	0.022	211.4	0.801	0.00013	229.15	0.939	0.996
150	277.38	0.0174	232.87	0.803	0.00089	256.20	0.928	0.999

2.3.4 竞争吸附和循环再生实验 为了探究共存离子对改性后样品TSH4N15-220吸附Cr(VI)性能的影响,本研究通过添加不同浓度的竞争离子(Al^{3+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 CO_3^{2-})进行吸附实验。结果如图8(a)所示,阳离子 Al^{3+} 的影响较小,而阴离子 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 的抑制作用依次增强。浓度为100 mg/L的共存离子对TSH4N15-220吸附Cr(VI)性能影响有限,吸附量下降幅度均小于20%。但随着共存离子浓度的增大,TSH4N15-220对Cr(VI)的吸附量会明显下降,特别浓度为500 mg/L的 SO_4^{2-} 离子,下降幅度达到41.23%。这主要是因为TSH4N15-220表面带正电荷的季铵基团($N^+(\text{CH}_3)_3$)通过静电作用吸附Cr(VI)阴离子(如 HCrO_4^-)容易受到同样带负电荷离子的影响,抑制作用的大小主要与共存离子带的电荷密度和离子半径有关。在实验所使用的3种阴离子共存离子中, SO_4^{2-} 具有较大的电荷密度和最大的离子半径,因此,其对TSH4N15-220吸附Cr(VI)抑制作用最为明显。

进一步对季铵化改性茶梗基水热炭对Cr(VI)吸附的循环再生性能进行探究。已有研究表明,NaOH对Cr(VI)负载吸附剂的解吸效果通常优于HCl、EDTA、 NaHCO_3 和 H_3PO_4 等脱附剂^[38-39]。这是因为Cr(VI)在酸性条件下主要以 HCrO_4^- 等阴离子形式与吸附剂表面正电荷位点结合,而NaOH可降低材料表面质子化程度,并通过 OH^- 竞争作用促进Cr(VI)释放。相比之下,HCl会增强材料表面正电性,且已有研究表明酸性脱附剂难以完全解吸生物炭表面的Cr(VI)^[40]。因此,本研究选用0.1 mol/L NaOH作为循环再生脱附剂。结果如图8(b)所示,在第一次吸附-解吸循环实验,TSH4N15-220对Cr(VI)的吸附性能下降了34.99%,后逐渐趋于稳定,经过5次循环后,对Cr(VI)的吸附量为111.6mg/g(5次后吸附量保持=46.36%),仍然具备一定的吸附能力。

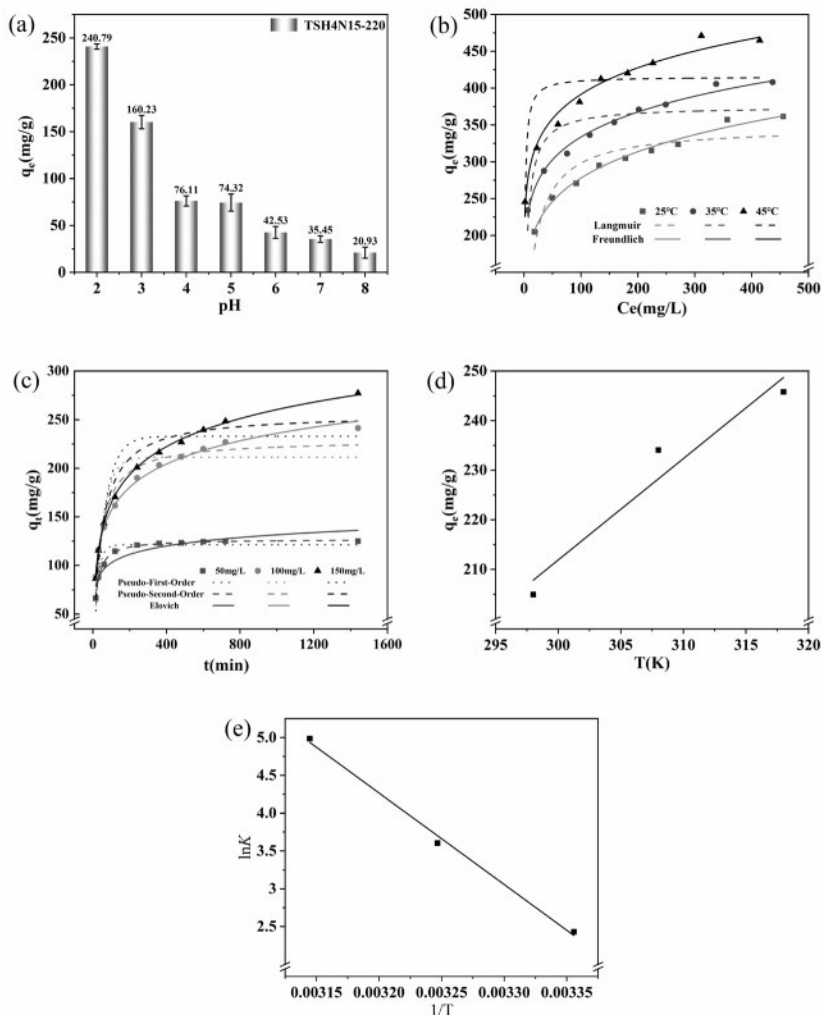


图7 (a)pH对TSH4N15-220吸附Cr(VI)的影响,(b)吸附等温线及Langmuir、Freundlich模型拟合曲线,(c)吸附动力学曲线及相应拟合曲线,(d) $q_e \sim T$ 关系图,(e) $\ln K \sim 1/T$ 关系图(TSH4N15-220对Cr(VI)的吸附条件:初始Cr(VI)浓度50~600 mg/L,吸附剂投加量20 mg, pH=2~8,溶液体积50 mL,温度298~318 K,吸附时间0~24小时)

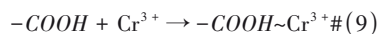
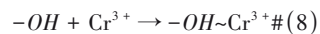
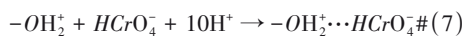
Fig. 7 Effect of pH on the adsorption (a), adsorption isotherms and the corresponding fitting curves (b), adsorption kinetic curves and the corresponding fitting curves (c) plot of $q_e \sim T$ (d) and $\ln K \sim 1/T$ (e) for Cr(VI) adsorption by TSH4N15-220 (C_0 (Cr(VI)) = 50~600 mg/L, dosage = 20 mg, pH=2~8, V=50 mL, T = 298~318 K, t = 0~24h)

2.4 吸附机理研究

2.4.1 吸附后FT-IR与XPS分析

为探究TSH4N15-220对Cr(VI)的吸附机制,对吸附前后样品进行了FT-IR和XPS分析。图9为TSH4N15-220吸附Cr(VI)前后的FT-IR光谱。吸附后,O-H、C=O、N-H和C-O等特征峰均发生不同程度的峰位移动或强度变化,说明材料表面的含氧、含氮官能团参与了Cr(VI)吸附过程。其中,1710 cm^{-1} 处C=O伸缩振动峰明显减弱,这可能与Cr(VI)与C=O形成配位键有关。在波数为808 cm^{-1} 处出现的新

峰,为Cr(VI)=O和Cr(VI)-O-Cr(VI)特征吸收峰,结合C=O和O-H峰的变化,表明材料表面的含氧官能团能够通过络合作用于Cr(VI)形成稳定的络合物。在波数为526 cm^{-1} 处出现的新峰,为Cr(III)-O和Cr(III)-N特征吸收峰,表明Cr(VI)被部分还原为Cr(III),进一步羧基和氨基等官能团通过配位键固定^[41]。相应的关系式如下:



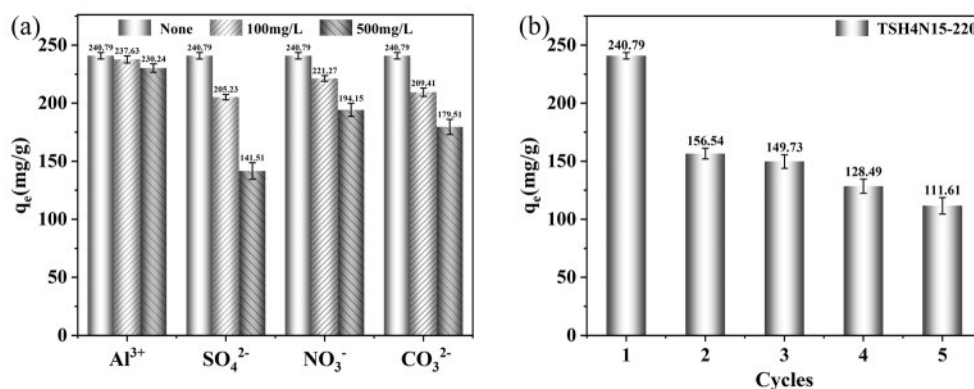


图8 TSH4N15-220对Cr(VI)吸附的竞争吸附(a)、循环吸附(b)

Fig.8 Competitive adsorption (a), cyclic adsorption (b) and dynamic adsorption experiments

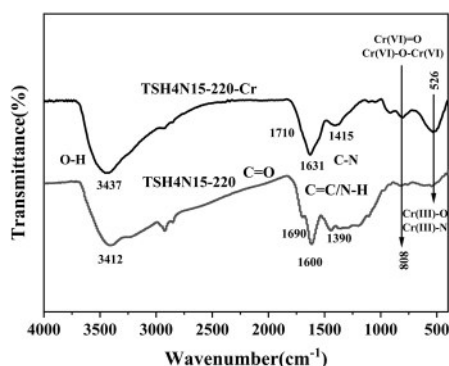
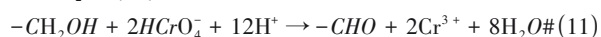
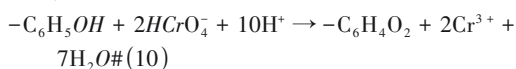


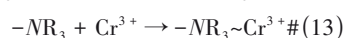
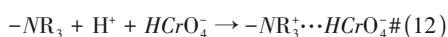
图9 TSH4N15-220吸附Cr(VI)前后的FT-IR

Fig.9 FT-IR spectra of TSH4N15-220 before and after adsorption of Cr(VI)

进一步采用XPS分析吸附前后TSH4N15-220表面元素组成和化学状态变化。如图10(a)所示,吸附后样品出现了明显的Cr 2p信号峰,表明Cr(VI)被吸附到水热炭表面。Cr 2p精细谱中同时出现Cr(VI)和Cr(III)特征峰,其中Cr(III)和Cr(VI)含量分别为33.62%和66.38%,说明吸附过程中部分Cr(VI)被还原为Cr(III)。O1s精细谱显示,吸附后在530.49 eV处出现Cr-O特征峰,证实含氧官能团的络合作用。同时C-O峰面积降低而C=O峰面积增加,表明C-O能够作为电子供体为Cr(VI)的还原提供了电子,而自身被氧化为C=O^[42]。还原过程如下:



N1s精细谱中,吸附后季铵基团相关峰强度降低,说明带正电的季铵基团参与了对Cr(VI)阴离子的静电吸附,该过程如式(7)所示^[20]。



2.4.2 吸附后Cr(III)定量分析 进一步对TSH4N15-220吸附Cr(VI)后的解吸液中铬价态分布进行定量分析。结果如图11所示,解吸液中总铬含量为229.46 mg/g,根据吸附量为240.12 mg/g计算,解吸率为95.55%,表明大部分吸附的铬可被NaOH溶液解吸。然而,仍有约4.45%的铬未被完全解吸,这可能归因于吸附剂孔道阻塞或表面结合能较强导致部分金属离子未完全解吸。解吸液中Cr(III)的含量为80.35 mg/g,还原率为34.59%,与XPS表征中Cr(III)特征峰强度基本一致,进一步验证了还原作用是TSH4N15-220吸附Cr(VI)的主要吸附手段。

2.4.3 吸附机理

图12为TSH4N15-220对Cr(VI)的吸附机理,该过程是由多种物理化学机制协同作用的复杂体系。通过吸附动力学和等温线分析发现,材料表面存在能量分布异质的活性位点,吸附行为符合以化学吸附为主导的多层吸附特征。进一步机理表征表明,吸附过程可归纳为以下四重机制的协同作用。

Zeta电位分析显示,在pH=2时,TSH4N15-220表面Zeta电位高达+39.8 mV。XPS N1s精细谱结果中,带正电的季铵基团(N⁺(CH₃)₃)在吸附Cr(VI)后峰面积显著减小,这可能归因于其通过静电引力捕获Cr(VI)的阴离子形态(HCrO₄⁻)。另外,竞争吸附实验中高电荷密度的共存阴离子显著抑制吸附容量。以上都表明了静电作用的主导地位。

XPS Cr 2p精细谱分峰结果中吸附后Cr(VI)被部分还原为Cr(III),进一步通过解吸液Cr(III)的定量分析结果表明还原作用仍占主要作用(34.59%)。O1s谱中Cr-O键特征峰的出现,以及吸附后FT-IR光谱中O-H、N-H和C=O等特征峰发生红移或蓝移且强度减弱,表明羟基、氨基和羰基通过配位键与Cr(VI)/

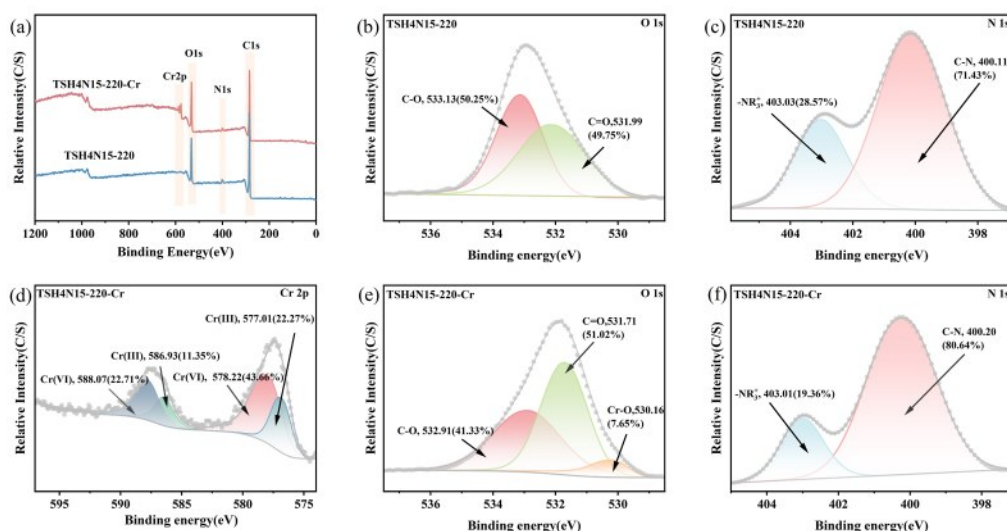


图10 TSH4N15-220对Cr(VI)吸附前后XPS图(a)全谱、(b)吸附前O 1s精细谱、(c)吸附前N 1s精细谱、(d)吸附后Cr 2p精细谱、(e)吸附后O 1s精细谱和(f)吸附后N 1s精细谱

Fig. 10 XPS plots of TSH4N15-220 before and after adsorption of Cr(VI) (a) full spectrum, (b) O 1s fine spectrum before adsorption, (c) N 1s fine spectrum before adsorption, (d) Cr 2p fine spectrum after adsorption, (e) O 1s fine spectrum after adsorption and (f) N 1s fine spectrum after adsorption

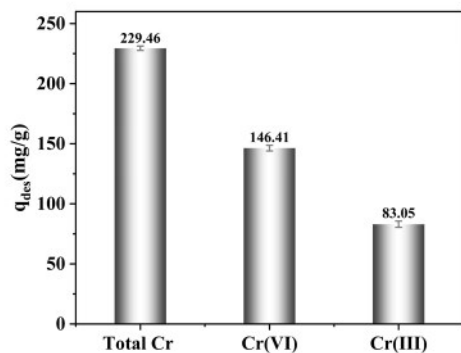


图11 TSH4N15-220吸附Cr(VI)后的解吸液中总铬、Cr(VI)和Cr(III)含量

Fig.13 Total chromium, Cr(VI) and Cr(III) content in the desorbed solution after adsorption of Cr(VI) by TSH4N15-220

Cr(III)络合。另外, TSH4N15-220发达的孔隙结构也为Cr(VI)/Cr(III)的扩散和填充提供了充足的位点。

综上所述, TSH4N15-220对Cr(VI)的吸附一个多机制协同的过程。通过季铵基团驱动的静电吸附实现Cr(VI)的快速捕获, 进一步通过含氧官能团介导的化学还原作用降低其毒性, 最后, 通过表面络合与孔隙填充共同保障吸附稳定性。

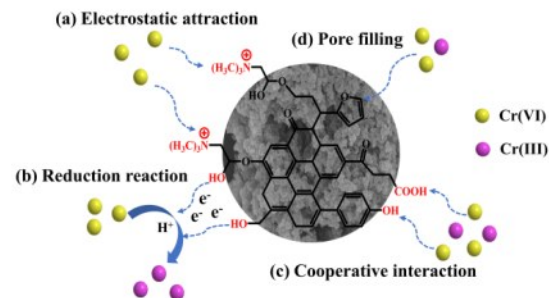


图12 TSH4N15-220吸附Cr(VI)机理图

Fig.12 The mechanism diagram of Cr(VI) adsorption on TSH4N15-220

3 结论

本文成功制备了一种源自茶梗的季铵化水热炭(TSH4N15-220), 用于去除废水中的Cr(VI)。在NaOH催化的一步水热过程中, 引入了高密度的季铵基团($-N^+(CH_3)_3$), 显著增强了材料表面的正电荷(Zeta电位从 -2.32 mV增至 $+39.8$ mV), 并将比表面积提高至 28.35 $m^2 \cdot g^{-1}$ 。吸附动力学和等温线研究表明, Cr(VI)的吸附过程遵循Elovich动力学模型和Freundlich等温模型, 最大吸附容量达到 464.96 $mg \cdot g^{-1}$, 超越了此前报道的许多吸附剂。此外, TSH4N15-220表现出良好的可重复使用性和对Cr

(VI)的高选择性。机理研究表明,其吸附过程涉及静电吸引、还原、络合和孔隙填充效应的协同作用。总体而言,这项工作突出了改性茶梗水热炭优异的性能和再生能力,为有效处理含Cr(VI)废水提供了一种可持续且绿色的策略。需要指出的是,本文吸附实验主要基于Cr(VI)模拟溶液,尚未针对实际含铬废水中的复杂共存离子、有机物和水质波动开展系统验证。因此,TSH4N15-220在真实废水体系中的适用性、长期稳定性和再生性能仍需进一步研究。

参考文献

- [1] Sharma P, Singh S P, Parakh S K, et al. Health hazards of hexavalent chromium (Cr (VI)) and its microbial reduction[J]. Bioengineered, 2022, **13**(3): 4923-4938.
- [2] Acharya R, Lenka A, Parida K. Magnetite modified amino group based polymer nanocomposites towards efficient adsorptive detoxification of aqueous Cr (VI): a review[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, **337**: 116487.
- [3] du Preez S P, van Kaam T P M, Ringdalen E, et al. An overview of currently applied ferrochrome production processes and their waste management practices[J]. Minerals, 2023, **13**(6): 809.
- [4] Xu H C, Zhang H, Qin C Y, et al. Groundwater Cr(VI) contamination and remediation: a review from 1999 to 2022[J]. Chemosphere, 2024, **360**: 142395.
- [5] Asimakidou T, Karfaridis D, Kalaitzidou K, et al. Optimization of tin oxyhydroxide-decorated biochar for improved hexavalent chromium uptake from drinking water[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, **10**(3): 108051.
- [6] 方俐俐. 聚胺类高分子吸附剂的构建及其快速选择性去除水体中Cr(VI)的机理研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2023.
Fang L L. The rapid and selective removal mechanism of Cr(VI) on As-designed amine polymer adsorbents from waters[D]. Nanchang: Nanchang University, 2023.
- [7] Ren Y F, Han Y H, Lei X F, et al. A magnetic ion exchange resin with high efficiency of removing Cr (VI)[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, **604**: 125279.
- [8] Yang L X, Liu X T, Yang T Q, et al. Electrochemical recovery of total Cr by reduction alongside immobilization using an acethydrazide functionalized Fe/Ni-MIL-53 MOF electrode[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2023, **191**: 106884.
- [9] Jo J H, Shin S S, Jeon S, et al. Star polymer-assembled adsorptive membranes for effective Cr(VI) removal[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, **449**: 137883.
- [10] Gu Y W, Chen X X, Liu L Q, et al. Cr(VI)-bioremediation mechanism of a novel strain *Bacillus paramycoides* Cr6 with the powerful ability to remove Cr(VI) from contaminated water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, **455**: 131519.
- [11] Lan X, Gao B, Liu Z, et al. Amine - functionalised magnetic graphene - oxide nanosheets for the adsorption and reduction of Cr (VI) in water[J]. Diamond and Related Materials, 2025, **152**: 111891.
- [12] Yu S X, Zhang W, Dong X W, et al. A review on recent advances of biochar from agricultural and forestry wastes: Preparation, modification and applications in wastewater treatment[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, **12**(1): 111638.
- [13] Gkika D A, Tolkou A K, Katsoyiannis I A, et al. The adsorption-desorption-regeneration pathway to a circular economy: The role of waste-derived adsorbents on chromium removal[J]. Separation and Purification Technology, 2025, **368**: 132996.
- [14] Prasannamedha G, Kumar P S, Balasubramani S R, et al. Engineering properties of hydrochar fabricated from hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass: Practice as adsorbent and catalyst in water treatment[J]. Journal of Water Process Engineering, 2025, **74**: 107739.
- [15] Wang J W, Zhang W Q, Liu Y X. Thermochemical treatment of lignocellulosic biomass *Ceratophyllum demersum* at temperatures below 100 °C to prepare the carbon adsorbent[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2025, **13**(14): 5394-5402.
- [16] Cavali M, Dresch A P, Belli I M, et al. Hydrothermal carbonization - A critical overview of its environmental and economic sustainability[J]. Journal of Cleaner Production, 2025, **491**: 144838.
- [17] Yu S J, He J K, Zhang Z E, et al. Towards negative emissions: hydrothermal carbonization of biomass for sustainable carbon materials[J]. Advanced Materials, 2024, **36**(18): 2307412.
- [18] Wang Z R, Lu N, Cao X, et al. Interactions between Cr(VI) and the hydrochar: The electron transfer routes, adsorption mechanisms, and the accelerating effects of wood vinegar[J]. Science of the Total Environment, 2023, **863**: 160957.
- [19] Nogueira G A, Fregolente L G, Pereira L S, et al. Magnetic activated carbonaceous materials from sugarcane bagasse: Preparation, characterization, and hexavalent chromium removal [J]. Materials Today Sustainability, 2024, **28**: 101040.
- [20] Tian Y X, Yin Y B, Liu H, et al. One-step hydrothermal carbonization of amine modified black liquor and lignin for efficient Cr(VI) adsorption[J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, **46**: 102583.
- [21] Qu J H, Bi F X, Hu Q, et al. A novel PEI-grafted N-doping magnetic hydrochar for enhanced scavenging of BPA and Cr(VI) from aqueous phase[J]. Environmental Pollution, 2023, **321**: 121142.
- [22] Jia Z Y, Liang F K, Wang F, et al. Selective adsorption of Cr(VI) by nitrogen-doped hydrothermal carbon in binary system[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2024, **46**(4): 121.
- [23] Kim H, Lee S Y, Choi J W, et al. Synergistic effect in simultaneous removal of cationic and anionic heavy metals by nitrogen heteroatom doped hydrochar from aqueous solutions[J]. Chemosphere, 2023, **323**: 138269.
- [24] Zhang Y N, Guo J Z, Wu C Z, et al. Enhanced removal of Cr(VI) by cation functionalized bamboo hydrochar[J]. Bioresource Technology, 2022, **347**: 126703.
- [25] Chen Z L, Zhang Y N, Guo J Z, et al. Enhanced removal of Cr(VI) by polyethyleneimine-modified bamboo hydrochar[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023, **30**(41): 94185-94194.
- [26] Huang K X, Zhou L Y, Chen J Q, et al. Applications and perspectives of quaternized cellulose, chitin and chitosan: a review [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, **242**: 124990.

- [27] Cai W Q, Wei J H, Li Z L, et al. Preparation of amino-functionalized magnetic biochar with excellent adsorption performance for Cr(VI) by a mild one-step hydrothermal method from peanut hull[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, **563**: 102–111.
- [28] Wang K, Gao S J, Shen C H, et al. Preparation of cationic konjac glucomannan in NaOH/urea aqueous solution[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, **181**: 736–743.
- [29] Wang G F, Wang S, Sun W, et al. Synthesis of a novel illite@carbon nanocomposite adsorbent for removal of Cr(VI) from wastewater[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, **57**: 62–71.
- [30] Sinha R, Kumar R, Sharma P, et al. Removal of hexavalent chromium via biochar-based adsorbents: State-of-the-art, challenges, and future perspectives[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, **317**: 115356.
- [31] 冯星凯, 方俊华, 旷鹏, 等. 磁化改性猪粪水热炭对水中Cr(VI)的吸附[J]. *环境科学与技术*, 2023, **46**(12): 79–86.
Feng X K, Fang J H, Kuang P, et al. Study on the adsorption of Cr (VI) in water by pig manure hydrothermal carbon and its magnetized modified products[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, **46**(12): 79–86.
- [32] 艾丹, 魏太庆, 孟阳, 等. 零价铁/阳离子表面活性剂/生物炭对水体Cr(VI)的吸附研究[J]. *石油化工高等学校学报*, 2022, **35**(3): 54–62.
Ai D, Wei T Q, Meng Y, et al. Study on adsorption zero effect of zero-valent iron/cationic surfactant/biochar on Cr(VI)[J]. *Journal of Petrochemical Universities*, 2022, **35**(3): 54–62.
- [33] Liu Y X, Wang T Y, Song N N, et al. Synergistic reduction of Cr (VI) by graphite N and thiophene S of N, S-co-doped hydrochar derived from waste straw[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, **860**: 160360.
- [34] Liu L Q, Cai W Q, Dang C X, et al. One-step vapor-phase assisted hydrothermal synthesis of functionalized carbons: Effects of surface groups on their physicochemical properties and adsorption performance for Cr(VI)[J]. *Applied Surface Science*, 2020, **528**: 146984.
- [35] Wang T, Zheng L W, Liu Y H, et al. A novel ternary magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Carbon}$ layer composite for efficient removal of Cr (VI): a combined approach using both batch experiments and theoretical calculation[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **730**: 138928.
- [36] Luo L L, Cheng S Y, Yue L H, et al. N-doped biochar from chitosan gel-like solution: Effect of hydrothermal temperature and superior aqueous Cr (VI) removal performance[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, **641**: 128426.
- [37] Qu J H, Meng F S, Bi F X, et al. Nitrogen-doped porous hydrochar for enhanced chromium(VI) and bisphenol A scavenging: Synergistic effect of chemical activation and hydrothermal doping[J]. *Environmental Research*, 2025, **267**: 120667.
- [38] Huang Z H, Zhang B, Fang G Z. Adsorption behavior of Cr(VI) from aqueous solutions by microwave modified porous larch tannin resin[J]. *BioResources*, 2013, **8**(3): 4593–4608.
- [39] Liang M N, Ding Y M, Zhang Q, et al. Removal of aqueous Cr(VI) by magnetic biochar derived from bagasse[J]. *Scientific Reports*, 2020, **10**: 21473.
- [40] Tytlak A, Oleszczuk P, Dobrowolski R. Sorption and desorption of Cr(VI) ions from water by biochars in different environmental conditions[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, **22**(8): 5985–5994.
- [41] Li S Y, Teng H J, Guo J Z, et al. Enhanced removal of Cr(VI) by nitrogen-doped hydrochar prepared from bamboo and ammonium chloride[J]. *Bioresource Technology*, 2021, **342**: 126028.
- [42] Xu X Y, Huang H, Zhang Y, et al. Biochar as both electron donor and electron shuttle for the reduction transformation of Cr(VI) during its sorption[J]. *Environmental Pollution*, 2019, **244**: 423–430.