

不同温度热解制备污泥生物炭粒处理 酸性矿山废水的试验研究

陈伟华¹, 徐大勇^{2,*}, 曾繁春¹

(1.上饶师范学院 化学与环境科学学院,江西 上饶 334000; 2.安徽工程大学 生物与化学工程学院,安徽 芜湖 241000)

摘要: 在350 ℃和500 ℃下绝氧热解制备污泥生物炭粒(OSBP),得到SBP350和SBP500。采用红外光谱仪、X射线衍射仪、比表面积孔径分析仪、元素分析仪、扫描电镜等进行表征,分析SBP350和SBP500二者理化性质的差异性,通过动态吸附试验探究不同温度热解制备的SBP对模拟酸性矿山废水的净化效果。试验结果显示:经SBP处理后,酸性废水的pH值提升至5.5~8.5之间。受金属之间竞争吸附性的影响,SBP对酸性废水中重金属的去除效果为Fe>Cu>Zn>Cd>Ni,其中Fe、Cu、Zn、Cd平均去除率都在90%以上,效果较好,SBP对Ni和SO₄²⁻的平均去除率不超过50%,效果一般。Cu、Zn、Cd、Ni的去除率随出水时间的变化趋势与pH相同,Fe的变化趋势与其他4种金属不同,SO₄²⁻的则与pH相反。根据表征结果,热解温度影响SBP的理化性质,与SBP350相比,SBP500的碱性和芳香性更强、灰分含量和零电势更高、孔径和比表面积要更大以及孔隙结构更为丰富,SBP500对模拟酸性矿山废水的净化效果要优于SBP350。

关键词: 污泥生物炭粒;酸性废水;重金属离子;吸附

中图分类号: X52 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3724/EE.1672-9250.2024.52.029

污泥是污水生物处理的主要副产物,含有机物、氮、磷、病原菌和重金属等复杂成分^[1]。中国每年有6 000万吨的污泥产量^[2],因此如何合理处置污泥已成为一个重大环境问题。近年来,将污泥通过热解制备污泥生物炭成为一个很好的选择^[3],不仅可以减少污泥量,还能达到固定重金属^[4]和杀菌的目的^[5]。同时由于生物炭具有较大的比表面积、丰富的官能团和复杂的孔隙度^[6],被广泛用作吸附剂去除水中的污染物。如陈林等^[7]在不同温度下以城市剩余污泥为原料制备生物炭,探讨了制备温度对生物炭吸附水中Cr(VI)的影响,试验结果表明,在500 ℃的条件下制备的生物炭对Cr(VI)的吸附效果最佳,吸附量达到7.93 mg/g;伍荣军等^[8]通过使用生物沥浸改性的污泥制备生物炭,可以用于去除废水中Pb²⁺和Cd²⁺。在最佳条件下,生物炭对Pb²⁺和Cd²⁺的饱和吸附量分别达到43.93 mg/g和32.20 mg/g。Ma等^[9]用碱和双金属盐协同水热改性污泥生物炭(KMSBC),以此来去除水中的氟喹诺酮类抗生素,试验结果显示KMSBC对CIP(环丙沙星)、NOR(诺氟沙星)和OFL(左

氧氟沙星)三种典型的氟喹诺酮类抗生素的最大吸附量分别达到49.9、55.7和47.4 mg/g。

酸性矿山废水(AMD, Acid Mine Drainage)是煤炭、金属矿山开采和冶炼过程中产生的有毒有害废水^[10],不仅pH低,还含有高浓度的SO₄²⁻和有害的重金属^[11],对周边生态系统构成极大威胁。目前,处理AMD的方法有中和沉淀法、微生物法、吸附法、湿地法等^[12],其中吸附法因材料易得且操作方便简单,在AMD处理中得到广泛地应用^[13]。而生物炭作为一种吸附材料被广泛地应用于水污染物处理,且对重金属有良好的处理效果^[14-18],目前已有学者将其应用于AMD处理。李莹莹等^[19]采用“共沉淀+微波辅助”法制备3种磁性生物炭,用于去除高砷煤矿酸性废水中的As。谢宇昂^[20]利用SO₄²⁻-还原菌与生物炭制备了4种复合材料,这些复合材料被应用于处理含有Cd²⁺、Zn²⁺的模拟酸性废水。王琼瑜等^[21]利用熔盐法制备生物炭,用于吸附酸性工业废水中的Pb²⁺。Gao等^[22]采用机械化学法合成钙基生物炭,用于处理含As的酸性矿山废水。Wang等^[23]利用黏土-生物炭复合

收稿日期: 2024-05-16; 改回日期: 2024-08-16

基金项目: 江西省教育厅科技项目(GJJ201707);上饶市科技计划项目(2020L011)。

第一作者简介: 陈伟华(1980—),女,硕士研究生,副教授,研究方向为水污染与修复。email: chenweihua419818@sina.com。

*通信作者: 徐大勇(1981—),男,博士,教授,研究方向为污染环境生态修复理论与技术。email: xdy826@ahpu.edu.cn。

© Editorial office of Earth and Environment. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license.

材料去除酸性矿山废水中的Cr(VI)。Wibowo等^[24]采用低成本的蛤壳和椰子壳衍生物炭复合材料,用于去除酸性矿井排水中的Al³⁺。Wang等^[25]研究了松林废弃物制备的生物炭对于酸性矿山废水中As的去除机理。综上所述,已有研究主要使用污泥以外的生物质制备生物炭,AMD水中的金属离子较为单一,未系统地研究生物炭对于复杂的AMD中各污染成分的去除效果,此外也没有探讨不同温度下制备的生物炭对于处理效果的影响。因此,本研究将污泥搓成一定粒径的颗粒(考虑生物炭后续回收处理问题),通过热解制备污泥生物炭粒(Sludge biochar particles, SBP),并研究不同热解温度制备的SBP对于模拟AMD的净化效果。根据傅里叶红外光谱(FTIR)、X射线衍射(XRD)、比表面积和孔径分析等检测结果,初步分析不同热解温度下制备的SBP的理化性质差异及其对模拟AMD的净化机理。本研究旨在为剩余污泥的资源化利用及AMD的治理提供科学依据。

1 试验部分

1.1 不同热解SBP的制备

1.1.1 污泥原料的预处理

从上饶市经开区污水处理厂获得脱水压缩泥饼,其含水率为65%~75%。经过3天的自然风干后,将泥饼放入研钵中进行研磨,并加少量水碾压至摊泥状以便搓成污泥球状。历时6天,最终得到约2 000颗粒径在5~8 mm之间的污泥球。这些污泥球随后被放入55 ℃干燥箱(DHG-9070A,上海一恒科学仪器公司)中烘干24 h,最后冷却并存放于干燥器中备用。

1.1.2 污泥生物炭粒的制备方法

将干燥的污泥球粒用铝箔纸包裹,分批次放入高温管式炉(GSL-1400X,合肥科晶材料技术有限公司),以350 ℃和500 ℃的热解温度进行热解处理。升温速率为5.5 ℃/min从室温升至指定温度,在氮气环境下恒温热解60 min。将制得的SBP置于干燥器中保存。350 ℃热解的SBP与500 ℃热解的SBP分别标记为SBP350和SBP500。从外观上看,SBP350呈棕褐色,而SBP500则呈黑色。经过热解处理后,由于水分和有机物的减少,生物炭颗粒明显变小,粒径在3.00~6.00 mm之间。

1.1.3 污泥生物炭粒理化性质表征

(1)SBP物相分析:用不锈钢勺子取研磨好的SBP350和SBP500粉状样品放置于载玻片上,用盖玻片压成圆饼状,放入X射线衍射仪(MiniFlex600,RICA-KU公司),检测SBP的物相结构。

(2)SBP红外分析:取过100目筛后的SBP350和

SBP500粉末与溴化钾粉末混合均匀,进行压片后,放入傅里叶红外光谱仪中(NICOLET iS10,美国Thermo Scientific)进行分析,在4000~500 cm⁻¹波数范围内对SBP表面的官能团进行扫描检测。

(3)SBP比表面积和孔径结构分析:用比表面孔径分析仪(ASAP2460,美国麦克)测定SBP350和SBP500的比表面积和平均孔径。

(4)SBP零电势点分析:采用型Zate电位仪(Zetaser3000HS,英国马尔文公司)分析SBP350和SBP500的pH_{pzc}(零电势点)。

(5)SBP的pH测定:将SBP(以g计)与去离子水(以mL计)按1:20混合搅拌30 min,静置60 min后用pH计(pHS-3E,中国雷磁)测定其pH。

(6)SBP的灰分:热解好的SBP350与SBP500置于已恒重的坩埚中,并送入JH2-5-12型马弗炉中于800 ℃下灼烧2 h,通过灼烧前后的质量差计算灰分含量。

(7)SBP的元素分析和表面酸性官能团的测定:采用元素分析仪(Flashsmart,美国Thermo Fisher公司)测定SBP的C、H、O、N的含量,通过Boehm滴定法测定SBP表面酸性官能团的含量。

(8)SBP的扫描电镜分析:SBP粉末样品喷金后采用扫描电镜(SU8010型扫描电镜,日本日立公司)观察SBP350与SBP500的表面微观形貌。

1.2 SBP净化模拟AMD试验设计

1.2.1 模拟AMD的配制

根据煤矿酸性废水的成分和浓度^[26],采用FeSO₄·7H₂O、Cd(NO₃)₂·4H₂O、ZnCl₂、NiSO₄·6H₂O、CuCl₂·2H₂O、KH₂PO₄、Na₂SO₄配制2.00L酸性废水,其浓度分别为290.05、13.10、10.70、25.90、21.40、246.30、3 390.70 mg/L。每天配制新鲜的酸性废水,使用盐酸调节pH,酸性废水初始pH=2.00(所有化学试剂均为分析纯)。酸性废水各项污染浓度如表1所示。

表1 酸性废水各污染成分浓度

Table 1 Pollutant concentrations in acid wastewater

污染成分	Fe ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	SO ₄ ²⁻
浓度/(mg/L)	43.43	4.33	4.28	4.90	7.03	2 430.82

1.2.2 试验设计

本试验流程如图1所示。模拟AMD通过蠕动泵(BT100-1L,保定兰格恒流泵有限公司)(控制流量)从下部流至装有SBP350和SBP500的装置,经处理后从装置上部出水。装置为外径6.00 cm、壁厚3.00 mm、高

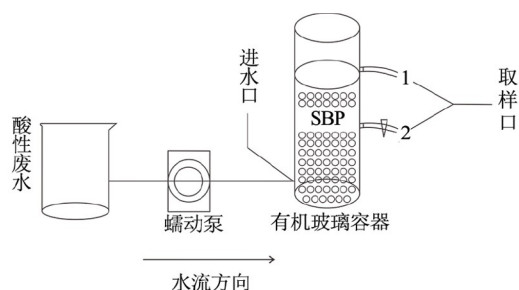


图1 试验流程图

Fig.1 Experimental flow chart

25.00 cm的有机玻璃圆柱,柱体左侧距底部2.00 cm处设置进水口,右侧距底部10.00 cm处为2号取样口,距底部20.00 cm处为1号取样口(同时为水样出水口)。进水口、取样口所接出水管为橡胶材质。试验开始之前将SBP350和SBP500分别装入柱子至1号取样口处。试验过程中采用BT100-1L蠕动泵进酸性废水,流速为1.18 mL/min,水力停留时间大概为10 h。

1.2.3 试验取样

在系统运行后,1号出水扣开始计时,取样时间为出水时间后0.5、1、1.5、2、3、4、5、6、8、10、12、14、17、20、23、26 h。从1号和2号取样口分别取10.00 mL水样(在试验过程中1号取样口一直出水,2号取样口取样时出水,不取样时用夹子夹住),立即测定其pH(pHS-3E,中

国雷磁)。每次取得的水样中,取5.00 mL水样稀释2倍后采用原子火焰吸收分光光度法(AA240FS-GTA120,美国瓦里安)测定其中的Ni含量,取1.00 mL水样稀释15倍后测定Fe含量,取2.50 mL水样稀释20倍用铬酸钡分光光度法测定 SO_4^{2-} (SPECORD200-PLUS,德国耶拿),剩余水样采用原子火焰吸收分光光度法测定Cu、Zn、Cd、Ni的含量。

1.2.4 评价指标

本试验采用去除率评价SBP对酸性废水中污染物的吸附性能。

$$Q = [(C_1 - C_2) / C_1] \times 100\% \quad (1)$$

式中:Q为污染物去除率,%; C_1 、 C_2 为污染物去除前和去除后的浓度(在本文中指 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 和 SO_4^{2-} 的浓度),mg/L。

2 结果与分析

2.1 SBP的相关表征

2.1.1 红外光谱分析

如图2,SBP350和SBP500的红外谱图大致走势相同,吸收峰也大致相同,都有较多强吸收峰。通过分析可发现SBP主要含有:—OH、—CH₃、C=O、和C—O等官能团,这些基团使生物炭具有吸附能力和催化作用,并能与酸性物质反应。与SBP350相比,SBP500波数在

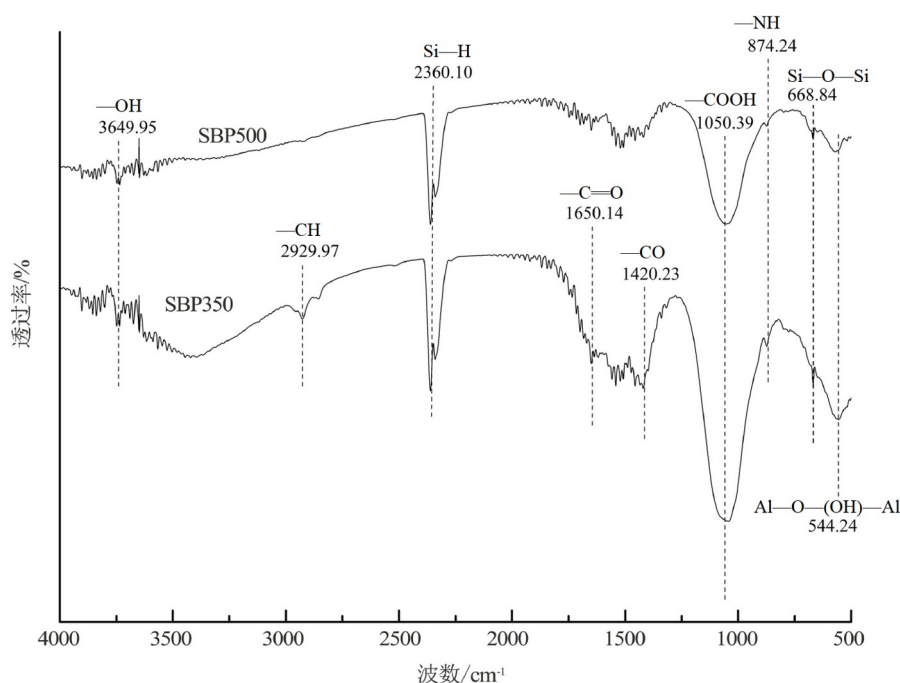


图2 SBP红外光谱图

Fig.2 FTIR spectra of SBP

2 800~500 cm^{-1} 范围内的吸收峰强度逐渐减弱,表明SBP500中的 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ 及脂肪中 $\text{C}-\text{H}$ 结构减弱或消失,相关研究认为^[27-29]生物炭中的烷基基团随热解温度升高逐渐消失,导致生物炭的芳香化程度增强。来张汇等^[30]在研究不同热解温度的秸秆源生物炭对 Cd^{2+} 吸附机理时,具有高度芳香性的生物炭可以作为电子供体与金属阳离子形成 $\text{Cd}^{2+}-\pi$ 的配位作用,从而提高重金属的吸附性能。Zhang等^[31]在研究盐改性生物炭去除 Cd^{2+} 时也得出相同的结论。朱银涛等^[32]在研究生物炭吸附 Zn^{2+} 的试验中认为芳香化程度越高, π 共轭芳香结构越多, $\text{Zn}^{2+}-\pi$ 作用越强,从而提高对 Zn^{2+} 的吸附。在2 370 cm^{-1} 附近对应的为 $\text{Si}-\text{H}$ 伸缩振动峰^[12]。在1 650 cm^{-1} 处, $\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰随着热解温度的升高而消失,可能是SBP中羧酸官能团分解,生成 CO_2 或者 CO 气体^[13],SBP500中 COOH 吸收峰值较SBP350有所减弱,生物炭的含氧官能团减少,一方面比表面积增大,提供更多的吸附点位,吸附能力有所提升;另一方面碳含量增大使其芳香性增强^[33-34]。1 420 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{O}$ 的吸收峰。1 050 cm^{-1} 处的峰值对应应在羧基或其他物质中 $\text{C}=\text{O}$ 基团的伸缩振动,668 cm^{-1} 的吸收峰是由于 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 或 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 键官能团作用引起的^[27]。544 cm^{-1} 附近处的峰为复合物中无机铝盐的峰^[30]。

2.1.2 XRD谱图分析

SBP350和SBP500的XRD谱图如图3所示。从图中

可以看出两者有相似的衍射峰。文献^[35]表明在 $2\theta=22.6^\circ$ 附近的衍射峰与污泥中的纤维素有关,随着热解温度升高,纤维素的分解更加完全,这类峰的大幅减弱表明经过碳化活化,污泥球中的非晶体状消失,灰分相对增多。通过MDI Jade 6.5软件比对标准卡片分析,在 2θ 为 43.28° 和 47.21° 处含有 CaCO_3 ,这与污泥中无机矿物质 CaCO_3 在600 $^\circ\text{C}$ 以上高温下才能分解有关^[36],而本文的热解温度最高为500 $^\circ\text{C}$, CaCO_3 的存在可以中和溶液的酸性^[37]。在 2θ 为 29.48° 、 35.54° 、 39.58° 、 50.28° 处有 SiO_2 晶体结构的特征峰。SBP最显著的峰值出现在 $2\theta=26.60^\circ$ 左右,经MDI Jade6.5软件比对为碳单质,为有机物分解后的产物^[33]。SBP350的结晶度指数为46.13%,SBP500的结晶度指数为35.06%,结晶度指数随温度升高而下降,这与Chandra等^[38]的研究结果一致,结晶度的下降可能是纤维素的降解造成的,而纤维素的降解有利于促进生物炭芳香结构的形成,从而提高生物炭的吸附性能。

2.1.3 比表面积和孔径分析

由图4可知,SBP350在3.50 nm处出现尖锐的峰,孔径为9.00 nm时出现了较宽的峰,SBP500在3.58 nm出现尖锐的峰,孔径为12.00 nm时出现了较宽的峰,表明SBP350和SBP500主要以介孔为主。SBP350、SBP500的总孔体积分别为0.226 2、0.350 7 cm^3/g ,平均孔径分别为17.228 3、24.014 5 nm,比表面积分别为48.50、

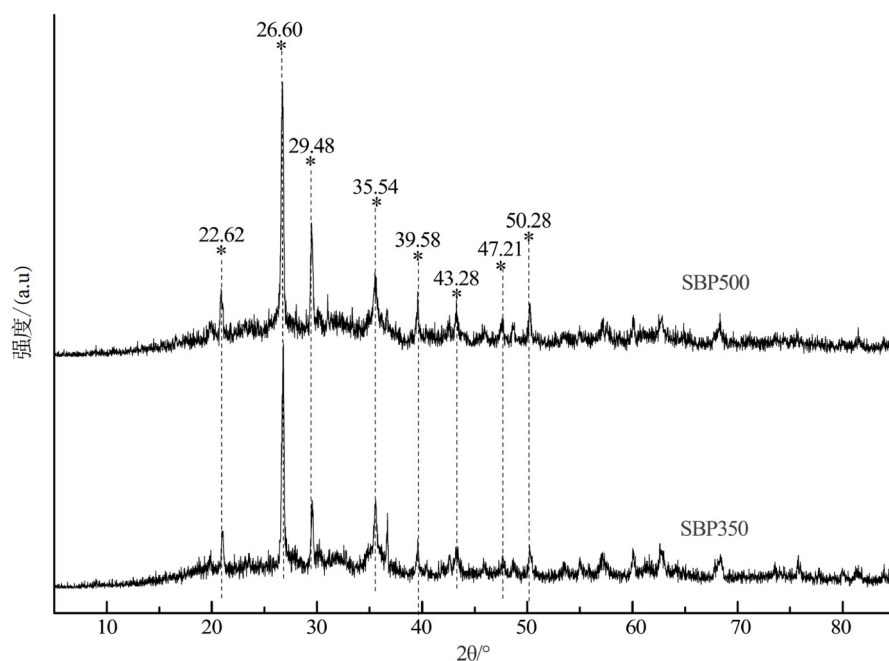


图3 SBP的XRD衍射谱图

Fig.3 XRD spectra of SBP

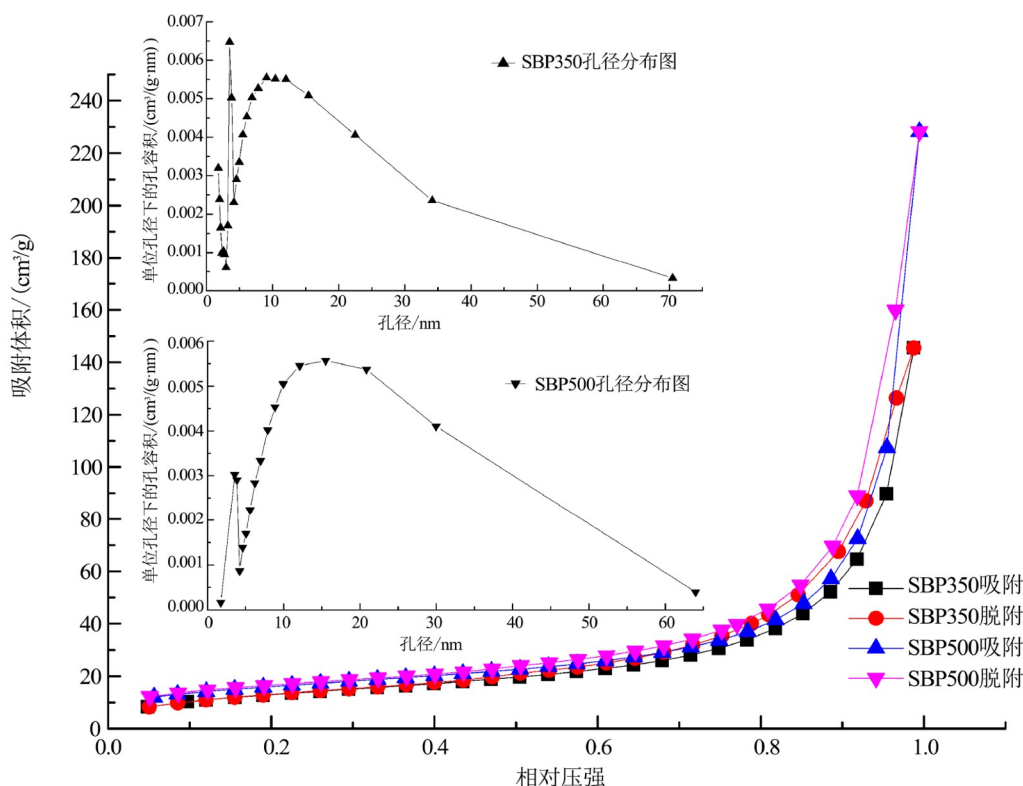


图4 SBP的氮气吸附-脱附等温线及BJH孔径分布曲线图

Fig.4 N₂ adsorption-desorption isotherm and BJH pore size distribution curves of SBP

56.90 m²/g。可以看出SBP500的总孔体积、平均孔径及比表面积要大于SBP350。Li等^[39]、张冬青^[40]认为生物炭的孔体积、孔径和比表面积会随着温度的升高而增大,这些指标的增大有利于提升生物炭对污染物的吸附能力。依据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)^[41]提出的物理吸附等温线分类,SBP350和SBP500的吸附等温线属于IV型,有滞后环,属H₃型,孔结构均为狭缝孔。

2.2 SBP对出水水样pH的影响

如图5所示。进水pH值约为2,经过SBP350和SBP500处理后各取样口出水的pH值普遍跃升至5.5~8.5之间,并且pH变化情况大致相同,随出水时间的增加呈现先下降后上升再下降的趋势。刚开始下降是因为生物炭通过络合作用吸附重金属使含氧官能团OH、COOH中释放出H⁺^[42]。随着吸附反应的进行,生物炭不断解离出碱性物质^[43-44],导致pH上升,当pH增大到一定程度时,发生重金属的沉淀作用^[43,45],使pH再次下降。不同取样出口的pH变化区间范围和起伏幅度不同,是由于反应历程的差异以及不同热解温度下生物炭的理化性质差异^[46]造成的。

2.3 SBP对模拟AMD中重金属的去除效果

从图6可以看出,SBP对酸性废水中Fe的去除效果

较好。SBP350-1号取样口Fe的去除率在96.10%~97.70%之间,SBP350-2号取样口Fe的去除率在93.00%~94.80%之间;除SBP500-1在0.5 h和1.5 h、SBP500-2在1.5 h和5 h有一个下降幅度较大的波动外,SBP500对Fe的去除率在大部分时间点为100%。有学者认为,Fe的去除是通过生成铁氧化物(赤铁矿)被生物炭吸附,而铁氧化物的形成又受氧化条件和pH的影响^[47]。此外,李葳^[48]、Manceau^[49]认为Ni²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺异质金属离子可能会影响赤铁矿的形成过程。这些金属离子可以进入赤铁矿的晶体结构中,改变其结构和性质。因为本试验中模拟AMD中含有Ni²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺这些金属离子,在某些pH条件下,这些离子可能导致Fe的转化为赤铁矿的量下降,同时也可能改变赤铁矿的结构性质,从而影响其被生物炭的吸附的能力,最终导致Fe的去除率突然下降。

由图6可知,SBP对Cu、Zn、Cd、Ni的去除率随出水时间的变化趋势相似,呈现先减小后增大再减小最后趋于平缓的过程。SBP对Cu、Zn、Cd和Ni的平均去除率分别为94.25%、92.48%、91.65%和49.98%。杨育振等^[50]、张颀^[51]、Deng等^[52]、Dong等^[53]认为pH值通过影响吸附剂的理化性质和重金属离子在水中的存在形式而影响

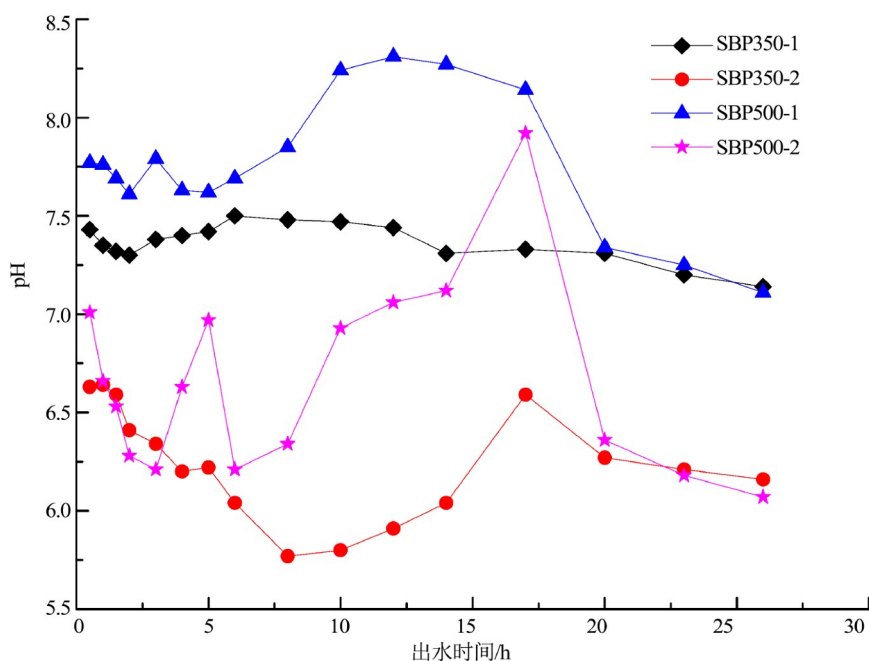


图5 SBP对酸性废水pH的影响

Fig.5 Effects of SBP on pH in acid wastewater

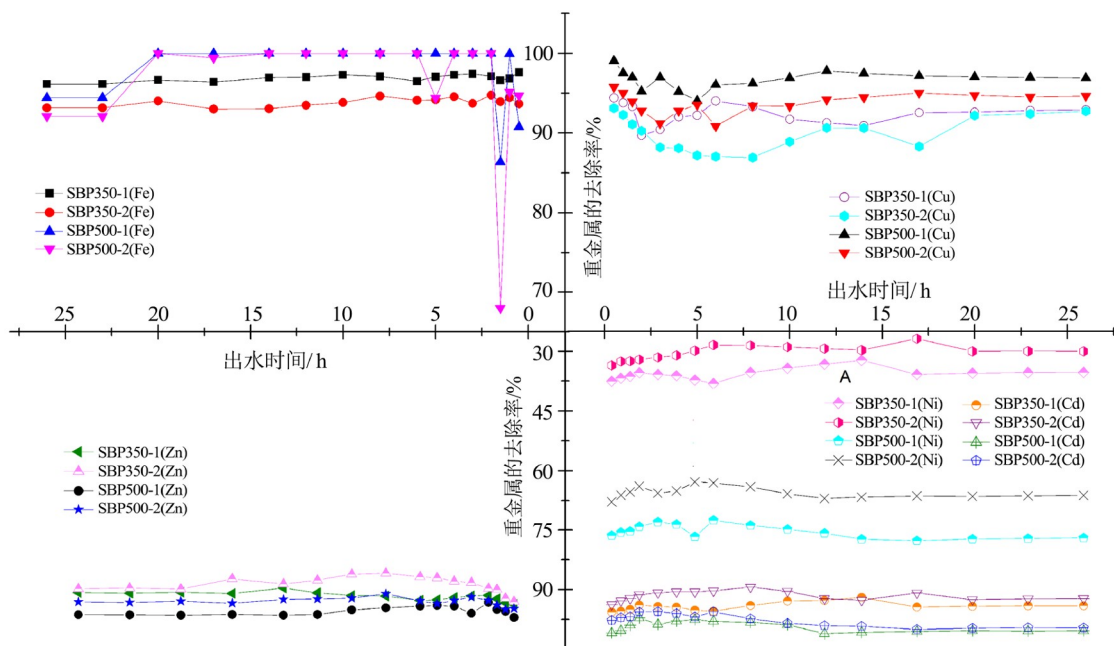


图6 SBP对酸性废水中Fe、Cu、Zn、Cd、Ni的去除效果

Fig.6 Removal effects of SBP on Fe, Cu, Zn, Cd and Ni in acid wastewater

重金属的吸附,主要吸附机制包括:pH较低时会使氨基质子化作用加强,减弱重金属络合作用,同时 H^+ 会与重金属离子竞争生物炭的吸附点位,导致重金属的去除率下降;pH较高时,重金属会形成沉淀。本试验中SBP350、SBP500的 pH_{pzc} 分别为5.68、6.27,当 $pH < pH_{pzc}$

时,SBP质子化,带正电,会对重金属离子产生静电排斥作用,反之则会带负电吸引重金属离子。

因此,Cu、Zn、Cd、Ni的去除率随pH的减小而减小,随pH的增大而增大,最后趋于平缓可能是吸附达到饱和。对比不同重金属的去除效果,总体为:Fe>Cu>Zn>

$\text{Cd} > \text{Ni}$ 。相关研究认为不同金属离子在吸附剂上的竞争顺序主要与重金属的水合离子半径、电负性有关,金属电负性越大、水合离子半径越小,更容易被生物炭吸附^[50,54-56]。各金属离子的电负性为 Fe^{3+} (15.38) $>$ Zn^{2+} (10.38) $>$ Cu^{2+} (10.28) $>$ Cd^{2+} (9.79) $>$ Ni^{2+} (9.6)^[57], Zn^{2+} 的电负性虽然略大于 Cu^{2+} ,但 Cu^{2+} (4.19Å)的水合离子半径小于 Zn^{2+} (4.30Å)^[55],综合两方面的因素, Cu^{2+} 竞争吸附能力大于 Zn^{2+} ,与曹子淳^[58]、Cairns等^[59]、Komkiene等^[60]研究结果相同。 Fe 的去除率变化情况与 Cu 、 Zn 、 Cd 、 Ni 不同,可能是 Fe 的主要吸附机制不同于其他4种金属,有研究表明 Fe^{2+} 易氧化成 Fe^{3+} 在生物炭表面形成赤铁矿^[31]、针铁矿和施氏矿物(羟基硫酸高铁矿物)^[25]的铁氧化物被吸附, Cu 、 Zn 、 Cd 、 Ni 主要吸附机理有离子交换、络合反应、共沉淀、 π 电子配位^[61-64],且 Fe 的竞争吸附性高于其他四种金属。

2.4 SBP对模拟AMD中 SO_4^{2-} 的去除效果

由图7见,SBP对 SO_4^{2-} 的去除效果总体呈现先上升后下降再上升后下降的变化趋势。Ao等^[65]利用氧化锆改性柚皮生物炭(ZrBC)去除水溶液中的硫酸根离子,其吸附能力大小受初始溶液pH和ZrBC零电势点的影响。当溶液pH低于零电荷点时,ZrBC表面质子化带正电,通过静电吸引捕获硫酸根离子被ZrBC,而高于零电荷点时,ZrBC表面去质子化,静电排斥减少硫酸根离子的吸附。Zhao等^[66]研究牛粪生物炭对 SO_4^{2-} 吸附机理时

发现静电相互作用是硫酸根被牛粪生物炭吸附的主要作用力, SO_4^{2-} 吸附量随初始溶液pH的增加而降低。张建宇等^[67]用棉花秸秆生物炭吸附水中硫酸根离子也得出了相似结论,将即生物炭吸附阴离子的机制归为静电吸附并受溶液pH影响。类似的报道还有欧阳铸等^[68]采用钙、铝的污泥生物炭复合材料吸附水溶液中磷酸盐,以及陆瀚兴等^[69]将水合氧化锆改性污泥生物炭用于磷酸盐的吸附。综上所述,SBP对 SO_4^{2-} 的去除效果随pH变化呈相反规律,随着pH的降低,去除率逐渐上升。但最后SBP对 SO_4^{2-} 的去除率下降,可能是因为酸性废水不断使SBP溶解出碳酸盐,导致 SO_4^{2-} 脱附。本实验中 SO_4^{2-} 的去除机理包括静电吸附作用以及形成施氏矿物沉淀被吸附(羟基硫酸高铁矿物在2.3小节Fe的吸附机理中有提到)。对比重金属的去除效果,SBP对 SO_4^{2-} 的去除效果一般,平均去除率在27.27%~35.78%之间。有研究表明污泥生物炭中的羧基和酚类化合物不利于阴离子吸附^[70],也有研究认为普通生物炭表面带负电荷,对阴离子的吸附能力较差^[64,71-72],此外,本试验共存阴离子 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 和 Cl^- 会与 SO_4^{2-} 竞争吸附点位^[73]。

3 讨论

从图5~7可以看出,对于同一取样口,SBP500的重金属、 SO_4^{2-} 的去除效果和出水pH影响都优于SBP350;对于相同热解温度的SBP,1号取样口的效果优于2号取样

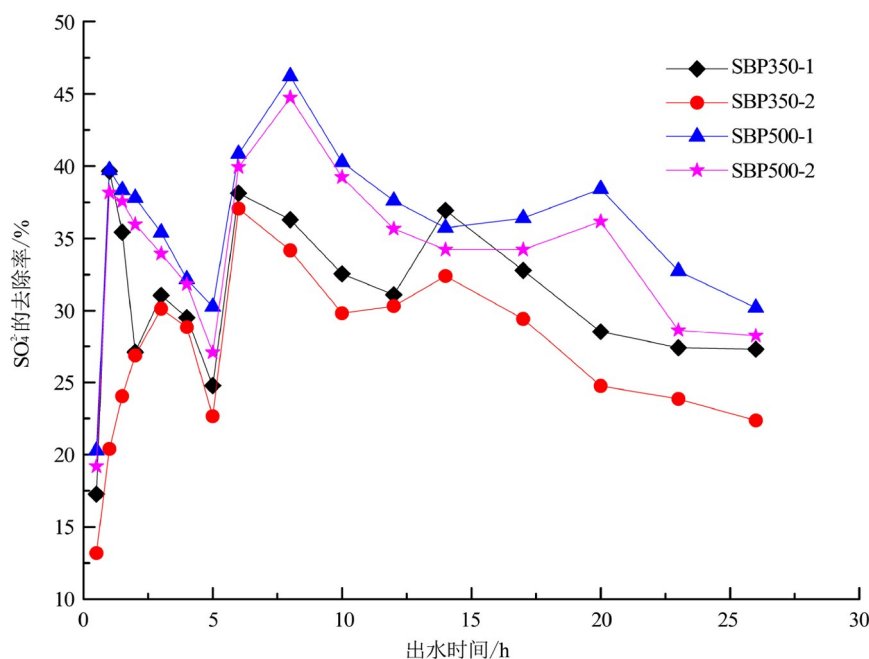


图7 SBP对酸性废水中 SO_4^{2-} 的去除效果

Fig.7 Effects of SBP on SO_4^{2-} in acid wastewater

表2 SBP的元素分析和酸性官能团含量

Table 2 Contents of major elements and surface acidic functional groups in SBP

生物炭类型	酸性官能团		元素				H/C	O/C
	羧基/(cmol/kg)	酚类/(cmol/kg)	C/%	H/%	O/%	N/%		
SBP350	25.13	102.52	32.82	3.81	29.53	0.71	0.12	0.90
SBP500	22.05	91.18	38.52	3.13	25.23	0.62	0.08	0.65

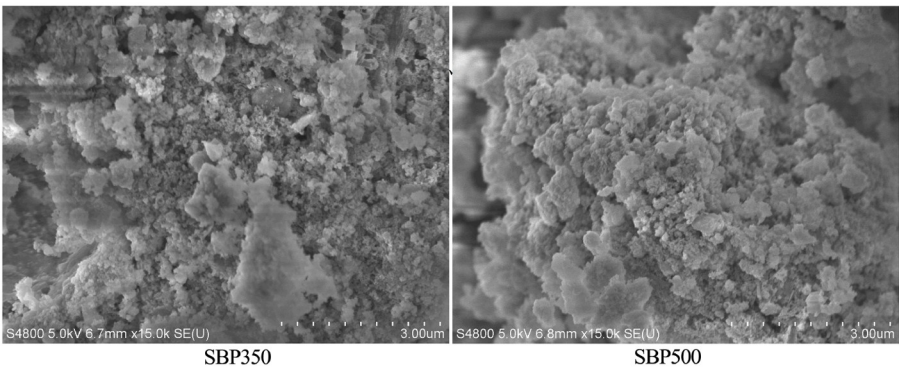


图8 SBP的电镜扫描图

Fig.8 Scanning electron microscopy (SEM) micrographs of SBP

口。SBP的红外光谱表征结果表明,随着热解温度的升高,SBP的烷基基团逐渐消失、C=O的吸收峰也消失;XRD谱图显示,SBP的结晶度指数随温度升高而下降,这是因为高温下SBP中的纤维素会更彻底地分解;表2数据显示,与SBP350相比,SBP500中的的羧基和酚类酸性官能团含量有所下降,这与2.1.1小节红外光谱分析的结果一致,即SBP500中COOH吸收峰值较SBP350有所减弱,含氧官能团的减少有助于提高碳的含量,表2中SBP500碳含量较SBP350要高。此外,SBP的H/C、O/C随着热解温度的升高而下降,这同Adekanye^[74]、Zhao等^[75]的研究结果一致,Tomczyk等^[76]、刘伟婷等^[77]认为生物炭的芳香性会随着H/C和O/C的下降而上升。上述表征表明,随着温度的升高SBP的芳香性有所增强,相关研究认为,生物炭芳香性的提高有利于其与重金属阳离子形成配位体,从而提高重金属的吸附性能。SBP的氮气吸附脱附及孔径分布图显示,可以发现SBP500在总孔体积、平均孔径和比表面积等方面要明显优于SBP350。同时结合图8的电镜图,SBP500具有更加丰富的孔隙结构,从而可以提供更多的吸附点位。也有研究认为,生物炭在更高温度下热解时,内部会释放大量能量,将内部的孔道冲开,使孔道分布更加无序,增大表面粗糙度,从而有利于提高吸附能力^[67]。除SBP350和SBP500上述理化性质差异外,SBP350、SBP500的pH分别为7.72、8.16,SBP500的pH值高于

SBP350,可以中和更多酸,并且SBP500、SBP350的灰分含量分别为84.79%、77.08%。相关研究表明,热解温度越高,生物炭含碳酸盐、磷酸盐的灰分越高,溶于水后释放碱性物质越多^[7,78-79]。综上,SBP500在去除重金属、硫酸以及调节出水pH方面的效果要优于SBP350,这主要是由于热解温度不同导致的理化性质差异。对于相同热解温度的SBP样品,1号取样口的污染物去除效果优于2号取样口,这是由于1号出口经历的反应历程更长,污染物与更多SBP接触,且水力停留时间更长所致。

4 结论

- 1)通过对SBP进行各种表征分析,包括红外光谱、XRD、比表面积-孔径、元素及酸碱官能团分析、扫描电镜、pH测定等,结果显示SBP呈碱性,具有丰富的官能团和良好的孔隙结构,以及较大的比表面积。
- 2)SBP具有良好的酸性废水中和能力,能有效去除重金属,但对SO₄²⁻的去除效果一般。今后的研究中会在SBP上负载SO₄²⁻还原菌,从而提高SO₄²⁻的去除率。
- 3)温度对SBP的理化性能具有重要影响,不同炭化温度条件下,芳香化程度、酸碱度、元素含量、比表面积和孔径、官能团及表面形态等特征都会发生变化。这些变化导致了不同炭化温度下SBP在吸附性能方面的差异,使得SBP500相比SBP350具有更优异的吸附性能。

参 考 文 献

- [1] Ngo P L, Udugama I A, Gernaey K V, et al. Mechanisms, status, and challenges of thermal hydrolysis and advanced thermalhydrolysis processes in sewage sludge treatment[J]. *Chemosphere*, 202, 281: 130890.
- [2] 黄晓阳. 城市污水处理厂污泥最终处置方式研究[J]. *现代盐工*, 2021, 48(5): 86–87.
- [3] Sharma H B, Sarmah A K, Dubey B. Hydrothermal carbonization of renewable waste biomass for solid biofuel production: a discussion on process mechanism, the influence of process parameters, environmental performance and fuel properties of hydrochar[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 123: 109761.
- [4] Wang X D, Chi Q Q, Liu X J, et al. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and environmental risk of heavy metals in pyrolyzed biochar made from hydrothermally treated sewage sludge[J]. *Chemosphere*, 2019, 216: 698–706.
- [5] Gao N B, Kamran K, Quan C, et al. Thermochemical conversion of sewage sludge: a critical review[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2020, 79(C): 100843.
- [6] Li Y H, Chang F M, Huang B, et al. Activated carbon preparation from pyrolysis char of sewage sludge and its adsorption performance for organic compounds in sewage[J]. *Fuel*, 2020, 266: 117053.
- [7] 陈林, 平巍, 闫彬, 等. 不同制备温度下污泥生物炭对Cr(VI)的吸附特性[J]. *环境工程*, 2020, 38(8): 119–124.
- [8] 伍荣军, 张军, 王晟亦, 等. 生物沥浸改性后污泥基生物炭对Pb²⁺和Cd²⁺的吸附[J]. *中国给水排水*, 2020, 36(1): 80–86.
- [9] Ma Y F, Lu T M, Yang L, et al. Efficient adsorptive removal of fluoroquinolone antibiotics from water by alkali and bimetallic salts co-hydrothermally modified sludge biochar[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 298: 118833.
- [10] 董燕. 酸性矿山废水(AMD)产生行为及其对土壤-植物系统中重金属迁移转化的影响[D]. 晋中: 山西农业大学, 2020.
- [11] Galhardi J A, Bonotto D M. Hydrogeochemical features of surface water and groundwater contaminated with acid mine drainage (AMD) in coal mining areas: a case study in southern Brazil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(18): 18911–18927.
- [12] 赵计伟, 张庆海, 王宁涛, 等. 酸性矿山废水处理技术研究进展与展望[J]. *矿产勘查*, 2021, 12(4): 1049–1055.
- [13] 张杰. 酸性矿山废水与选矿废水协同生化处理及重金属回收工艺研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
- [14] 付玮康, 郭筱洁, 潘孟涛, 等. 柳絮纤维生物质炭的制备及其对染料废水中Cr(VI)的吸附性能[J]. *纺织学报*, 2022, 43(12): 8–15.
- [15] 王诗生, 刘玉虎, 盛广宏, 等. 磁性氨基功能化生物炭对水中Cr(VI)的吸附去除特性及机制[J]. *环境科学学报*, 2023, 43(4): 289–297.
- [16] Ding K L, Zhou X Y, Hadiatullah H, et al. Removal performance and mechanisms of toxic hexavalent chromium (Cr(VI)) with ZnCl₂ enhanced acidic vinegar residue biochar[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 420: 126551.
- [17] Tan W B. Effect of water- and acid-pickling of aquatic plant biochar on the adsorption of Cd[J]. *Materials Science and Engineering*, 2021, 1167(1): 012013.
- [18] Cai T, Liu X L, Zhang J C, et al. Silicate-modified oiltea camellia shell-derived biochar: a novel and cost-effective sorbent for cadmium removal[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 281: 125390.
- [19] 李莹莹, 朱永建, 陈国梁, 等. 磁性生物炭对高砷煤矿酸性废水的净化处理[J]. *矿业工程研究*, 2022, 37(1): 70–78.
- [20] 谢宇昂. 硫酸盐-还原菌-生物炭复合材料的合成及其在去除模拟酸性矿山废水重金属离子中的应用[D]. 长春: 吉林大学, 2022.
- [21] 王琼瑜, 杨颖科, 庄皓程, 等. 熔盐法制生物炭用于吸附酸性工业废水中的Pb²⁺[J]. *环境科学与技术*, 2022, 45(12): 61–69.
- [22] Gao J Y, Zhao M D, Xu Z B, et al. Mechanochemical synthesis of calcium-biochar for decontamination of arsenic-containing acid mine drainage[J]. *Bioresource Technology*, 2023, 390: 129892.
- [23] Wang H, Tan L Y, Hu B W, et al. Removal of Cr(VI) from acid mine drainage with clay-biochar composite[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2019, 165: 212–221.
- [24] Wibowo Y G, Sudibyo, Naswir M, et al. Performance of a novel biochar-clamshell composite for real acid mine drainage treatment[J]. *Bioresource Technology Reports*, 2022, 17: 100993.
- [25] Wang D M, Root R A, Chorover J. Biochar-templated surface precipitation and inner-sphere complexation effectively removes arsenic from acid mine drainage[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2021, 28(33): 45519–45533.
- [26] Núñez-Gómez D, Rodrigues C, Lapolli F R, et al. Adsorption of heavy metals from coal acid mine drainage by shrimp shell waste: isotherm and continuous-flow studies[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(1): 102787.
- [27] 闫代红, 马亚培, 宋凯悦, 等. 原料和热解温度对生物炭中可溶性有机质的影响[J]. *环境科学*, 2021, 42(10): 5030–5036.
- [28] 赵越, 赵保卫, 刘辉, 等. 不同热解温度对生物炭理化性质和吸湿性的影响[J]. *环境化学*, 2020, 39(7): 2005–2012.
- [29] Sajib A D, Tamjid U S, Lutfun N H. Effects of pyrolysis temperature on production and physicochemical characterization of biochar derived from coconut fiber biomass through slow pyrolysis process[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2020, 12(7): 1–17.
- [30] 来张汇, 吴山, 李涵, 等. 不同热解温度的秸秆源生物炭对Cd(II)吸附机理[J]. *南昌大学学报(理科版)*, 2022, 46(4): 446–453.
- [31] Zhang Z L, Li Y, Zong Y M, et al. Efficient removal of cadmium by salts modified-biochar: performance assessment, theoretical calculation, and quantitative mechanism analysis[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 361: 127717.
- [32] 朱银涛, 李业东, 王明玉, 等. 玉米秸秆碱化处理制备的生物炭吸附锌的特性研究[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(1): 179–185.

- [33] Li S M, Harris S, Anandhi A, et al. Predicting biochar properties and functions based on feedstock and pyrolysis temperature: a review and data syntheses[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 215: 890–902.
- [34] 陈建, 王朋, 曹艳贝, 等. 生物炭的制备温度及酸处理对卡马西平的吸附动力学影响[J]. *环境化学*, 2016, 35(7): 1461–1467.
- [35] 李刚, 李伟光, 王广, 等. 污泥基活性炭的制备、表征及其应用[J]. *环境工程*, 2012, 30(S2): 489–493+568.
- [36] 杨育红, 寇丽栋, 范庆, 等. 镁改性污泥生物炭去除水中磷和抗生素[J]. *中国环境科学*, 2022, 42(9): 4137–4144.
- [37] Hopkins D T, MacQuarrie S, Hawboldt K A. Removal of copper from sulfate solutions using biochar derived from crab processing by-product[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 303: 114270.
- [38] Chandra S, Bhattacharya J. Influence of temperature and duration of pyrolysis on the property heterogeneity of rice straw biochar and optimization of pyrolysis conditions for its application in soils[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 215: 1123–1139.
- [39] Li H B, Dong X L, da Silva E B, et al. Mechanisms of metal sorption by biochars: biochar characteristics and modifications[J]. *Chemosphere*, 2017, 178: 466–478.
- [40] 张冬青. 不同方法制备的秸秆生物质碳材料对环境抗生素的吸附研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2018.
- [41] Muttakin M, Mitra S, Thu K, et al. Theoretical framework to evaluate minimum desorption temperature for IUPAC classified adsorption isotherms[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, 122: 795–805.
- [42] Wang R Z, Huang D L, Liu Y G, et al. Investigating the adsorption behavior and the relative distribution of Cd^{2+} sorption mechanisms on biochars by different feedstock[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 261: 265–271.
- [43] 刘书畅, 黄应平, 熊彪, 等. 不同热解温度制备柚子皮生物炭对Pb(II)的吸附机理[J]. *武汉大学学报(理学版)*, 2020, 66(4): 361–368.
- [44] Giachini A J, Sulzbach T S, Pinto A L, et al. Microbially enriched poultry litter-derived biochar for the treatment of acid mine drainage[J]. *Archives of Microbiolog*, 2018, 200(8): 1227–1237.
- [45] 赵宁. 废弃藻类与污泥的生物炭制备及其重金属吸附性能研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2020.
- [46] Xiang W, Zhang X Y, Chen J J, et al. Biochar technology in wastewater treatment: a critical review[J]. *Chemosphere*, 2020, 252: 126539.
- [47] Mosley L M, Willson P, Hamilton B, et al. The capacity of biochar made from common reeds to neutralise pH and remove dissolved metals in acid drainage[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(19): 15113–15122.
- [48] 李蒴. 几种金属离子对铁氧化物的形成转化和结构性质的影响[D]. 武汉: 华中农业大学, 2020.
- [49] Manceau A, Drits V A, Lanson B, et al. Oxidation-reduction mechanism of iron in dioctahedral smectites: II. Crystal chemistry of reduced Garfield nontronite[J]. *American Mineralogist*, 2000, 85(1): 153–172.
- [50] 杨育振, 高宝龙, 黄屹, 等. 中高热解温度下秸秆基生物炭对铅、镉的吸附特性研究[J]. *中国地质*, 2023, 50(1): 52–60.
- [51] 张岷. 聚乙烯亚胺功能化秸秆生物炭对水中 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附性能研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2020.
- [52] Deng R, Huang D, Zeng G, et al. Decontamination of lead and tetracycline from aqueous solution by a promising carbonaceous nanocomposite: interaction and mechanisms insight[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 283: 277–285.
- [53] Dong L H, Hou L A, Wang Z S, et al. A new function of spent activated carbon in BAC process: removing heavy metals by ion exchange mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 359: 76–84.
- [54] 卜帅宾. Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 在BS-12两性修饰膨润土上的吸附及交互作用[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2020.
- [55] 王燕. 不同来源生物炭的特性及去除溶液中重金属离子的机理研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2018.
- [56] Chu Y T, Khan M A, Wang F Y, et al. Kinetics and equilibrium isotherms of adsorption of Pb(II) and Cu(II) onto raw and arginine-modified montmorillonite[J]. *Advanced Powder Technology*, 2019, 30(5): 1067–1078.
- [57] 冯玉彪, 张粉保, 宣利宏, 等. 离子的电负性[J]. *大连轻工业学院学报*, 1998(2): 72–78.
- [58] 曹子淳. 生物炭对 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的竞争吸附及迁移锁定作用研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2021.
- [59] Cairns S, Robertson I, Sigmund G, et al. The removal of lead, copper, zinc and cadmium from aqueous solution by biochar and amended biochars[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(17): 21702–21715.
- [60] Komkiene J, Baltreinaite E. Biochar as adsorbent for removal of heavy metal ions [Cadmium(II), Copper(II), Lead(II), Zinc(II)] from aqueous phase[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2016, 13(2): 471–482.
- [61] Zhang G S, Liu N, Luo Y, et al. Efficient removal of Cu(II), Zn(II), and Cd(II) from aqueous solutions by a mineral-rich biochar derived from a spent mushroom (*Agaricus bisporus*) substrate[J]. *Materials*, 2020, 14(1): 35.
- [62] Wijeyawardana P, Nanayakkara N, Gunasekara C, et al. Removal of Cu, Pb and Zn from stormwater using an industrially manufactured sawdust and paddy husk derived biochar[J]. *Environmental Technology and Innovation*, 2022, 28: 102640.
- [63] Batool F, Qadir R, Adeeb F, et al. Biosorption potential of *Arachis hypogaea*-derived biochar for Cd and Ni, as evidenced through kinetic, isothermal, and thermodynamics modeling[J]. *ACS Omega*, 2023, 8(43): 40128–40139.
- [64] Amen R, Bashir H, Bibi I, et al. A critical review on arsenic removal from water using biochar-based sorbents: the significance of modification and redox reactions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 396: 125195.
- [65] Ao H T, Cao W, Hong Y X, et al. Adsorption of sulfate ion from water by zirconium oxide-modified biochar derived from pomelo peel[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 708: 135092.

- [66] Zhao B W, Xu H, Ma F F, et al. Effects of dairy manure biochar on adsorption of sulfate onto light sierozem and its mechanisms[J]. RSC Advances, 2019, 9(9): 5218–5223.
- [67] 张建宇, 钟金魁, 赵保卫, 等. 棉花秸秆生物炭对水中硫酸根离子的吸附特性[J]. 环境化学, 2017, 36(11): 2488–2497.
- [68] 欧阳铸, 曹露, 王炳乾, 等. 富含钙/铝的污泥生物炭复合材料对水溶液中磷酸盐的吸附机制[J]. 环境科学, 2023, 44(5): 2661–2670.
- [69] 陆瀚兴, 李明, 骆华勇, 等. 水合氧化锆改性污泥生物炭对磷酸盐的吸附特性研究[J]. 水处理技术, 2022, 48(4): 65–70.
- [70] Chu M L, Tian W J, Zhao J, et al. Dual-activated biochar with a multichannel structure enhanced electrosorption capacity of capacitive deionization for sulfate removal from mining wastewater[J]. Desalination, 2023, 556: 116588.
- [71] Peng G F, Jiang S Q, Wang Y X, et al. Synthesis of Mn/Al double oxygen biochar from dewatered sludge for enhancing phosphate removal[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 251: 119725.
- [72] 敖涵婷. 锆改性柚子皮生物炭吸附硫酸根的性能及机理研究[D]. 泉州: 华侨大学, 2020.
- [73] Kameyama K, Miyamoto T, Iwata Y, et al. Influences of feedstock and pyrolysis temperature on the nitrate adsorption of biochar[J]. Soil Science and Plant Nutrition, 2016, 62(2): 180–184.
- [74] Adekanye T, Dada O, Kolapo J. Pyrolysis of maize cob at different temperatures for biochar production: proximate, ultimate and spectroscopic characterisation[J]. Research in Agricultural Engineering, 2022, 68(1): 27–34.
- [75] Zhao C X, Liu X L, Chen A H, et al. Characteristics evaluation of bio-char produced by pyrolysis from waste hazelnut shell at various temperatures[J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2020: 1–11.
- [76] Tomczyk A, Sokołowska Z, Boguta P, et al. Comparison of monovalent and divalent ions removal from aqueous solutions using agricultural waste biochars prepared at different temperatures-experimental and model study[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2020, 21(16): 5851.
- [77] 刘伟婷, 宋豆豆, 汪怡, 等. 微纳米生物炭对镉镍吸附特性的研究[J/OL]. 吉林农业大学学报, <https://doi.org/10.13327/j.jjlau.2022.1675>.
- [78] 李旭, 季宏兵, 张言, 等. 不同制备温度下水生植物生物炭吸附Cd²⁺研究[J]. 水处理技术, 2019, 45(9): 68–73, 77.
- [79] 张乐园. 改性污泥生物炭的制备及其对Cd²⁺的吸附研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2021.

Treatment of Acid Mine Wastewater Using Sludge Based Biochar Particles Pyrolyzed at Different Temperatures

CHEN Weihua¹, XU Dayong², ZENG Fanchun¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shangrao Normal University, Shangrao Jiangxi 334000, China;

2. College of Biotechnology and Chemical Engineering, Anhui Engineering University, Wuhu Anhui 241000, China)

Abstract: Sewage sludge biochar particles (SBP) were prepared by pyrolysis at 350 °C and 500 °C under anoxic conditions, resulting in SBP350 and SBP500. The differences in physicochemical properties between SBP350 and SBP500 were characterized using infrared spectroscopy, X-ray diffraction, specific surface area and pore size analysis, elemental analysis, and scanning electron microscopy. Dynamic adsorption experiments were performed to investigate the purification effects of SBP prepared at different pyrolysis temperatures on simulated acid mine drainage. The results show that after SBP treatment, the acidic wastewater pH increased to between 5.5 and 8.5. Due to competitive adsorption among metals, the removal efficiency of heavy metals from the acidic wastewater by SBP followed the order of Fe>Cu>Zn>Cd>Ni. The average removal rates of Fe, Cu, Zn, and Cd were all above 90%, reflecting good performance, while the average removal rates of Ni and SO₄²⁻ were below 50%. The trend of Cu, Zn, Cd and Ni removal with effluent time was similar to pH, whereas SO₄²⁻ showed an opposite trend to pH. Accordingly, pyrolysis temperature affects the physicochemical properties of SBPs. Compared to SBP350, SBP500 exhibited stronger alkalinity and aromaticity, higher ash content and zero potential, larger pore size and specific surface area, as well as more complex pore structure. Consequently, SBP500 demonstrated better purification performance for simulated acid mine drainage than SBP350.

Keywords: sludge biochar particles; acid wastewater; heavy metal ions; adsorption