



推荐阅读:

[广西城市污水处理厂污泥产生及处置现状分析](#)

[平顶山市煤矿区土壤重金属污染程度评价](#)

[基于灰色关联分析法的宜昌市空气质量影响因素分析](#)

[废旧锂离子电池流向及管理现状调研](#)

[生物法处理气态污染物的研究现状与应用前景](#)

[环境敏感区农村生活污水处理工艺设计案例分析](#)

[氨法脱硫+低温 SCR 脱硝工艺在焦炉烟气净化中的应用](#)

[反渗透双膜工艺处理印染废水研究进展](#)

[重金属污染土壤修复技术研究进展](#)

[基于 SARIMA 模型的二氧化氮时间序列预测研究](#)

[碳基功能材料在土壤修复中的应用](#)

[虾蟹壳对水中刚果红吸附性能的研究](#)

[农村生活垃圾生物质热解和燃烧气相数值模拟](#)

[基于灰色 GM\(1, 1\)模型的成都市大气污染物浓度预测](#)

[江苏省非道路移动源大气污染排放清单研究](#)

[欧盟 15 国污水污泥产生量与处理处置方法对比](#)

[基于 Hydrus-1D 的粉煤灰堆场 Cr\(VI\)在包气带中迁移规律的研究](#)

[工业废水活性炭深度处理的研究](#)



移动扫码阅读

肖璐睿,梁程,桑文静,等.改性污泥基生物炭的制备及其对 Cd^{2+} 的吸附特性研究[J].能源环境保护,2020,34(4):22-28.

XIAO Lurui, LIANG Cheng, SANG Wenjing, et al. Preparation of modified sludge-derived biochar and the adsorption characteristics for Cd^{2+} [J]. Energy Environmental Protection, 2020, 34(4): 22-28.

改性污泥基生物炭的制备及其对 Cd^{2+} 的吸附特性研究

肖璐睿,梁程,桑文静*,许士洪,李登新

(东华大学环境科学与工程学院 国家环境保护纺织工业污染防治工程技术中心,上海 201620)

摘要:为了提高废水中 Cd^{2+} 的去除效率并获得高效、低成本吸附剂,以市政污泥为原料,在 300 °C 和 500 °C 条件下限氧热解制备生物炭(BC300 和 BC500)并用 NaOH 进行改性(NC300 和 NC500)。通过元素分析、扫描电镜和傅里叶红外光谱等方法对污泥基生物炭进行表征,运用吸附动力学和吸附等温线系统研究了改性前后污泥基生物炭对 Cd^{2+} 的吸附特性。结果表明:与未改性的污泥基生物炭相比,改性污泥基生物炭的极性降低,疏水性增强;碱改性炭表面具有更多的 $-\text{CH}_2-$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 等官能团,有利于水体中 Cd^{2+} 的吸附;4 种污泥基生物炭对 Cd^{2+} 的吸附过程符合准二级动力学方程和 Freundlich 等温吸附模型,NC300 和 NC500 对于 Cd^{2+} 的最大平衡吸附量较改性前分别提高了 2 倍和 1.1 倍。

关键词:污泥基生物炭;碱改性;吸附;镉

中图分类号:X703.1

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2020)04-0022-07

Preparation of modified sludge-derived biochar and the adsorption characteristics of Cd^{2+}

XIAO Lurui, LIANG Cheng, SANG Wenjing*, XU Shihong, LI Dengxin

(Textile Pollution Controlling Engineering Center of Ministry of Environmental Protection, College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: To improve the removal efficiency of Cd^{2+} during wastewater treatment and obtain a kind of adsorbent with low cost and high efficiency, biochar (BC300 and BC500) were prepared by oxygen-limited pyrolysis at 300 °C and 500 °C using municipal sludge as raw material, and modified by NaOH (NC300 and NC500). The sludge-derived biochar was characterized by elemental analysis, scanning electron microscopy (SEM) and fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The adsorption characteristics of Cd^{2+} on the sludge-derived biochar before and after modification were studied by adsorption kinetics and adsorption isotherm. The results showed that compared with the unmodified sludge-derived biochar, the modified sludge-derived biochar shows lower polarity and higher hydrophobicity. There were more $-\text{CH}_2-$, $\text{C}=\text{O}$ and $\text{C}-\text{O}$ functional groups on the surface of alkali-modified biochar, which was conducive to the adsorption of Cd^{2+} in water. The adsorption process of Cd^{2+} on four kinds of sludge-derived biochar fitted the pseudo-second-order kinetic equation and Freundlich isothermal adsorption model. After modification, the maximum equilibrium adsorption capacity of NC300 and NC500 for Cd^{2+} increased by 2 times and 1.1 times, respectively.

Key Words: Sludge-derived biochar; Alkali modification; Adsorption; Cadmium

收稿日期:2020-03-27

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金(2232018D3-15);2018年天津市重点研发计划科技支撑重点项目(18YFZCSF00640);污染控制与资源化研究国家重点实验室自主课题(PCRRF19001)

第一作者简介:肖璐睿(1995-),女,河南项城人,硕士研究生,主要从事环境修复和废弃物资源化研究。E-mail: LrXiao2020@126.com

通信作者简介:桑文静(1984-),女,安徽合肥人,副教授,博士,主要从事环境修复和废弃物资源化研究。E-mail: wjsang@dhu.edu.cn

0 引言

据统计,2018 年上半年我国城镇污泥年产量约为 1 800 万吨^[1]。预计到 2020–2025 年,我国污泥的产生量将达到 6 000 万吨(含水率约为 80%)。污泥在污水处理厂内虽然在一定程度上达到减容但未实现稳定化处理,未稳定的污泥含有大量的重金属、无机盐、有机物、恶臭物质和各种病原体等^[2],若直接排放到环境中,将直接造成大气和水体的二次污染,对生态环境和人类生活构成严重威胁^[3]。国家“水污染防治行动计划”(水十条)中明确的提出污水处理设施产生的污泥需要进行稳定化、无害化和资源化处理处置^[4]。污泥基生物炭作为一种稳定的碳材料,由于化污泥在缺氧或者氧含量低的条件下,经过高温热解制备得到的一类难溶、稳定、芳香化程度高的固态物质^[5]。污泥热解技术可减少污泥 50%以上的体积,热解过程中产生污泥基生物炭可再利用,并且将污泥中含有的重金属稳定在残渣中,很好的满足了污泥的“三化”处理要求^[6]。

水体中的镉不可生物降解在生物体内不断的富集,通过食物链直接或间接的进入人体。根据国际癌症研究机构分类,镉对人具有致癌性,能够对人体的肾脏和肝功能造成损害^[7]。重金属的去除方法包括化学沉淀法、混凝法、膜分离法、生物方法、吸附法和离子交换法等^[8]。在这些处理方法中,吸附法因效率高、成本低、操作简单、环保等优点而被广泛应用。近年来,污泥基生物炭作为一种环境友好的吸附材料,因其多孔性、比表面积大、丰富的含氧官能团、操作简单和低成本等优点而受到人们的关注^[9]。Chen^[10]等以城市污泥为原料在 800 °C 热解制备生物炭对水中 Cd^{2+} 的吸附量达到 15 mg/g。实践证明,原始生物炭对于污染物的吸附能力并不高,为了使生物炭具有更好的吸附性能,通常对其进行改性。改性分为以下四种:物理改性、矿物质改性、磁性改性和化学改性^[11]。通过改性使生物炭的比表面积增加,孔隙率增加,产生更多的活性官能团和离子交换量,从而提高对重金属的去除能力和选择性^[12]。Zhang^[13]等人使用 KMnO_4 改性污泥生物炭吸附水中 Cd^{2+} 。结果表明,生物炭对于 Cd^{2+} 的吸附是单层的化学吸附,最大的吸附量为 60.23 mg/g,主要的机理是通过表面形成沉淀和 π 电子的配位表面吸附。Hu^[14]等用碱改性制备污泥生物炭的机理

归因于离子交换,静电吸附和络合作用。目前,碱改性污泥基生物炭对于 Cd^{2+} 的吸附特性缺乏系统研究,吸附机制尚不明确。

基于此,本文的研究内容如下:(1)在 300 °C 和 500 °C 条件下限氧热解污泥制备污泥基生物炭并用 NaOH 进行改性;(2)研究了改性前后污泥基生物炭对水体中 Cd^{2+} 的吸附动力学和吸附等温线;(3)对改性前后的污泥基生物炭进行扫描电镜 (SEM) 和傅里叶红外光谱 (FTIR) 等表征分析,并对吸附机制进行探究,以期为市政污泥废弃物的资源化利用和水体中 Cd^{2+} 的处理提供理论和技术支持。

1 材料与方法

1.1 实验材料

原料污泥取自上海市松江区某污水处理厂的脱水污泥,含水率为 80%。实验试剂包括 CdCl_2 、 NaNO_3 、NaOH 和 HCl,均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。实验用水为优普超纯水器 (Direct-Q UV) 制备的超纯水(电阻率为 18.25 M $\cdot$ cm)。

1.2 生物炭的制备

将污泥在自然条件下风干,然后将干污泥(含水率约为 5%)粉碎过 60 目筛。取适量粉碎的污泥原料于瓷舟中压实放置于真空管式炉中。首先向气氛炉中以 1 L/min 通入 N_2 20 min,再以 5 °C/min 升至选定的温度(300 °C 和 500 °C)。在设定的温度下热解 2 h 后冷却至室温,热解的过程中 N_2 的流量为 10 mL/min。待样品冷却后研磨过筛并密封保存。获得的固态产物分别记为 BC300 和 BC500。

NaOH 改性生物炭的方法:配制 1 L 的 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液备用。分别称取 5 g 已制备的 BC300 和 BC500 置于 20 mL 0.5 mol/L NaOH 溶液中,室温下浸渍 12 h 后进行抽滤。抽滤过程中使用去离子水反复清洗至滤液 pH = 7,烘干后过 60 目筛,装入密封袋中置于干燥器中保存备用。制备的改性生物炭分别记为 NC300 和 NC500。

1.3 生物炭的表征

污泥基生物炭的比表面积及孔径采用比表面积仪 (Quadrascorb SI, 美国) 测定,污泥基生物炭的 C、H、N 元素的含量采用元素分析仪 (Vario MACRO, 德国) 测定,O 元素的含量采用差减法计

算得到,污泥基生物炭的表面特征采用扫描电子显微镜 (SEM) (S-4800, 日本) 测试,样品的表面官能团分布采用傅里叶红外光谱仪 (FTIR) (Nicolet 6700, 美国) 测定,扫描波数的范围为 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

1.4 生物炭对 Cd^{2+} 的吸附实验

1.4.1 吸附动力学实验

准确称取 0.16 g 的 BC300、BC500、NC300 和 NC500 分别于 100 mL 的离心管中,加入 80 mL 30 mg/L 的 Cd^{2+} 溶液,背景电解质的 NaNO_3 的浓度为 0.01 mol/L。用 0.1 mol/L HCl 或者 NaOH 调节溶液 pH 值为 6.0。室温条件下 ($25\text{ }^\circ\text{C}$) 放置到旋转混匀仪上,以 150 r/min 的转速分别振荡 0、0.083、0.25、0.5、1、4、8、12、24、36 和 48 h 后取样过滤。用电感耦合等离子体光谱仪 (Prodigy-ICP, 美国) 测定滤液中 Cd^{2+} 的浓度。

准一级动力学方程 (式 (1))、准二级动力学方程 (式 (2)) 分别如下所示:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e - Q_i) - K_1 t \quad (1)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (2)$$

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (3)$$

式 (1)、(2)、(3) 中: Q_e 为平衡吸附量, mg/g; Q_t 为 t 时刻生物炭对重金属的吸附量, mg/g; K_1 为准一级动力学方程的反应速率常数, h^{-1} ; K_2 为准二级动力学方程的反应速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{h})$; C_0 为初始 Cd^{2+} 的质量浓度, mg/L; C_e 为吸附平衡时 Cd^{2+} 的质量浓度, mg/L; V 为 Cd^{2+} 的体积, mL; m 为加入的生物炭的质量, mg。

1.4.2 等温吸附实验

准确称取 0.16 g BC300、BC500、NC300 和 NC500 于 100 mL 的离心管中,分别加入 80 mL 的质量浓度为 2、5、10、20、30、40、60、80、100 mg/L 的 Cd^{2+} 溶液,背景电解质 NaNO_3 的浓度为 0.01 mol/L,用 0.1 mol/L HCl 或者 NaOH 调节溶液至 pH=6.0。放置于 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、150 r/min 的旋转混匀仪上反应 48 h 后过滤,测定滤液中 Cd^{2+} 的浓度。

采用等温吸附模型拟合实验数据,Langmuir 方程 (式 (4)(5)) 和 Freundlich 方程 (式 (6)) 分别如下:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m} \quad (4)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (5)$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

式 (4)、(5)、(6) 中: C_e 、 Q_e 分别为平衡吸附浓度 (mg/L) 与平衡吸附量 (mg/g); R_L 为分离因子; C_0 为重金属离子的初始浓度, mg/L; Q_m 为生物炭的饱和吸附量, mg/g; K_L 和 K_F 、 $1/n$ 分别为 Langmuir 方程和 Freundlich 方程的吸附常数。以上所有的吸附实验重复三次,取平均值。

2 结果与分析

2.1 生物炭的理化性质

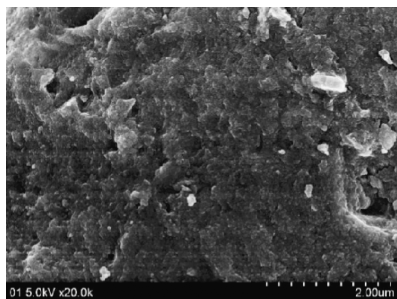
四种污泥基生物炭 (BC300、BC500、NC300、NC500) 的基本理化性质参见表 1。从表中可以看出,污泥基生物炭的 pH 值随着热解温度的升高而增加,改性污泥基生物炭碱性更强。从灰分来看,热解的温度越高灰分含量也越大,因灰分中有一定量的碱性矿物质成分,使得污泥基生物炭溶于水后的 pH 值更高。改性污泥基生物炭的比表面积分别减小 61% 和 50%。这是由于碱改性过程中 NaOH 溶液对生物炭具有较强的腐蚀作用,导致孔壁塌缩,使得改性污泥基生物炭的比表面积减小^[15]。生物炭中 O 和 H 两种元素含量明显降低,说明改性污泥基生物炭表面酸性 -OH 下降^[16]。H/C、O/C 和 (O+N)/C 可以用来表征生物炭的芳香性、极性和亲水性^[17]。三者的比值越小,则说明炭化程度高、生物炭的极性小和疏水性强^[18]。改性前后污泥基生物炭随着热解温度的增加炭化程度更高。碱改性后使得生物炭的极性降低,疏水性增强。NC300 的 H/C 比值小于 BC300 说明在改性的过程中出现了脱甲基的反应。在 NC300 和 NC500 中 O/C 原子比小于 BC300 和 BC500,这说明出现了脱羧反应^[19]。

2.2 扫描电镜 (SEM) 分析

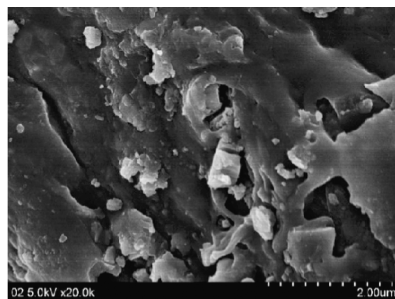
改性前后污泥基生物炭的扫描电镜结果如图 1 所示。图中的 (a)、(b)、(c) 和 (d) 分别为四种污泥基生物炭放大 200 倍的电镜图。BC300 微观孔隙和表面褶皱的分布较为均一,表面有凹坑存在少量的碎屑,这是由于挥发部分的流失及灰分中的盐分分解重组形成的微观结构。BC500 的表面出现层状结构且孔径明显,是因为生物炭表面孔隙结构逐渐熔化、烧蚀,使得包裹在颗粒状物质外表面的有机质逐渐被消耗而形成微孔,层状结构

表 1 改性前后生物炭的物理化学性质

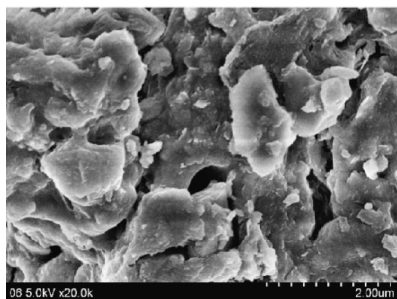
生物炭	pH	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	灰分/%	C	H	O	N	H/C	O/C	(O+N)/C
BC300	7.28	10.672	50.49	33.06	38.64	8.26	4.31	1.41	0.19	0.30
BC500	7.36	40.054	54.30	24.49	27.27	16.33	3.47	0.69	0.50	0.62
NC300	8.52	4.163	48.65	38.64	4.01	5.42	3.28	1.25	0.11	0.18
NC500	8.71	20.045	63.77	27.27	2.40	3.05	3.51	1.06	0.08	0.19



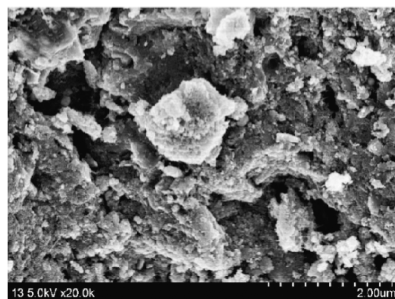
(a)



(b)



(c)



(d)

图 1 污泥基生物炭(BC300(a)、BC500(b))和改性污泥基生物炭(NC300(c)、NC500(d))的 SEM 图

的出现可归因于矿物结构或石墨烯^[20]。改性生物炭表面存在的白色颗粒状物质与残留的 NaOH 相关^[21]。改性后的生物炭结构变得更加的松散。大孔的边缘出现大量的小颗粒结构,孔道吸附活性增强。表面粗糙程度明显增大,这是由于改性侵蚀了生物炭的表面^[22]。

2.3 红外光谱分析

利用 FTIR 对改性前后污泥基生物炭的表面官能团进行分析,结果如图 2 所示。在 $3\ 650 \sim 3\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 范围内出现的是 O-H 伸缩振动的特征峰,可以作为判断酚类、醇类和有机酸类是否存在的重要依据^[23]。改性前后污泥基生物炭在 $3\ 436\ \text{cm}^{-1}$ 附近都有明显宽阔而强烈的吸收峰,说明污泥基生物炭具有较明显的 O-H 基官能团,有利于发生离子交换吸附^[24]。在 $2\ 925\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰为饱和烃 CH_2 反对称伸缩振动^[25]。若有电负性的原子与 CH_2 基团连接时, CH_2 的伸缩振动会移动到高频。在 $2\ 928\ \text{cm}^{-1}$ 的范围内, NC500 的吸收峰数量明显多于 BC500。在 $1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 和

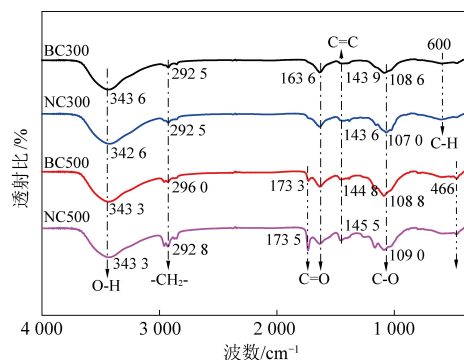


图 2 改性前后生物炭的红外谱图

$1\ 636\ \text{cm}^{-1}$ 附近的峰为 $-\text{COOH}$ 中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, NC500 的吸收峰较 BC500 更尖锐, 表明在 $500\ ^\circ\text{C}$ 下碱改性后 $\text{C}=\text{O}$ 增多, 容易和 Cd^{2+} 发生络合作用^[26]。在 $1\ 500 \sim 1\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 范围内, 是由芳环的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动引起的, 说明生物炭具有较高的芳香性和稳定性。在 $1\ 300 \sim 1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 范围内表示 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动, 改性后 $\text{C}-\text{O}$ 的峰值增加^[27]。随着温度的升高, $600\ \text{cm}^{-1}$ 处的 $\text{C}-\text{H}$ 苯环衍生物峰的位置和强度都发生了变化, 这表明随

着温度的升高,污泥基生物炭中的芳香 C-H 结构的存在形态和含量发生了改变。Chen^[28] 等人的研究发现作为电子供体的芳香结构与溶液中的 Cd^{2+} 产生阳离子- π 的配键作用有利于 Cd^{2+} 的吸附。

2.4 吸附实验结果

2.4.1 吸附动力学

图3显示了改性前后污泥基生物炭吸附 Cd^{2+} 的动力学拟合曲线。由图3可知,改性前后污泥基生物炭的吸附动力学规律基本一致,改性前后的污泥基生物炭对于 Cd^{2+} 的吸附量在前期迅速增加之后增加减缓,在10 h后基本已达到吸附饱和,随后趋于平衡。这与郑凯琪等^[29] 研究相比,污泥基生物炭吸附 Cd^{2+} 平衡时间较短,相同温度下对于 Cd^{2+} 的吸附量较高。在吸附初期吸附量的快速变化与 Cd^{2+} 在水体和生物炭两相的浓度差引起的传质驱动力和生物炭表面的吸附点位有关。在吸附开始时,传质驱动力大,生物炭表面的吸附位点与官能团多,离子间的竞争较小且生物炭表面亲和力较高的官能团先被占用,所以在吸附的开始速率较快^[30]。Cao 等^[31] 研究也发现表面吸附对于金属离子的去除有一些作用。随着时间的增加,吸附位点逐渐达到饱和的状态, Cd^{2+} 扩散到生物炭内部的扩散阻力增大,速率就会降低。这时生物炭表面亲和力低的吸附位点和间隙的扩散作用发挥作用,吸附的速率放缓后逐渐的趋向于

吸附平衡^[32]。NC300 和 NC500 对于 Cd^{2+} 的吸附量较改性前分别提高了2倍和1.1倍。

准一级和准二级动力学拟合参数如表2所示。准一级反应动力学模型假定吸附过程以物理扩散为主,准二级反应动力学模型假定吸附过程包括两个部分:物理扩散过程和化学吸附过程^[33]。四种污泥基生物炭的准二级动力学方程的拟合相关系数 R^2 均大于准一级动力学方程的 R^2 ,同时由准二级动力学方程计算出的 Cd^{2+} 的理论平衡吸附量更接近实际平衡吸附量。因此,准二级动力学拟合效果更佳。说明污泥基生物炭的吸附过程以化学吸附为主要控制步骤。戴亮等^[34] 研究表明,准二级动力学方程包括了外部液膜扩散、表面吸附和粒子的内部扩散等吸附的所有过程,能够全面的反映污泥基生物炭对于 Cd^{2+} 的吸附动力学机制。

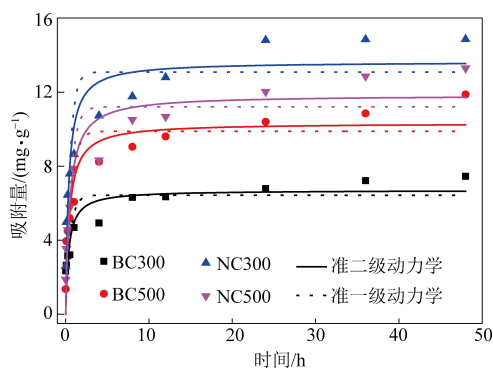


图3 生物炭对 Cd^{2+} 的吸附动力学研究

表2 改性前后生物炭对溶液 Cd^{2+} 的动力学吸附曲线拟合参数

重金属	样品	初始浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
			$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	K_1/h	R^2	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_2/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	R^2
Cd^{2+}	BC-300	30	6.432	1.837	0.575	6.701	0.419	0.679
	BC-500	30	9.885	1.156	0.775	10.327	0.228	0.861
	NC-300	30	13.081	1.893	0.748	13.641	0.211	0.842
	NC-500	30	11.211	1.575	0.806	11.840	0.176	0.877

2.4.2 吸附等温线

图4为污泥基生物炭对于 Cd^{2+} 的吸附量随溶液中 Cd^{2+} 平衡浓度的变化曲线。四种污泥基生物炭对 Cd^{2+} 的吸附量随着平衡浓度的增加而增加,主要是由于随着溶液中 Cd^{2+} 浓度的增加,镉离子与生物炭接触的概率增加,另一方面,生物炭除了表面的微孔外,其内部仍存在许多孔结构,为多层吸附结构,较高的 Cd^{2+} 浓度会产生更大的推动力,增强 Cd^{2+} 进入生物炭内部的能力^[35],因此吸附量会增加。从图中可以看出,当浓度大于30 mg/L

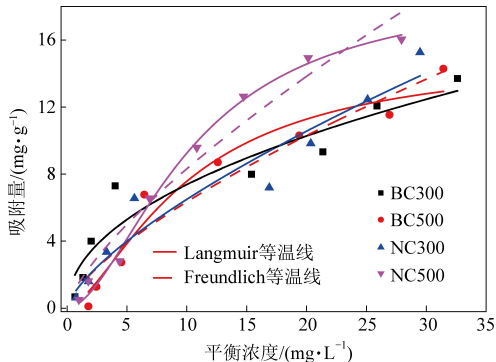


图4 生物炭对溶液中 Cd^{2+} 等温吸附曲线

时,改性污泥基生物炭对于 Cd²⁺的吸附效果更好。

由表 3 等温吸附拟合参数可知,Langmiur 方程和 Freundlich 方程均能拟合。但比较两种方程拟合的相关参数 R^2 可以得到;Freundlich 方程能够更好的描述改性前后污泥基生物炭对于 Cd²⁺的吸附,这与范世锁等^[36]报道结论相一致。由此可知,污泥基生物炭对于 Cd²⁺的吸附为非均质表面

表 3 改性前后生物炭对溶液 Cd²⁺的等温吸附曲线拟合参数

重金属	样品	Langmuir 方程			Freundlich 方程			
		$Q_m/$ (mg · g ⁻¹)	$K_L/$ (L · mg ⁻¹)	R^2	$K_F/(mg^{1-n} ·$ g ⁻¹ · L ⁻ⁿ)	n	$1/n$	R^2
Cd ²⁺	BC-300	14.060	0.164	0.885	2.445	2.088	0.479	0.901
	BC-500	24.659	0.039	0.941	1.272	1.432	0.698	0.921
	NC-300	31.367	0.026	0.897	1.293	1.427	0.701	0.921
	NC-500	35.474	0.033	0.974	1.536	1.363	0.734	0.949

3 结论

(1)采用 NaOH 对 300 ℃和 500 ℃制备的污泥基生物炭进行改性制备改性污泥基生物炭,改性污泥基生物炭对于 30 mg/L Cd²⁺溶液最大吸附量大小顺序为 NC300>NC500>BC500>BC300,说明碱改性制备的改性污泥基生物炭提高了对于 Cd²⁺的吸附性能,NC300 和 NC500 对于 Cd²⁺的吸附量较改性前分别提高了 2 倍和 1.1 倍。

(2)改性前后的污泥基生物炭对于 Cd²⁺的吸附量均随着反应时间和平衡溶液的增加而增强。污泥基生物炭对于 Cd²⁺吸附符合准二级动力学模型,表明化学吸附是控制吸附速率的最重要的因素;其吸附等温线更符合 Freundlich 模型,表明该过程为多层吸附。

(3)碱改性污泥基生物炭表面具有大量的 -CH₂-,C=O 和 C-O 等官能团,有利于与水体中 Cd²⁺发生络合反应。

参考文献

[1] 薛重华,孔祥娟,王胜,等.我国城镇污泥处理处置产业化现状、发展及激励政策需求[J].净水技术,2018,37(12):33-39.

[2] 戴皓虎.我国城镇污泥处理处置现状及思考[J].给水排水,2012,38(2):1-5.

[3] Silva P E, Caixeta M G, Matos M T B, et al. Combining biochar and sewage sludge for immobilization of heavy metals in mining soils[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 172: 326-333.

[4] 周宏春.水污染防治行动计划[J].绿色中国,2017,8:50-53.

的多层吸附。Freundlich 模型中的 n 值可作为生物炭对重金属离子吸附作用力的强弱指标,若 1/n <1 表示该吸附行为是一种非线性等温吸附。本研究中 n 值的范围是 1.363~2.088,1/n 的值在 0.479 到 0.734 之间均小于 1,表明污泥基生物炭的吸附先在高能位点进行,其次再在低能位点吸附^[37]。

[5] Libra J A, Ro K S, Kammann C, et al. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis[J]. Biofuels, 2011, 2(1):71-106.

[6] 范皓翔,院士杰,戴晓虎.污泥衍生生物炭研究进展[J].净水技术,2019,38(3):32-37+44.

[7] Soisungwan S. Dietary cadmium intake and its effects on kidneys[J]. Toxics, 2018, 6(1):15.

[8] 侯秀娟.浅谈水中重金属的污染来源和危害及去除方法[J].饮料工业,2019,22(5):73-77.

[9] Ahmad M, Rajapaksha A U, Lim J E, et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review[J]. Chemosphere, 2014, 99:19-33.

[10] Chen T, Zhang Y, Wang H, et al. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge[J]. Bioresource Technology, 2014, 164:47-54.

[11] 孙越,严晓菊,张延,等.生物炭的主要改性方法及其在污染物去除方面的应用[J].当代化工,2019,48(8):1700-1703.

[12] Wang L, Wang Y, Ma F, et al. Mechanisms and reutilization of modified biochar used for removal of heavy metals from wastewater: A review[J]. Science of the Total Environment, 2019, 668:1298-1309.

[13] Zhang J, Ma X, Yuan L, et al. Comparison of adsorption behavior studies of Cd²⁺ by vermicompost biochar and KMnO₄ modified vermicompost biochar[J]. Journal of Environmental Management, 2020, 256:109959.

[14] Hu J L, He X W, Wang C R, et al. Cadmium adsorption characteristic of alkali modified sewage sludge[J]. Bioresource Technology, 2012, 121:25-30.

[15] Jin H, Hanif M U, Capareda S, et al. Copper (II) removal potential from aqueous solution by pyrolysis biochar derived from anaerobically digested algae-dairy-manure and effect of KOH activation[J]. Journal of Environmental Chemical En-

- gineering, 2016, 4 (1): 365–372.
- [16] 吴鸿伟, 陈萌, 黄贤金, 等. 改性生物炭对水体中头孢噻肟的吸附机制 [J]. 中国环境科学, 2018, 38 (7): 2527–2534.
- [17] Chen B L, Zhou D D, Zhu L Z. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42 (14): 5137–5143.
- [18] Chiou C T, Cheng J, Hung W N, et al. Resolution of adsorption and partition components of organic compounds on black carbons [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49 (15): 9116–9123.
- [19] Li H, Dong X, da Silva E B, et al. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications [J]. Chemosphere, 2017, 178: 466–478.
- [20] Andrade P F, Azevedo T F, Gimenez I F, et al. Conductive carbon-clay nanocomposites from petroleum oily sludge [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 167 (1): 879–884.
- [21] Mohammadi S, Mirghaffari N. A preliminary study of the preparation of porous carbon from oil sludge for water treatment by simple pyrolysis or KOH activation [J]. New Carbon Materials, 2015, 30 (4): 310–318.
- [22] Tan G, Sun W, Xu Y, et al. Sorption of mercury (II) and atrazine by biochar, modified biochars and biochar based activated carbon in aqueous solution [J]. Bioresource Technology, 2016, 211: 727–735.
- [23] Pretsch E, Buhlmann P, Badertscher M. Structure determination of organic compounds [M]. Springer, 2009: 1–88.
- [24] Zhang S, Yang X, Liu L, et al. Adsorption behavior of selective recognition functionalized biochar to Cd (II) in wastewater [J]. Materials, 2018, 11 (2): 299.
- [25] Liu W J, Zeng F X, Jiang H, et al. Adsorption of lead (Pb) from aqueous solution with *Typha angustifolia* biomass modified by SOCl_2 activated EDTA [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 170 (1): 21–28.
- [26] 徐楠楠, 林大松, 徐应明, 等. 玉米秸秆生物炭对 Cd^{2+} 的吸附特性及影响因素 [J]. 农业环境科学学报, 2014, 33 (5): 958–964.
- [27] 沃克曼, 文依. 近红外光谱解析实用指南 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 10.
- [28] Chen T, Zhou Z, Han R, et al. Adsorption of cadmium by biochar derived from municipal sewage sludge: Impact factors and adsorption mechanism [J]. Chemosphere, 2015, 134: 286–293.
- [29] 郑凯琪, 王俊超, 刘姝彤, 等. 不同热解温度污泥生物炭对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附特性 [J]. 环境工程学报, 2016, 10 (12): 7277–7282.
- [30] Wu Y, Zhang S Z, Guo X Y, et al. Adsorption of chromium (III) on lignin [J]. Bioresource technology, 2008, 99 (16): 7709–7715.
- [31] Cao X, Ma L, Gao B, et al. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43 (9): 3285–3291.
- [32] 毛明翠, 刘畅, 曹静, 等. 两种木材生物炭对铜离子的吸附特性及其机制 [J]. 环境与发展, 2019, 31 (1): 103.
- [33] Ho Y S, McKay G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat [J]. Water Research, 2000, 34 (3): 735–742.
- [34] 戴亮, 任珺, 陶玲, 等. 不同热解温度下污泥基生物炭的性质及对 Cd^{2+} 的吸附特性 [J]. 环境工程学报, 2017, 11 (7): 4029–4035.
- [35] Liu Z, Zhang F S. Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 167 (1): 933–939.
- [36] 范世锁, 李雪, 胡凯, 等. 污泥基生物炭吸附重金属 Cd 的动力学和热力学 [J]. 环境工程学报, 2016, 10 (10): 5971–5977.
- [37] Peruchi L M, Fostier A H, Rath S. Sorption of norfloxacin in soils: Analytical method, kinetics and Freundlich isotherms [J]. Chemosphere, 2015, 119: 310–317.