

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2023.10.004

复合改性污泥生物炭对 Mn^{2+} 的吸附研究

鲍福星^{1,2}, 岳正波^{1,2}, 高义军³, 王绍平³, 揣新³, 吴文涛^{1,2}

(1. 合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009; 2. 纳米矿物与污染控制安徽普通高校重点实验室, 安徽 合肥 230009; 3. 安徽马钢矿业资源集团南山矿业有限责任公司, 安徽 马鞍山 243000)

摘要:针对含锰(Mn^{2+})废水处理与城市污水处理厂污泥的安全处理处置问题,文章将合肥市某污水处理厂污泥在 CO_2 气氛和 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下进行热解,并用 3 mol/L KOH 进行改性,制备得到复合改性污泥生物炭(composite modified sludge biochar, CMSB),并将其用于含 Mn^{2+} 废水处理。实验结果表明, CMSB 在 $pH=4$ 、投加量为 1.0 g/L 时,对 Mn^{2+} 的吸附量可达 37.63 mg/g 。CMSB 对 Mn^{2+} 的吸附行为可以很好地通过准二级动力学模型和 Langmuir 等温线模型拟合,热力学分析结果表明吸附过程是自发、吸热、熵增的,主要吸附机制包括含氧官能团络合、 π 键作用、静电吸引及阳离子交换。研究结果可为城市污水处理厂污泥的安全处置和含 Mn^{2+} 废水处理提供技术支持和理论基础。

关键词:污泥生物炭;复合改性;热解;吸附;含锰废水

中图分类号: X705; X703.1

文献标志码: A

文章编号: 1003-5060(2023)10-1322-09

Adsorption of Mn^{2+} by composite modified sludge biochar

BAO Fuxing^{1,2}, YUE Zhengbo^{1,2}, GAO Yijun³, WANG Shaoping³, CHUAI Xin³, WU Wentao^{1,2}

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Key Laboratory of Nanominerals and Pollution Control of Anhui Higher Education Institutes, Hefei 230009, China; 3. Nanshan Mining Co., Ltd., Anhui Masteel Mining Resources Group, Ma'anshan 243000, China)

Abstract: Aiming at the problem of the manganese (Mn^{2+})-containing wastewater treatment and the safe treatment and disposal of sludge in municipal sewage treatment plants, the sludge of a sewage treatment plant in Hefei City was pyrolyzed under CO_2 atmosphere and $550\text{ }^\circ\text{C}$, and modified with 3 mol/L KOH. Composite modified sludge biochar (CMSB) was prepared and used for the treatment of Mn^{2+} -containing wastewater. The experimental results show that the adsorption capacity of Mn^{2+} can reach 37.63 mg/g at a pH value of 4 and a dosage of 1.0 g/L of CMSB. The adsorption behavior of Mn^{2+} by CMSB can be well fitted by the quasi-second-order kinetic model and the Langmuir isotherm model. The thermodynamic analysis results show that the adsorption process is spontaneous, endothermic and entropic. The main adsorption mechanisms include the complexation of oxygen-containing functional groups, π -bond, electrostatic attraction and cation exchange. The research results can provide technical support and theoretical basis for the safe disposal of sludge and the treatment of wastewater containing Mn^{2+} in municipal sewage treatment plants.

Key words: sludge biochar; composite modification; pyrolysis; adsorption; manganese-containing wastewater

收稿日期: 2022-03-07; 修回日期: 2022-09-25

基金项目: 国家自然科学基金区域创新发展联合基金资助项目(U19A20108)

作者简介: 鲍福星(1996—), 男, 安徽宿州人, 合肥工业大学硕士生;

岳正波(1980—), 男, 河南济源人, 博士, 合肥工业大学教授, 博士生导师;

吴文涛(1972—), 男, 安徽合肥人, 博士, 合肥工业大学教授, 硕士生导师, 通信作者, E-mail: wwthfut@126.com.

锰(Mn^{2+})是人体所需微量元素之一,但当水体中的 Mn^{2+} 质量浓度超过 0.1 mg/L 时,不仅会使水体产生异味,还会对人类神经系统造成损伤,导致智力障碍^[1]。氧化法、沉淀法、生物法、吸附法是目前去除废水中 Mn^{2+} 的主要方法^[2]。其中,吸附法具有操作简便、成本低、污泥产量少、再生能力强等优点,是治理 Mn^{2+} 污染的一种有效技术^[1]。沸石、黏土矿物、纳米颗粒、聚合物等吸附剂已广泛用于 Mn^{2+} 去除工艺^[1,3],但这些吸附剂存在吸附效率低、选择性低、制备过程复杂等缺点。因此,寻找低成本、来源广、适用性强、吸附效率高的 Mn^{2+} 吸附剂是目前相关研究的焦点。

截至 2020 年,我国污泥产生量达 $(6\ 000 \sim 9\ 000) \times 10^4\ t^{[4]}$ 。热解是处置污泥的一种有效技术,可以根除病原菌,还可得到大量的生物炭吸附材料,并且高温热解后污泥中的重金属会得到进一步稳定,有效降低原始污泥重金属环境风险^[4-5]。

原始污泥生物炭(sludge biochar, SB)的比表面积低、表面官能团较少,对重金属离子的吸附能力较差^[6],因此需要进行改性处理。在物理改性方法中,采用 CO_2 改性得到的生物炭具有更高的比表面积^[7]。化学改性方法主要有酸处理、碱处理、氧化、硫化、金属掺杂^[6]等,其中 KOH 改性 SB 的比表面积更高,其表面负电荷和官能团数量也显著增加^[8-9]。文献^[10-11]研究表明,与单一改性方法相比,采用物理改性与化学改性联用的复合改性方法时,所制备的生物炭吸附性能更佳。

本研究以城市污水处理厂污泥为生物质,使用复合改性方法(即 CO_2 物理改性与 KOH 化学改性联用)制备 SB,以期制备适用性广、吸附性能高的 SB 吸附剂,并进一步研究其处理含 Mn^{2+} 废水的吸附特性与主要作用机制。

1 实验材料与分析方法

1.1 材料与试剂

污泥从安徽省合肥市某污水处理厂取得,含水量为 80%,将其置于 105 °C 烘箱中烘至恒质量,经破碎机破碎后过 200 目筛,装入样品袋中标记备用。 Mn^{2+} 溶液使用硫酸锰($MnSO_4 \cdot H_2O$) (分析纯,天津市致远化学试剂有限公司)制备。KOH 试剂为分析纯,购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 SB 材料的制备

1) CO_2 物理改性。首先称取 5 g 干燥后的 SB,放入瓷舟并置于管式炉中,以 CO_2 为载气,流

量为 200 mL/min,在升温速率 5 °C/min、热解温度 550 °C、停留时间 1 h 的条件下进行热解,并在 CO_2 气氛下冷却至室温,得到 CO_2 物理改性污泥生物炭(CO_2 -sludge biochar, CSB)。

2) KOH 化学改性。将制取的 1 g CSB 浸入 10 mL 3 mol/L KOH 溶液中,并在摇床中反应 24 h(室温,120 r/min),然后过滤分离,使用离子水清洗固体残留物至上清液为中性。将样品放入恒温鼓风干燥箱(60 °C)烘干,研磨后过 200 目筛,得到粉末状的复合改性污泥生物炭(composite modified sludge biochar, CMSB)。吸附 Mn^{2+} 后的 CMSB 表示为 CMSB-Mn。

1.3 实验设计与分析

使用 Design Expert 软件(8.0.4 版,美国 Stat-Ease, Inc. 公司)在响应面法(response surface methodology, RSM)下应用 Box-Behnken 模型进行实验设计,考察 pH 值(取值为 4、6、8)、吸附剂 CMSB 投加量(取值为 1.0、1.5、2.0 g/L)和初始 Mn^{2+} 质量浓度(取值为 25、50、75 mg/L)对 Mn^{2+} 吸附量的影响。按照设计方案,在 250 mL 锥形瓶中将一定量的 CMSB 投入 Mn^{2+} 溶液,然后在 25 °C 以 120 r/min 机械摇动 10 h。吸附后,通过 0.45 μm 微孔过滤器过滤后测试剩余的 Mn^{2+} 质量浓度。 Mn^{2+} 吸附量 Q 、去除率 R 的计算公式为:

$$Q = [(\rho_0 - \rho_e)V]/m \quad (1)$$

$$R = [(\rho_0 - \rho_e)/\rho_0] \times 100\% \quad (2)$$

其中: ρ_0 为吸附前溶液中 Mn^{2+} 质量浓度,即 Mn^{2+} 初始质量浓度; ρ_e 为吸附后溶液中 Mn^{2+} 质量浓度; V 为溶液体积; m 为吸附剂 CMSB 的质量。

动力学数据采用准一级动力学模型和准二级动力学模型描述^[12];吸附等温线数据采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型拟合^[13-14];使用 van't Hoff 方程研究热力学特性^[15]。

1.4 分析方法

SB 和 CSB 样品依据美国环境保护署 3050B 方法^[16]消解后,使用 Agilent 7500cx 电感耦合等离子体质谱仪(inductively coupled plasma-mass spectrometer, ICP-MS)(美国安捷伦科技公司)检测样品中 Mn、Zn、Cr、Pb、Ni、Cu、As 的质量比。使用 ESCALAB 250 Xi 型 X 射线光电子能谱仪(美国赛默飞世尔科技公司)进行 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)分析,测定 CMSB 和 CMSB-Mn 的元素类型和价态

分布。使用 D/MAX-2500 型 X 射线衍射仪(日本理学株式会社)进行 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)分析,测定 CMSB、CMSB-Mn 表面的结晶物。采用 Nicolet 6700 傅里叶变换红外光谱仪(美国赛默飞世尔科技公司)进行傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)分析,对 CSB、CMSB、CMSB-Mn 的表面官能团组成进行定性测定。使用 SU8020 场发射扫描电子显微镜(field emission scanning electron microscope, FESEM)(日立公司)观察样品形貌。使用 Zeta 电位计测量 CMSB 的表面电位。采用 Autosorb-iQ3 比表面积及孔径分析仪(美国康塔仪器公司)测量 CSB 和 CMSB 孔结构和比表面积。采用 Agilent 7500cx ICP-MS 检测吸附过程中析出的阳离子 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 。

采用高碘酸钾分光光度法^[17],用 722N 可见分光光度计(上海佑科仪器仪表有限公司)检测 Mn^{2+} 质量浓度。所有吸附实验均为 3 个重复,以无吸附剂作为对照组。所得数据使用 Origin Pro 8.0 进行分析。

2 实验结果与讨论

2.1 重金属质量比变化

污泥热解前后的重金属质量比变化见表 1 所列。由表 1 可知,热解后的 CSB 中各重金属质量比均高于 SB,这主要是由于在 550 °C 时污泥中有机物减少的质量远大于其中重金属减少的质量,从而使 CSB 中富集大量重金属^[18]。但 CSB 中的重金属质量比均符合文献^[19]中 A 级污泥标准,而且高温热解后污泥中的重金属会得到进一步的稳定,不存在析出风险^[4]。

表 1 污泥热解前后的重金属质量比变化 单位:mg/kg

样品名称	Mn	Zn	Cr	Pb	Ni	Cu	As
标准 A 级		1 200	500	300	100	500	30
SB	400	710	130	47	34	26	—
CSB	540	810	180	58	37	66	15

2.2 材料的表征

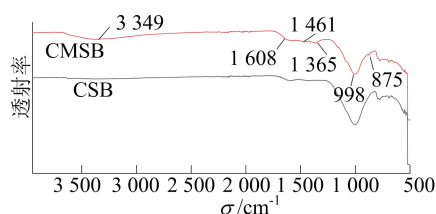
CSB、CMSB 的 BET 比表面积和孔隙特性见表 2 所列。

表 2 CSB、CMSB 的 BET 比表面积和孔隙特性

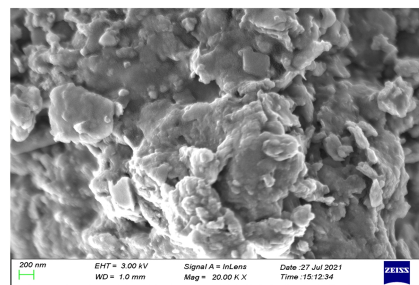
样品名称	比表面积/(m^2/g)	孔隙/(cm^3/g)	孔径/nm
CSB	56.77	0.092	33.60
CMSB	171.46	0.289	33.67

CSB、CMSB 的比表面积分别为 56.77、171.46 m^2/g ,经过 KOH 改性后比表面积和孔隙都增加 3 倍以上,形成的孔隙主要为中孔(2~50 nm),而中孔在吸附过程中起着至关重要的作用^[20]。

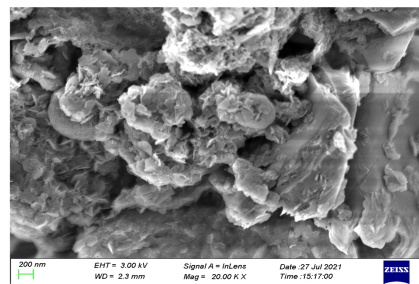
CSB、CMSB 的 FTIR 谱图和 FESEM 图像如图 1 所示。



(a) CSB和CMSB的FTIR谱图



(b) CSB的FESEM图像



(c) CMSB的FESEM图像

图 1 CSB、CMSB 的 FTIR 谱图和 FESEM 图像

由图 1a 可知:3 349、1 608 cm^{-1} 吸收峰分别对应于 $-OH$ 、 $C=C$ 或 $C=O$ 吸收振动峰^[21]; 1 461 cm^{-1} 处峰是由于 CO_3^{2-} 或 $-COOH$ 的伸缩振动^[14]; 1 365 cm^{-1} 处峰是由于 $-CH$ 的伸缩振动; 998 cm^{-1} 处观察到非常强的吸收峰,表明存在 $Si-O-Si$ 或 $Si-O-C$ 键^[1]; 875 cm^{-1} 处峰归因于芳烃的 $C-H$ 弯曲振动^[3]。通过 KOH 的活化,出现一系列新的吸收峰,如 $-OH$ 、 CO_3^{2-} 或 $-COOH$,而 $C=C$ 或 $C=O$ 的吸收峰也有所增强,说明 KOH 碱处理改性可以增加 CMSB 的含氧官能团数量^[3];芳烃 $C-H$ 吸收峰的出现说明 KOH 碱处理增加了 CMSB 的芳香官能团数量^[20];而 $Si-O-Si$ 或 $Si-O-C$ 吸收峰有所减弱,这是由于 KOH 碱处理的脱矿作用^[20]。由图 1b、图 1c 可

知,CMSB具有相对平坦的表面结构,而经过 KOH 处理的 CMSB 具有较好的多孔结构,表面有大量的孔和坑,可以提供更多的吸附位点。

2.3 Box-Behnken 设计与统计分析

采用 RSM 的 Box-Behnken 模型设计来实现一个由 12 次实验加 5 个中心点组成的二次模型。CMSB 对 Mn^{2+} 的吸附量实验值 Box-Behnken 设计方案见表 3 所列。

表 3 Box-Behnken 设计方案及结果

实验 序号	影响因素			响应值 Q / (mg/g)
	pH	CMSB 投加量/(g/L)	ρ_0 /(mg/L)	
1	8	1.5	25	17.50
2	6	1.5	50	33.95
3	6	1.5	50	35.00
4	4	1.5	25	17.50
5	4	1.5	75	35.70
6	8	2.0	50	25.00
7	6	2.0	25	12.50
8	8	1.0	50	44.92
9	6	1.0	75	46.38
10	4	2.0	50	25.00
11	4	1.0	50	37.63
12	6	2.0	75	31.75
13	6	1.0	25	29.17
14	6	1.5	50	33.95
15	6	1.5	50	35.00
16	6	1.5	50	32.20
17	8	1.5	75	40.08

通过 Box-Behnken 设计和输入变量得到预

测最佳点的二次方程,然后根据 CMSB 的实验结果,得出响应值(吸附量 Q)与 3 个自变量(因素 A 为 pH 值、因素 B 为 CMSB 投加量、因素 C 为 Mn^{2+} 初始质量浓度 ρ_0)之间的关系为:

$$Q = 34.02 + 1.46A - 7.98B + 9.65C - 1.82AB + 1.09AC + 0.51BC - 1.57A^2 + 0.6869B^2 - 4.76C^2 \quad (3)$$

为了讨论基于 RSM 分析建立的回归模型是否接近真实的函数关系,需对模型进行方差分析和显著性检验。通常模型的 F 值越大、 P 值越小表示模型越显著,而失拟项不显著($P > 0.05$)则表示该模型在整个回归区域内能实现较好的拟合分析^[9]。基于 RSM 的吸附量模型方差分析结果见表 4 所列。由表 4 可知,响应值拟合得到的回归模型具有高度的显著性($P < 0.0001$),且均未出现失拟现象($P > 0.05$),这表明本文实验条件下得到的回归方程能较好地反映吸附过程中 3 种影响因素对 CMSB 吸附能力的影响。 $P < 0.05$ 表示模型项显著,因此, A 、 B 、 C 、 AB 、 A^2 、 C^2 是重要的模型项。

不同 pH 值和 CMSB 投加量下的 Q 三维响应面图如图 2 所示。

从图 2 可以看出,在 pH=4、CMSB 投加量为 1.0 g/L 的条件下,CMSB 对 Mn^{2+} 的吸附量为 37.63 mg/g,去除率为 75.26%。CMSB 在低 pH 值条件下依然保持优异的吸附性能,表明 CMSB 具有很强的适用性和实际应用性。

表 4 基于 RSM 的吸附量模型方差分析结果

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	1 401.11	9	155.68	123.44	< 0.000 1	显著
A	17.01	1	17.01	13.49	0.007 9	
B	509.60	1	509.60	404.09	< 0.000 1	
C	745.66	1	745.66	591.26	< 0.000 1	
AB	13.29	1	13.29	10.54	0.014 1	
AC	4.79	1	4.79	3.79	0.092 5	
BC	1.04	1	1.04	0.825	0.393 9	
A^2	10.37	1	10.37	8.22	0.024 1	
B^2	1.99	1	1.99	1.58	0.249 7	
C^2	95.28	1	95.28	75.55	< 0.000 1	
残差	8.83	7	1.26			
失拟项	3.58	3	1.19	0.911 7	0.510 7	不显著
纯误差	5.24	4	1.31			
总和	1 409.94	16				

当 CMSB 投加量为 1.0 g/L 时,对 Mn^{2+} 的吸附量最大,而随着投加量增加,吸附量逐渐减小,说明在较小的投加量下,CMSB 可以完成对

Mn^{2+} 的高效吸附,即 CMSB 用于含 Mn^{2+} 废水的处理是经济有效的。但值得注意的是,只有在 pH=6、CMSB 投加量为 1.5 g/L 时,CMSB 对

Mn²⁺ 的去除率才能达到 100%，此时吸附量为 35.00 mg/g。

验吸附量 35.00 mg/g 较为接近。由此可知，CMSB 对 Mn²⁺ 的吸附为化学吸附，Mn²⁺ 与 CMSB 发生电子共享或电子转移^[12]。

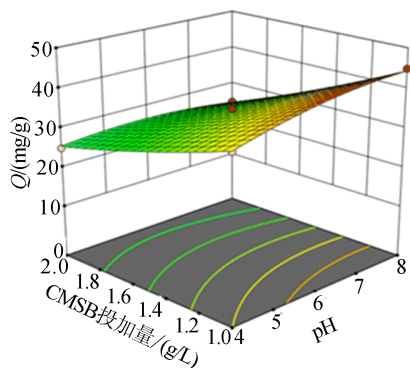
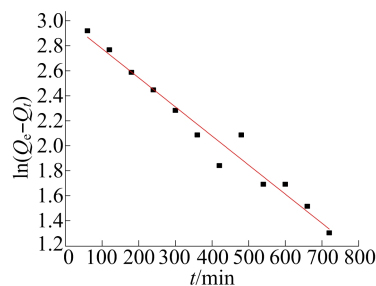


图 2 不同 pH 值和 CMSB 投加量下的 Q 三维响应面图

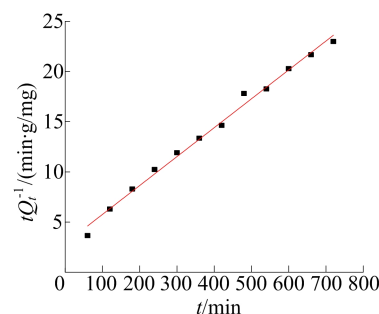
2.4 吸附动力学分析

2 种动力学模型拟合曲线如图 3 所示。图 3 中， Q_e 为平衡吸附量。

2 种动力学模型拟合参数取值见表 5 所列。表 5 中， R^2 为拟合优度。由表 5 可知：准二级动力学模型拟合 Mn²⁺ 吸附动力学数据 ($R^2 = 0.99$)；准一级动力学模型 ($R^2 = 0.96$)，准二级动力学模型拟合的最大吸附量为 34.70 mg/g，与实



(a) 准一级动力学模型



(b) 准二级动力学模型

图 3 2 种动力学模型拟合曲线

表 5 2 种动力学模型拟合参数取值

准一级动力学模型			准二级动力学模型		
$Q_e/(mg/g)$	K_1/min^{-1}	R^2	$Q_e/(mg/g)$	$K_2/[g/(mg \cdot min)]$	R^2
20.28	0.002 3	0.96	34.70	2.9×10^{-4}	0.99

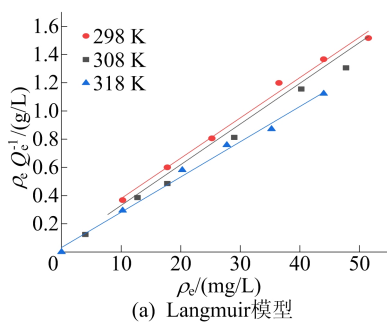
2.5 吸附等温线分析

Langmuir 模型、Freundlich 模型等温线拟合如图 4 所示，2 种模型拟合的吸附常数见表 6 所列。

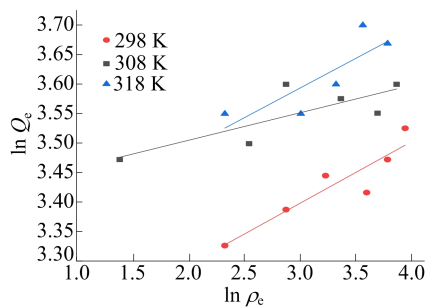
与 Freundlich 模型的拟合效果相比，Langmuir 模型拟合数据较好，在 298、308、318 K 的情况下， R^2 都大于 0.99，表明 CMSB 对 Mn²⁺ 吸附

是单层的^[12]。

随着温度升高，CMSB 对 Mn²⁺ 的吸附量也逐渐提高，说明对 Mn²⁺ 的吸附过程是吸热的。当 R_L 值在 0~1 之间时，吸附过程是有利的，当 $R_L > 1$ 时，吸附过程是不利的^[13]。在本研究中， R_L 值均在 0~1 范围内，表明 CMSB 对溶液中 Mn²⁺ 的吸附效果较好。



(a) Langmuir 模型



(b) Freundlich 模型

图 4 Langmuir 模型、Freundlich 模型等温线拟合图

表 6 Langmuir 模型、Freundlich 模型吸附等温线拟合数据

等温线模型	参数	温度/K		
		298	308	318
Langmuir 模型	R^2	0.991 7	0.998 3	0.991 1
	$Q_e/(mg/g)$	34.66	35.00	40.00
	$K_L/(L/mg)$	0.304	0.684	0.775
	R_L	0.061	0.028	0.025
Freundlich 模型	R^2	0.820 0	0.550 0	0.590 0

2.6 热力学分析

将 $\ln K$ 与 $1/T$ 拟合绘制线性曲线(K 为无量纲平衡常数),结果如图 5 所示,拟合得到的线性曲线斜率为吸附焓 ΔH ,截距为吸附熵 ΔS 。

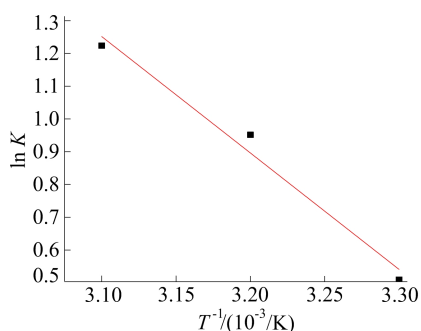


图 5 热力学拟合曲线

通过线性回归计算,得到热力学参数吉布斯自由能 ΔG 以及 ΔH 、 ΔS ,见表 7 所列。由表 7 可知, $\Delta G < 0$ 、 $\Delta H > 0$ 、 $\Delta S > 0$,此结果表明 CMSB 对 Mn^{2+} 的吸附是自发、吸热和熵增的。随着温

度升高, $|\Delta G|$ 增大,表明在高温环境下吸附变得更加自发。 $\Delta S > 0$,表明 Mn^{2+} 在 CMSB 表面吸附时,固液系统的无序程度增加^[15]。

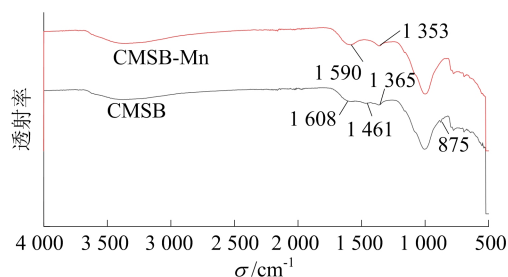
表 7 热力学分析拟合参数取值

参数	温度/K		
	298	308	318
$\ln K$	0.51	0.95	1.22
$\Delta G/(kJ/mol)$	-1.26	-2.43	-3.23
$\Delta H/(kJ/mol)$	29.55		
$\Delta S/[J/(mol \cdot K)]$	102.01		

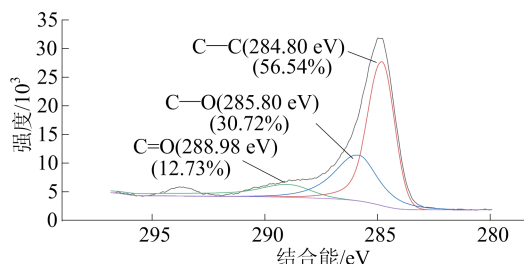
2.7 吸附机制分析

CMSB、CMSB-Mn 的 FTIR 谱图和 XPS 谱图如图 6 所示。由图 6a 可知:吸附 Mn^{2+} 后, $-COOH(1461\text{ cm}^{-1})$ 峰消失,说明含氧官能团,尤其是 $-COOH$ 参与反应,即含氧官能团与 Mn^{2+} 之间发生表面络合作用;芳烃的 $C-H$ 弯曲振动吸收峰(875 cm^{-1})消失, $C=C$ 的振动峰也明显发生了变化,由 CMSB 的 1608 cm^{-1} 处偏移到 1590 cm^{-1} 处。这些结果证实了 $Mn^{2+}-\pi$ 键作用对 Mn^{2+} 吸附过程的影响^[22]。

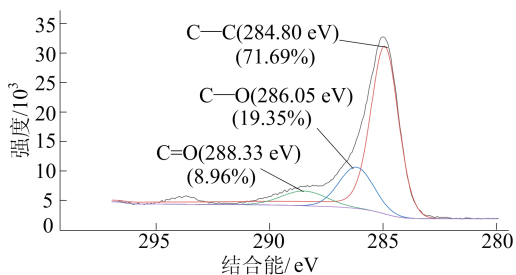
为进一步探究 CMSB 对 Mn^{2+} 的吸附机理,采用 XPS 分析吸附前后 CMSB 表面化学特征变化。由图 6b 可知,CMSB 的高分辨率 $C1s$ XPS 光谱可以分为 3 个子峰,分别代表 $C-C(284.80\text{ eV})$ 、 $C-O(285.80\text{ eV})$ 、 $C=O(288.98\text{ eV})$ ^[8],峰形比例分别为 56.54%、30.72%、12.73%。



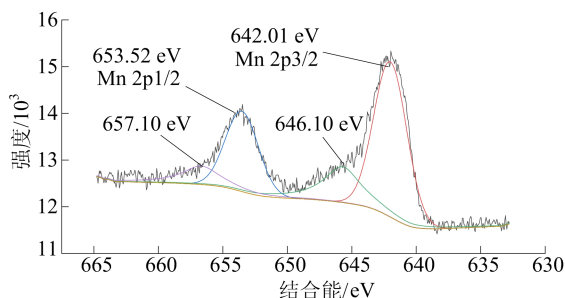
(a) CMSB和CMSB-Mn的FTIR谱图



(b) CMSB的C 1s XPS谱图



(c) CMSB-Mn的C 1s XPS谱图



(d) CMSB-Mn的Mn 2p XPS谱图

图 6 CMSB、CMSB-Mn 的 FTIR 谱图和 XPS 谱图

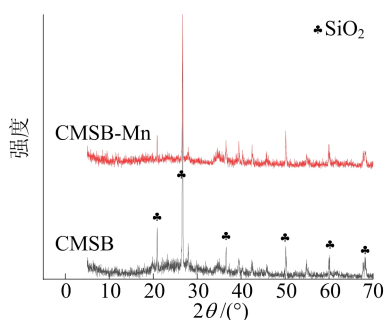
从图 6c 可以看出,吸附 Mn^{2+} 后,CMSB-Mn 的 C—O、C=O 峰值位置分别移至 286.05、288.33 eV,C—O、C=O 峰形比例也分别降至 19.35%、8.96%,这进一步说明 C—O、C=O 等含氧官能团与 Mn^{2+} 发生化学相互作用^[15]。

由图 6d 可知,吸附 Mn^{2+} 后,CMSB-Mn 的 Mn 2p 光谱被分为 4 个峰,包括 653.52 eV 处的 Mn 2p_{1/2}、642.01 eV 处的 Mn 2p_{3/2} 及 646.10、657.10 eV 处的卫星峰,Mn 2p_{1/2} 与 Mn 2p_{3/2} 之间约 12.00 eV 的能量差和卫星峰的出现表明,

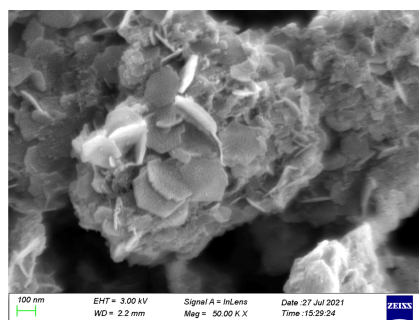
Mn 在吸附后以二价离子的形式存在^[3]。

CMSB、CMSB-Mn 的 XRD 分析结果和 CMSB-Mn 的 FESEM 图像如图 7 所示。

由图 7a 可知,吸附前后 XRD 谱图相似,在 2θ 为 20.83° (100)、 26.59° (101)、 36.49° (110)、 50.05° (112)、 59.86° (211)、 68.20° (301) 处的衍射峰均为 SiO_2 (PDF # 83-0539) 特征峰,没有检测到新的物相,表明 Mn^{2+} 吸附不是由于沉淀,而是通过在 CMSB 表面形成复合物而被去除。



(a) CMSB 和 CMSB-Mn 的 XRD 分析结果



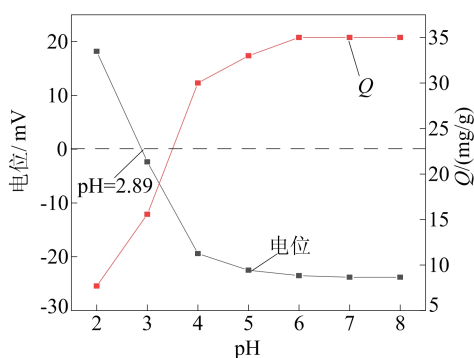
(b) CMSB-Mn 的 FESEM 图像

图 7 CMSB、CMSB-Mn 的 XRD 分析结果和 CMSB-Mn 的 FESEM 图像

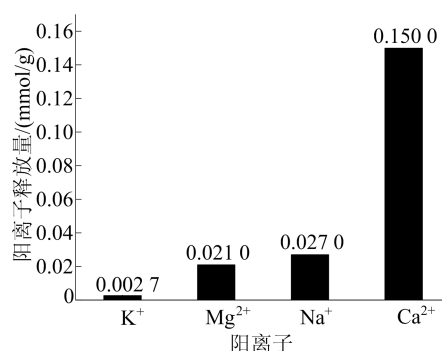
由图 7b 可知,吸附 Mn^{2+} 后的 CMSB-Mn 表面可以观察到大量的片状物,这些片状物可能是 CMSB 与 Mn^{2+} 形成的络合物^[23]。结合 FTIR 谱图和 XPS 谱图分析可知,吸附后形成了一 COOMn^+ 。

CMSB 的零电荷点 (point of zero charge,

PZC) 和阳离子释放结果如图 8 所示。由图 8a 可知,CMSB 的 PZC 是在 $\text{pH}=2.89$,因此,当溶液 $\text{pH}<2.89$ 时,CMSB 表面带正电荷,当 $\text{pH}>2.89$ 时,CMSB 的表面电荷变为负电荷,这是由于羟基离子 (OH^-) 和氢离子的去质子化,增强了与带正电荷的 Mn^{2+} 溶液的静电相互作用^[24]。



(a) 零电荷点测定



(b) 阳离子释放量

图 8 CMSB 的零电荷点测定结果和阳离子释放结果

由图 8b 可知, K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 呈现净释放量。 K^+ 和 Na^+ 不能与 CMSB 表面的官能团配位或形成沉淀物,因此其释放量应与 Mn^{2+} 的静电离子交换有关; Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的释放是由于表面官能团在吸附过程中的溶解或解离^[25]。其中 Ca^{2+} 净释放量达到 0.1500 mmol/g,溶液中

Mn^{2+} 与吸附剂 CMSB 表面 Ca^{2+} 发生的离子交换可以模拟^[26] 为 $\equiv\text{Ca} + \text{Mn}^{2+} \rightarrow \equiv\text{Mn} + \text{Ca}^{2+}$ 。

综上所述,CMSB 对 Mn^{2+} 的吸附机制如下:

① 含氧官能团,尤其是一 COOH 与 Mn^{2+} 之间发生表面络合作用,形成了一 COOMn^+ ; ② 芳烃 C—H 或 C=C 与 Mn^{2+} 形成 $\text{Mn}^{2+}-\pi$ 键; ③ 带负

电荷的 CMSB 与阳离子 Mn^{2+} 的静电吸引作用;
④ K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等阳离子与 Mn^{2+} 离子交换作用。

2.8 经济性分析

生物炭生产系统的经济可行性在很大程度上取决于原料、生产成本和产生价值。由于污泥属于废弃物,有关污泥经济性的研究中通常将其价格视为 0;并且从城市污水厂获得污泥还可以获得政府补贴费用^[27],通常为 95 元/t,与成本为 200~250 元/t 的秸秆等农林废弃物相比^[28],原料成本大幅减少。参照文献^[29]的计算方法,在实验室条件下,制备 1 kg CMSB 的生产成本中,干燥费用为 7.04 元,水费为 0.009 75 元,破碎费用为 0.117 元, CO_2 费用为 3.96 元,热解费用为 5.04 元,KOH 费用为 50.4 元,总计约为 66.57 元;如果使用工业规模的 KOH (3.00 元/kg),KOH 费用仅为 5.04 元,那么总价约为 21.21 元。与成本为 32.50~39.00 元/kg 的商业活性炭相比^[30],CMSB 是一种潜在的高性价比吸附剂,可以合理地用于处理含 Mn^{2+} 废水。

3 结 论

本文以城市污水处理厂污泥为原料,对其采用 CO_2 气氛热解物理改性和 KOH 化学改性的联合改性方法进行处理,成功制备一种经济且高效的复合改性污泥生物炭(CMSB)。复合改性不仅可以改善 SB 的比表面积和孔隙结构,还可增加其表面含氧官能团数量。使用 Box-Behnken 模型进行实验设计,发现 CMSB 在 pH=4、投加量为 1.0 g/L 时,对 Mn^{2+} 的吸附量可达 37.63 mg/g。 Mn^{2+} 在 CMSB 上的吸附行为可以用准二级动力学模型和 Langmuir 等温线模型很好地进行拟合,热力学分析结果表明吸附过程是自发、吸热、熵增的。CMSB 对 Mn^{2+} 的吸附机制为含氧官能团的络合作用形成 $-COOMn^+$ 、 π 键作用、静电吸引作用、离子交换作用。

[参 考 文 献]

- [1] LI Y C, HUANG H, XU Z, et al. Mechanism study on manganese(II) removal from acid mine wastewater using red mud and its application to a lab-scale column[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 253: 119955.
- [2] NECULITA C M, ROSA E. A review of the implications and challenges of manganese removal from mine drainage [J]. *Chemosphere*, 2019, 214: 491-510.
- [3] AN Q, MIAO Y, ZHAO B, et al. An alkali modified biochar for enhancing Mn^{2+} adsorption: performance and chemical mechanism[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 248: 122895.
- [4] 姜媛媛,王彦,段文焱,等. 市政污泥热解过程中重金属迁移特性及环境效应评估[J]. *环境科学*, 2021, 42(6): 2966-2974.
- [5] SINGH S, KUMAR V, DHANJAL D S, et al. A sustainable paradigm of sewage sludge biochar: valorization, opportunities, challenges and future prospects[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 269: 122259.
- [6] HUANG W H, LEE D J, HUANG C P. Modification on biochars for applications: a research update[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 319: 124100.
- [7] YEK P N Y, LI C, PENG W X, et al. Production of modified biochar to treat landfill leachate using integrated microwave pyrolytic CO_2 activation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 425: 131886.
- [8] ZHANG J J, SHAO J G, JIN Q Z, et al. Sludge-based biochar activation to enhance Pb(II) adsorption[J]. *Fuel*, 2019, 252: 101-108.
- [9] 周佳丽,林伟雄,关智杰,等. 响应曲面法优化 KOH 改性污泥生物炭的制备及其强化去除 Pb(II) 的研究[J]. *环境科学学报*, 2022, 42(8): 194-207.
- [10] ZHANG L G, PAN J S, LIU L, et al. Combined physical and chemical activation of sludge-based adsorbent enhances Cr(VI) removal from wastewater[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 238: 117904.
- [11] 孙聪. 物理-化学联合活化法制备果树枝条活性炭的实验研究[D]. 徐州:中国矿业大学, 2020.
- [12] DU X L, CUI S S, FANG X, et al. Adsorption of Cd(II), Cu(II), and Zn(II) by granules prepared using sludge from a drinking water purification plant[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(6): 104530.
- [13] ZHOU Q W, LIAO B H, LIN L N, et al. Adsorption of Cu(II) and Cd(II) from aqueous solutions by ferromanganese binary oxide-biochar composites[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 615: 115-122.
- [14] WANG Y Y, LIU Y X, LU H H, et al. Competitive adsorption of Pb(II), Cu(II), and Zn(II) ions onto hydroxyapatite-biochar nanocomposite in aqueous solutions[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2018, 261: 53-61.
- [15] BULIN C, MA Z Y, GUO T, et al. Magnetic graphene oxide nanocomposite: one-pot preparation, adsorption performance and mechanism for aqueous Mn(II) and Zn(II) [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2021, 156: 110130.
- [16] U. S. EPA. Method 3050B: acid digestion of sediments, sludges, and soils; Revision 2[Z]. Washington, DC: United States Environmental Protection Agency, 1996.
- [17] 国家环境保护局标准处. 水质 锰的测定 高碘酸钾分光光度法; GB 11906—1989[S]. [出版地不详; 出版者不详], 1989: 244-246.
- [18] 刁韩杰,张进,王敏艳,等. 高温热解对污泥炭特性及其重

- 金属形态变化的影响[J]. 环境工程, 2019, 37(3): 29-34.
- [19] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 农用污泥污染物控制标准: GB 4284—2018[S]. [出版地不详: 出版者不详], 2018: 2.
- [20] PANAHI H K S, DEHHAGHI M, OK Y S, et al. A comprehensive review of engineered biochar: production, characteristics, and environmental applications[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 270: 122462.
- [21] ZHANG Y, TANG J Y, ZHANG W J, et al. Preparation of ultrahigh-surface-area sludge biopolymers-based carbon using alkali treatment for organic matters recovery coupled to catalytic pyrolysis[J]. Journal of Environmental Sciences, 2021, 106: 83-96.
- [22] CUI X Q, FANG S Y, YAO Y Q, et al. Potential mechanisms of cadmium removal from aqueous solution by *Canna indica* derived biochar[J]. Science of the Total Environment, 2016, 562: 517-525.
- [23] HUANG M J, ZHANG Y, XIANG W, et al. Efficient adsorption of Mn(II) by layered double hydroxides intercalated with diethylenetriaminepentaacetic acid and the mechanistic study[J]. Journal of Environmental Sciences, 2019, 85: 56-65.
- [24] AMRAN F, ZAINI M A A. Sodium hydroxide-activated *Casuarina* empty fruit, isotherm, kinetics and thermodynamics of methylene blue and congo red adsorption[J]. Environmental Technology & Innovation, 2021, 23: 101727.
- [25] 潘紫倩, 黄华军, 何小武, 等. 污泥液化生物炭对亚甲基蓝的吸附特性及机理[J]. 中国环境科学, 2020, 40(1): 217-226.
- [26] KAZAK O, TOR A. In situ preparation of magnetic hydrochar by co-hydrothermal treatment of waste vinasse with red mud and its adsorption property for Pb(II) in aqueous solution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 393: 122391.
- [27] 速朝锋. 污泥快速热解特性及技术经济性评价[D]. 武汉: 华中科技大学, 2016.
- [28] 姜志翔. 生物炭技术缓解温室气体排放的潜力评估[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013.
- [29] ZHANG R Y, ZHENG X X, CHEN B H, et al. Enhanced adsorption of sulfamethoxazole from aqueous solution by Fe-impregnated graphited biochar[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 256: 120662.
- [30] PAP S, RADONIC J, TRIFUNOVIC S, et al. Evaluation of the adsorption potential of eco-friendly activated carbon prepared from cherry kernels for the removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ from aqueous wastes[J]. Journal of Environmental Management, 2016, 184: 297-306.

(责任编辑 张淑艳)

(上接第 1321 页)

- [20] 黄成燕, 王佐成, 胡荣, 等. 草在深圳水径大型矿山群水土生态修复中的应用[J]. 中国水土保持, 2021(12): 14-23.
- [21] 杜忠毓, 王剑武, 邢文黎, 等. 喀斯特锑矿植被恢复区植物多样性及群落稳定性[J]. 环境科学研究, 2023, 36(1): 188-197.
- [22] WOCH M W, STEFANOWICZ A M, STANEK M. Waste heaps left by historical Zn-Pb ore mining are hotspots of species diversity of beech forest understory vegetation[J]. Science of the Total Environment, 2017, 599/600: 32-41.
- [23] 宋红艳, 孙彩丽, 柴宗政. 黔西北铅锌矿废渣场优势草本植物种群生态位及种间关系[J]. 草地学报, 2022, 30(10): 2764-2771.
- [24] 沈佳怡, 高铭晶, 刘钰, 等. 典型草本植物对镉锌铜污染河道底泥的修复[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2022, 28(1): 40-48.
- [25] 邢丹, 刘鸿雁, 于萍萍, 等. 黔西北铅锌矿区植物群落分布及其对重金属的迁移特征[J]. 生态学报, 2012, 32(3): 796-804.
- [26] 吴胜兰. 苕麻种质对贫瘠土壤适应性评价及其机制[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2021.
- [27] 徐晓莹, 谢泯生, 卞杰松, 等. 尾矿区优势植物五节芒对重金属的吸收效能研究[J]. 宝鸡文理学院学报(自然科学版), 2019, 39(4): 55-60.
- [28] 王磊, 温远光, 周晓果, 等. 尾巨桉与红锥混交对林下植被和土壤性质的影响[J]. 生态环境学报, 2022, 31(7): 1340-1349.
- [29] 王依瑞, 王彦辉, 段文标, 等. 黄土高原刺槐人工林郁闭度对林下植物多样性特征的影响[J]. 应用生态学报, 2023, 34(2): 305-314.
- [30] 马丰丰, 潘高, 李锡泉, 等. 桂西南喀斯特山地木本植物群落种间关系及 CCA 排序[J]. 北京林业大学学报, 2017, 39(6): 32-44.
- [31] 张明霞, 王得祥, 康冰, 等. 秦岭华山松天然次生林优势种群的种间联结性[J]. 林业科学, 2015, 51(1): 12-21.
- [32] 关追追, 赵江宁, 邱权, 等. 楸树人工林生长规律及其最优生长模型研究: 以河南省洛宁县楸树为例[J]. 森林工程, 2021, 37(2): 1-10.
- [33] 江上喜. 造林密度对 6 年生杉木幼林生长及林下光环境的影响[J]. 亚热带农业研究, 2022, 18(4): 223-228.
- [34] 徐芳, 张亚红, 刘敏, 等. 废弃采石场生态修复植物的抗旱性评价[J]. 江西农业学报, 2019, 31(10): 57-62.
- [35] 高丽霞. 矿山植被生态恢复技术及植被生态稳定性跟踪评估研究[R]. 广州: 仲恺农业工程学院, 2008.
- [36] 关军洪, 曹钰, 吴天煜, 等. 北京首云铁矿废弃地植被修复调查研究[J]. 中国园林, 2017, 33(11): 13-18.
- [37] 唐佳, 陈芝兰, 方江平. 女贞属植物在西藏林芝的生态适应性研究[J]. 西藏科技, 2018(8): 69-72.

(责任编辑 胡亚敏)