

分类号: X703

密 级: 公开

单位代码: 10363

学 号: 2220630108

不同来源污泥生物炭制备及其对重金属 Pb^{2+} 的吸附 性能研究

PREPARATION OF SLUDGE BIOCHAR FROM DIFFERENT SOURCES AND ITS ADSORPTION PERFORMANCE ON HEAVY METAL Pb^{2+}

学生姓名: 潘玲慧

指导教师: 徐大勇 (教授)

专 业: 环境科学与工程

研究方向: 环境生态修复工程

论文答辩日期: 2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：潘论慧

日期： 年 月 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密☐，在__年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密☒。

学位论文作者签名：潘玲慧

指导教师签名：徐大勇

日期： 年 月 日

日期： 年 月 日

不同来源污泥生物炭制备及其对重金属 Pb^{2+} 的吸附 性能研究

摘要

污泥作为污水处理过程中产生的主要副产物，其资源化利用一直面临严峻挑战。全球每年产生的污泥量高达数亿吨，然而其高值化利用率普遍偏低，目前大部分污泥仍采用填埋或焚烧等传统处理方式，不仅造成了资源的严重浪费，还引发了二次污染等环境问题。近年来，随着工业化的快速发展，重金属污染问题也日益突出，对生态环境和人类健康构成严重威胁。在此背景下，将污泥制备成生物炭已成为研究热点，热解过程不仅可以将污泥中的有机碳固定，实现碳封存，减少温室气体排放，所得生物炭还可有效用于含重金属废水的处理，实现“以废治污”的目标。

值得注意的是，目前关于污泥生物炭的研究多局限于单一污泥来源，但不同来源的污泥所制备的生物炭在吸附性能和机理方面存在显著差异，而这将影响污泥生物炭的制备及其应用。因此，本研究选取市政污泥（MS）、汽车涂装污泥（ACS）和电镀污泥（ES）三种典型污泥作为原料，分别制备粉末生物炭及复合生物炭颗粒，系统考察其对重金属 Pb^{2+} 的吸附特性及其作用机理。主要结论如下：

（1）热解温度（300~700 °C）对不同来源污泥生物炭的制备及其内源重金属稳定性的影响。结果表明，MS、ACS 和 ES 在热解时均随着温度升高其生物炭产率降低，挥发分含量显著下降，灰分含量增

加。但不同污泥生物炭比表面积随热解温度升高而表现出不一致的变化趋势，其中，市政污泥生物炭的比表面积随温度升高而持续增大，在 700 °C 时达到最高 22.27 m²/g，而电镀污泥和汽车涂装污泥生物炭的比表面积分别在 300 °C（74.22 m²/g）和 400 °C（63.26 m²/g）时达到峰值，随后随温度升高而降低。随着热解温度的升高，污泥内源重金属稳定性增强，与原始污泥相比，生物炭重金属浸出率普遍降低，尤其是市政污泥中的重金属 Ni，浸出率由 87.38% 降低至 6.02%，汽车涂装污泥中的 Cu，Pb，Cd 分别由 24.63%、15.41%、9.03% 降低至 9.45%、3.81% 和 0.01%。

（2）不同来源污泥生物炭对重金属 Pb²⁺ 的吸附性能影响。通过吸附实验可知 ACSBC400 吸附性能最好，在投加量为 0.15 mg/L，Pb²⁺ 浓度为 200 mg/L，溶液体积为 100 mL 时，其吸附容量高达 1138.27 mg/g，分别是 MSBC400 和 ESBC400 的 40 倍和 6.8 倍。溶液 pH 值对 ACSBC400 的吸附性能影响最为显著，当 pH 从 2 升至 7 时，ACSBC400 对 Pb²⁺ 的吸附容量从 84.92 mg/g 提升至 1132.40 mg/g。三种生物炭粉末的吸附过程更符合拟二级动力学模型，吸附机制以化学吸附为主导。等温吸附研究表明，MSBC400 的吸附特征更符合 Langmuir 单分子层吸附模型，而 ESBC400 和 ACSBC400 则更符合 Freundlich 多层吸附模型。三种生物炭的吸附作用机制具有明显差异：MSBC400 主要通过物理吸附、静电引力及阳离子- π 作用实现 Pb²⁺ 的去除；ESBC400 的吸附过程涉及离子交换、表面络合及沉淀作用；ACSBC400 则以络合作用、共沉淀和离子交换为主要吸附机制。

(3)不同污泥混合比对污泥生物炭粒制备及其吸附性能的影响。

实验表明, $\text{MESBCP}_{4:1}$ 和 $\text{MACSBCP}_{4:1}$ 时, 复合污泥生物炭粒在投加量为 3.0 g/L 时对 Pb^{2+} 的去除率分别达到 90.51% 和 93.54% , 显著优于单一 MSBCP 生物炭粒 (3.33%), 且对 pH 值变化表现出更强的适应性。三种炭粒对 Pb^{2+} 的吸附更符合拟一级动力学模型, 表明物理吸附起主要作用。 MSBCP 炭粒的吸附行为符合 Langmuir 模型, 而 $\text{MESBCP}_{4:1}$ 和 $\text{MACSBCP}_{4:1}$ 复合炭粒则更符合 Freundlich 模型。通过将三种生物炭粒应用于实际废水以及固定床柱实验中, 结果表明通过不同污泥配比制备的生物炭粒其吸附性能不受实际废水性质的限制, 具有良好的实际应用性能。通过吸附前后的 SEM-EDS 、 XRD 、 FTIR 、 XPS 等表征, 单一的 MSBC 炭粒对 Pb^{2+} 的吸附机理主要包括静电引力、孔隙吸附和表面络合, 而 $\text{MESBCP}_{4:1}$ 和 $\text{MACSBCP}_{4:1}$ 配比制备的生物炭粒其吸附机理主要包括化学沉淀、离子交换和官能团络合, 并伴随静电引力、孔隙吸附。

关键词: 污泥, 污泥生物炭, 污泥生物炭粒, 吸附性能, 含 Pb^{2+} 废水

PREPARATION OF SLUDGE BIOCHAR FROM DIFFERENT SOURCES AND ITS ADSORPTION PERFORMANCE ON HEAVY METAL Pb^{2+}

ABSTRACT

As a major by-product of sewage treatment, sludge presents significant challenges in resource utilization. Global annual sludge production exceeds hundreds of millions of metric tons, yet its high-value utilization rate remains critically low. Conventional disposal methods such as landfill and incineration not only result in resource wastage but also induce secondary environmental pollution. Concurrently, rapid industrialization has exacerbated heavy metal contamination, posing severe threats to ecosystems and human health. In this context, sludge-derived biochar has emerged as a promising solution. Pyrolysis technology enables carbon sequestration through organic carbon immobilization, thereby mitigating greenhouse gas emissions, while simultaneously facilitating the treatment of heavy metal-laden wastewater via a "waste-to-remediation" approach. Notably, existing studies on sludge biochar predominantly focus on single-source materials, overlooking substantial variations in adsorption performance and mechanisms across sludge types. To address this gap, this study systematically investigated three representative sludge categories: municipal sludge (MS), Automotive coating sludge (ACS), and electroplating sludge (ES). Both powdered biochar and composite biochar pellets were synthesized to evaluate their adsorption capacities and mechanistic behaviors toward Pb^{2+} . Through the experimental study, the following main conclusions were drawn:

(1) Effect of pyrolysis temperature (300-700 °C) on the preparation of biochar from different sources of sludge and its endogenous heavy metal stability. The results showed that the biochar yields of MS, ACS and ES decreased with increasing

temperature, the volatile matter content decreased significantly and the ash content increased during pyrolysis. However, the specific surface areas of different sludge biochars showed inconsistent trends with increasing pyrolysis temperature, among which, the specific surface area of municipal sludge biochars trends diverged significantly: MS-derived biochar demonstrated progressive increases, peaking at 22.27 m²/g (700 °C), whereas ES and IS biochars achieved maxima at 300 °C (74.22 m²/g) and 400 °C (63.26 m²/g), respectively, followed by subsequent declines. Enhanced pyrolysis temperatures improved endogenous heavy metal stability, markedly reducing leaching rates. Notably, Ni leaching from MS biochar decreased from 87.38% to 6.02%, while Cu, Pb, and Cd leaching from IS biochar declined from 24.63%, 15.41%, and 9.03% to 9.45%, 3.81%, and 0.01%, respectively. (2) Effect of adsorption performance of sludge biochar from different sources on heavy metal Pb²⁺. ACSBC400 exhibited superior adsorption capacity (1138.27 mg/g at 0.15 g/L dosage, 200 mg/L Pb²⁺, 100 mL solution), exceeding MSBC400 and ESBC400 by 40-fold and 6.8-fold, respectively. Solution pH critically influenced ACSBC400 performance, with Pb²⁺ adsorption increasing from 84.92 mg/g (pH=2) to 1132.40 mg/g (pH=7). Pseudo-second-order kinetics governed adsorption processes across all biochars, indicating chemisorption dominance. Isothermal analysis revealed MSBC400 conformed to Langmuir monolayer adsorption (R²=0.98), while ESBC400 and ACSBC400 followed Freundlich multilayer models (R²>0.95). Mechanistic divergence was observed: MSBC400 relied on physical adsorption, electrostatic interactions, and Cation- π action; ESBC400 utilized ion exchange and surface complexation; ACSBC400 employed co-precipitation and functional group coordination.

(3) Effects of different sludge mixing ratios on the preparation of sludge biochar pellets and their adsorption performance. The experiments showed that the composite sludge biochar pellets at MESBCP₄₋₁ and MACSBCP₄₋₁ removed 90.51% and 93.54% of Pb²⁺ at the dosage of 3.0 g/L, outperforming single MSBCP biochar pellet (3.33%) while demonstrating enhanced pH resilience.. The adsorption of Pb²⁺ by the three charcoal pellets was more in line with the proposed one-level kinetic model, indicating

that physical adsorption played a major role. The adsorption behavior of MSBCP charcoal pellets was in line with the Langmuir model, while the composite charcoal pellets of MESBCP₄₋₁ and MACSBCP₄₋₁ were more in line with the Freundlich model. By applying the three kinds of biochar particles to real wastewater and fixed-bed column experiments, the results showed that the adsorption performance of the biochar particles prepared by different sludge ratios was not limited by the nature of real wastewater and had good practical application performance. Post-adsorption characterization (SEM-EDS, XRD, FTIR and XPS) revealed distinct adsorption mechanism of Pb²⁺: single MSBC pellet mainly includes electrostatic attraction, pore adsorption and surface complexation, whereas the MESBCP₄₋₁ and MACSBCP₄₋₁ mainly includes chemical precipitation, ion exchange and functional group complexation, accompanied by electrostatic attraction. Meanwhile, the adsorption mechanism of biochar particles prepared with MESBCP₄₋₁ and MACSBCP₄₋₁ mainly includes chemical precipitation, ion exchange and functional group complexation, accompanied by electrostatic attraction, pore adsorption.

KEY WORDS: Sludge, sludge biochar, sludge biochar pellets, adsorption performance, Pb²⁺-containing wastewater

目录

摘要.....	IV
ABSTRACT.....	VII
目录.....	X
第 1 章 绪论	1
1.1 重金属废水及其处理研究现状	1
1.1.1 重金属污染现状及危害.....	1
1.1.2 重金属废水处理技术.....	1
1.2 污泥生物炭研究现状	4
1.2.1 污泥性质及处理处置技术.....	4
1.2.2 污泥生物炭概述.....	5
1.2.3 污泥生物炭的制备及影响因素.....	5
1.2.4 污泥生物炭的改性.....	6
1.2.5 不同来源污泥生物炭特性差异的研究.....	8
1.3 污泥生物炭处理重金属废水的研究	9
1.3.1 污泥生物炭热点研究.....	9
1.3.2 污泥生物炭吸附重金属机理.....	10
1.3.3 污泥生物炭吸附重金属的应用.....	10
1.4 研究内容与技术路线	11
1.4.1 研究目的与意义.....	11
1.4.2 研究内容.....	12
1.4.3 技术路线.....	13
第 2 章 实验材料与研究方法	14
2.1 实验试剂与仪器	14
2.1.1 实验试剂.....	14
2.1.2 实验仪器.....	14
2.2 实验材料	15
2.2.1 污泥来源及预处理.....	15
2.3 实验方法	15
2.3.1 不同来源污泥生物炭的制备.....	15
2.3.2 污泥及污泥生物炭的理化性质分析.....	16
2.3.3 污泥生物炭的表征方法.....	17

2.3.4 污泥内源重金属总量及释出分析.....	17
2.3.5 Pb^{2+} 浓度测定方法	18
2.4 吸附实验	19
2.4.1 吸附动力学模型.....	19
2.4.2 吸附等温线模型.....	19
2.4.3 吸附热力学模型.....	19
第 3 章 热解温度对不同来源污泥生物炭的影响及特征分析.....	21
3.1 引言.....	21
3.2 结果与讨论	21
3.2.1 不同来源污泥化学成分分析.....	21
3.2.2 不同来源污泥及生物炭产率分析.....	22
3.2.3 不同来源污泥及生物炭工业分析.....	23
3.2.4 不同来源污泥及生物炭元素分析.....	24
3.2.5 不同来源污泥及生物炭 BET 分析	25
3.2.6 不同来源污泥及生物炭的重金属总量.....	26
3.2.7 不同来源污泥及生物炭重金属释出特征.....	27
3.3 本章小结	29
第 4 章 不同来源污泥生物炭对 Pb^{2+}的吸附性能及机理研究	31
4.1 引言.....	31
4.2 实验方案	31
4.2.1 材料与仪器.....	31
4.2.2 实验设计.....	31
4.3 污泥生物炭吸附性能	33
4.3.1 热解温度和投加量对 Pb^{2+} 吸附的影响	33
4.3.2 pH 值对 Pb^{2+} 吸附的影响.....	34
4.3.3 反应时间的影响.....	36
4.3.4 初始浓度的影响.....	37
4.3.5 反应温度的影响.....	38
4.3.6 吸附动力学.....	39
4.3.7 吸附等温线及吸附热力学.....	41
4.3.8 污泥生物炭对实际废水的应用研究.....	44
4.4 吸附机理探讨	45
4.4.1 SEM-EDS 分析	45
4.4.2 XRD 分析	47

4.4.3 FTIR 分析	49
4.4.4 XPS 分析	49
4.5 本章小结	53
第 5 章 不同来源污泥生物炭粒的制备及对 Pb²⁺ 吸附研究	55
5.1 引言	55
5.2 实验材料与方法	55
5.2.1 实验材料与仪器	55
5.2.2 污泥生物炭粒的制备	55
5.2.3 实验设计	56
5.3 污泥生物炭吸附特性	57
5.3.1 污泥生物炭粒的投加量对 Pb ²⁺ 吸附的影响	57
5.3.2 pH 值对 Pb ²⁺ 吸附的影响	59
5.3.3 反应时间的影响和吸附动力学	59
5.3.4 初始浓度和温度的影响	61
5.3.5 吸附等温线及吸附热力学分析	62
5.3.6 污泥生物炭粒的固定床柱实验研究	64
5.3.7 污泥生物炭粒对实际废水的处理效果	65
5.4 吸附机理探讨	66
5.4.1 SEM-EDS 分析	66
5.4.2 XRD 分析	68
5.4.3 FTIR 分析	68
5.4.4 XPS 分析	68
5.5 本章小结	73
第 6 章 结论与展望	74
6.1 结论	74
6.2 创新点	75
6.3 展望	75
参考文献	77
攻读硕士学位期间取得的研究成果	88
致谢	89

第 1 章 绪论

1.1 重金属废水及其处理研究现状

1.1.1 重金属污染现状及危害

重金属是指密度超过 4.5 g/cm^3 的金属, 包括 Cd、Hg、Pb、As、Cr、Cu、Ni、Zn 等^[1]。随着工业的快速发展, 如石油提炼、采矿、印刷、冶炼、电池制造及颜料生产等行业, 在产品生产、运输和使用过程中均会向环境排放含重金属的污染物, 这些金属最终通过直接或间接的方式进入到地表水、土壤及地下水中, 进一步加剧了重金属污染问题^[2]。由于重金属的不可降解性和在食物链中的富集, 环境中的重金属对人类健康构成严重威胁^[3]。例如, 即使是微量 ($>10 \mu\text{g/L}$) 的 Cd、Hg、Pb 和 As, 也可能引发多器官功能损伤, 包括肾脏、骨骼或造血系统, 并可能诱发神经系统疾病和恶性肿瘤, 此外, Cu、Ni 和 Zn 等重金属离子的过量接触则可能引起肝肾功能障碍和消化系统损伤^[4-7]。

Pb^{2+} 的危害尤为显著, 对人体许多器官具有很高的毒性作用。人体长时间暴露于高浓度铅环境中会使大脑和中枢神经系统严重受损, 可导致智力下降和学习障碍, 尤其是对儿童大脑造成严重后果^[8]。研究表明, 孕期铅暴露会干扰胎儿正常发育过程, 导致包括胎儿畸形、自然流产及死胎在内的多种不良妊娠。据估计, 全球范围内约 8 亿儿童存在血铅水平超标现象 ($\geq 5 \mu\text{g/dL}$), 由此引发的儿童智力发育障碍病例年发生率高达 60 万例^[9]。因此, 鉴于重金属离子特别是 Pb^{2+} 对生态系统显著的生物毒性和持久性污染, 在废水排放前必须对其进行有效去除, 从而最大限度地降低其对环境的潜在生态风险。

1.1.2 重金属废水处理技术

目前常用的重金属离子废水的处理方法主要包括化学沉淀法、离子交换法、膜分离技术、电化学法和吸附法^[10]。

(1) 化学沉淀法

化学沉淀法是指在废水处理过程中, 通过投加特定化学药剂与溶解态污染物发生作用, 使可溶性物质转化为不溶性沉淀物。该方法主要利用金属离子与氢氧根结合生成难溶化合物的特性, 以实现目标组分的分离去除, 也可采用硫化物沉淀法或碳酸盐沉淀法。通常需要结合混凝或过滤以实现沉淀物的有效去除。Chen

等^[11]人采用氢氧化钙、碳酸钠和硫化钠作为化学沉淀剂,可有效处理含 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 离子的废水体系,上述三种试剂对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的去除率均超过 99.99%,其中硫化钠对 Pb^{2+} 的去除效果达到 99.75%。Benalia 等^[12]利用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 Na_2CO_3 和 NaOH 去除工业废水中的 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} ,通过增加沉淀试剂剂量(10~400 mg/L),去除效率可达 90%以上。Li 等^[13]利用 CaCO_3 与重金属 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 共沉淀,对 Fe^{2+} 和 Cu^{2+} 去除率达到 99%,对 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 的去除率可达 98.4%和 93.8%,并显著降低含水率。

化学沉淀法操作简单,但该方法需要投加大量化学试剂,不仅增加处理成本,还可能导致二次污染,由此产生的污泥产量也会显著增加,相应的污泥处置难度也将进一步增加。同时,当水体中重金属离子浓度处于较低水平,化学沉淀法的去除效率显著降低,难以达到理想的处理效果。

(2) 离子交换法

离子交换法的基本原理是依靠离子交换剂中的可交换离子与液相介质中的目标金属阳离子进行。在实际应用中,离子交换树脂因其优异的交换性能而被广泛采用。Ahad 等^[14]人利用热稳定的丙烯酰胺锆(IV)磺酸酯(AaZrSs)复合材料去除各种金属离子,发现其对 Cd^{2+} 离子具有最大的去除率约为 98%。Moazeni 等^[15]探究了天然沸石对水溶液中 Pb^{2+} 的吸附性能,在弱酸性环境(pH 值为 3~5),接触时间为 15 min 至 60 min,吸附剂投加量在 20~50 g/L 范围内时,天然沸石对 Pb^{2+} 的去除效率最高。

离子交换法在处理效率、重金属选择性和污泥产量等方面具有显著优势。然而,离子交换树脂的制备成本较高,增加了运行费用,树脂再生过程中产生的废液可能造成严重的二次污染问题。

(3) 膜分离法

膜分离法去除重金属原理是利用膜的选择性透过特性,在外界能量(如压力差、浓度差)的驱动下实现重金属的分离,可分为微滤(MF)、超滤(UF)、纳滤(NF)和反渗透(RO)。Zhang 等^[16]设计了一种 3D 整合的 Zr-MOF-葡萄糖-聚多巴胺(Zr-MOF-GP)复合膜用于去除重金属 Pb^{2+} ,当 Pb^{2+} 浓度为 2000 ppm 时,去除率为 69.4%。Qiu 等^[17]基于传统复合薄膜(TFC)材料,成功开发了一种新型正向渗透膜(FO),该膜通过在表面构建带正电荷的纳米选择层,显著提升了膜

性能, 优化后的 FO 膜水通量达到 20.8 LMH, 同时对 Pb^{2+} 离子的截留效率超过 96%, 展现出优异的分性能。

膜分离技术具有高效的分离性能、简化的操作流程。然而仍存在膜污染导致的性能衰减、膜孔堵塞引起的通量下降、较高的维护成本等缺点。

(4) 电化学法

电化学主要包括电氧化、电沉积、电絮凝、电浮选等。Mao 等^[18]通过电吸附和电反应耦合过程从废水中去除重金属离子, 在 10 mg/L 金属硝酸盐和 100 mg/L 的 NaCl 二元混合溶液中, Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 七种重金属离子的去除效率可达 99%, 在七种金属硝酸盐共存 (10 mg/L) 且 NaCl 浓度为 100 mg/L 的多元溶液中, 该方法的处理效果依然稳定在 99% 左右。在高浓度七种金属硝酸盐 (50 mg/L) 溶液下, 重金属去除率仍高于 90 %。同时, 电吸附和电反应耦合过程即使在 20 次循环后仍保持出色的再生能力, 同时, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ /石墨烯电极显示出卓越的再生能力, 在 20 次循环后仍能保持其出色的去除性能。Wang 等^[19]利用秸秆废料衍生的石墨多孔碳纳米片进行电容式去离子去除重金属, 电极在 1.2 V 时对 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 的去除率分别为 91.5%、97.0% 和 100%。

电化学处理技术处理效率高, 能够适应不同水质条件的需求, 但其运行成本较高。

(5) 吸附法

吸附法是利用吸附材料表面及孔隙结构产生的物理化学作用, 实现对水体中重金属离子的特异性吸附, 从而达到重金属去除的目的。吸附法作为一种高效、经济且操作简便的水处理技术, 在重金属污染治理领域展现出显著的优势。常用的吸附材料有活性炭、金属有机框架、纳米零价铁、生物炭等^[20]。Shahrokhi-Shahraki 等^[21]人利用废轮胎制备活性炭应用于 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的去除, 三种重金属的吸附容量分别为 322.5、185.2 和 71.9 mg/g, 分别显著高于商品活性炭吸附性能 (42.5、15.0 和 14.0 mg/g)。Li 等^[22]利用硫化纳米零价铁去除重金属离子, S-nZVI 对 Hg (II)、Ag (I)、Cu (II) 和 Pb (II) 的去除速率较快, 仅在 5 min 内可实现 99% 以上的去除率。Zeng 等^[23]通过溶剂热法制备了用于汞污染的新型吸附剂 (Zn-IDC-AMT), 对 Hg^{2+} 具有优异的去除性能, 在最适 pH=3 条件下, 该材料的最大吸附容量为 2763.87 mg/g。

生物炭因其原材料来源广泛、成本更低、制备简单且易实现资源化利用被广泛应用于处理重金属废水。生物炭原料多来源于农业废弃物如稻草^[24,25]、石榴皮^[26]、竹子^[27]、树皮^[28]或餐厨垃圾^[29]、污泥^[30]。不同原料制备生物炭对重金属吸附性能不同，Dong 等^[31]利用杉木、竹木和稻草制备生物炭去除 Pb^{2+} ，稻草生物炭对 Pb^{2+} 的吸附量（153 mg/g）分别约为杉木和竹木生物炭吸附量的 2.8 倍和 1.9 倍。Liu 等^[32]利用猪舍污泥制备生物炭，对 Pb^{2+} 的最大吸附容量为 145 mg/g。

1.2 污泥生物炭研究现状

1.2.1 污泥性质及处理处置技术

随着我国经济的快速发展、污水处理设施日益完善，污水处理量不断提升，进而导致污泥产量急剧增加。据相关数据显示，2021 年我国的污泥总量达到 8060 万吨，预计到 2025 年，我国污泥年产量将超过 9000 万吨^[33]。污泥作为污水处理副产物，其成分复杂，包含大量有机物、病原微生物、重金属、有毒有害化合物和营养物质（C、N、P 等元素），因此具有“污染”与“资源”的双重属性^[34]。污泥若处理不当，不仅会造成严重的环境污染，还会导致资源浪费，在当前国家大力倡导节能减排、碳达峰、碳中和以及“无废城市”建设的背景下，如何合理处置污泥使其无害化、资源化利用尤为重要。

目前常用的污泥处理处置方法主要有填埋法、堆肥法、焚烧法、土地利用和建材利用等^[35]（图 1-1）。然而上述处置方法各有优劣，填埋法简单但不可持续，堆肥法资源化程度高但效率较低，焚烧法减量化效果显著但成本高且存在污染风险，土地利用和建材利用虽具有资源化潜力，但对污泥质量和处理技术要求较高。因此，探索更加绿色、环保且经济适用的污泥处理与处置技术，以实现其无害化和资源化利用，已成为当前研究的重点^[36]。

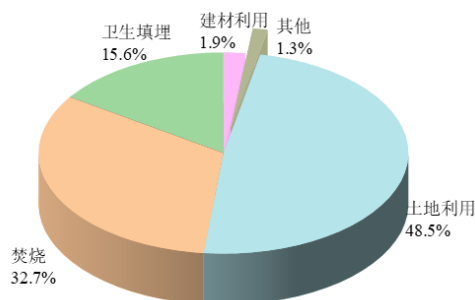


图1-1污泥处置方式

Fig.1-1 Disposal methods of sludge

污泥热解技术在处理过程中具有显著的环境优势。该技术不仅避免了二噁英和呋喃等有害气体的产生，还能有效实现污泥体积的减量化、病原微生物的灭活以及重金属的稳定化固定，此外，热解过程产生的污泥生物炭富含钾（K）、磷（P）、钙（Ca）、镁（Mg）等植物必需营养元素，不仅促进了养分的循环利用，还实现了碳的安全释放，使其可安全应用于土壤改良^[37]。基于其在资源化、无害化和减量化方面的多重优势，污泥热解技术已成为当前污泥处理领域的研究热点，并展现出广阔的应用前景。

1.2.2 污泥生物炭概述

污泥生物炭是指污泥在缺氧或无氧的条件下经高温热解制备而成的高稳定性富碳材料^[38]。其孔隙度发达且比表面积较大，同时富含高活性官能团和丰富的活性位点，具有较强的吸附性能等特点，可以作为吸附剂、催化剂和非金属碳材料活化剂、土壤改良剂，在环境修复、能源存储、农业利用等领域具有广泛的应用前景^[39, 40]。

1.2.3 污泥生物炭的制备及影响因素

污泥生物炭的制备方式主要有热裂解法、微波热解炭化法、水热炭化法等^[41]。热裂解法因其操作简便而成为最常用的制备方式，其主要流程如图 1-2 所示。

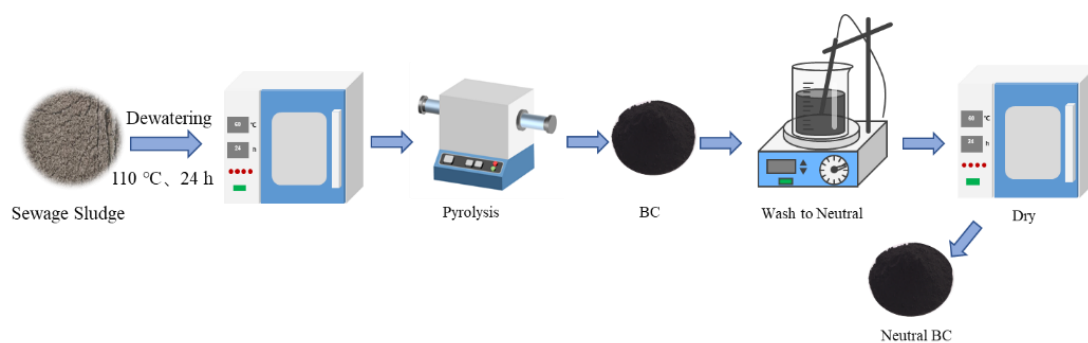


图1-2 污泥生物炭热解过程

Fig.1-2 Sludge biochar pyrolysis process

首先将经过预处理（包括脱水、干燥和粉碎等）的污泥置于管式炉或马弗炉内，通入一段时间 N_2 ，通过程序控温系统加热至设定范围（300~900 °C），使有机物发生热分解反应，可获得深色固体产物，即为污泥生物炭。热解分为慢速热解、快速热解。慢速热解以较慢的升温速率、较低的反应温度和较长的停留时间为特点；而快速热解则是在无氧条件下，以较快的升温速率（10~100 °C/s）和较短的停留时间（0.5~2s）进行^[42]。

污泥生物炭制备过程中影响因素有污泥性质、污泥来源、有机质含量、有机质组分比例、干污泥粒径以及污泥热解参数等^[43]。热解温度、热解时间和升温速率等参数的调控对产物性质具有显著影响^[44]。其中热解温度是一个重要的决定因素，对污泥生物炭的基本性质和孔隙结构形成产生影响，一般而言，随着热解温度的升高，生物炭的孔体积、比表面积、碳含量、芳香官能团含量均不断增加，生物炭的芳香化程度和疏水性不断增强，H、O 元素随之不断降低，从而产生了更多的微孔和中孔^[45]。Wei 等^[46]对污水污泥采取 300 °C~700 °C 的热解温度制备生物炭，随着热解温度升高，污泥生物炭的产率由 85.0%降低至 66.7%，灰分含量由 56.6%增加至 85.0%。升温速率过快，会导致污泥生物炭产率降低，减少了污泥与蒸气的接触时间，从而限制了污泥与蒸气再次反应的可能性。热解过程中，随着最终温度的提升及停留时间的增加，污泥中的挥发性物质得以充分释放，这一过程有利于促进炭材料内部孔隙结构的形成与发育。因此，在进行污泥处理时，需要注意选择适当的热解温度、热解时间和升温速率来达到最佳处理效果。

1.2.4 污泥生物炭的改性

污泥生物炭因其自身特性对重金属离子、有机污染物以及无机营养元素都有良好的吸附作用，因此可以对水污染进行有效处理。然而，仅利用污泥热解制备的生物炭，其理化性质相对较差，相应的吸附、催化能力有限，并未表现出令人满意的废水处理效果。故可以通过对污泥生物炭表面改性改善其结构特性和理化性质，从而得到更多的官能团种类、更多的孔隙和更大的比表面积，以达到处理效果。

污泥生物炭改性方法有物理改性和化学改性，化学改性一般主要包括酸改性、碱改性、金属化合物改性、纳米材料改性、黏土矿物改性、有机材料改性和气体改性等^[47]。

（1）物理改性

物理改性污泥生物炭的两种方法：在低温热解（400~750 °C）下，在气体和蒸汽等物理介质的存在下进行炭化；在气体气氛中进行高温热解（800~1200 °C）活化，以提高生物炭的孔隙度。为了扩孔和形成富碳热解固体产物的新孔隙，通常选择合适的氧化气体，如水蒸气、氧气和二氧化碳来活化产物。Alvarez 等^[48]使用 CO₂ 作为气体介质用于生物质热解，在热解过程中使用 CO₂ 后污泥生物炭

的表面积和孔隙体积增加, BET 表面积和孔隙体积分别从 $43 \text{ m}^2/\text{g}$ 增加到 $235 \text{ m}^2/\text{g}$ 和由 $0.09 \text{ cm}^3/\text{g}$ 增加至 $0.36 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。Monsalvo 等人^[49]利用 CO_2 活化好氧消化的污泥, 并在最佳条件下 (800°C , 停留时间 4 h) 得到最大的生物炭 BET 比表面积为 $97 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

(2) 酸改性

通常采用酸性溶液浸渍法对生物炭进行改性, 目的在于增强材料表面的酸性基团, 同时有效清除其表面附着的无机杂质。酸改试剂既包含无机酸 (硝酸、磷酸、盐酸), 也包括有机酸 (柠檬酸、乙酸) 等。Ma 等^[50]用磷酸改性污泥生物炭, 其比表面积由 $14.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 提高到 $41.6 \text{ m}^2/\text{g}$, 对环丙沙星的吸附量由 11.2 mg/g 提高到 15.0 mg/g 。唐雪娇等^[51]选用草酸改性污泥生物炭, 以吸附甲基橙性能为指标, 经过研究发现, 改性后的生物炭在相同时间内对甲基橙的吸附性能大幅提升, 经过分析得出改性后引入了 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$ 官能团, 故改性后的生物炭具有更多的吸附点位, 比表面积和孔体积增加、表面结构改善, 其物理、化学吸附能力大幅提升。Zhang^[52]使用盐酸和氢氟酸对污泥进行改性, 发现酸处理可以改善污泥生物炭的孔隙度, 促进铅离子与含氧官能团 ($-\text{COO}$ 或 $-\text{OH}$) 或 $\text{C}=\text{C}$ (π -电子) 键的络合, 其中氢氟酸改性效果最佳。

(3) 碱改性

碱改性方法是將生物炭浸泡在金属氢氧化物中, 其目的是促进生物炭孔隙结构的生长, 并在生物炭表面产生更多的氧化官能团。KOH 活化松木屑和污泥混合物后, 产生更多微孔, 生物炭的比表面积增加了 $3.9\sim 14.5$ 倍, 对 CO_2 吸附量增加到 $136.7\sim 182.0 \text{ mg/g}$ ^[53]。Liu 等^[54]将 KOH 与化粪池污泥制取的原炭按 $2:1$, $4:1$ 和 $5:1$ 的质量热解制备碱性生物炭, 随着 KOH 含量的增加, 磷酸吸附量大幅增加, 原料炭、 $5:1$ KOH 生物炭的磷酸吸附量分别为 27.83 mg/g 、 42.51 mg/g , 生物炭的表面积由原炭的 $64.21 \text{ m}^2/\text{g}$ 增加到 $5:1$ KOH 生物炭的 $82.90 \text{ m}^2/\text{g}$ 。Wang 等^[55]使用 KOH 活性污泥基生物炭负载的纳米零价铁, 经过 KOH 处理后的污泥生物炭对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附容量为 63.59 mg/g 。

(3) 过渡金属及金属化合物改性

金属改性生物炭可以改变生物炭的比表面积、金属元素含量、阳离子交换容量和表面电荷。利用金属盐或金属氧化物进行改性可以改变其吸附、催化和磁性

等特性。作为化学活化剂， ZnCl_2 有助于生物炭微孔和介孔的形成，Wang等^[56]将污泥在 ZnCl_2 溶液中浸渍后在微波热解炉中热解制得改性生物炭，改性后的污泥生物炭具有丰富的孔隙结构和较大的比表面积，与未改性的生物炭相比 Cu^{2+} 的吸附容量增加了2.7倍。 ZnCl_2 改性污泥生物炭吸附磺胺甲恶唑抗生素，加入 ZnCl_2 后的生物炭比表面积由 $105.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 增加至 $326.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ，磺胺甲恶唑吸附量是未改性吸附量的8倍^[57]。Bao等人^[58]使用Fe、Al、Ti等过渡金属对污泥进行改性，热解制取生物炭降解四环素，4 h内的四环素的降解效率分别为 51.7%（空白生物炭）、90.7%（铁生物炭）、58.0%（Al-生物炭），Fe改性污泥生物炭具有最佳的催化性能。

（4）氧化剂改性

H_2O_2 、 KMnO_4 等氧化剂改性生物炭不仅能提高生物炭的比表面积，还能引入含氧官能团。Zhang 等^[59]利用 H_2O_2 改性市政污泥并以水热炭化制备生物炭，研究改性后污泥生物炭内源重金属的迁移转化，促进了重金属在固体残留物中的稳定。

（5）纳米材料改性

将生物炭与金属纳米颗粒或层状纳米材料进行复合，可显著调控其结构特性（比表面积、孔隙分布等），有利于污染物的去除。例如，在纳米零价锌改性污泥生物炭除磷研究中，发现与未改性的污泥生物炭相比，复合材料的表面积和孔体积增加了一倍以上，且含有丰富的中孔和相当数量的微孔，90 min 最大磷吸附量为 186.5 mg/g ，显著提高了对磷的吸附容量^[60]。此外，Chen 等^[61]以城市污泥和葵花籽壳共热解所得的生物炭为载体，负载纳米零价铁（nZVI），对水中 Cr(VI) 去除能力增强，在初始 pH、初始 Cr(VI) 浓度、初始 nZVI-BC 剂量分别为 3.0、50 mg/L、1.0 g/L 的条件下，90 min 内 Cr(VI) 去除率约为 95%。

1.2.5 不同来源污泥生物炭特性差异的研究

污泥来源的多样性导致其生物炭在理化性质、结构特征和环境行为等方面存在显著差异。市政污泥生物炭主要来源于污水处理厂，其特性受污水成分和处理工艺的影响较大，包含污水中的悬浮固体、微生物、有机物以及各种化学药剂等。市政污泥生物炭通常具有较高的碳含量和丰富的孔隙结构，这与其含有较多的有机质和微生物残体有关。工业污泥则来源于电镀、印染、化工、冶金等工业生产过程，不同行业产生的污泥特性差异显著^[62]。例如，电镀污泥中富含铜、镍、铬

等重金属^[63,64]；印染污泥含有大量的有机染料，具有较高的色度和化学需氧量；化工污泥可能含有多种有毒有害的有机化合物和重金属，工业污泥的有机物含量和组成因行业而异，部分工业污泥的有机物含量较低，但毒性较强^[65]。农业污泥主要包括畜禽养殖废弃物处理产生的污泥以及农产品加工废水处理产生的污泥。畜禽养殖污泥含有丰富的有机物、氮、磷、钾等营养元素，同时，由于畜禽饲料中常添加一些抗生素和微量元素，畜禽养殖污泥中可能含有一定量的抗生素残留和重金属。

不同来源污泥生物炭的特性差异主要体现在元素组成、表面官能团、孔隙结构和热稳定性等方面^[66]。市政污泥生物炭通常具有较高的碳氮比和丰富的含氧官能团，而工业污泥生物炭可能含有特征性的无机成分。这些差异直接影响生物炭的吸附性能、催化活性和环境行为，进而决定其适用领域和应用效果。

1.3 污泥生物炭处理重金属废水的研究

1.3.1 污泥生物炭热点研究

利用 VOSviewer 软件可对某一研究领域的关键词进行共现分析并得到共现图谱，在共现图谱中圆形节点的大小与关键词出现频次呈正相关，从而能够了解与该关键词相关的研究热点。本研究使用关键词“sludge biochar”进行了文献检索并作共现图谱，经分析发现污泥生物炭的研究热点如图 1-3 所示。从图 1-3 中可以发现“heavy metal”、“pyrolysis”、“adsorption”等为高频词，表明这些主题是当前污泥生物炭研究的主要方向。由于污泥生物炭的比表面积大、孔隙结构发达，官能团丰富等，故对重金属吸附的吸附效果较好，且污泥原料易取得，制备工艺简单，成本较低。因此以重金属吸附为热点的污泥生物炭研究已成为该领域的重要研究方向，成为国内外学者研究污泥基生物炭的关注点之一。

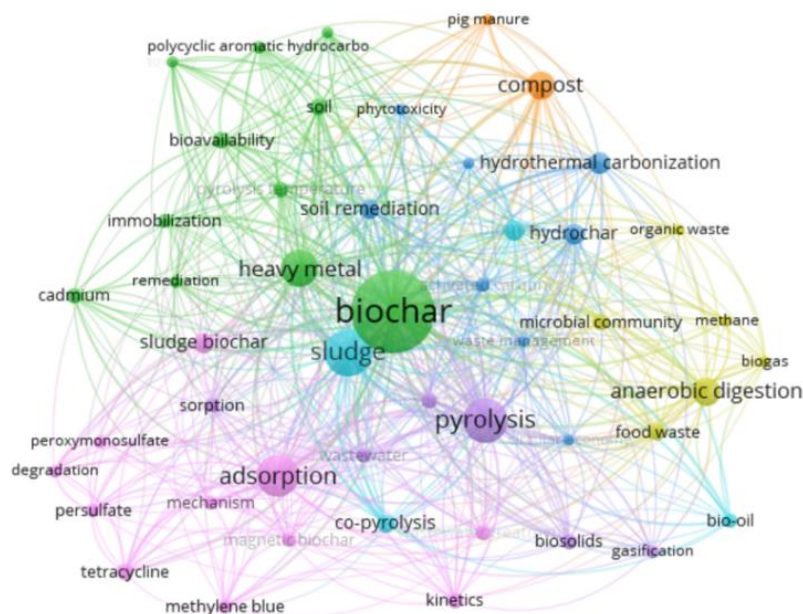


图1-3 污泥生物炭关键词共现图谱

Fig.1-3 Sludge biochar keyword co-occurrence mapping

1.3.2 污泥生物炭吸附重金属机理

污泥生物炭对重金属离子的吸附机制主要包括共沉淀、表面络合、阳离子交换及 π 离子作用等^[67]。共沉淀作用是生物炭中 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等无机成分与重金属离子发生反应生成沉淀；表面络合作用则是通过生物炭表面丰富的-OH、-COOH 等官能团与重金属离子配位结合；生物炭表层负载的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^{+} 等可交换性阳离子能够与溶液中的重金属离子产生离子交换作用；阳离子- π 作用则依赖于生物炭的芳香性和静电引力吸附重金属离子^[68]。在实际吸附过程中，这些机制往往并非独立作用，而是通过协同效应共同促进重金属离子的去除。

1.3.3 污泥生物炭吸附重金属的应用

Zhang 等^[69]利用 KOH 和 CH_3COOK 和 CO_2 活化污泥生物炭，研究了不同活化剂对污泥生物炭的理化性质和 Pb^{2+} 吸附性能的影响，KOH 活化的生物炭对 Pb^{2+} 的吸附能力 (57.48 mg/g) 最佳，该吸附过程以化学吸附为主，吸附机理涉及-OH、C=O 官能团与重金属 Pb^{2+} 发生表面络合。Ni 等^[70]以厌氧消化污泥为原料制备生物炭，该材料对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的饱和吸附容量分别达到 0.75 和 0.55 mmol/g，这主要是因为污泥生物炭表面羧基和酚羟基等活性基团与 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 之间形成的稳定络合物，从而实现了重金属离子的有效去除。李朝晖等^[71]在 300~600 °C 温度范围内制备污泥生物炭用于 Pb^{2+} 吸附，证实 Pb^{2+} 的去除主要依赖于与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、

K^+ 、 Na^+ 的离子交换、官能团表面络合及共沉淀作用。张晶然等^[72]采用 $KMnO_4$ 氧化改性污泥生物炭去除酸性矿山废水中 Cd^{2+} ，原生物炭和改性生物炭对 Cd^{2+} 的最大吸附量分别为 53.27 和 99.22 mg/g，并阐述污泥生物炭去除水溶液中 Cd^{2+} 的主要机理 Cd^{2+} 与含氧基团的络合、阳离子- π 作用及静电作用。徐昊等^[73]通过硝酸改性制备污泥基生物炭，并系统研究了其对复合重金属污染物的去除效能。该材料对初始浓度为 200 mg/L 和 150 mg/L 的锌铜复合溶液去除率分别达到 75.51% 和 87.12%。污泥基生物炭对两种重金属离子的去除主要包括胺基、硝基等官能团与金属离子发生络合反应、孔隙填充和静电作用。这些研究结果充分表明，通过污泥制备的生物炭在重金属污染治理方面具有显著的应用潜力。

1.4 研究内容与技术路线

1.4.1 研究目的与意义

重金属铅（Pb）污染的治理一直是环境科学领域亟待解决的重要问题。在众多治理方法中，吸附法因其经济性、高效性和操作简单而得到广泛应用^[74]。在吸附法中，吸附介质的选择是制约其吸附性能的关键因素。近年来，生物炭作为一种性能良好的吸附剂已被广泛应用于重金属环境污染治理中。基于废弃物资源化利用的理念，研究者多利用餐厨残余物、农作物秸秆、林业废弃物和污泥等生物质材料制备生物炭。其中，污水处理过程中产生的剩余污泥作为一种产量巨大且持续增长的副产物，其资源化利用途径备受关注。将污泥热解制备成生物炭并用于含铅废水的处理，不仅能够实现污染物的有效去除，同时也可达成污泥减量化、无害化及资源化的多重目标。

目前关于污泥生物炭的研究中，多集中于单一类型污泥生物炭的制备与表征，缺乏对多种来源污泥生物炭制备工艺、理化特性及环境行为差异的系统性研究。然而，污泥来源及其热解温度会显著影响最终产物的理化特性，例如，热解后污泥生物炭的比表面积、官能团含量和种类均有明显差异，重金属在热解过程中的迁移转化行为存在显著差异，进而影响其对重金属离子的吸附效能。因此，针对不同来源污泥（如市政污泥、汽车涂装污泥和电镀污泥）制备的生物炭进行系统性对比分析研究具有重要的理论和实践意义，研究结果将为不同来源污泥生物炭的制备及其在重金属污染治理中的应用提供理论依据。

1.4.2 研究内容

本研究以市政污泥、电镀污泥及汽车涂装污泥为原料制备污泥生物炭,明确不同来源污泥生物炭在产率、pH、比表面积以及内源重金属稳定化等理化性质方面的差异,并系统分析不同来源污泥生物炭对重金属 Pb^{2+} 的吸附性能及其作用机理。在此基础上,通过优化市政污泥与电镀污泥、汽车涂装污泥的配比参数,制备复合污泥生物炭颗粒,并将其应用于实际废水处理中以评估其重金属去除效能。主要研究内容如下:

(1) 热解温度对不同来源污泥生物炭的制备及其内源重金属稳定性影响研究。

以市政污泥、电镀污泥和汽车涂装污泥为原料,在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下制备污泥生物炭,分析不同温度热解对 3 种不同来源污泥生物炭的理化特性的影响,包括产率、比表面积、元素分析及工业分析等的变化特征。在此基础上,进一步探讨污泥来源对污泥及生物炭中重金属总量及其浸出特性的影响,评价不同来源污泥生物炭其重金属的生态风险。

(2) 不同来源污泥生物炭对 Pb^{2+} 的吸附性能及机理研究

本研究系统比较了市政污泥、电镀污泥及汽车涂装污泥三种不同来源生物炭对 Pb^{2+} 的吸附特性。通过控制 pH 值、温度、初始浓度和吸附时间等关键参数,考察了其对 Pb^{2+} 吸附的影响。采用吸附动力学模型、等温吸附模型及热力学模型对吸附过程进行分析,并探讨其在实际废水处理中的应用潜力。同时,运用 SEM、XRD、FT-IR 和 XPS 等表征技术,对生物炭的微观形貌、晶体结构及表面化学特性进行了全面表征。基于上述实验结果,深入探讨了污泥来源对生物炭吸附性能的作用机制,揭示了不同来源污泥生物炭与重金属 Pb^{2+} 离子的反应过程及其吸附机理。

(3) 不同来源污泥配比制备复合生物炭粒及其吸附机理研究

通过调控市政污泥与电镀污泥、汽车涂装污泥的配比制备复合生物炭粒并明确该复合生物炭粒对 Pb^{2+} 的吸附特性及其构效关系,分析溶液 pH 值、温度、初始浓度及接触时间对吸附性能的影响规律,揭示了复合生物炭粒对 Pb^{2+} 的吸附机制。采用拟一级和拟二级动力学模型对吸附过程进行动力学分析,同时结合 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对吸附特性进行描述。此外,通过固定床柱

动态吸附实验评估了生物炭粒的实际应用性能。

1.4.3 技术路线

本论文研究技术路线如图 1-4 所示。

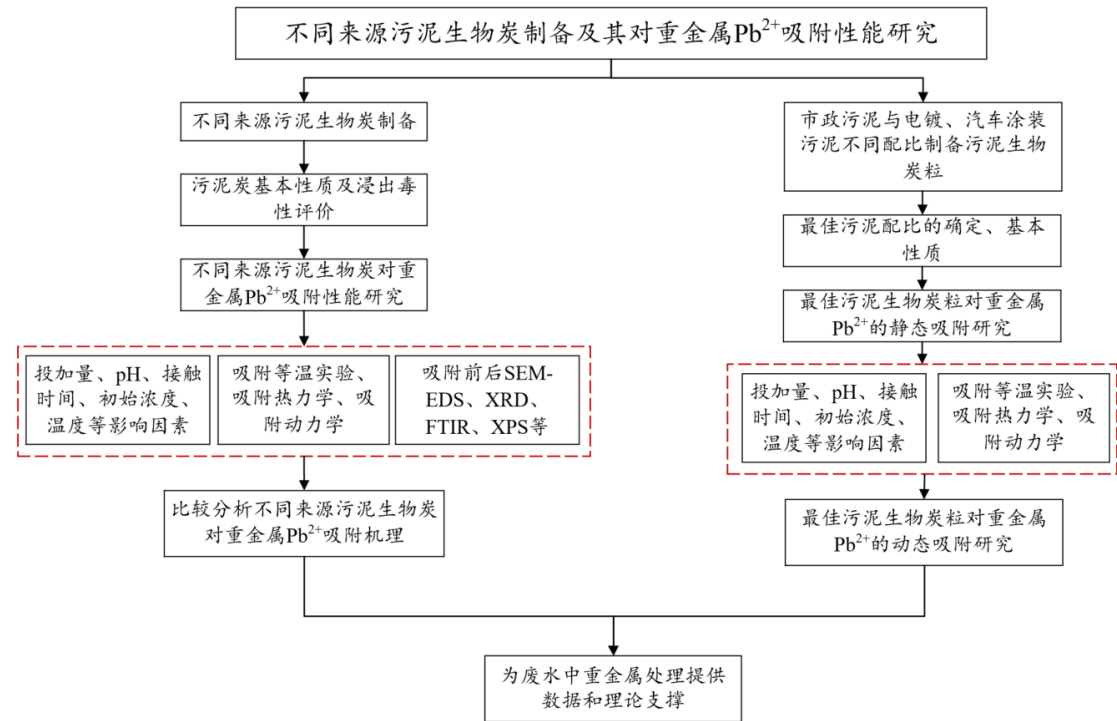


图 1-4 本研究技术路线

Fig.1-4 Technical route of this study

第 2 章 实验材料与研究方法

2.1 实验试剂与仪器

2.1.1 实验试剂

本实验所涉及的主要化学试剂详见表 2-1。所有试剂均为分析纯，且实验过程中所使用的溶液均采用去离子水进行配制。

表 2-1 实验试剂与药品

Table 2-1 Experimental reagents and drugs

实验药品	等级（纯度）	生产商
Pb 元素标准溶液	1000 mg/L, GR	国家有色金属分析测试中心
氢氧化钠	96%, A.R.	国药集团化学试剂有限公司
盐酸	36~38%, A.R.	国药集团化学试剂有限公司
硝酸	65~68%, A.R.	国药集团化学试剂有限公司
硫酸	95~98%, A.R.	国药集团化学试剂有限公司
高氯酸	60~72%, A.R.	国药集团化学试剂有限公司
氢氟酸	40%, A.R.	国药集团化学试剂有限公司
冰醋酸	99.8%, A.R.	国药集团化学试剂有限公司

2.1.2 实验仪器

本实验所用的仪器与设备如表 2-2 所示。

表 2-2 实验仪器与设备

Table 2-2 Experimental apparatus and equipment

实验仪器	型号	生产商
管式炉	MFLGKD206	芜湖科标仪器有限公司
pH 计	PHSJ-3F	上海仪电科学仪器股份有限公司
原子吸收分光光度计	WFX-220A	北京瑞利分析仪器有限公司
电子分析天平	HZK-FA210S	福建华志电子科技有限公司
真空干燥箱	DNG-9101-2	上海一恒科技有限公司
超纯水制造系统	Smart-S	上海和泰仪器有限公司
超声波清洗机	KH-300DE	昆山禾创超声仪器有限公司
高速离心机	H2-16K- II	河南可成仪器设备有限公司
恒温培养摇床	QHZ-123B	常州普天仪器制造有限公司

续表 2-2 实验仪器与设备

Table 2-2 Experimental apparatus and equipment

实验仪器	型号	生产商
六联磁力搅拌器	MMS6PRO	浙江群安科学仪器有限公司
微波消解仪	Jupiter-B	上海欣仪微波化学科技有限公司
Zeta 电位仪	Malvern Panalytical Zetasizer Pro	英国
X 射线荧光光谱仪	Panalytical Zetium	荷兰
元素分析仪	FlashSMART	ThermoFisher SCIENTIFIC
比表面积及孔径分析	ASAP 2460	麦克默瑞飞世尔科技有限公司
扫描电子显微镜	GeminiSEM 360	德国 ZEISS
X 射线衍射仪	D8 advance, 布鲁克	日本岛津
傅里叶红外光谱仪	Nicolet iS20	美国 Thermo Fisher Scientific
X 射线光电子能谱仪	Thermo Scientific K-Alpha	美国 Thermo Scientific

2.2 实验材料

2.2.1 污泥来源及预处理

本实验所用污泥包括市政污泥、电镀污泥和汽车涂装污泥三类，分别命名为 MS、ES、ACS，其分别采自芜湖市某污水处理厂、某电镀废水处理站以及某汽车喷漆废水处理站的剩余污泥处理单元。其中芜湖市某污水处理厂和汽车喷漆废水处理站污水处理工艺为 AAO 工艺；在电镀废水处理站，其前处理废水主要采用生化处理系统，包括厌氧生物法和好氧生物法（活性污泥法）。

样品预处理过程如下：首先将采集的污泥样品置于 105 °C 恒温干燥箱中进行脱水处理，直至达到恒重状态；随后使用粉碎机将干燥后的样品研磨成均匀粉末，并通过 200 目标准筛网进行筛分；最后将处理后的样品密封保存于密封袋中，以备后续实验使用。

2.3 实验方法

2.3.1 不同来源污泥生物炭的制备

将三种预处理后的干燥污泥样品分别置于真空管式炉中，在 N₂ 氛围下进行热解处理。以 10 °C/min 的恒定升温速率分别加热至 300 °C、400 °C、500 °C、

600 °C和 700 °C，并在各温度下停留 2 h 以确保充分热解。待反应体系自然冷却至室温后，终止氮气通入。随后，将热解产物依次进行酸洗处理和去离子水反复洗涤，直至滤液呈中性。将洗涤后的产物置于 60 °C恒温干燥箱中干燥，最后经二次研磨处理，过 100 目标准筛，根据温度对三种来源污泥生物炭分别命名为 MSBC（300~700）、ESBC（300~700）、ACSBC（400~700）备用。

2.3.2 污泥及污泥生物炭的理化性质分析

（1）污泥含水率的测定

称取适量污泥样品（ m_1 ）置于恒温干燥箱中，在 105 °C条件下持续烘干至恒重，冷却至室温后，记录干燥后质量（ m_2 ）。含水率计算公式如（2-1）：

$$\text{含水率} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (2-1)$$

（2）污泥 pH 测定

采用电子天平准确称取 1.00 g 污泥样品，置于 250 mL 烧杯中，量取 200 mL 超纯水于烧杯中，将烧杯置于磁力搅拌器上持续搅拌 30 min，确保样品充分分散。搅拌结束后，静置 30 min。待分层明显后，采用 pH 计对上清液进行 pH 值测定。

（3）污泥生物炭产率测定

污泥生物炭产率见公式（2-2）。

$$\text{产率} = \frac{m_1}{m} \times 100\% \quad (2-2)$$

式中： m 为热解前的污泥质量（g）； m_1 为热解后得到的污泥生物炭质量（g）。

（4）污泥及生物炭灰分、挥发分、固定碳

首先，在 N_2 条件下，称取一定质量样品置于管式炉中，以 850 °C恒温处理 30 min 后冷却称重，热解前后的质量差为挥发分含量；随后切换至有氧环境，在 850 °C继续恒温处理 30 min，前后质量差为固定碳含量；最终残留物即为灰分。各组分的含量均以质量分数（%）表示，计算公式如下：

$$\text{挥发分} = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\% \quad (2-3)$$

$$\text{固定碳} = \frac{m_1 - m_2}{m_0} \times 100\% \quad (2-4)$$

$$\text{灰分} = \frac{m_3}{m_0} \times 100\% \quad (2-5)$$

式中： m_0 为初始质量， m_1 为氮气氛围后质量， m_2 为有氧处理后质量， m_3 为

最终残留物质量。

2.3.3 污泥生物炭的表征方法

(1) 元素分析

采用元素分析仪对三种不同来源原污泥及其生物炭的 C、H、N 和 O 含量进行测定。

(2) X 射线荧光光谱分析

采用 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 测定三种原始污泥的主要化学成分。

(3) 比表面积分析

采用比表面积与孔径分析仪对生物炭样品的比表面积、孔径分布进行表征。具体操作步骤如下：首先将样品置于真空环境中，在 200 °C 条件下进行 12 h 的脱气预处理；随后，将样品转移至液氮环境中，通过氮气吸脱附法测定其比表面积及孔径分布特征。

(4) 零点电荷测定

使用纳米粒度计和 Zeta 电位分析仪对生物炭材料在酸碱溶液中的界面电荷分布特征进行分析。测定 pH 范围为 3~12。

(5) 扫描电镜分析

采用扫描电子显微镜 (SEM) 对污泥生物炭的表面形貌特征及微观结构进行表征分析。

(6) X 射线衍射分析

采用 X 射线衍射仪 (XRD) 对污泥生物炭样品晶体结构及物相组成进行测定分析。扫描范围为 5~80°，扫描速度为 5 °/min。

(7) 红外光谱分析

利用傅里叶变换红外光谱技术 (FTIR) 对污泥生物炭进行表面化学官能团表征，波长范围 400~4000 cm^{-1} 。

(8) X 射线光电子能谱

利用 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对生物炭进行表面化学组成及元素价态表征。

2.3.4 污泥内源重金属总量及释出分析

(1) 污泥及生物炭重金属总量测定

精准称取 0.1000 g 样品于聚四氟乙烯消解罐中，在通风橱设施内，依次加入 6 mL 浓硝酸、2 mL 浓盐酸、2 mL 氢氟酸，严格按照操作规则密封消解罐，并置于微波消解仪中，执行预设的消解流程。消解完全结束后，将消解罐移至赶酸器中，在 160 °C 条件下进行赶酸处理，直至溶液体积缩减至约 2 mL，待溶液冷却至室温后，将消解剩余液移入 50 mL 容量瓶中，用超纯水定容至刻度线，溶液经 0.45 μm 滤膜过滤后，采用原子吸收分光光度计测定样品中的金属元素总量。微波消解设定程序如下：

表 2-3 微波消解程序

Table 2-3 Microwave disintegration procedures

温度 (°C)	时间 (min)	功率 (W)
150	10	1000
180	05	1000
200	40	1000

(2) 污泥及生物炭的重金属释出测定

准确称取 2.0000 g 样品于 150 mL 锥形瓶中，加入 40 mL 浸提剂（配制方法：17.25 mL 冰醋酸定容至 1 L，pH 值调节至 2.64±0.05）。将样品置于恒温振荡培养箱中，在 22 °C 条件下以 160 r/min 的转速持续振荡 20 h。随后，使用离心机 3000 r/min 处理 20 min，分离上清液。上清液经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后，采用原子吸收分光光度法测定其中重金属元素的含量。

2.3.5 Pb²⁺浓度测定方法

吸附实验结束后，用 0.45 μm 滤膜对溶液进行过滤处理，并采用原子吸收分光光度法对溶液中剩余的 Pb²⁺浓度进行测定，每个实验设置 3 个平行样。

对 Pb²⁺的去除率和吸附量分别用式（2-6）、（2-7）表示。

$$\eta = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\% \quad (2-6)$$

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2-7)$$

式中：Q_e 为平衡吸附量，mg/g；C₀ 和 C_e 分别为溶液中 Pb²⁺的初始和平衡浓度，mg/L；η 为去除率，%；V 为溶液的体积，L；m 为吸附剂质量，g。

2.4 吸附实验

2.4.1 吸附动力学模型

为深入探究吸附过程的控速步骤和作用机制,本实验采用拟一级动力学、拟二级动力学、颗粒内扩散来描述不同来源污泥生物炭对 Pb^{2+} 的吸附动力学特征。各模型数学表达式如下:

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (2-8)$$

$$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e t} \quad (2-9)$$

$$Q_t = k_d t^{1/2} + C \quad (2-10)$$

式中: Q_e 、 Q_t 分别为吸附平衡时及 t 时刻时的吸附量, mg/g ; k_1 为拟一级吸附速率常数, h^{-1} ; k_2 为拟二级吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{h})$; k_d 为颗粒内扩散速率常数, $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{h}^{1/2})$ 。

2.4.2 吸附等温线模型

为探究不同来源污泥生物炭在不同温度条件下对 Pb^{2+} 的吸附特性,本研究采用 Langmuir 和 Freundlich 两种等温吸附模型对实验数据进行拟合分析,Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型方程如下:

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{K_L C_e + 1} \quad (2-11)$$

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2-12)$$

式中: C_e 为吸附平衡时 Pb^{2+} 离子浓度, mg/L ; Q_e 为平衡吸附量, mg/g ; Q_m 为生物炭最大吸附量, mg/g ; K_L 和 K_F 分别为 Freundlich 和 Langmuir 吸附常数, n 是表示吸附趋势大小的常数。

2.4.3 吸附热力学模型

对 Pb^{2+} 吸附数据进行热力学模型拟合,热力学参数吉布斯自由能变化 (ΔG^0)、焓变 (ΔH^0) 和熵变 (ΔS^0) 通过以下公式计算得到:

$$K^0 = \frac{1000 K_L M_A C^0}{r} \quad (2-13)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K^0 \quad (2-14)$$

$$\ln K^0 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (2-15)$$

式中, K_L 为 Langmuir 吸附常数; M_A 为溶质分子的摩尔质量, g/mol; T 代表热力学温度, K; R 是气体常数, 8.314 J/(mol·K); 将 $\ln K^0$ 对 $1/T$ 做线性拟合, 通过斜率和截距分别计算出 ΔH^0 和 ΔS^0 的值。

第 3 章 热解温度对不同来源污泥生物炭的影响及特征分析

3.1 引言

热解温度是影响污泥生物炭理化性质及重金属稳定性的主要因素，其不仅决定了有机质的分解程度，还直接影响着重金属的形态转化和迁移特性^[75]。一般而言，随着热解温度的升高，生物炭的碳含量、孔体积、比表面积和芳香官能团含量均会增加，且生物炭的芳香化程度和疏水性增强，而 H、O 元素随之降低。热解温度的升高增强了生物炭的芳香性，从而产生了更多的微孔和中孔^[76]。污泥中的大部分有毒重金属具有良好的热稳定性，热解后仍大量存在于生物炭中，不同的热解温度对不同重金属形态转化及稳定化效果具有差异性。因此，本章以市政污泥、汽车涂装污泥和电镀污泥为研究对象，系统探讨热解温度（300 °C、400 °C、500 °C、600 °C、700 °C）对污泥生物炭理化性质、重金属总量及浸出行为的影响，为污泥热解技术的优化及其资源化利用提供理论依据和数据支撑。

3.2 结果与讨论

3.2.1 不同来源污泥化学成分分析

如表 3-1 所示，用 X 射线荧光光谱法（XRF）对三种不同来源的原始污泥的化学组成进行了分析。结果表明，不同来源污泥的化学成分存在显著差异。具体而言，市政污泥以 SiO_2 (29.60%)、 Fe_2O_3 (21.46%)、 P_2O_5 (18.11%)、 Al_2O_3 (10.72%) 为主要成分；而汽车涂装污泥则以 CaO (60.72%)、 P_2O_5 (23.47%) 为主，其他金属氧化物（如 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 ）含量显著低于市政污泥和电镀污泥；电镀污泥中含有较高的 Fe_2O_3 (20.38%)、 CaO (14.86%)、 ZnO (12.44%) 等金属氧化物，其中 P_2O_5 含量 (18.29%) 与市政污泥相当，同时其 Al_2O_3 (8.13%) 含量高于汽车涂装污泥，且 Na_2O (8.01%)、 NiO 和 CuO 含量明显高于其他两类污泥。这种显著的化学成分差异可能导致热解过程中生成具有不同理化特性的污泥生物炭，进而影响其吸附性能。

实验数据同时显示，市政污泥的含水率最高，达到 82.1%；而经过压滤处理的汽车涂装污泥和电镀污泥含水率相对较低，分别为 37.4%和 42.2%。在 pH 值方面，由于汽车涂装污泥中含有大量 CaO ，其呈碱性特征；与之相比，市政污泥和电镀污泥则呈现中性 pH 值特征。这种理化性质的差异主要源于污泥来源和处

理工艺的不同。

表 3-1 三种原始污泥的化学组成

Table 3-1 Chemical composition of the three original sludges

成分	含量 (%)		
	市政污泥	汽车涂装污泥	电镀污泥
SiO ₂	29.60	4.04	4.33
Fe ₂ O ₃	21.46	1.85	20.38
P ₂ O ₅	18.11	23.47	18.29
Al ₂ O ₃	10.72	1.86	8.13
CaO	4.79	60.72	14.86
K ₂ O	3.17	0.22	0.47
MgO	2.67	1.74	0.82
Na ₂ O	0.70	0.85	8.01
MnO	0.24	0.85	0.26
ZnO	0.20	1.39	12.44
CuO	0.08	0.02	1.16
Cr ₂ O ₃	0.05	---	1.15
NiO	0.03	0.68	2.23
PbO	0.03	---	0.20
pH	6.80	9.27	6.95
含水率	82.1	37.4	42.4

3.2.2 不同来源污泥及生物炭产率分析

不同来源污泥在热解过程中炭产率随温度变化的规律如表 3-2 所示。实验结果表明,当热解温度从 300 °C 升高至 700 °C 时,三种来源污泥生物炭的产率均随着热解温度的升高呈现显著下降趋势。这种产率下降趋势可能是由于随着温度的升高,有机大分子分解加剧,生成更多挥发性组分,导致固体炭产物的减少^[77,78]。从表 3-2 可知,市政污泥生物炭的产率由 75.3% 降至 60.0%,电镀污泥生物炭从 86.3% 下降至 67.4%,而汽车涂装污泥生物炭则由 91.1% 降低到 73.1%。其中,污泥生物炭产率在 300 °C~500 °C 下降最为明显,这是因为污泥热解过程主要分为两个阶段:首先是水分析出阶段,随后是热不稳定有机物的裂解阶段。在热解过程中,随着温度的升高,水分析出速率显著加快,同时有机物的裂解反应也更为

剧烈，生成 H₂、CH₄ 等气态小分子产物，导致热解炭的产率随温度升高而降低。当热解温度达到或超过 500 °C 时，水分析出时间与有机物裂解速率的差异趋于稳定，致使热解炭产率的下降幅度明显减缓。此外，三种污泥生物炭的产率下降趋势依次为：电镀污泥>汽车涂装污泥>市政污泥，这一现象不仅证实了热解温度对产率的影响，表明了污泥来源作为关键因素对热解过程的显著作用。

表 3-2 不同来源污泥生物炭的产率

Table 3-2 Yield of dirty peat from different sources

不同污泥生物炭	热解温度 (°C)				
	300	400	500	600	700
产率 (%)					
MSBC	75.3	65.5	65.0	63.7	60.0
ESBC	86.3	80.7	76.2	71.7	67.4
ACSBC	91.1	86.7	86.2	82.6	73.1

3.2.3 不同来源污泥及生物炭工业分析

不同来源污泥及不同热解温度下得到的污泥生物炭的工业分析，包括挥发分、固定碳、灰分的含量如表 3-3 所示。三种来源污泥及其生物炭的挥发分随着温度升高而降低，温度由 300 °C 升高至 700 °C，市政污泥生物炭的挥发分由 39.2% 降至 8.6%，电镀污泥生物炭从 43.3% 下降至 9.5%，而汽车涂装污泥生物炭则由 29.8% 降低到 12.9%。其中，在 300 °C 至 500 °C 的温度区间内，挥发分的损失速率最为显著，温度继续升高至 700 °C，挥发分缓慢下降至含量逐渐稳定，与前人研究结果一致^[79]。对不同温度污泥生物炭中灰分含量的分析表明，不同污泥生物炭的灰分随温度升高逐渐增加，这是因为随着温度的升高，有机物分解挥发，而无机物不断在污泥生物炭中累积，导致灰分含量增加^[80]。污泥热解过程中灰分的积累速率存在差异，表明灰分与生物炭热解前体有关，不同污泥的化学组成和矿物成分会影响热解过程中无机矿物质的转化行为，从而导致不同种类污泥的灰分在热解过程中表现出差异。

表 3-3 三种原始污泥及其生物炭的基本组成

Table 3-3 Basic composition of three types of pPrimary sludge and biochar

样品	元素分析 (%)						工业分析 (%)		
	C	H	O	N	H/C	O/C	VM	FC	Ash
MS	22.61	3.69	26.81	3.95	0.16	1.19	39.2	5.3	57.4
MSBC300	30.92	3.20	14.92	5.65	0.10	0.48	39.2	5.3	57.4
MSBC400	14.72	1.50	10.90	4.87	0.10	0.69	19.8	5.8	74.5
MSBC500	20.06	1.11	11.14	3.87	0.06	0.56	14.8	5.5	79.7
MSBC600	11.81	0.50	8.62	3.42	0.04	0.73	11.8	7.1	81.1
MSBC700	11.87	0.32	7.08	2.99	0.03	0.60	8.6	6.0	85.4
ES	11.78	2.12	15.35	2.36	0.18	1.30	43.3	0.6	56.1
ESBC300	8.70	1.39	11.22	0.97	0.16	1.29	30.7	2.8	66.4
ESBC400	10.01	1.25	10.06	2.30	0.12	1.00	30.0	3.4	66.6
ESBC500	3.94	0.34	7.14	0.91	0.09	1.81	17.6	2.1	80.3
ESBC600	3.71	0.36	6.37	1.43	0.10	1.72	12.4	2.6	85.0
ESBC700	3.82	0.48	4.82	1.48	0.13	1.26	12.9	1.9	85.2
ACS	11.39	1.58	21.20	2.90	0.14	1.86	29.8	5.7	67.2
ACSBC300	10.78	1.12	14.16	0.79	0.10	1.30	23.5	2.0	74.5
ACSBC400	8.65	0.49	13.84	1.98	0.06	1.60	22.4	1.8	75.8
ACSBC500	7.66	0.36	13.00	0.82	0.05	1.70	18.3	1.7	80.0
ACSBC600	7.19	0.31	13.45	2.01	0.04	1.87	14.2	1.4	84.4
ACSBC700	3.69	0.61	10.38	1.82	0.17	2.81	9.5	1.3	89.2

3.2.4 不同来源污泥及生物炭元素分析

元素分析中, H/C 原子比可有效表征生物炭的芳香化程度, O/C 原子比反映了其表面亲水性特征^[81]。通过表 3-3 中的元素分析数据可知, 各类生物炭在 C、H、O、N 等元素的质量百分比分布上呈现出明显差异。其中市政污泥中 C 含量较高, 其含量约为电镀污泥和汽车涂装污泥的 2 倍, 这一差异主要归因于市政污泥中有机质含量较高, 而电镀污泥和汽车涂装污泥中则以无机成分(如重金属离子和矿物盐)为主。三种来源污泥生物炭中的 C、H、O 三种元素的含量与热解

温度呈负相关，是因为当温度升高时，含 C、H、O 的有机组分发生热分解，主要转化为气态产物（包括 CO、CO₂、H₂O 及各类碳氢化合物）逸出，从而导致产物中这些元素的含量降低。H/C 随着热解温度升高而减少，表明该污泥生物炭的芳香度上升，稳定组分含量增加。市政污泥生物炭和电镀污泥生物炭中 O/C 含量随温度而降低，表明其含氧官能团减少，而汽车涂装污泥生物炭中 O/C 变化与之相反，随温度升高而 O/C 增加，该现象与以往研究相一致^[82]。

3.2.5 不同来源污泥及生物炭 BET 分析

表 3-4 三种原始污泥及其生物炭的比表面积

Table 3-4 Specific surface area of three kinds of raw sludge and biochar

样品	比表面积 (m ² ·g ⁻¹)	平均孔径 (nm)	总孔体积 (cm ³ /g)
MS	3.48	22.65	0.04
MSBC300	6.93	20.22	0.07
MSBC400	17.26	14.00	0.12
MSBC500	12.57	15.48	0.10
MSBC600	19.34	12.49	0.12
MSBC700	22.27	8.96	0.10
ES	44.34	12.08	0.27
ESBC300	74.22	21.81	0.81
ESBC400	62.30	20.53	0.64
ESBC500	39.92	22.33	0.45
ESBC600	33.98	16.82	0.29
ESBC700	22.40	13.56	0.15
ACS	40.84	19.31	0.39
ACSBC300	53.29	17.46	0.47
ACSBC400	63.26	12.53	0.40
ACSBC500	63.12	13.51	0.43
ACSBC600	40.20	15.8	0.32
ACSBC700	10.73	18.29	0.10

表 3-4 列出了不同来源污泥及其生物炭的氮气吸附-脱附测试结果，包括比表面积和孔体积等结构参数。由表 3-4 可知，热解温度的升高有利于增强市政污

泥生物炭的孔隙结构，其比表面积从 $3.48 \text{ m}^2/\text{g}$ 增加到 $22.27 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔体积从 $0.04 \text{ cm}^3/\text{g}$ 增加至 $0.10 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，这是因为较高的热解温度使热分解反应加剧，产生更多的气体分子，从而在污泥生物炭中形成更为发达的孔隙结构^[83]。当热解温度为 300°C 时，ESBC300 较原污泥的比表面积由 $44.34 \text{ m}^2/\text{g}$ 增至 $74.22 \text{ m}^2/\text{g}$ ，而温度上升至 700°C ，其比表面积反而下降，由 $74.22 \text{ m}^2/\text{g}$ 降低至 $22.40 \text{ m}^2/\text{g}$ ，可能是因为较高的炭化温度会导致生物炭骨架坍塌。由于电镀污泥本身含有较多的金属颗粒 (Fe_2O_3 、 ZnO 等)，这些颗粒在热解过程中会填充至孔隙结构中，最终导致污泥生物炭的比表面积和孔体积减小，此现象与赤泥热解生物炭的特征研究结果相似^[84]。ACSBC300 的比表面积则由原汽车涂装污泥的 $40.84 \text{ m}^2/\text{g}$ 增至 $63.26 \text{ m}^2/\text{g}$ ，随后降低至 $10.73 \text{ m}^2/\text{g}$ (ACSBC700)，可能是因为汽车涂装污泥高含量 (60.717%) 的 CaO 热解后，ACSBC 孔隙被填充导致比表面积和孔容下降。此外，在高温条件下，载体孔结构发生坍塌，致使 CaO 与载体的有效接触界面减少，加剧了比表面积和孔容的降低^[85]。

3.2.6 不同来源污泥及生物炭的重金属总量

三种来源污泥及制备的污泥生物炭中重金属元素 Pb、Zn、Cu、Cd、Ni 的总量如图 3.1 所示。由图 3-1 可知，三种污泥及生物炭中重金属总含量差距较大，这种差异与处理污水的性质和重金属特性相关。其中重金属总含量汽车涂装污泥 > 电镀污泥 > 市政污泥，具体而言：市政原泥中重金属含量大小为 $\text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd}$ ，Zn 含量超过 600 mg/kg ；电镀污泥中重金属浓度大小为 $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cd}$ ，Cu、Ni 含量均超过 700 mg/kg ，其中 Zn 含量高达 93000 mg/kg ，显著高于其他污泥中的重金属含量，这可能与镀锌管的广泛使用有关^[86]。汽车涂装污泥则以 Zn 和 Ni 为主要重金属，重金属的浓度遵循 $\text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd}$ 的顺序，其中汽车涂装污泥中 Zn 含量超过 650 mg/kg ，Ni 含量超过 500 mg/kg 。三种污泥经过热解后，生物炭中重金属含量均呈增加趋势，这一现象主要归因于热解过程中有机组分的分解与挥发，而重金属元素由于其热稳定性较高得以保留，并以灰分形式在生物炭中富集^[87]。

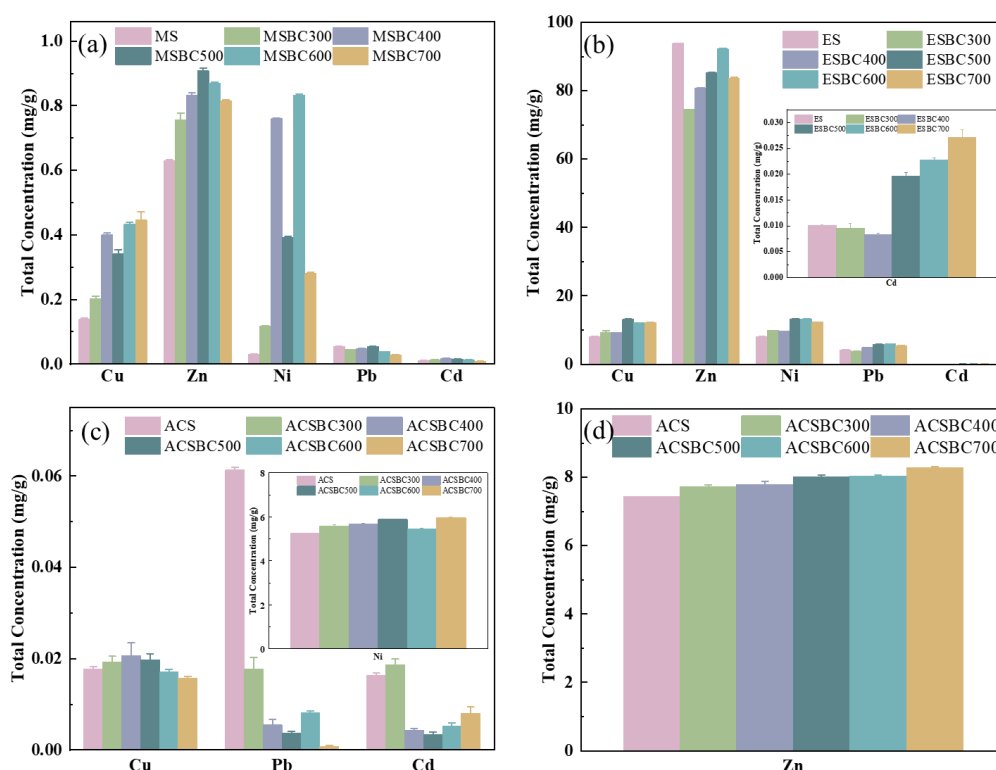


图 3-1 不同来源污泥及生物炭中各种重金属总量

Fig.3-1 Total amount of various meso-metals in sludge and biochar from different sources

3.2.7 不同来源污泥及生物炭重金属释出特征

采用 TCLP 对污泥及生物炭进行浸出实验, 以此评估重金属的迁移特性及潜在环境风险, 污泥和生物炭中重金属的浸出浓度及浸出率分别如图 3-2 和图 3-3 所示。市政污泥及其生物炭中 Cu、Pb、Ni、Cd 的浸出量均处于较低水平, 且随着热解温度的升高, 这四种重金属的浸出浓度呈现显著下降趋势。相比之下, Zn 的浸出浓度明显高于其他重金属, 浸出量呈现先降低后增加又降低的趋势, 并在热解温度为 400 °C 时达到最低值。市政污泥经过热解后 Zn、Pb、Cd 和 Ni 的浸出率随温度升高而降低, 分别由 14.75%、10.48%、2.50%、87.37% 降低至 7.78%、6.03%、9.96%、0.01%。总体而言, 5 种重金属浸出浓度均低于中国生态环境部标准 GB5085.3-2007 规定的阈值, 表明热解处理可有效降低重金属的环境风险。电镀污泥及生物炭浸出特性如图 3-2 (b)、(c) 所示, 电镀污泥及生物炭中 Zn、Cu、Ni 浸出量较高, Pb、Cd 浸出量较低, 与图 3-1 所示的重金属总量具有相关性, 电镀污泥中重金属总量偏高。汽车涂装污泥中 Cu、Pb、Cd 浸出量较 Zn、Ni 低。由图 3-3 可知, 以上三种污泥及其生物炭重金属浸出率随着热解温度的升高

而降低，表明污泥热解在一定程度上可以固定和稳定重金属，减少重金属释出，减少其对环境的潜在危害。

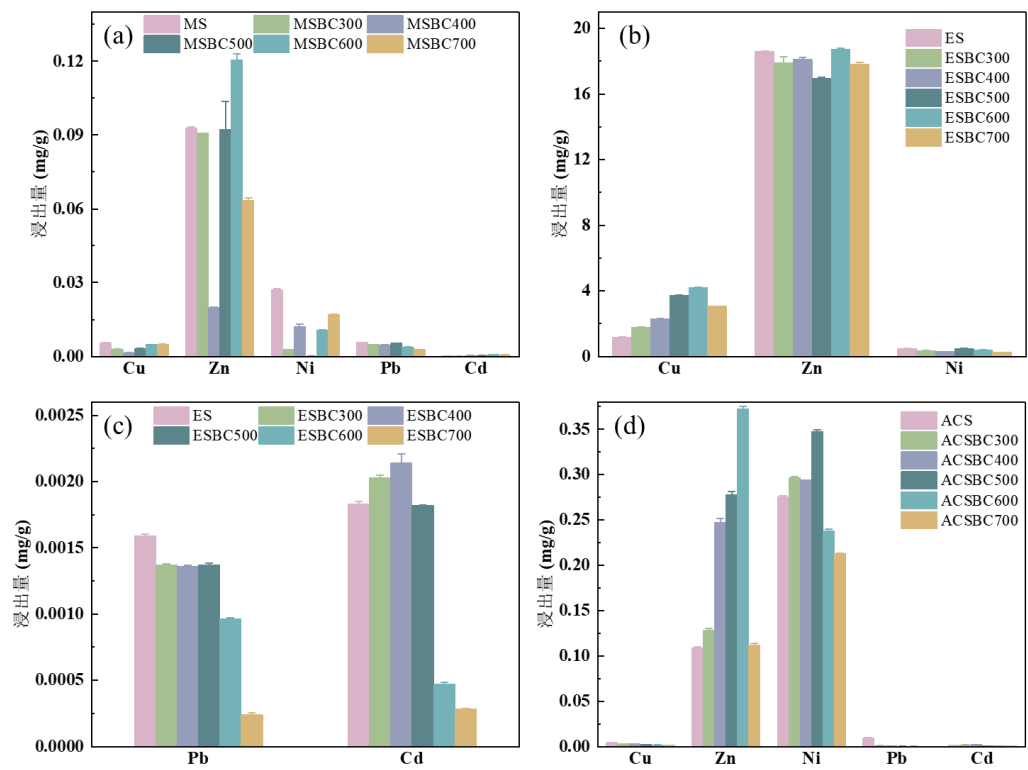


图 3-2 不同来源污泥及生物炭中重金属浸出量

Fig.3-2 Leaching of heavy metals in sludge and biochar from different sources

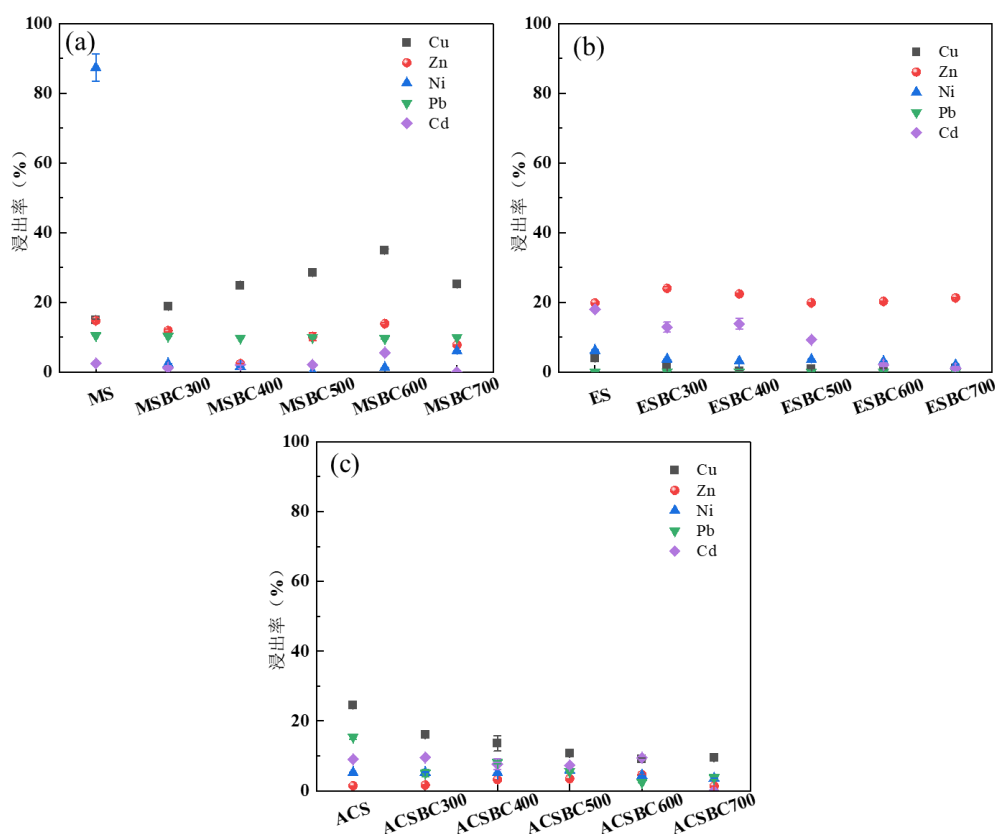


图 3-3 不同来源污泥及生物炭中重金属浸出率

Fig.3-3 Leaching rate of heavy metals in sludge and biochar from different sources

3.3 本章小结

本章以市政污泥、汽车涂装污泥和电镀污泥为原料，在 300~700℃ 的无氧氛围下制备污泥生物炭，研究了热解温度对不同来源污泥生物炭理化性质的影响，通过消解法、TCLP 浸出法测定重金属总量及其浸出浓度，分析不同原料和热解温度对重金属稳定性的影响。主要结论如下：

(1) 三种不同来源的污泥化学组成成分各不相同，市政污泥主要以 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 P_2O_5 为主；电镀污泥主要含有大量重金属，主要包括 Fe_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 Al_2O_3 等；而汽车涂装污泥则主要含有 CaO ，这种显著的组分差异对后续污泥热解炭化过程及其产物特性具有重要影响。

(2) 三种污泥经过热解后，其产率随着热解温度的升高分别由 75.3%、86.3%、91.1% 降低至 60.0%、67.4%、73.1%，与此同时，挥发分含量也随温度升高而降低，挥发分分别由 39.2%、43.3%、29.8% 下降至 8.6%、9.5%、12.9%，而灰分含量随着温度提高而增加。热解后 C、H、O 元素含量均降低，且市政污泥及生物

炭碳含量明显高于电镀污泥和汽车涂装污泥及生物炭。市政污泥生物炭的比表面积随温度升高持续增大,而电镀污泥生物炭和汽车涂装污泥生物炭的比表面积先增大后减小,其中市政、电镀和汽车涂装污泥生物炭的最大比表面积分别为 22.27 m²/g (700 °C)、74.22 m²/g (300 °C) 和 63.26 m²/g (400 °C)。

(3) 经热解处理后,各污泥生物炭中重金属元素的总含量较原污泥呈现上升趋势,随着热解温度越高,各污泥生物炭中重金属浸出率降低,提高热解温度有利于重金属的稳定。

第 4 章 不同来源污泥生物炭对 Pb^{2+} 的吸附性能及机理研究

4.1 引言

随着我国城市化和工业化的迅速发展，如采矿和冶炼、电镀和电池等行业产生大量的重金属废水，导致水体重金属污染日益严重。重金属 Pb 因其毒性大、不能生物降解、污染来源广泛的特性，成为当前迫切需要解决的污染问题。吸附法因其成本低、效率高、操作简单而得到广泛应用。本章基于第三章不同来源污泥制备的生物炭，研究了其对 Pb^{2+} 的吸附性能。采用单因素实验优化了吸附条件，包括溶液 pH 值、接触时间、反应温度等对污泥生物炭吸附 Pb^{2+} 的影响。采用 Langmuir 等温线和 Freundlich 等温线吸附方程以及动力学模型和热力学模型对实验数据进行分析。此外，采用多种分析方法对吸附 Pb^{2+} 前后的污泥生物炭进行表征，以揭示其主要吸附机理。

4.2 实验方案

4.2.1 材料与仪器

本章所使用的实验材料为 2.3.1 中所制备的三种来源污泥生物炭，实验仪器详见 2.1.2 中的表 2-2。

4.2.2 实验设计

(1) Pb^{2+} 废水的配置

1000 mg/L 标准储备液的配制：称取 1.5990 ± 0.0002 g 固体 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ，加入 1 滴浓 HNO_3 ，使用 1 L 容量瓶配置浓度为 1 g/L 的 Pb^{2+} 溶液，保存备用。分别取 100、150、200、250、300、350、400 和 500 mL 标准储备液于 1 L 容量瓶中，并定容至标线摇匀，分别得到 100、150、200、250、300、350、400 和 500 mg/L 的含 Pb^{2+} 溶液。后续所有溶液 pH 均使用 0.1 mol/L HCl 和 NaOH 进行调节。

(2) 投加量的影响

由第三章的研究可得，三种来源污泥生物炭吸附性能差距较大，故其投加量分别设置。分别称取 20、30、40、50、60、80 mg 的市政污泥生物炭和 5、10、15、20、25 mg 的电镀污泥生物炭于 50 mL 离心管中，加入 10 mL、200 mg/L 的 Pb^{2+} 溶液。称取 5、10、15、18 和 20 mg 的汽车涂装污泥生物炭于 250 mL 锥形

瓶中，加入 100 mL、200 mg/L 的 Pb^{2+} 溶液，溶液 pH=5，在 298 K 的温度下以 200 r/min 的转速振荡 12 h。

(3) pH 的影响

调节溶液 pH 分别为 2、3、4、5、6、7 (± 0.05)，分别称取 60 mg、10 mg、15 mg 的 MSBC400、ESBC400、ACSBC400，分别投加到 10 mL、10 mL、100 mL 的 200 mg/L 的 Pb^{2+} 溶液中。实验反应温度为 298 K，转速 200 r/min，接触时间为 12 h。

(4) 反应时间的影响

称取 0.60 g、0.1 g、15 mg 的 MSBC400、ESBC400、ACSBC400，分别投加到 100 mL 的 200 mg/L 的 Pb^{2+} 溶液中。分别在 0、5、10、20、30、60、90、120、150、180、240、300、480、720、1440 min 时刻取样 0.5 mL，MSBC400、ESBC400、ACSBC400 反应 pH 分别为 6、5、4，温度为 298 K，转速 200 r/min。

(5) 温度的影响

实验温度设为 293 K、298 K、303 K，三种污泥生物炭的质量、反应体系、反应 pH 和转速同 (4)，反应时间分别为 12 h、8 h、12 h。

(6) 溶液初始浓度的影响

分别投加 60 mg 的 MSBC400 于初始浓度为 100、150、200、250、300、350 mg/L 的重金属溶液中，另外投加 10 mg 的 ESBC400、15 mg 的 ACSBC400 于初始浓度为 200、250、300、400、500 mg/L 的溶液中，温度为 298 K，其他反应条件同 (5)。

(7) 吸附动力学实验

分别称取 60 mg、10 mg 的 MSBC400、ESBC400 至 50 mL 离心管中，加入 10 mL 的 200 mg/L 的 Pb^{2+} 溶液，反应 pH 分别设为 6、5 (± 0.05)；另外称取 15 mg 的 ACSBC400 于 250 mL 锥形瓶中，加入 100 mL、200 mg/L 的 Pb^{2+} 溶液，pH 为 4。分别于 0、5、10、20、30、60、90、120、150、180、240、300、480、720、1440 min 时取样，温度为 298 K。

(8) 吸附等温实验和吸附热力学实验

吸附等温实验：设置溶液浓度为 200、250、300、400、500 mg/L，将 60 mg、10 mg 的 MSBC400、ESBC400 投加至 10 mL 溶液中，pH 分别为 6、5；称量 15

mg 的 ACSBC400 于 100 mL 溶液中, pH=4。在 298 K、200 r/min 条件下分别振荡 12 h、8 h、12 h, 反应结束后过滤并测定剩余溶液中铅离子浓度。

吸附热力学实验条件同上, 分别设置温度为 293 K、303 K。

4.3 污泥生物炭吸附性能

4.3.1 热解温度和投加量对 Pb^{2+} 吸附的影响

热解温度和生物炭的投加量对三种不同来源污泥生物炭吸附 Pb^{2+} 的吸附性能如图 4-1 所示。从图 4-1 可知, 不同温度的三种来源污泥生物炭对 Pb^{2+} 的吸附容量显著不同, 吸附容量的大小遵循 ACSBC>ESBC>MSBC。其中 MSBC400 和 ACSBC400 的吸附性能均高于其他同种污泥制备的生物炭, 故选择 MSBC400、ACSBC400 作为后续实验生物炭。ESBC400 在较低投加量条件下对 Pb^{2+} 的去除效率和吸附容量均优于其他 ESBC, 且随着投加量的增加, ESBC300 和 ESBC500 对溶液的吸附性能逐渐接近 ESBC400。

如图 4-1 所示, 随着 MSBC400、ESBC400 和 ACSBC400 投加量的增加, Pb^{2+} 的去除率也随之增加, 但 MSBC400 和 ESBC400 对 Pb^{2+} 的吸附容量逐渐降低, 而 ACSBC400 对 Pb^{2+} 的吸附容量呈现先增加后降低的趋势。具体而言, 当 MSBC400 的用量从 2.0 g/L 增加到 6.0 g/L 时, Pb^{2+} 的去除率从 40.52% 增加到 86.33%, 而 Pb^{2+} 的吸附容量从 39.92 mg/g 降低至 28.63 mg/g; 当 ESBC400 的用量从 0.5 g/L 增加到 1.0 g/L 时, Pb^{2+} 的去除率从 90.24% 增加到 99.51%, 而吸附容量从 296.61 mg/g 降低至 167.13 mg/g; 当 ACSBC400 的用量从 0.05 g/L 增加到 0.10 g/L 时, Pb^{2+} 的吸附容量分别从 952.97 mg/g 增加到 1164.64 mg/g, 继续增加投加量至 0.15 g/L 和 0.20 g/L, Pb^{2+} 的吸附容量分别降至 1138.27 mg/g 和 991.53 mg/g。可能是因为随着投加量的增加, 生物炭的吸附位点也增加, 从而促进去除率和吸附容量的提高, 当吸附剂用量增加时, Pb^{2+} 的浓度下降, 吸附位点未能达到饱和, 导致生物炭的单位吸附容量降低^[88]。当 MSBC400 和 ESBC400 投加量继续增加时, 其去除率基本不变, 而当 ACSBC400 为 0.10 g/L 时, 其去除率仅为 66.43%, 而 ACSBC400 为 0.15 g/L 时对 Pb^{2+} 的去除率可达 96.18%, 综合考虑生物炭对 Pb^{2+} 的吸附能力和去除率, 分别以 6 g/L、1.0 g/L、0.15 g/L 作为 MSBC400、ESBC400 和 ACSBC400 后续实验的最佳投加量。

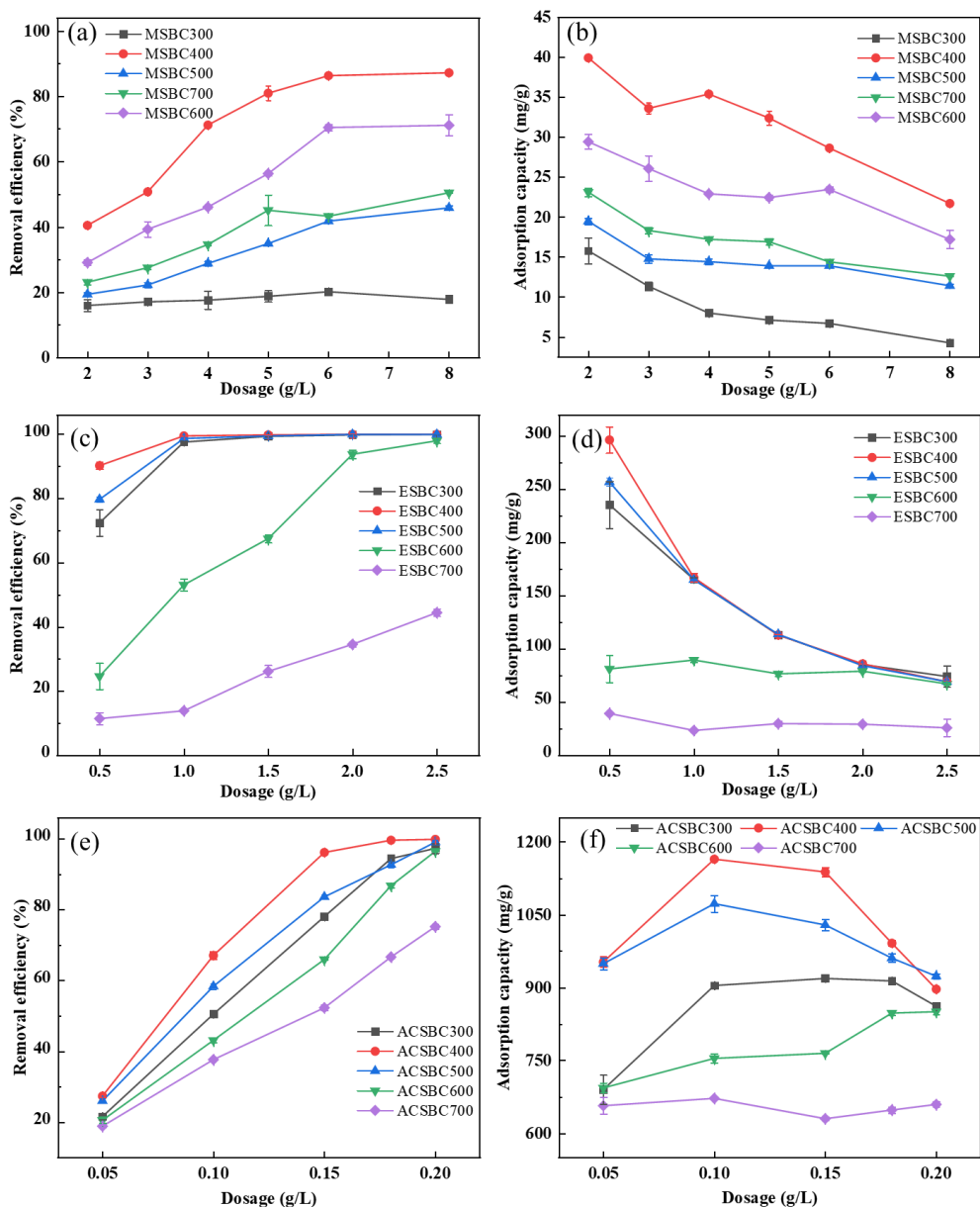


图 4-1 热解温度和吸附剂用量对 Pb^{2+} 去除率和吸附容量的影响

(a、b: MSBC400, c、d: ESBC400, e、f: ACSBC400)

Fig.4-1 Effect of pyrolysis temperature and adsorbent dosage on Pb^{2+} removal and adsorption capacity (a,b: MSBC400, c,d: ESBC400, e,f: ACSBC400)

4.3.2 pH 值对 Pb^{2+} 吸附的影响

在 Pb^{2+} 的去除过程中, 溶液 pH 是一个关键性的控制因素, 其变化直接影响去除性能。初始 pH 对 MSBC400、ESBC400 和 ACSBC400 吸附 Pb^{2+} 的影响如图 4-2 所示。

由图 4-2 可知, 当溶液 pH 值较低时, 生物炭对重金属铅离子的去除率和吸附容量低, 可能是因为低 pH 溶液中, 高浓度 H^+ 离子的存在会与 Pb^{2+} 竞争吸附

剂表面的可用结合位点^[55]。当 pH 值从 2 升高至 6 时, MSBC400 对 Pb^{2+} 的吸附容量显著上升, 从 8.15 mg/g 提高至 32.15 mg/g, 去除率由 24.52% 提高至最大为 96.62%。当继续提高 pH 时, 吸附容量降低, 且 pH=6 时 (图 4-2b), MSBC400 电荷为负, 负电荷的 MSBC400 与正电荷的 Pb^{2+} 相互吸引, 从而提高了对 Pb^{2+} 的吸附容量, 因此 MSBC400 最佳吸附 pH 设为 6。

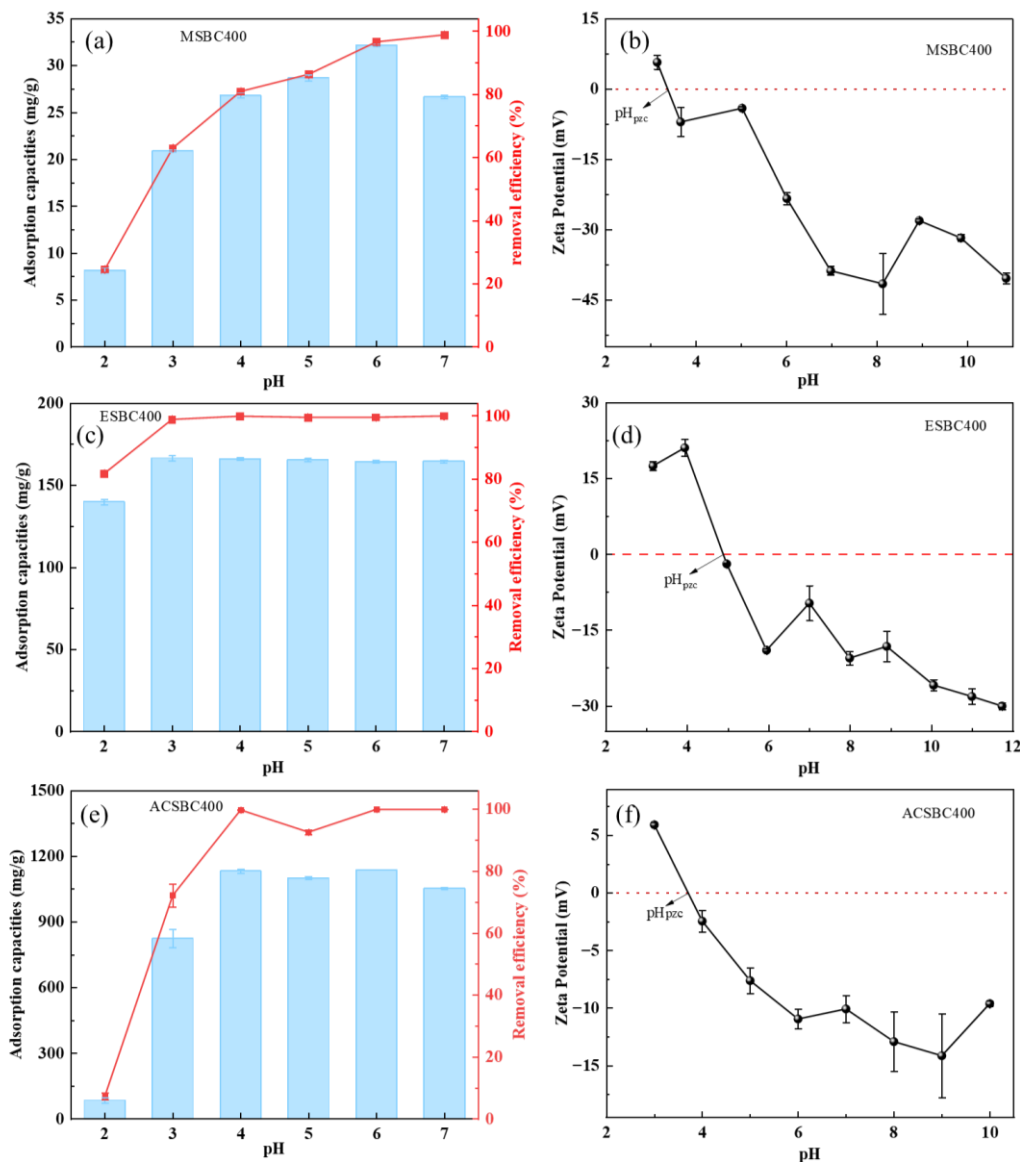


图 4-2 初始 pH 对 Pb^{2+} 吸附的影响和不同 pH 下的 Zeta 电位

(a、b: MSBC400, c、d: ESBC400, e、f: ACSBC400)

Fig. 4-2 Effect of initial pH on Pb^{2+} adsorption and zeta potential at different pHs

(a,b: MSBC400, c,d: ESBC400, e,f: ACSBC400)

pH 对 ESBC400 吸附 Pb^{2+} 的影响如图 4-2 (c) 所示, 当溶液 pH 值由 2 升高至 3 时, ESBC400 对 Pb^{2+} 的吸附容量增加, 从 139.88 mg/g 上升至 166.50 mg/g,

去除率从 81.70% 上升至 98.85%，继续提高溶液 pH，去除率基本保持不变。由图 4-2 (d) 可知，ESBC400 的零点电位约为 4.89，表明在 $\text{pH} > 4.89$ 的条件下，吸附剂表面带负电。综合去除性能， $\text{pH}=5$ 是 ESBC400 吸附 Pb^{2+} 反应的最佳 pH。

如图 4-2 (e) 显示了 pH 值对 ACSBC400 去除 Pb^{2+} 性能的影响。当 pH 值从 2 升至 4 时，ACSBC400 对 Pb^{2+} 的吸附容量呈大幅上升趋势，从 84.92 mg/g 显著增加至 1132.40 mg/g，去除率从 7.30% 快速上升至 99.74%，分别提高了 13.34 倍和 13.66 倍，与 Zeta 电位结果一致。因此， $\text{pH}=4$ 被认为是 ACSBC400 吸附 Pb^{2+} 反应的最佳 pH 值。

4.3.3 反应时间的影响

图 4-3 是 MSBC400、ESBC400 和 ACSBC400 生物炭在不同吸附时间对 Pb^{2+} 的吸附曲线。

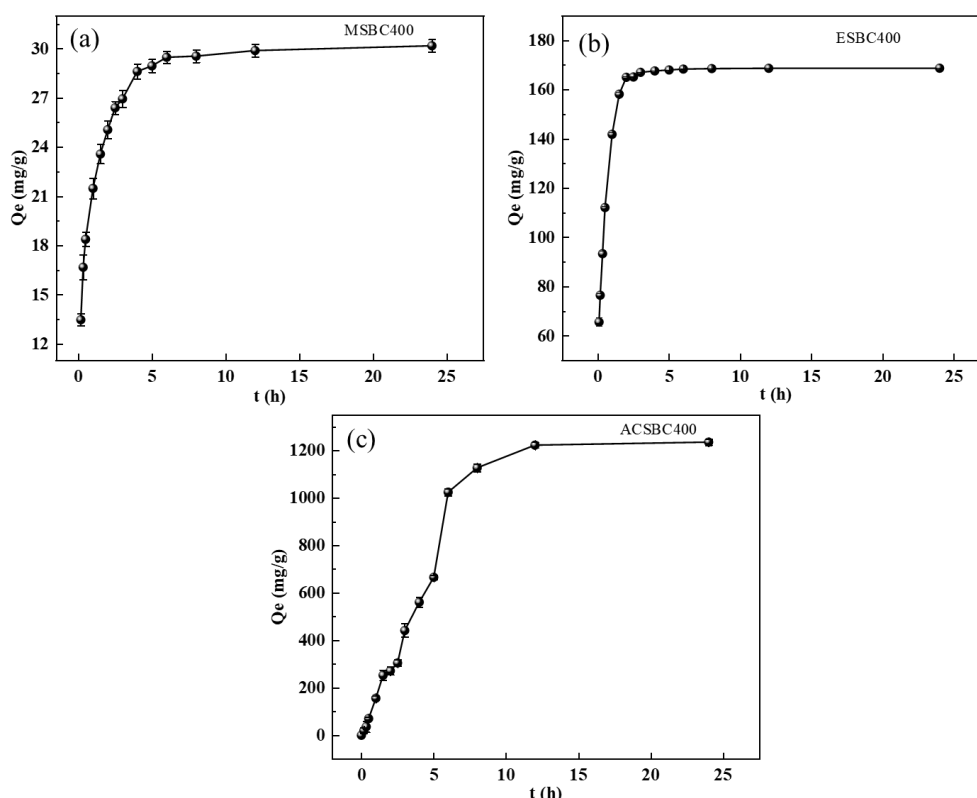


图 4-3 接触时间对 Pb^{2+} 吸附的影响 (a: MSBC400, b: ESBC400, c: ACSBC400)

Fig.4-3 Effect of contact time on Pb^{2+} adsorption (a: MSBC400, b: ESBC400, c: ACSBC400)

如图所示，三种污泥生物炭在吸附初期吸附容量均较低，在前 180 min 内，MSBC400 对 Pb^{2+} 的吸附容量随着时间增加而增大，吸附时间在 180~720 min 内，去除速率降低，吸附容量逐渐平缓；而 ESBC400 在前 90 min 内对 Pb^{2+} 的去除速

度更快，继续延长时间至 8 h，吸附基本达到平衡；ACSBC400 在 12 h 内，吸附容量逐渐增加，吸附时间增加至 24 h，吸附量趋于稳定达到平衡。以上现象主要因为在反应初期，大量暴露的活性位点迅速与 Pb^{2+} 结合，随着吸附反应时间的延长，溶液中的 Pb^{2+} 逐渐占据材料表面的大部分吸附位点，吸附反应速度逐渐减慢，直至吸附平衡。因此选择 12 h、8 h、12 h 作为 MSBC400、ESBC400、ACSBC400 的最佳吸附时间。

4.3.4 初始浓度的影响

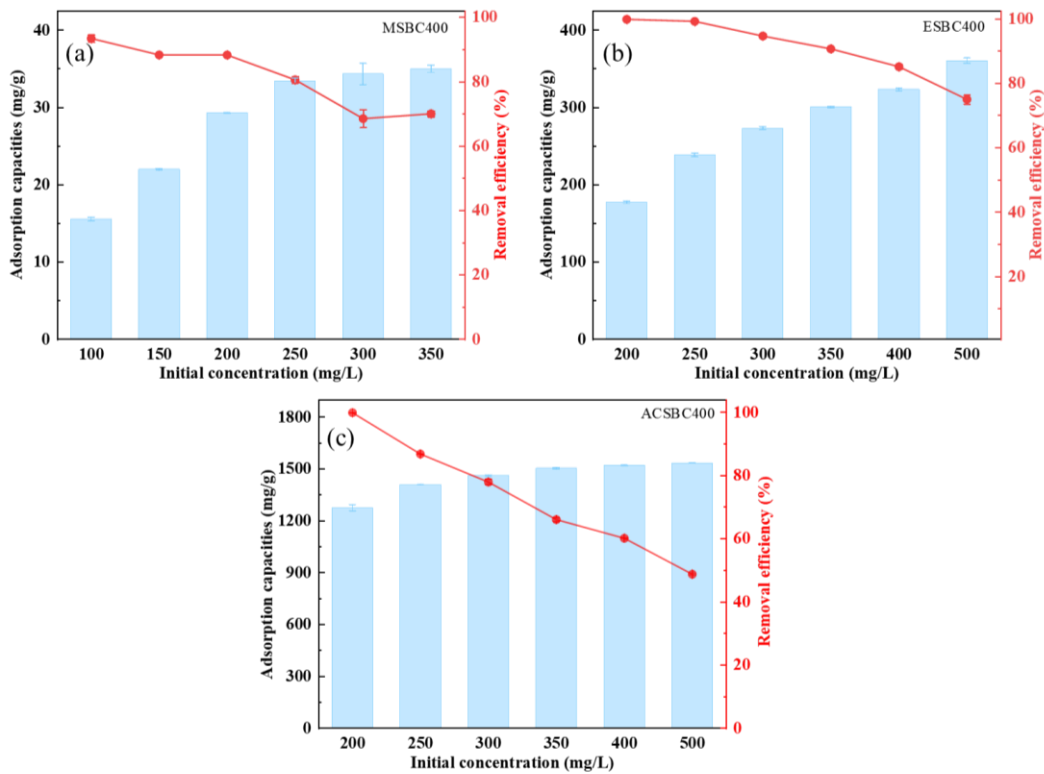


图 4-4 初始浓度对三种生物炭吸附 Pb^{2+} 的影响

(a: MSBC400, b: ESBC400, c: ACSBC400)

Fig.4-4 Effect of initial concentration on the adsorption of Pb^{2+} by three kinds of biochar

(a: MSBC400, b: ESBC400, c: ACSBC400)

溶液初始浓度对三种生物炭吸附 Pb^{2+} 的影响如图 4-4 所示 (298 K)。实验结果表明， Pb^{2+} 浓度在 200~500 mg/L 的范围内，随着初始 Pb^{2+} 浓度的增加，三种生物炭对 Pb^{2+} 的吸附容量均增加，其中 MSBC400 在 250~350 mg/L 的初始浓度时变得稳定，初始浓度在 300~500 mg/L 范围内时，ACSBC400 吸附量基本稳定，超过此范围后，吸附性能不再显著增加，这主要是因为初始浓度越高，克服传质

阻力的驱动力越大，促进更多的 Pb^{2+} 与生物炭碰撞，从而增强 Pb^{2+} 的吸附^[89]。随着 Pb^{2+} 初始浓度的持续增加，三种生物炭表面有限的活性吸附位点逐渐趋于饱和状态，使吸附剂与溶液中游离 Pb^{2+} 离子之间的有效接触面积显著减少，从而导致三种生物炭对 Pb^{2+} 的去除率均呈现下降趋势，其根本原因在于吸附位点的可利用性随重金属离子浓度升高而受到限制。

4.3.5 反应温度的影响

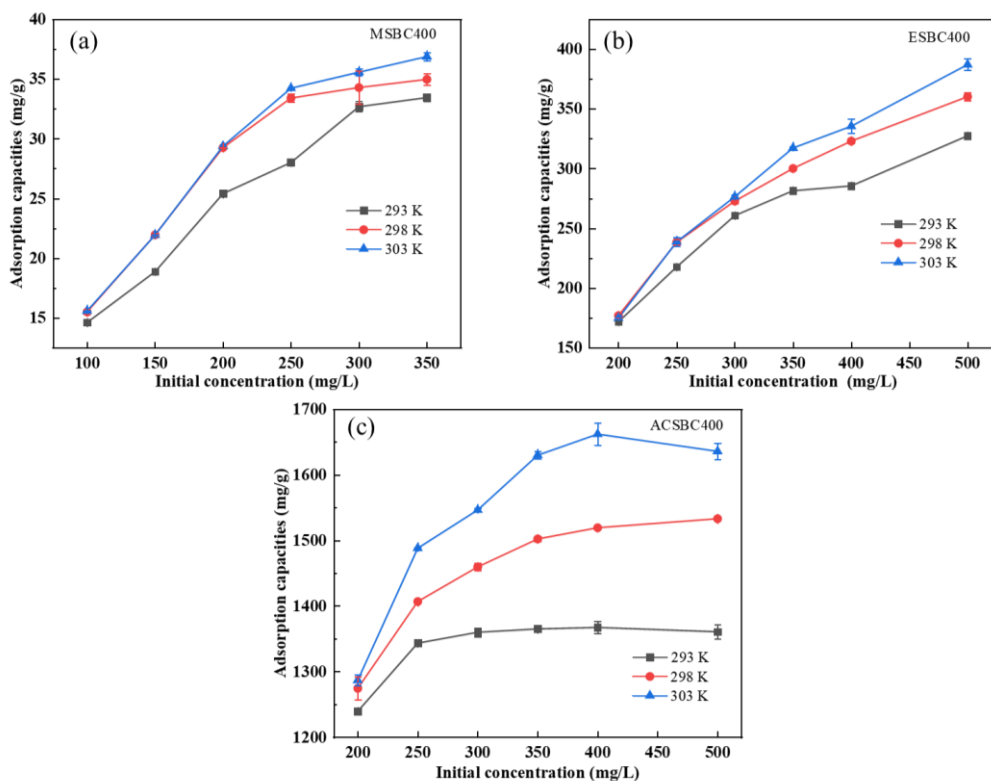


图 4-5 不同反应温度对 Pb^{2+} 的吸附影响

(a: MSBC400, b: ESBC400, c: ACSBC400)

Fig. 4-5 Effect of different reaction temperatures on Pb^{2+} adsorption

(a: MSBC400, b: ESBC400, c: ACSBC400)

探究在 293 K、298 K、303 K 三个温度下生物炭对 Pb^{2+} 去除的影响，结果如图 4-5 所示。当反应初始浓度相同时，三种不同生物炭对 Pb^{2+} 的吸附容量随着反应温度的升高而增大，这主要是因为温度越高， Pb^{2+} 离子的扩散速率越快，导致离子间的碰撞概率随之增加促进了吸附过程的进行^[90]。从图 4-5 可以发现，在较低的反应浓度下，温度对吸附影响较小，而反应浓度越大时，不同温度下的吸附容量差距越大，尤其是 ACSBC400 受反应温度的影响最为显著。当温度由 293 K 升高至 298 K 时吸附容量显著增加，由 298 K 升高至 303 K 时吸附容量变化较

小，由于该实验所选实验初始浓度为 200 mg/L，此条件下三种温度对 Pb^{2+} 去除能力基本无差，综合考虑选取 298 K 作为后续吸附实验的温度。

4.3.6 吸附动力学

MSBC400、ESBC400 和 ACSBC400 三种生物炭对水中 Pb^{2+} 的吸附动力学如图 4-6 所示，相应的动力学参数详见表 4-1。通过拟一级动力学和拟二级动力学模型对实验数据进行拟合分析，结果显示：MSBC400、ESBC400 和 ACSBC400 的拟一级动力学相关系数 R^2 分别为 0.9182、0.9549 和 0.9545，而拟二级动力学相关系数 R^2 则分别达到 0.9818、0.9805 和 0.9958，两种模型都能很好地描述其吸附行为。其中，拟二级动力学的相关系数 R^2 高于拟一级动力学的相关系数，表明 MSBC400、ESBC400、ACSBC400 对 Pb^{2+} 的吸附更符合拟二级动力学模型，这一结果表明三种生物炭对 Pb^{2+} 的吸附过程主要受化学吸附的控制^[91]。由动力学参数可知，ACSBC400 在 298 K 条件下吸附量最高可达 1788.225 mg/g，是 MSBC400 的 60 倍和 ESBC400 的 10 倍，吸附量超过大多数生物炭。

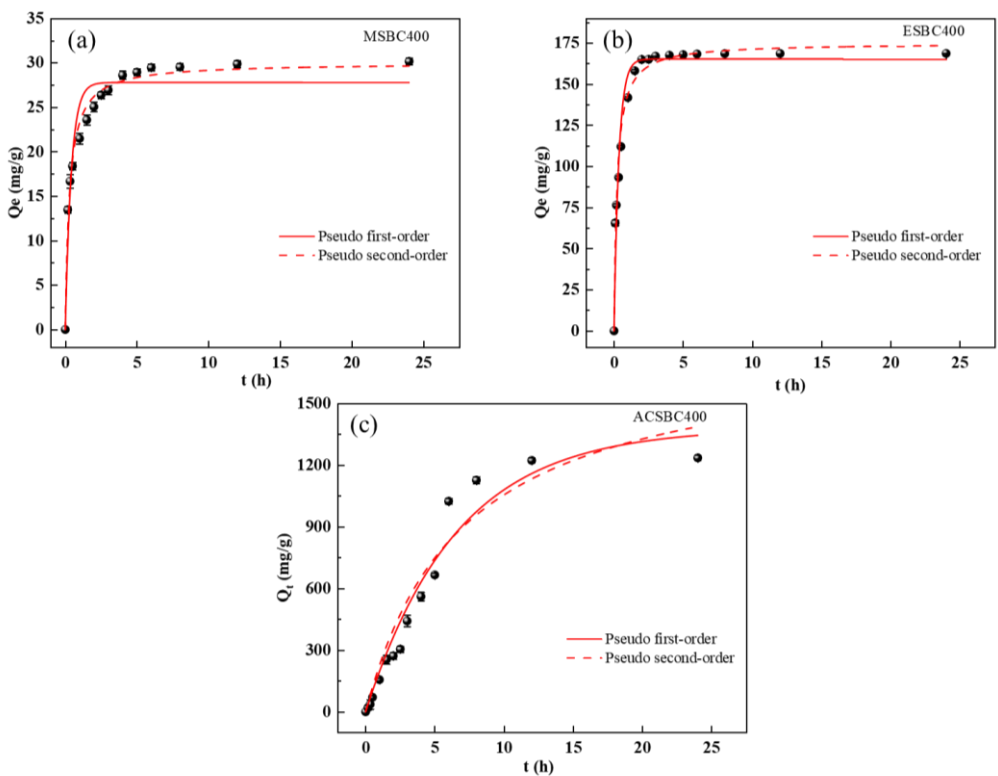


图 4-6 三种生物炭对 Pb^{2+} 的吸附动力学曲线

(a: MSBC400, b: ESBC400, c: ACSBC400)

Fig.4-6 Adsorption kinetic curves of three kinds of biochar on Pb^{2+}

(a: MSBC400, b: ESBC400, c: ACSBC400)

表 4-1 三种生物炭对 Pb^{2+} 的吸附动力学参数Table 4-1 Kinetic parameters of adsorption of Pb^{2+} by three kinds of biochar

动力学模型	参数	MSBC400	ESBC400	ACSBC400
拟一级动力学	$K_1 (\text{min}^{-1})$	2.3899	2.8261	0.1526
	$Q_e (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	27.7929	165.3072	1379.7440
	R^2	0.9182	0.9549	0.9545
	$K_2 (\text{g}/\text{mg} \cdot \text{h})$	0.1150	0.0261	0.0001
拟二级动力学	$Q_e (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	30.0019	175.0210	1788.2250
	R^2	0.9818	0.9805	0.9958

颗粒内扩散曲线和拟合参数分别如图 4-7 和表 4-2 所示, MSBC400 和 ESBC400 的吸附过程可以分为三个阶段, ACSBC400 吸附过程分为两个阶段。在初始外扩散阶段(第一阶段), 两种材料的扩散速率分别为 16.752 和 117.958, MSBC400 和 ESBC400 表面有许多活性位点促进了快速吸附, 随着吸附过程的进行, 体系逐渐过渡到内扩散阶段(第二阶段)并最终达到平衡吸附阶段(第三阶段), 在此过程中, 由于活性位点逐渐被占据, 吸附趋于饱和, 导致扩散速率显著下降至 0.458 (MSBC400) 和 0.561 (ESBC400) [92]。ACSBC400 吸附过程为外扩散阶段、内扩散阶段, 扩散速率由 369.404 降低至 74.750, 其吸附行为同 MSBC400 和 ESBC400 吸附的前两阶段。MSBC400 和 ESBC400 吸附过程中 $C_1 < C_2 < C_3$, ACSBC400 中 $C_1 < C_2$, 表明第三阶段的扩散阻力大于第二阶段, 第二阶段的扩散阻力大于第一阶段, 与扩散速率变化相呼应, 再次证明了初期吸附速率较快, 吸附过程更容易发生。从图中可以看出, 由于三种生物炭的拟合线均未通过坐标原点, 表明传质速率不是速率控制的主要限制因素[93]。

表 4-2 生物炭吸附 Pb^{2+} 的颗粒内扩散模型参数Table 4-2 Parameters of intra-particle diffusion model for Pb^{2+} adsorption by biochar

样品	1st stage			2nd stage			3rd stage		
	k_{d1}	C_1	R_1^2	k_{d2}	C_2	R_2^2	k_{d3}	C_3	R_3^2
MSBC400	16.752	6.616	0.992	7.615	14.146	0.976	0.458	28.024	0.740
ESBC400	117.958	28.103	0.991	52.370	90.370	0.953	0.561	166.752	0.664
ACSBC400	369.404	-190.787	0.974	74.750	901.924	0.494	--	--	--

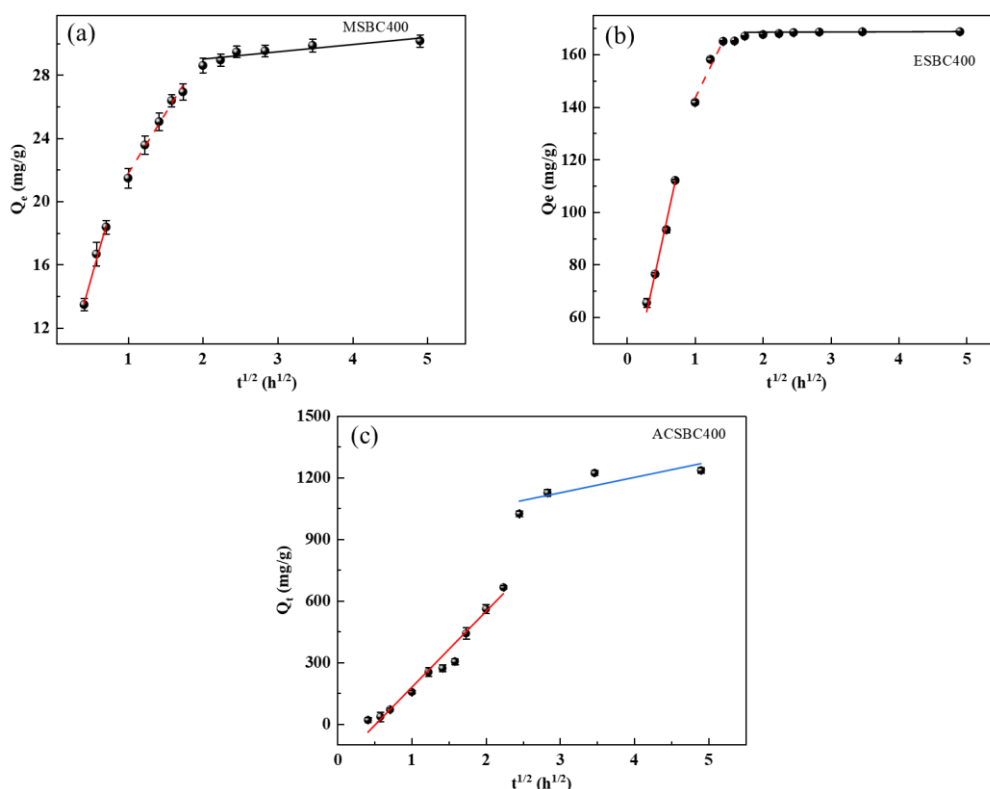


图 4-7 生物炭吸附 Pb^{2+} 的颗粒内扩散曲线

(a: MSBC400, b: ESBC400, c: ACSBC400)

Fig.4-7 Intra-particle diffusion curves for Pb^{2+} adsorption by biochar

(a: MSBC400, b: ESBC400, c: ACSBC400)

4.3.7 吸附等温线及吸附热力学

为深入分析生物炭对 Pb^{2+} 的吸附特征，采用 Langmuir 和 Freundlich 两种等温吸附模型对实验数据进行拟合，拟合等温线和拟合参数分别如图 4-8 和表 4-3 所示。在 293 K、298 K 和 303 K 的温度下，MSBC400 的 Langmuir 模型拟合系数均优于 Freundlich 模型，说明 MSBC400 对 Pb^{2+} 的吸附行为更符合 Langmuir 吸附模型，属于单分子层吸附^[94]。而 ESBC400 和 ACSBC400 的 Freundlich 模型拟合系数均优于 Langmuir 拟合系数，表明 Pb^{2+} 在 ESBC400 和 ACSBC400 上的吸附过程更符合 Freundlich 吸附等温方程，其属于多层吸附。当 $1/n$ 小于 1 时，反应越容易发生，该实验中所有生物炭中的 $1/n$ 介于 0 和 1 之间，表明生物炭与 Pb^{2+} 之间具有良好的相互作用^[95]。

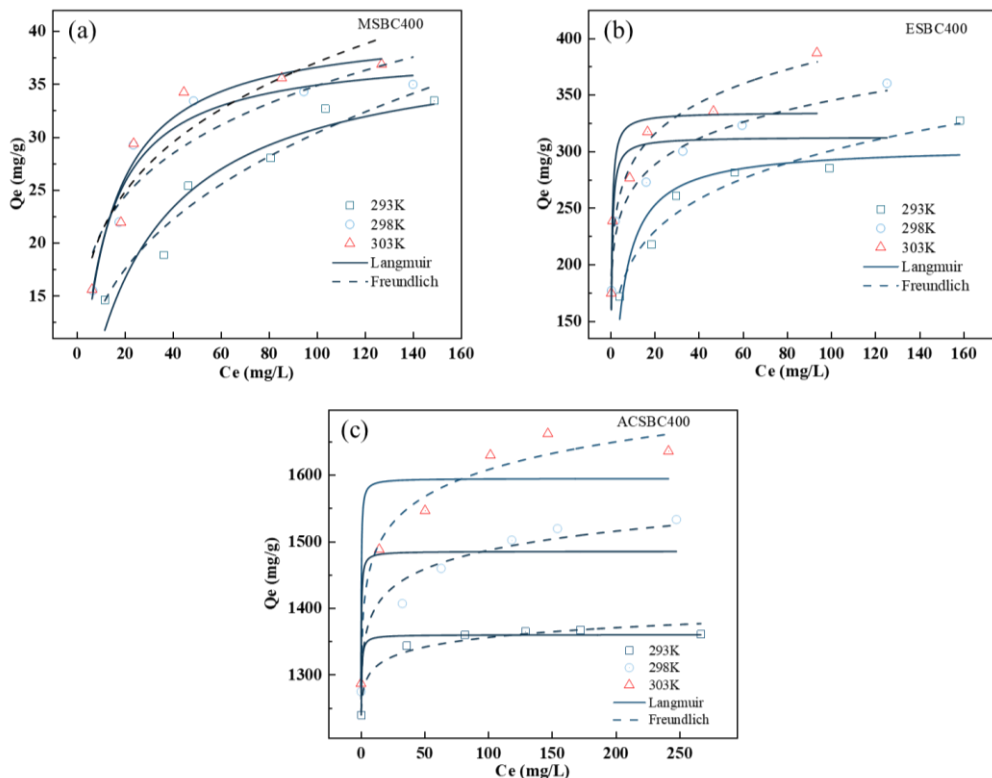


图 4-8 生物炭吸附 Pb^{2+} 的吸附等温线

(a: MSBC400, b: ESBC400, c: ACSBC400)

Fig.4-8 Adsorption isotherms for Pb^{2+} adsorption on biochar

(a: MSBC400, b: ESBC400, c: ACSBC400)

表 4-3 三种生物炭吸附等温线拟合参数

Table 4-3 Fitting parameters for three biochar adsorption isotherms

样品	温度	Langmuir			Freundlich		
		$Q_e(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
MSBC400	293 K	39.134	0.037	0.888	6.263	0.343	0.927
	298 K	38.336	0.102	0.940	12.562	0.222	0.791
	303 K	40.677	0.090	0.937	13.638	0.217	0.837
ESBC400	293 K	304.714	0.242	0.803	138.806	0.168	0.948
	298 K	312.883	3.0357	0.708	206.375	0.112	0.976
	303 K	334.707	3.236	0.760	220.650	0.120	0.952
ACSBC400	293 K	1360.102	25.738	0.968	1262.676	0.015	0.955
	298 K	1485.419	21.657	0.729	1308.921	0.028	0.954
	303 K	1594.863	18.580	0.748	1356.178	0.037	0.967

利用吸附热力学公式进一步分析生物炭的吸附机理, 计算所得的吉布斯自由能变化 (ΔG^0)、焓变化 (ΔH^0) 和熵变化 (ΔS^0) 等热力学参数如表 4-4 所示。

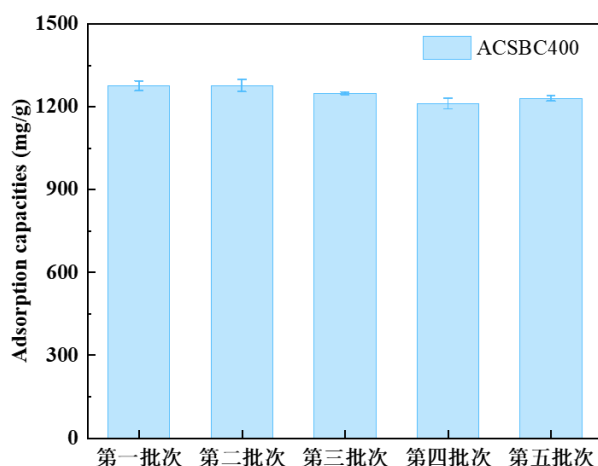
表 4-4 吸附热力学参数

Table 4-4 Adsorption thermodynamic parameters

样品	ΔG^0 (KJ·mol ⁻¹)			ΔH^0	ΔS^0
	293 K	298 K	303 K	(KJ·mol ⁻¹)	(KJ·mol ⁻¹)
MSBC400	-21.79	-24.67	-24.77	66.07	0.30
ESBC400	-26.36	-33.08	-33.79	192.40	0.75
ACSBC400	-37.73	-37.95	-38.20	-24.06	0.05

热力学分析结果表明, 在 293 K 至 303 K 的温度区间内, ΔG^0 值均为负值, 且其绝对值随温度升高而增大, 证实了 Pb^{2+} 在生物炭上的吸附是一个自发进行的过程。在本研究中, MSBC400 和 ESBC400 的 ΔH^0 为正值表明其对 Pb^{2+} 的吸附是吸热反应, 表明了温度升高会增强吸附, 与吸附等温线的结果一致^[96]。 ΔS^0 为正值, 表明在吸附过程中固液界面的无序度增加, 这主要归因于 Pb^{2+} 与生物炭表面活性位点之间的化学计量关系改变。结合吸附等温线和动力学研究结果, 可以推断该吸附过程可能涉及表面络合反应和沉淀作用等多种机制。

将 MSBC400、ESBC400、ACSBC400 与已报道的其他几种吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附性能进行对比, 其中未改性的汽车涂装污泥炭其吸附性能优于大多已报道的吸附剂, 结果如表 4-5 所示。与其他原料相比, ACSBC400 具有较高的 Pb^{2+} 吸附能力, 是较具潜力的吸附材料, 为减少实验数据的偶然性和增加数据的真实性, 对该生物炭进行五批次重复实验, 结果如图 4-9 所示。

图 4-9 生物炭对 Pb^{2+} 的重复性吸附Fig.4-9 Repetitive adsorption of Pb^{2+} on biochar

根据图 4-9 所示实验结果，经过五批次实验的重复验证，材料的吸附容量仅出现微小波动，仍能维持在 1200 mg/g 的高水平。这一结果表明，该材料不仅具有优异的吸附性能，同时还展现出良好的稳定性。

表 4-5 不同吸附剂对 Pb^{2+} 的最大吸附能力对比

Table 4-5 Comparison of maximum adsorption capacity of different adsorbents for Pb^{2+}

吸附剂	吸附量/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	文献
KOH 改性市政污泥炭	57.48	[69]
餐厨垃圾和稻壳共热解生物炭	245.52	[97]
H_3PO_4 改性茶枝生物炭	127.50	[98]
H_3PO_4 改性香蕉皮水热炭	40.64	[99]
污泥生物炭	51.20	[100]
牛粪生物炭	40.80	[101]
磁性小麦秸秆生物炭	196.91	[102]
海藻酸钠改性稻草生物炭	253.60	[103]
MSBC400	39.13~40.68	本实验
ESBC400	304.71~334.71	本实验
ACSBC400	1360.10~1594.86	本实验

4.3.8 污泥生物炭对实际废水的应用研究

为探究三种生物炭在实际水环境中的 Pb^{2+} 吸附性能，本研究选取某电镀废水处理厂中含铜废水、电泳废水和前处理废水等三种处理单元的实际废水作为研究对象，分别与实验室模拟废水（去离子水体系）进行对比分析。鉴于实际废水中 Pb^{2+} 浓度较低，难以准确评估吸附材料的性能，实验采用添加 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 的方法对 Pb^{2+} 浓度进行适当提高。各种实际废水的理化性质及成分特征详见表 4-6。

不同污泥生物炭对实际含 Pb^{2+} 废水的处理效果如图 4-10 所示。实验结果表明，与模拟废水相比，且三种生物炭投加量分别为 6.0、1.0、0.15g/L 时（与模拟废水中三种生物炭投加量一致），MSBC400、ESBC400、ACSBC400 在实际含铜废水中的 Pb^{2+} 去除性能仍表现出显著的稳定性，其中 ESBC400 在三种废水环境中对 Pb^{2+} 的去除率仍维持在 93.87% 以上的高水平，证实了 ESBC400 在实际水处理应用中具有优异的 Pb^{2+} 吸附能力，其性能不受复杂水质环境的显著影响。

MSBC400 和 ACSBC400 在电泳废水和前处理废水中的 Pb^{2+} 去除效率显著低于去离子水体系，这一现象可能归因于以下三个因素：首先，两种废水中初始 Pb^{2+} 浓度较高，导致吸附剂表面活性位点趋于饱和；其次，废水中 pH 值较低不利于吸附过程的进行；第三，废水中存在的 Zn^{2+} 与 Pb^{2+} 产生竞争吸附，占据了部分活性位点。尽管如此，两种吸附剂在上述复杂废水体系中仍表现出良好的吸附性能，去除率均维持在 77.33% 以上。

表 4-6 实际废水的组分

Table 4-6 Components of actual wastewater

废水类型	Pb^{2+} (mg/L)	Cu^{2+} (mg/L)	Ni^{2+} (mg/L)	Cd^{2+} (mg/L)	Zn^{2+} (mg/L)	pH
含铜废水	32.5272	6.7512	1.8372	0.0045	0.5299	5.08
电泳废水	192.4841	0.0152	0.0243	0.1025	8.8947	4.86
前处理废水	195.1074	0.1078	0.1547	n.a.	3.9792	3.76

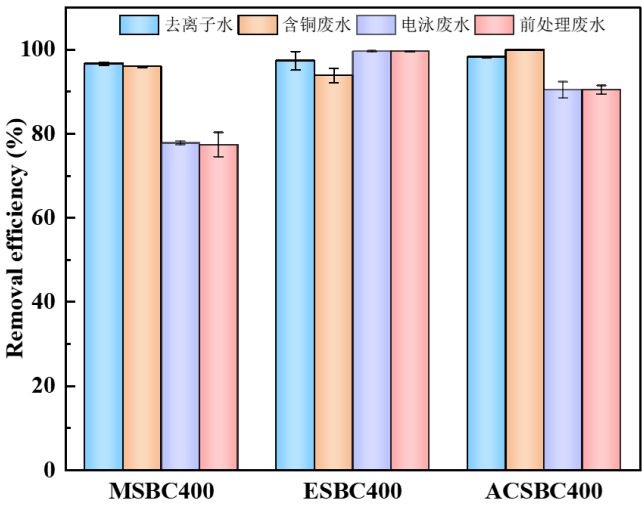


图 4-10 生物炭对实际 Pb^{2+} 废水中的应用

Fig.4-10 Application of biochar to actual Pb^{2+} wastewater

4.4 吸附机理探讨

4.4.1 SEM-EDS 分析

SEM-EDS 可有效表征生物炭材料的微观形貌特征和表面元素组成。MSBC400、ESBC400 和 ACSBC400 所对应的 SEM-EDS 分别如图 4-11、4-12 和 4-13 所示。

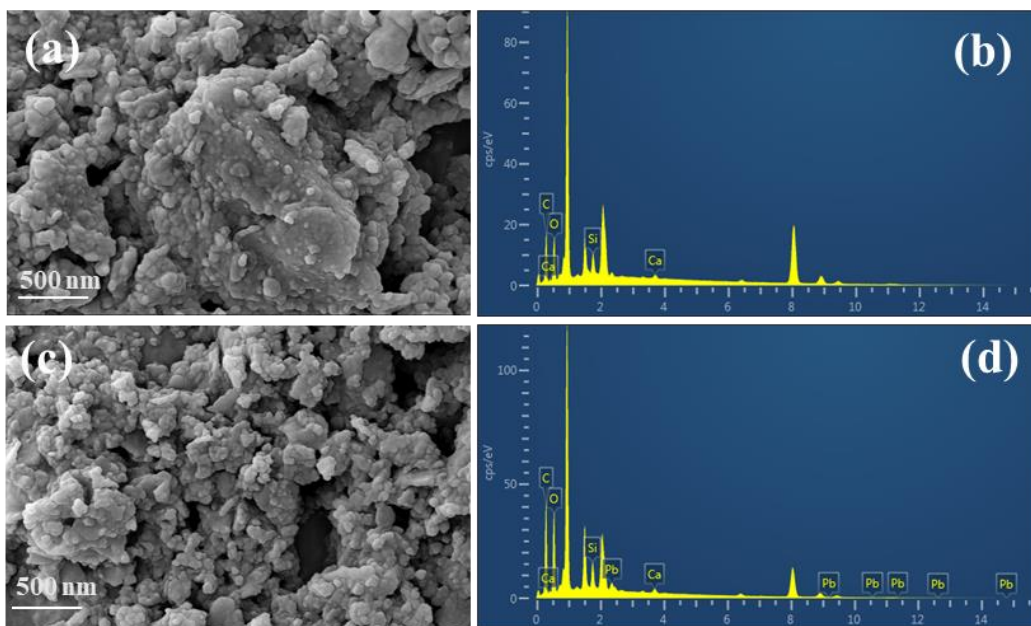


图 4-11 MSBC400 吸附 Pb^{2+} 前后 SEM-EDS

(a、b: 吸附 Pb^{2+} 前 SEM-EDS, c、d: 吸附后 SEM-EDS)

Fig.4-11 SEM-EDS before and after adsorption of Pb^{2+} on MSBC400

(a,b: SEM-EDS before adsorption of Pb^{2+} , c,d: SEM-EDS after adsorption of Pb^{2+})

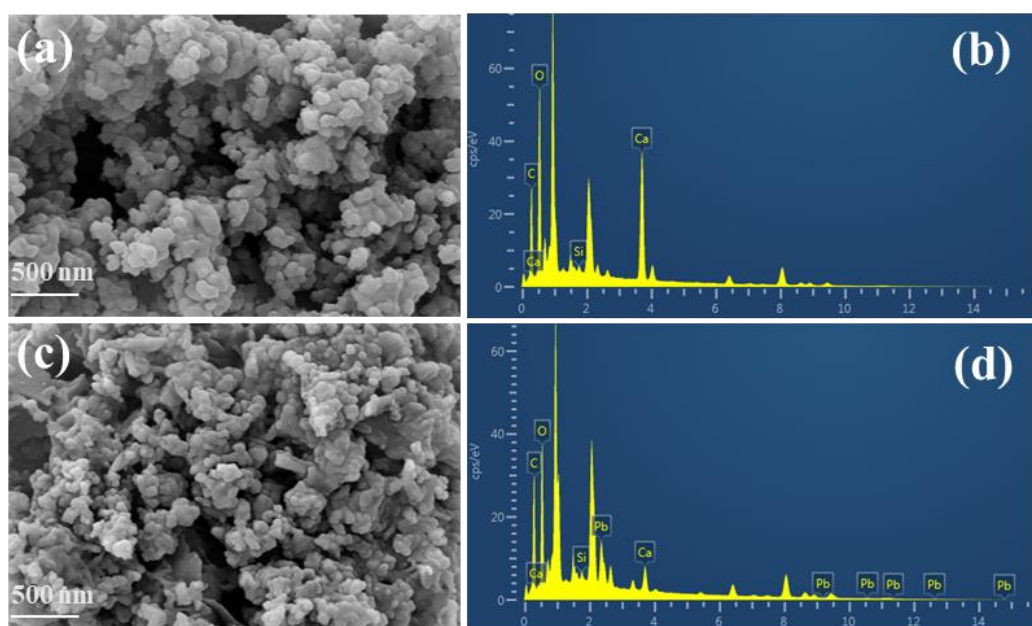


图 4-12 ESBC400 吸附 Pb^{2+} 前后 SEM-EDS

(a、b: 吸附 Pb^{2+} 前 SEM-EDS, c、d: 吸附后 SEM-EDS)

Fig.4-12 SEM-EDS before and after adsorption of Pb^{2+} on ESBC400

(a,b: SEM-EDS before adsorption of Pb^{2+} , c,d: SEM-EDS after adsorption of Pb^{2+})

从图 4-11 和 4-12 可以看出, MSBC400 和 ESBC400 在吸附 Pb^{2+} 前表面较为

平整，吸附后的生物炭表面粗糙，出现颗粒物。从吸附前后 EDS 可以看出，吸附后 MSBC400 和 ESBC400 的表面成分发生了变化。具体来说，生物炭中的 C、O 和 Ca 元素含量降低，而 Pb^{2+} 的含量明显增加，说明 Pb^{2+} 被 MSBC400 和 ESBC400 成功吸附。

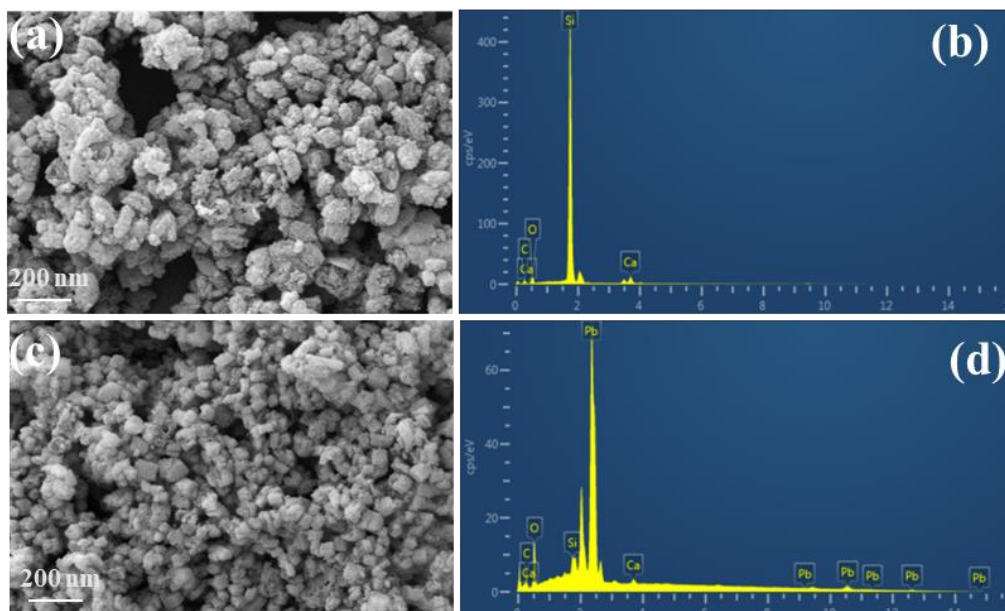


图 4-13 ACSBC400 吸附 Pb^{2+} 前后 SEM-EDS

(a、b: 吸附 Pb^{2+} 前 SEM-EDS, c、d: 吸附后 SEM-EDS)

Fig.4-13 SEM-EDS before and after adsorption of Pb^{2+} on ACSBC400

(a,b: SEM-EDS before adsorption of Pb^{2+} , c,d: SEM-EDS after adsorption of Pb^{2+})

图 4-13 显示了 ACSBC400 在吸附 Pb^{2+} 前后的 SEM-EDS。从图 4-13 (a) 和 (c) 可以看出，ACSBC400 在与 Pb^{2+} 反应前后的生物炭表面未发现明显的 Pb^{2+} 团聚体，生物炭颗粒形状变化。而从图 4-13(b) 和 (d) 可以看出，吸附后 ACSBC400 的表面元素成分发生了变化，初始生物炭中的 C、O、Si 元素含量大量减少，吸附后 Pb^{2+} 的含量显著增加，表明 Pb^{2+} 很好地渗透到生物炭中， Pb^{2+} 被吸附在 ACSBC400 生物炭表面，且吸附后 Pb^{2+} 的含量呈现出 ACSBC400>ESBC400>MSBC400 的规律，这与前面实验结果相同，进一步证明 ACSBC400 对 Pb^{2+} 具有最好的吸附性能。

4.4.2 XRD 分析

图 4-14(a) 清楚地显示了吸附 MSBC400、ESBC400 和 ACSBC400 前后 XRD 图谱的变化。通过对 MSBC400 吸附 Pb^{2+} 后的 XRD 分析，结果显示未检测到显著的特征峰，这是可能 Pb^{2+} 与生物炭结合后可能形成了无定形结构，而非结晶态

物质。ESBC400 吸附后生成新峰,经过分析可知 ESBC400 吸附前主要含有 CaCO_3 , 吸附后由于化学沉淀作用, 吸附后可能出现 $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 等沉淀物。吸附后位于 29.34° 的 CaCO_3 衍射峰消失, 而在 21.54° 、 30.28° 处出现 $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, 表明该吸附存在化学沉淀和离子交换作用, 与 DES 能谱中 Ca 元素减少现象一致 (图 4-12d)。ACSBC400 吸附过程中出现了许多新的衍射峰。吸附反应前的 ACSBC400 主要含有 CaCO_3 和 CaO , 吸附反应后产生了 PbSO_4 、 $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 、 $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 和 PbCO_3 沉淀。特别是位于 29.42° 的 CaCO_3 峰在吸附后减弱, 位于其他位置的 CaCO_3 峰消失, 在 24.80° 、 25.50° 、 35.58° 和 36.14° 处出现 PbCO_3 峰, 这可能是由于 Ca^{2+} 和 Pb^{2+} 交换, 导致 CaCO_3 转化为 PbCO_3 [104]。此外, 20.10° 、 49.02° 、 58.14° 、 71.28° 和 72.44° 处的峰与 $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$ 相对应 [105]。在 45.80° 处, 24.80° 、 43.48° 出现 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 峰, 62.98° 处的峰与 PbSO_4 相对应。在 20.66° 、 21.52° 和 30.12° 处的峰与 $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 相对应, 表明 Pb^{2+} 以磷酸盐、硫酸盐和碳酸盐的形式沉淀在 ACSBC400 表面, 证明 Pb^{2+} 被成功吸附在生物炭上, 这与之前的研究结果完全一致 [106]。

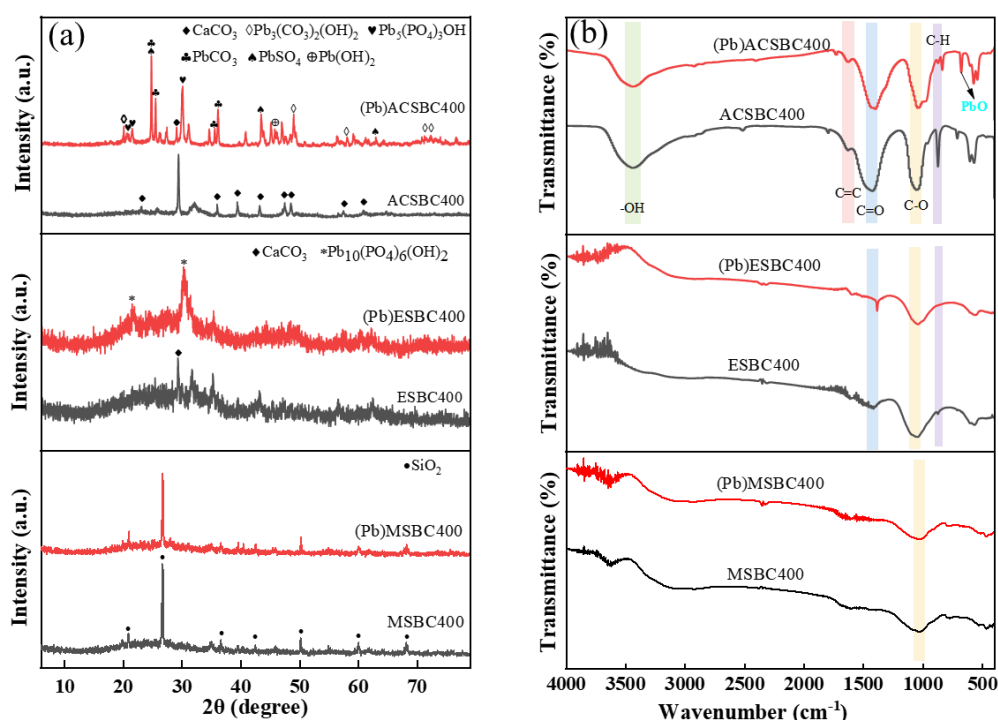


图 4-14 三种生物炭吸附 Pb^{2+} 前后的 XRD (a) 和 FTIR 图谱 (b)

Fig.4-14 XRD (a) and FTIR (b) profiles of three kinds of biochar before and after adsorption of Pb^{2+}

4.4.3 FTIR 分析

利用 FTIR 对生物炭的表面官能团分析结果如图 4-14 (b) 所示。三种生物炭的官能团种类显著不同, 其中 ACSBC400 官能团更为丰富, 与实验中其吸附效果成正比, 位于 3433、2920、1628 和 1423、1049、872 和 571 cm^{-1} 处的特征峰分别对应于 O-H、C-H^[107]、C=C、C=O 和 C-O 伸缩振动峰、C-H 弯曲振动峰和 Fe-O 振动峰^[58]。ACSBC400 吸附 Pb^{2+} 后, 位于 3433 cm^{-1} 、2920 cm^{-1} 、1423 cm^{-1} 和 872 cm^{-1} 处的 ACSBC400 振动峰强度减弱, 表明 ACSBC400 中的 -OH、C-H 和 -COOH 等官能团可能与 Pb^{2+} 发生络合^[108]。此外, ACSBC400 吸附 Pb^{2+} 后在 678 cm^{-1} 处出现了一个新的特征峰, 该特征峰可归因于 Pb-O 峰, 表明 Pb 离子被成功吸附在 ACSBC400 生物炭上, 这与 XRD 结果一致 (图 4-14a)。对 ESBC400 分析, 位于 1417、1049、873 cm^{-1} 处的特征峰分别对应于 C=O 和 C-O 伸缩振动峰、C-H 弯曲振动峰。ESBC400 吸附 Pb^{2+} 后, C=O 特征峰发生峰移, 位于 1049、873 cm^{-1} 处的振动峰分别减弱和消失, 表明 C=O、C-O、C-H 等官能团可能与 Pb^{2+} 发生络合。MSBC400 官能团含量较少, 且 C-O 特征峰减弱, 在吸附过程中存在络合作用。

4.4.4 XPS 分析

MSBC400、ESBC400 和 ACSBC400 吸附前后的 XPS 谱图分别如图 4-15、4-16 和 4-17 所示。由图 4-15 可知, MSBC400 吸附 Pb^{2+} 后的 C=O, O=C-O 含量减少, 吸附后 $\pi-\pi^*$ 特征峰的减弱, 表明 C=O、O=C-O 参与 Pb^{2+} 吸附反应, 表明水体中 Pb^{2+} 与生物炭之间存在强的非共价键作用 (阳离子- π 作用)。吸附后 Pb4f 光谱分别为 Pb4f_{7/2} 和 Pb4f_{5/2}, 在 143.8 eV 处对应 Pb^{2+} , 在 139.2 eV 处对应 Pb-O, 这种 Pb-O 键的形成促进了 Pb^{2+} 与材料表面官能团的络合作用。

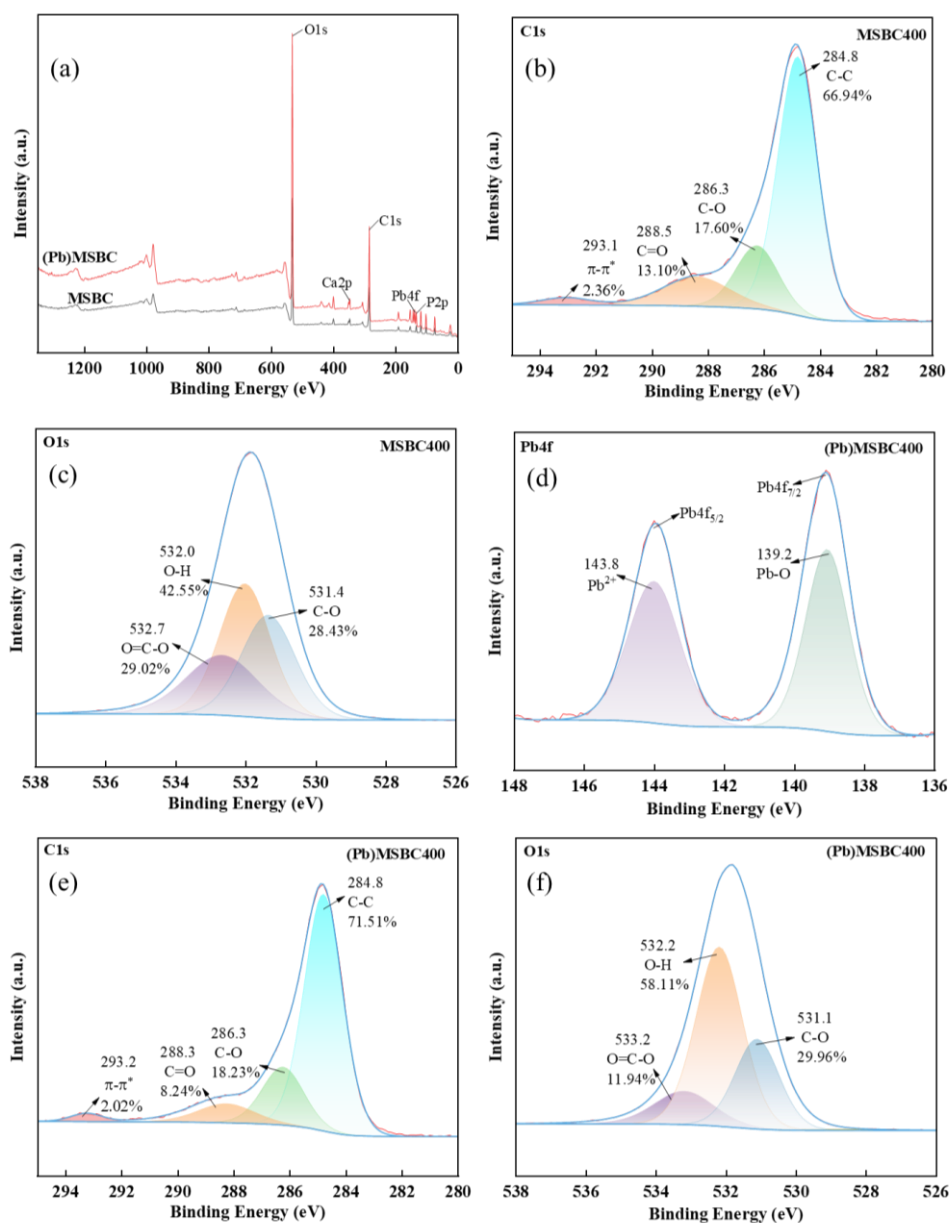


图 4-15 MSBC400 吸附前后的 XPS 谱图

(a: 全谱, b、e: 吸附 Pb^{2+} 前后 C1s, c、f: 吸附 Pb^{2+} 前后 O1s, d: Pb4f)

Fig.4-15 XPS spectra of MSBC400 before and after adsorption

(a: full spectrum, b, e: C1s before and after adsorbed Pb^{2+} , c, f: O1s before and after adsorbed Pb^{2+} , d: Pb4f)

通过对图 4-16 (b) 和 (e) 中 C1s 谱图的对比分析发现, 吸附 Pb^{2+} 后, C-O 和 C-C 的特征峰强度均呈现降低趋势, 其中 C-O 含量的减少表明其参与了 ESBC400 与 Pb^{2+} 的络合反应, 与 FTIR 的分析结果相互印证。此外, 吸附后 $\pi-\pi^*$ 特征峰的消失进一步证实了生物炭与 Pb^{2+} 之间存在阳离子- π 作用机制。此外, 从图 4-16 (c) 和 (f) 所示的 O1s 谱图变化可以观察到, 吸附后 -OH 特征峰面积明

显减小，这表明羟基官能团与 Pb^{2+} 发生了配位反应并形成了稳定的络合物，从而揭示了氧原子在吸附过程中的重要作用。

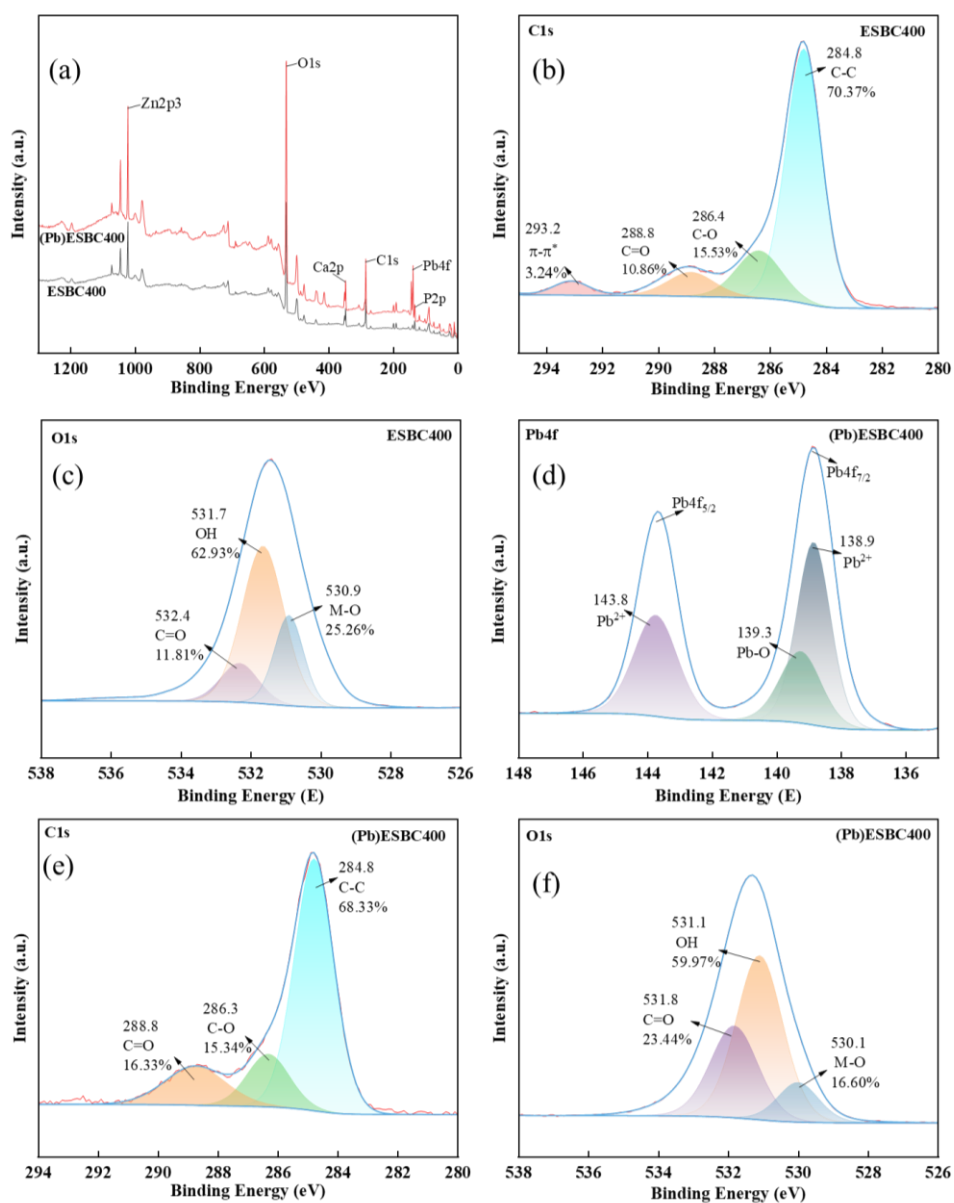


图 4-16 ESBC400 吸附前后的 XPS 谱图

(a: 全谱, b、e: 吸附 Pb^{2+} 前后 C1s, c、f: 吸附 Pb^{2+} 前后 O1s, d: Pb4f)

Fig.4-16 XPS spectra of ESBC400 before and after adsorption

(a: full spectrum, b, e: C1s before and after adsorbed Pb^{2+} , c, f: O1s before and after adsorbed Pb^{2+} , d: Pb4f)

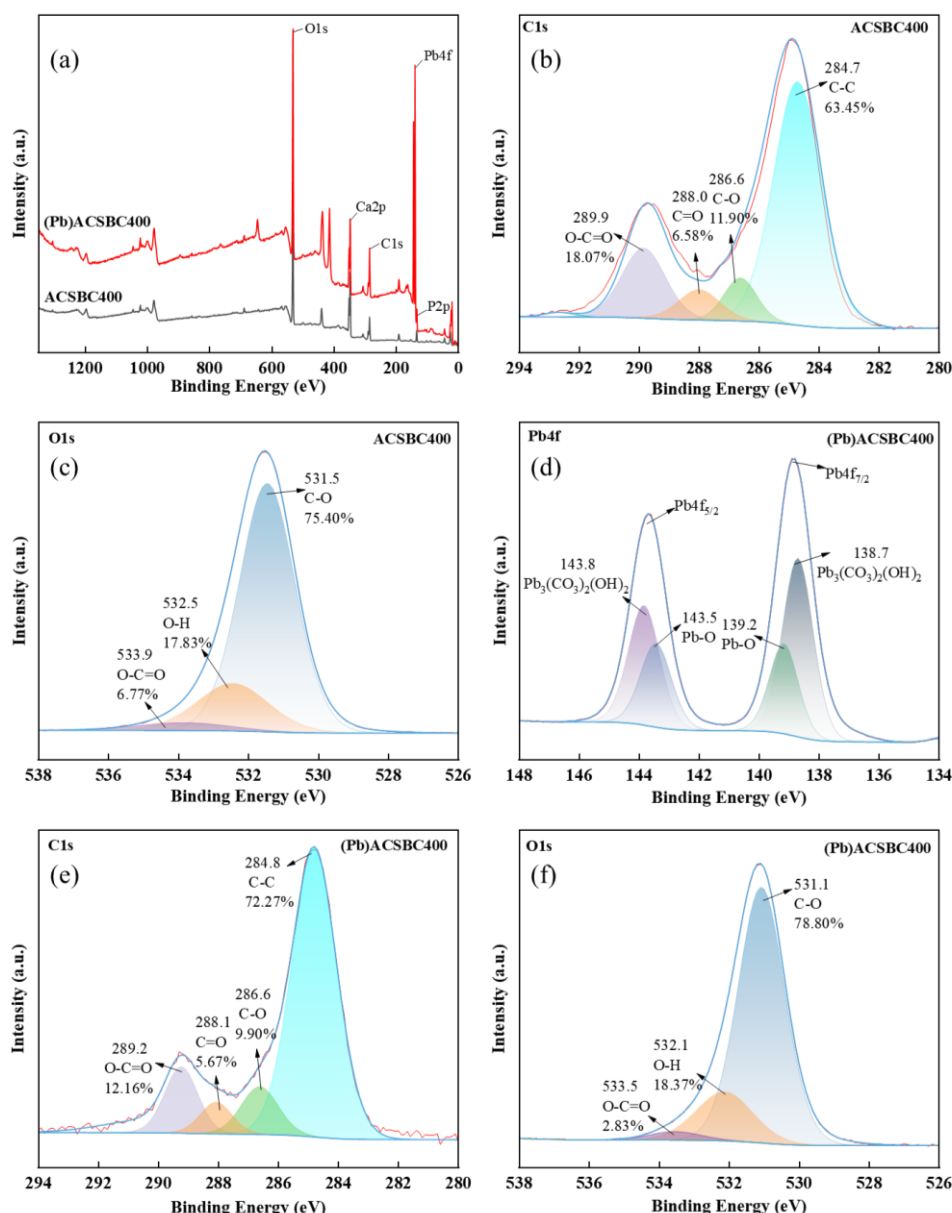


图 4-17 ACSBC400 吸附前后的 XPS 谱图

(a: 全谱, b、e: 吸附 Pb^{2+} 前后 C1s, c、f: 吸附 Pb^{2+} 前后 O1s, d: Pb4f)

Fig.4-17 XPS spectra of ACSBC400 before and after adsorption

(a: full spectrum, b, e: C1s before and after adsorbed Pb^{2+} , c, f: O1s before and after adsorbed Pb^{2+} , d: Pb4f)

如图 4-17 所示, 显示了 ACSBC400 在吸附 Pb^{2+} 前后的 XPS 图谱, 吸附前 ACSBC400 的主要表面元素为 C、O、P 和 Ca。吸附 Pb^{2+} 后, Pb4f 峰明显出现, C、O、P 含量发生明显变化。C-O 峰面积和 C=O 峰面积分别从 11.90% 和 6.58% 下降到 9.90% 和 5.67%, 表明 C-O 参与了 ACSBC400 与 Pb^{2+} 的络合作用。-OH 和 C-O 峰的面积分别从 75.40% 和 17.83% 增加到 78.80% 和 18.37%, 这可能是由于

ACSBC400 表面的 C=O 键在吸附过程中水解生成了羧基(COOH)和羟基(OH), 新的含氧官能团与 Pb^{2+} 发生络合反应, 形成络合物, 提高了 ACSBC400 对 Pb^{2+} 的吸附效率^[109]。如图 4-17 (d) 所示, Pb4f 光谱可分别分为 $\text{Pb}4f_{7/2}$ (138.8 eV) 和 $\text{Pb}4f_{5/2}$ (143.6 eV), 结合吸附反应前后 ACSBC400 的 XRD 结果, 138.7 和 143.8 eV 处的峰为 PbCO_3 、 PbSO_4 , 139.2 和 143.5 eV 处的峰代表 Pb^{2+} 与去质子化的氧或羟基结合形成的 Pb-O/Pb(OH)_2 复合物。这些结果表明, ACSBC400 的表面官能团在吸附过程中发挥了重要作用, 大大提高了 Pb^{2+} 在 ACSBC400 上的吸附性能。

综上所述, MSBC400 对 Pb^{2+} 的主要吸附作用是表面络合、阳离子- π 作用以及孔道吸附、静电引力, ESBC400 吸附作用主要是离子交换、沉淀、络合反应、阳离子- π 相互作用以及静电作用, 而 ACSBC400 吸附包括表面络合和沉淀/共沉淀、离子交换和静电吸附。但三种污泥生物炭的吸附机制的贡献比例可能存在很大不同, 例如在合适的实验 pH 条件下, MSBC400 带有更多负电荷, 吸引了大量的 Pb^{2+} , 从而增强了 MSBC400 的吸附能力, 而 ACSBC400 的比表面积较大, 提高了物理吸附效果, ACSBC400 丰富的表面官能团和强碱性也为络合沉淀/共沉淀提供了有利条件, 大大提高了 ACSBC400 对 Pb^{2+} 的吸附活性, 从而产生了很高的吸附容量, 与上述实验吸附行为一致 (图 4-5)。

4.5 本章小结

本章比较了不同来源污泥生物炭对 Pb^{2+} 的吸附特征, 明确了 pH 值、投加量、初始浓度和温度等因素对 Pb^{2+} 吸附的影响, 分析了相关吸附机理。

(1) MSBC400、ESBC400 和 ACSBC400 吸附性能最佳。当投加量为 0.15 mg/L 时, ACSBC400 吸附容量为 1138.27 mg/g, 是 MSBC400 最佳投加量时的吸附容量 (28.63 mg/g) 的 40 倍, 是 ESBC400 最佳投加量时的吸附容量 (167.13 mg/g) 的 6.8 倍, 远远超过大多数吸附剂对 Pb^{2+} 的去除效果。

(2) pH 值对污泥生物炭吸附去除重金属有显著影响, 随着溶液初始 pH 值从 2 升高至 7, MSBC400 对 Pb^{2+} 的吸附容量从 8.15 mg/g 提高至 32.15 mg/g, ESBC400 对 Pb^{2+} 的吸附容量从 139.88 mg/g 上升至 166.50 mg/g, 而 ACSBC400 对 Pb^{2+} 的吸附性能提升最为显著, 从 84.92 mg/g 急剧增加至 1132.40 mg/g。

(3) 三种污泥生物炭对 Pb^{2+} 的吸附均更符合拟二级动力学模型, 说明该吸

附过程主要受化学吸附机理控制,且 MSBC 对 Pb^{2+} 的吸附作用是单分子层吸附, ESBC400、ACSBC400 对 Pb^{2+} 的吸附作用主要是沉淀作用和络合作用等多层吸附。

(4) MSBC400 吸附过程主要通过物理吸附、静电引力和络合作用,阳离子- π 作用等实现; ESBC400 吸附作用有离子交换和阳离子- π 作用、表面络合和沉淀作用; ACSBC400 吸附过程则主要通过络合和沉淀/共沉淀作用以及离子交换等化学吸附及静电引力进行。

第 5 章 不同来源污泥生物炭粒的制备及对 Pb^{2+} 吸附研究

5.1 引言

如第四章所述，制备了三种不同来源污泥生物炭，尽管粉末状生物炭具有良好的吸附性能，但其在实际应用中存在明显的局限性（材料易流失和回收困难），本章在粉末炭制备的基础上，进一步制备污泥生物炭粒，不仅有效保留了粉末炭的吸附特性，还能扩大其应用范围。

市政污泥具有较高的含水率和丰富的微生物群落，使其具有良好的黏性，因此成粒效果较好。而汽车涂装污泥和电镀污泥在成分和理化性质上具有特异性，表现出较差的单独成粒特性。基于此，本部分研究将含水率较高的市政污泥分别与电镀干污泥粉末、工业干污泥粉末进行混合，后热解以制备符合要求的污泥生物炭粒。这种配比方案不仅解决了单一污泥成粒困难的问题，同时实现了不同类型污泥的资源化利用。

5.2 实验材料与方法

5.2.1 实验材料与仪器

本章所使用的实验原材料为 2.2.1 中预处理的汽车涂装污泥、电镀污泥粉末以及污水处理厂采集的市政湿污泥，实验仪器详见 2.1.2 中的表 2-2。

5.2.2 污泥生物炭粒的制备

污泥球粒的制备：首先，将采集的市政污泥均匀铺展于不锈钢托盘内，并手动去除其中的石块、塑料等杂质。随后，在自然风干过程中，通过定期翻动污泥以确保其含水率均匀分布，直至含水率达到适宜造粒的范围（60%-70%）。使用不锈钢出条器（HX-26，源旭机械厂）配合 ABS 双把手制丸板（HX-26，源旭机械厂）将污泥加工成球粒，随后将造粒后的湿污泥球粒在 60 °C 恒温条件下烘干 24 h 至恒重，最终获得干燥的市政污泥球粒（MSP）。

市政湿污泥与电镀干污泥配比制备生物炭粒：根据之前的预实验探究，首先，将市政湿污泥（含水率约 82.1%）与电镀干污泥粉末分别按照预设质量比（如 9:1、4:1、7:3）进行精确称量。随后，将两种污泥置于搅拌机中充分搅拌 15-20 min，确保混合物均匀，混合后的污泥按上述方法制成污泥球粒（MESP）。

市政湿污泥与工业干污泥配比制污泥球粒 (MACSP) 的方法同上。

污泥生物炭粒的制备：干燥后的污泥球粒转入高温管式炉中，在 N_2 氛围条件下进行热解处理，热解温度设置为 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，热解时间为 2 h ，升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。热解完成后，将所得生物炭粒冷却至室温，过筛去除碎屑，最终获得粒径均匀的污泥生物炭粒。

市政污泥生物炭粒命名为 MSBCP，市政与电镀不同配比生物炭粒分别命名为 MESBCP₉₋₁、MESBCP₄₋₁、MESBCP₇₋₃，市政与工业不同配比生物炭粒分别命名为，MACSBCP₉₋₁、MACSBCP₄₋₁、MACSBCP₇₋₃。

5.2.3 实验设计

(1) 含铅废水的配置

Pb 标准储备液的制备及系列浓度溶液的配制方法同第四章 4.2.2。分别量取 100、150、200、250、300、350 和 400 mL 上述储备液，分别置于 1 L 容量瓶中，用去离子水定容至刻度线，充分混匀后得到浓度分别为 100、150、200、250、300、350 和 400 mg/L 的铅离子系列溶液。实验过程中，所有溶液的 pH 值调节方式同 4.2.2。

(2) 污泥生物炭粒优选吸附实验

分别称取 25 mg 的不同污泥生物炭粒于 50 mL 离心管中，加入 10 mL、100 mg/L 的 Pb^{2+} 溶液，溶液 pH=5，在 298 K 的温度下以 200 r/min 的转速（下同）振荡 12 h。

(3) 投加量的影响

分别称取 10、20、30、40、50、60、70、80 mg 的 MSBCP、MESBCP₄₋₁、MACSBCP₄₋₁ 三种污泥生物炭粒于 50 mL 离心管中，加入 10 mL、100 mg/L 的 Pb^{2+} 溶液，溶液 pH=5，温度为 298 K， $t=12\text{ h}$ 。

(4) pH 的影响

调节溶液 pH 分别为 2、3、4、5、6、7 (± 0.05)，称取 30 mg 的 MSBCP、MESBCP₄₋₁、MACSBCP₄₋₁ 分别投加到 10 mL 的 100 mg/L 的 Pb^{2+} 溶液中， $T=298\text{ K}$ ， $t=12\text{ h}$ 。

(5) 接触时间的影响

分别称取 0.3 g 的 MSBCP、MESBCP₄₋₁、MACSBCP₄₋₁，投加到 100 mL 的

100 mg/L 的 Pb^{2+} 溶液中。分别在 0、5、10、20、30、60、90、120、150、180、240、300、360、480、600、720、1080、1440 min 时刻取样 0.5 mL, pH=5, T=298 K。

(6) 温度的影响

实验温度设为 293 K、298 K、303 K, 三种污泥生物炭粒的质量、反应体系同 (4), t=12 h, pH=5。

(7) 溶液初始浓度的影响

分别投加 30 mg 的三种生物炭粒于初始浓度为 100、150、200、250、300、350 和 400 mg/L 的重金属溶液中, 温度为 298 K, 其他反应条件同 (6)。

(8) 吸附动力学实验

分别称取 0.3 g 的三种生物炭粒至 100 mL 的 200 mg/L 的 Pb^{2+} 溶液中, 分别于 0、5、10、20、30、60、90、120、150、180、240、300、360、480、600、720、1080、1440 min 时取样, pH=5 (± 0.05), T=298 K。

(9) 吸附等温实验和吸附热力学实验

吸附等温实验: 设置溶液浓度为 100、150、200、250、300、350 和 400 mg/L, 将 30 mg 的 MSBCP、MESBCP₄₋₁、MACSBCP₄₋₁ 投加至 10 mL 溶液中, 溶液 pH=5, 反应温度 T=298 K、反应时间 t=12 h, 反应结束后过滤并测定剩余溶液中铅离子浓度。

吸附热力学实验条件同上, 分别设置温度为 293 K、303 K。

5.3 污泥生物炭吸附特性

5.3.1 污泥生物炭粒的投加量对 Pb^{2+} 吸附的影响

不同生物炭粒对 Pb^{2+} 的吸附性能如图 5-1 所示。实验数据表明, 在相同实验条件下, MSBCP 的吸附性能最差, 其对 Pb^{2+} 的去除率仅为 3.36%。通过对比分析发现, 随着市政污泥 (MS) 分别与电镀污泥 (ES) 和汽车涂装污泥 (ACS) 质量比的增加, 在一定程度上有利于提高重金属 Pb^{2+} 的吸附能力, 其中 MACSBCP₇₋₃ 配比的样品表现出最优异的吸附性能, 其 Pb^{2+} 去除率可达到 99.84%。然而, 进一步研究发现, 当市政污泥与电镀污泥或汽车涂装污泥配比过高时, 生物炭粒在反应后期易发生结构破损现象。基于吸附性能与结构稳定性的综合考量, 最终确定 MESBCP₄₋₁ 和 MACSBCP₄₋₁ 两种配比的生物炭颗粒作为后续深入研究

的实验材料。

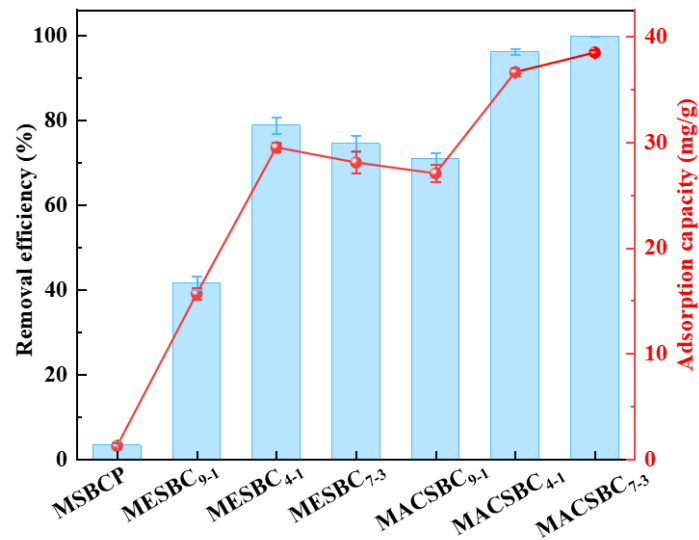


图 5-1 不同生物炭粒对 Pb²⁺的吸附性能

Fig.5-1 Adsorption properties of different biochar particles on Pb²⁺

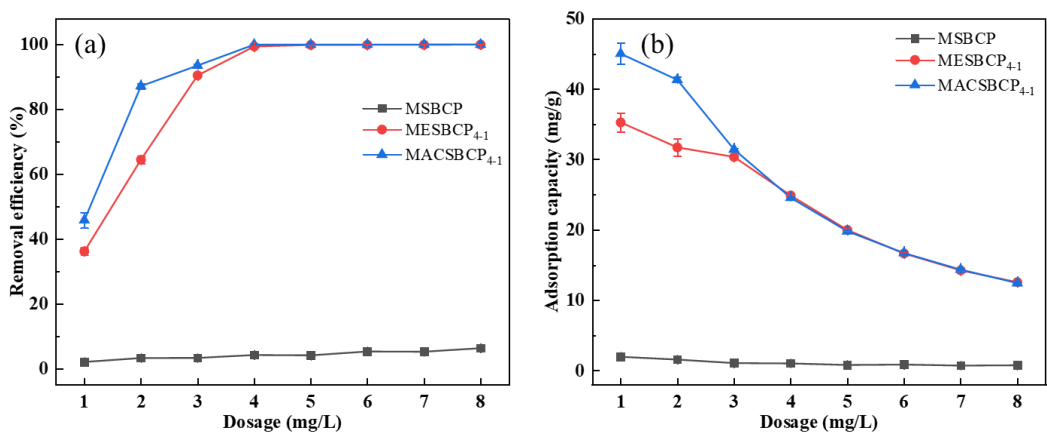


图 5-2 三种生物炭粒的投加量对 Pb²⁺去除的影响

Fig.5-2 Effect of the dosage of three kinds of biochar particles on Pb²⁺ removal

MSBCP、MESBCP_{4:1} 和 MACSBCP_{4:1} 三种生物炭粒在不同投加量下对 Pb²⁺ 的吸附性能如图 5-2 所示。结果表明，当投加量在 1.0-8.0 g/L 范围内时，MSBCP 在整个投加量范围内均表现出较弱的吸附能力，而 MESBCP_{4:1} 和 MACSBCP_{4:1} 两种复合材料因其独特的结构特性，他们的吸附性能均优于单一的 MSBCP，表明材料的复合可有效提升其对重金属离子的吸附能力。具体来说，当投加量由 1.0 g/L 增加至 4.0 g/L, MESBCP_{4:1} 和 MACSBCP_{4:1} 对 Pb²⁺ 的去除率分别由 36.20%、45.80% 显著提高至 99.42%、99.98%，然而，当投加量超过 4.0 g/L 后，去除效率趋于稳定，而吸附量逐渐降低。基于去除效率与吸附容量的综合考量，确定 3.0

g/L 为最佳投加量,在此条件下, MESBCP₄₋₁ 和 MACSBCP₄₋₁ 的去除率分别达到 90.51%、93.54%, 吸附容量分别为 30.37、31.42 mg/g, 显著高于 MSBCP 的吸附容量 (1.10 mg/g)。

5.3.2 pH 值对 Pb²⁺ 吸附的影响

实验结果表明, 溶液 pH 值对 Pb²⁺ 的吸附效率具有显著影响, 尤其是 MESBCP₄₋₁。随着 pH 值的升高, 三种材料对 Pb²⁺ 的吸附效率均呈现先升高后稳定的趋势, 在 pH=2.0 时, 吸附效率较低, 随着 pH 值升高, H⁺ 浓度降低, Pb²⁺ 吸附效率逐渐提高, 变化趋势同 4.3.2 章节中三种生物污泥生物炭。当 pH 值达到 5 时, 吸附效率达到较大值。综合考虑吸附效率和避免 Pb²⁺ 沉淀, 确定最佳吸附 pH 范围为 5。

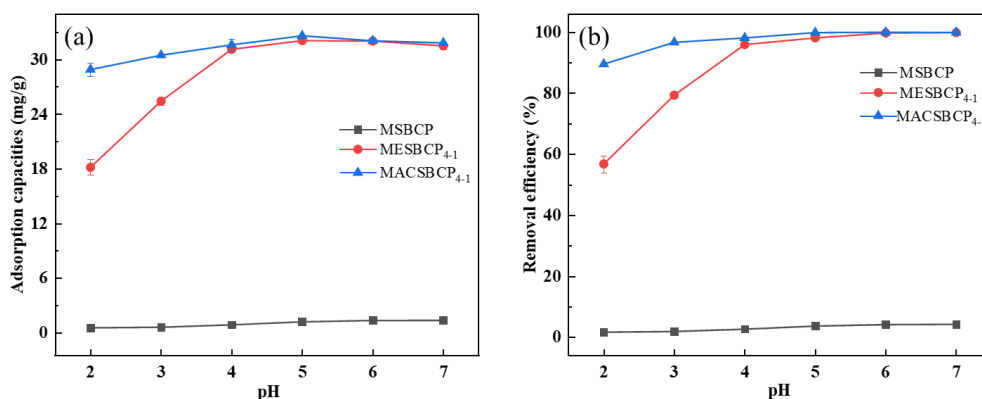


图 5-3 初始 pH 对 Pb²⁺ 去除的影响

Fig.5-3 Effect of initial pH on Pb²⁺ removal

5.3.3 反应时间的影响和吸附动力学

吸附动力学特性可通过反应时间的变化进行评估, 其影响机制及相应的动力学、颗粒内扩散模型拟合分析结果如图 5-4 所示, 拟合参数见表 5-1 和 5-2。

如图 5-4 所示, 在吸附过程的前 12 h 内, 吸附速率呈现显著上升趋势, 随后逐渐趋于平衡状态。通过表 5-1 的数据可以发现, MSBCP、MESBCP₄₋₁ 和 MACSBCP₄₋₁ 三种污泥生物炭粒的拟一级动力学模型相关系数(R^2)分别为 0.9789、0.9817 和 0.9391, 均显示出较高的拟合优度。同时, 其理论平衡吸附量 (1.424、33.011、35.300 mg/g) 与实验值具有良好的一致性, 这一现象表明该吸附过程更符合拟一级动力学模型的特征。从吸附机理来看, 该过程主要受物理吸附作用控制, 其速率受扩散步骤影响, 与 4.3.6 节中生物炭的吸附动力学模型相比, 本实验中的吸附行为存在显著差异。这种差异可能源于调配后的生物炭粒在成分组成

上与单一生物炭粉末存在较大区别,从而导致物理吸附与化学吸附的主导地位发生转变,最终影响了其吸附能力。颗粒内扩散参数如表 5-2 所示,拟合结果显示,颗粒内扩散模型被分为 3 个阶段,可分为外扩散、内扩散和吸附平衡阶段,其变化趋势同 4.3.6 所解释。

表 5-1 吸附动力学参数

Table 5-1 Adsorption kinetic parameters				
动力学模型	参数	MSBCP	MESBCP ₄₋₁	MACSBCP ₄₋₁
拟一级动力学	K_1 (min ⁻¹)	1.6032	0.1398	0.1232
	Q_e (mg·g ⁻¹)	1.4249	33.0111	35.3007
	R^2	0.9789	0.9817	0.9391
拟二级动力学	K_2 (g/mg·h)	2.1921	0.0027	0.0019
	Q_e (mg·g ⁻¹)	1.4723	44.2957	49.6263
	R^2	0.9376	0.9770	0.9275

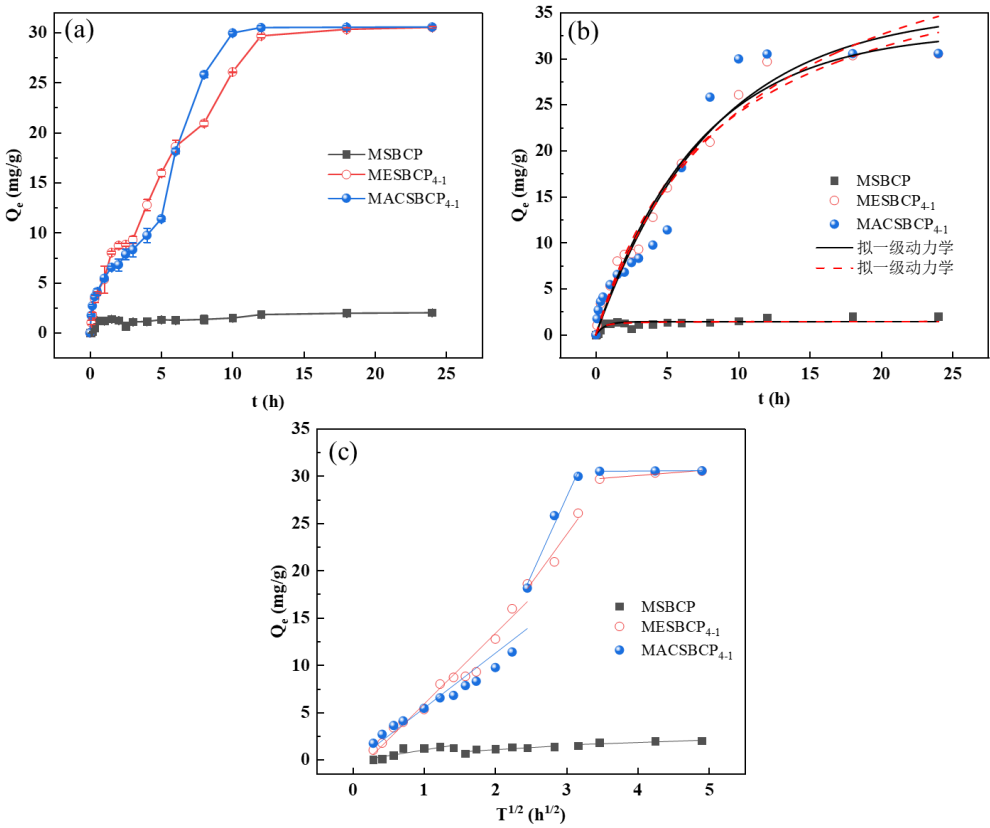


图 5-4 反应时间对 Pb²⁺去除的影响及吸附动力学

Fig.5-4 Effect of reaction time on Pb²⁺ removal and adsorption kinetics

表 5-2 颗粒内扩散参数

Table 5-2 Intra-particle diffusion parameters

样品	1st stage			2nd stage			3rd stage		
	k_{d1}	C_1	R_1^2	k_{d2}	C_2	R_2^2	k_{d3}	C_3	R_3^2
MSBCP	1.223	-0.128	0.723	0.458	0.154	0.581	0.261	0.790	0.612
MESBCP ₄₋₁	7.469	-1.577	0.960	10.387	-7.351	0.878	0.600	27.656	0.873
MACSBCP ₄₋₁	5.812	-0.356	0.864	16.651	-22.198	0.964	0.040	30.365	0.997

5.3.4 初始浓度和温度的影响

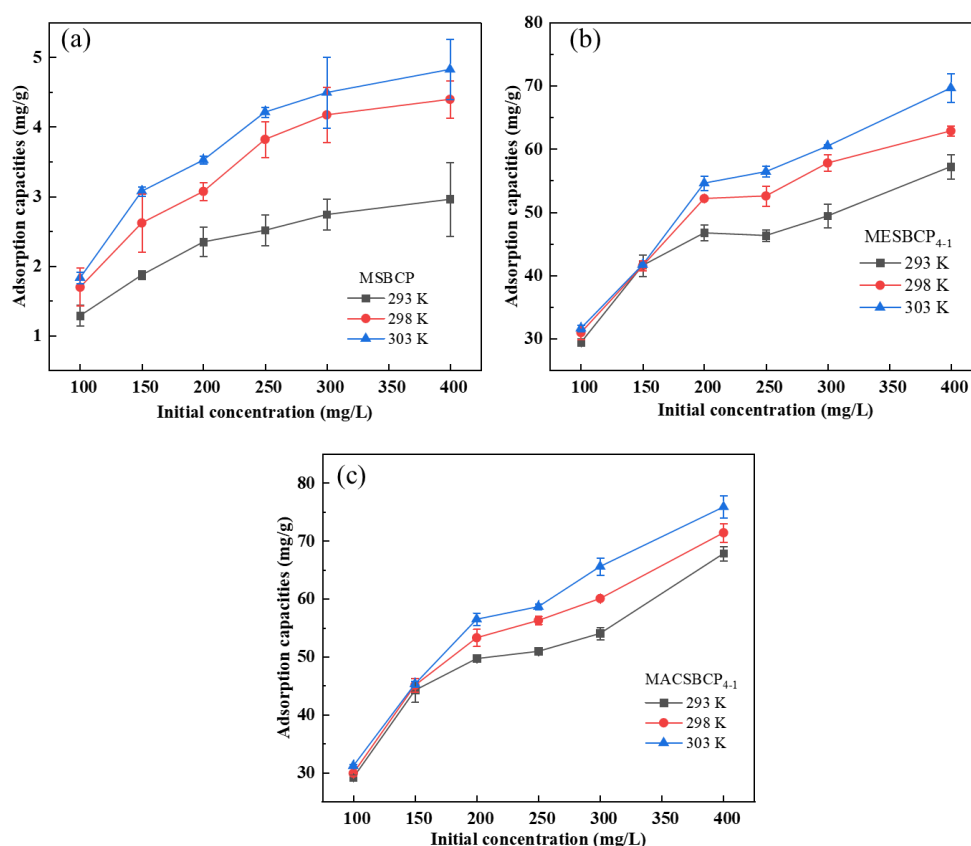
图 5-5 反应温度对 Pb²⁺去除的影响及吸附动力学(a: MSBCP, b: MESBCP₄₋₁, c: MACSBCP₄₋₁)Fig.5-5 Effect of reaction temperature on Pb²⁺ removal and adsorption kinetics(a: MSBCP, b: MESBCP₄₋₁, c: MACSBCP₄₋₁)

图 5-5 展示了溶液初始浓度和反应温度对三种生物炭材料 (MSBCP、MESBCP₄₋₁ 和 MACSBCP₄₋₁) 吸附 Pb²⁺性能的影响规律。如图可知, 当 Pb²⁺初始浓度从 100 mg/L 提升至 400 mg/L 时, 三种生物炭材料的吸附容量均显著增长。MSBCP 在 293 K、298 K 和 303 K 条件下的吸附容量分别从 1.29 mg/g 增至 2.96 mg/g、1.69 mg/g 增至 4.40 mg/g 以及 1.83 mg/g 增至 4.83 mg/g。而 MESBCP₄₋₁ 材

料，其吸附容量在相同温度条件下分别由 29.43 mg/g 提升至 57.23 mg/g、30.99 mg/g 提升至 62.88 mg/g 以及 31.67 mg/g 提升至 69.67 mg/g。MACSBCP₄₋₁ 材料表现出最为显著的吸附性能变化，其吸附容量在 293 K 时从 29.16 mg/g 增加至 67.83 mg/g，在 298 K 时从 29.93 mg/g 增至 71.42 mg/g，在 303 K 时则从 31.19 mg/g 提升至 75.86 mg/g。通过对比分析可知，MACSBCP₄₋₁ 材料对 Pb²⁺ 的吸附性能受初始浓度变化的影响最为显著，其吸附容量增幅明显高于其他两种生物炭材料。

上述实验数据表明，反应温度与三种生物炭材料的吸附性能之间存在明显的正相关关系，即吸附容量随温度升高而增大，这一规律可通过吸附等温线的变化趋势得到证实。

5.3.5 吸附等温线及吸附热力学分析

采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对三种生物炭颗粒的吸附特性进行拟合分析，并通过热力学方法探讨其吸附机制（图 5-6），相应的拟合参数分别如表 5-3 和表 5-4 所示。

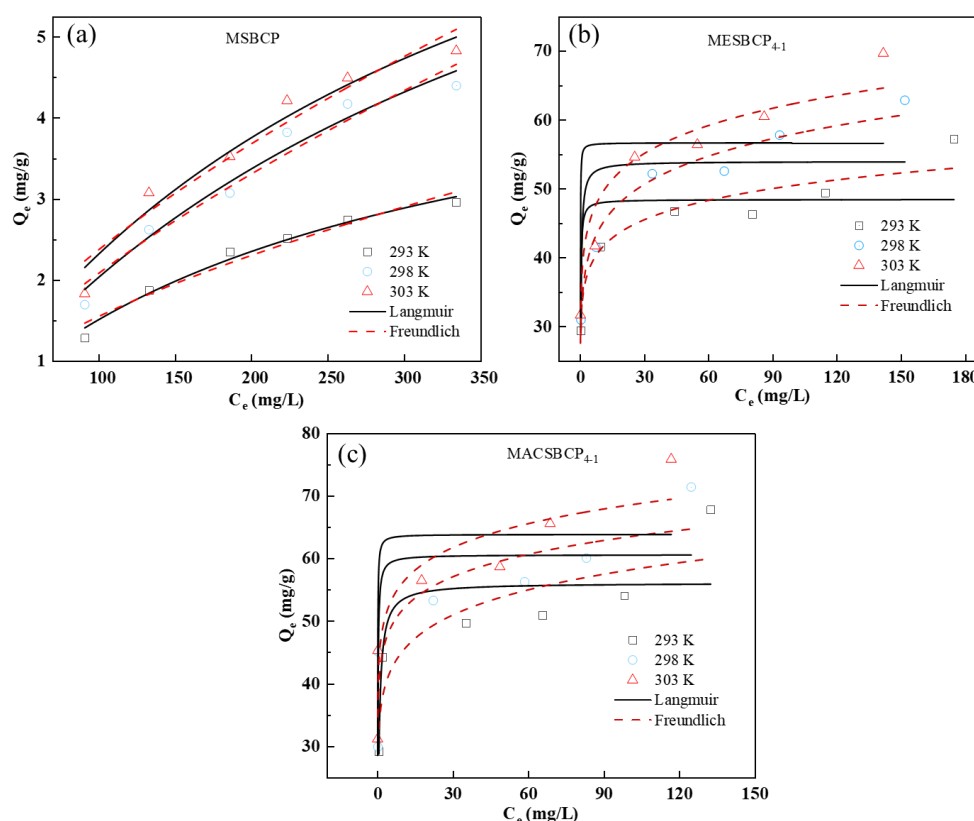


图 5-6 生物粒吸附 Pb²⁺ 的吸附等温线 (a: MSBCP, b: MESBCP₄₋₁, c: MACSBCP₄₋₁)

Fig.5-6 Adsorption isotherms for Pb²⁺ adsorption by bioparticles (a: MSBCP, b: MESBCP₄₋₁, c: MACSBCP₄₋₁)

表 5-3 吸附等温线拟合参数

Table 5-3 Adsorption isotherm fitting parameters

样品	温度	Langmuir			Freundlich		
		$Q_e(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
MSBCP	293 K	5.305	0.004	0.980	0.112	0.571	0.950
	298 K	9.850	0.003	0.961	0.096	0.667	0.939
	303 K	9.853	0.003	0.953	0.130	0.632	0.923
MESBCP ₄₋₁	293 K	48.460	10.382	0.633	33.974	0.086	0.907
	298 K	53.989	5.144	0.585	34.626	0.112	0.965
	303 K	56.689	36.341	0.4546	38.961	0.102	0.892
MACSBCP ₄₋₁	293 K	56.108	2.010	0.688	35.169	0.109	0.751
	298 K	60.607	9.168	0.753	42.339	0.088	0.800
	303 K	63.861	21.2058	0.750	46.030	0.086	0.866

根据等温吸附拟合参数分析, 在 293 K、298 K 和 303 K 三个温度条件下, MSBCP 的 Langmuir 模型拟合系数 (R^2) 均高于 Freundlich 模型, 这表明其吸附过程主要以单分子层吸附为主。相比之下, MESBCP₄₋₁ 和 MACSBCP₄₋₁ 的 Freundlich 模型拟合系数显著优于 Langmuir 模型, 表明这两种生物炭对 Pb^{2+} 的吸附遵循多层吸附模式, 且其表面吸附位点呈现非均匀分布特征, 进一步分析 Freundlich 模型参数发现, 所有生物炭的 $1/n$ 值均位于 0 到 1 之间, 其中 $1/n$ 值越趋近于 0, 表明吸附过程越容易进行, 这一结果证实了生物炭与 Pb^{2+} 之间存在较强的相互作用力。这一拟合结果与 4.3.7 中的三种生物炭拟合结果相对应。

表 5-4 吸附热力学参数

Table 5-4 Adsorption thermodynamic parameters

样品	$\Delta G^0 (\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1})$			ΔH^0	ΔS^0
	293 K	298 K	303 K	($\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	($\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
MSBCP	-16.37	-15.93	-16.20	21.35	0.05
MESBCP ₄₋₁	-35.52	-34.38	-39.89	-166.41	0.68
MACSBCP ₄₋₁	-31.52	-35.82	-38.53	-174.17	0.70

三种生物炭颗粒对 Pb^{2+} 的吸附热力学参数如表 5-4 所示。在不同温度条件下, 三种生物炭颗粒的吉布斯自由能变 (ΔG^0) 均为负值, 证实了其对 Pb^{2+} 的吸附过程具有自发性。MSBCP 生物炭的焓变 (ΔH^0) 呈现正值, 表明其对 Pb^{2+} 的吸附过程是吸热反应, 而 MESBCP₄₋₁ 和 MACSBCP₄₋₁ 两种生物炭颗粒的 ΔH^0 则为

负值，说明其吸附过程是放热反应。此外，三种样品的熵变 (ΔS^0) 均为正值，这表明吸附过程中体系的无序度增加，且温度升高有利于吸附反应的进行。

5.3.6 污泥生物炭粒的固定床柱实验研究

前期实验结果明确了静态吸附实验的最优参数组合：吸附剂投加量 30 mg，溶液 pH 值 5，吸附时间 12 h，反应温度 298 K (25 °C)。在此优化条件下，进一步开展了固定床柱动态吸附实验，以评估污泥生物炭对水中 Pb^{2+} 的吸附性能。实验装置如图 5-7 所示，具体操作参数如下：生物炭填充量 5 g，处理溶液体积 100 mL, Pb^{2+} 初始浓度 100 mg/L, pH 值维持在 5, 蠕动泵转速设定为 4.8 rpm/min。动态吸附实验结果如图 5-8 所示。



图 5-7 生物炭粒固定床柱实验装置

Fig.5-7 Experimental setup of fixed-bed column with biochar pellets

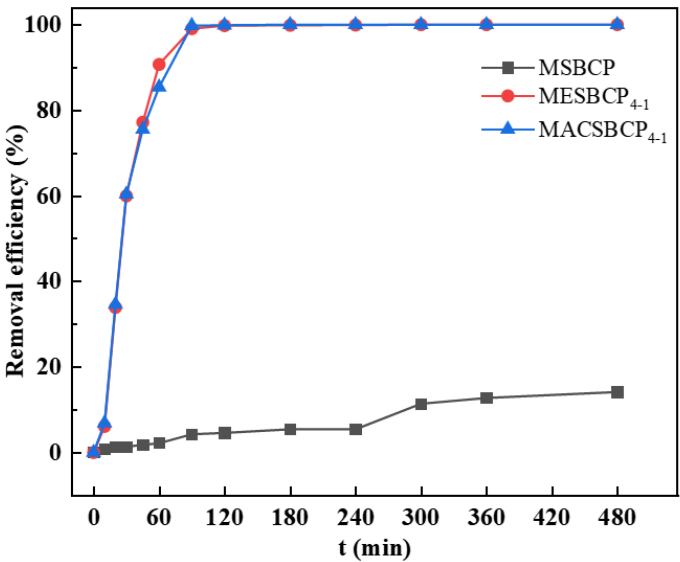


图 5-8 生物炭粒固定床柱实验

Fig.5-8 Biochar pellet fixed-bed column experiment

实验数据显示，MSBCP 对 Pb^{2+} 的吸附效能有限，其吸附过程在 6 h 后趋于稳定，但去除率仅为 14.13%。相比之下，经过配比优化后的 MESBCP₄₋₁ 和

MACSBCP₄₋₁ 两种生物炭材料表现出显著的吸附性能提升，其动态吸附过程在 2 h 内即达到平衡，且对 Pb²⁺ 的去除率分别高达 99.86% 和 99.88%。这一结果表明，通过合理的原料配比制备生物炭材料可有效增强市政生物炭粒的吸附能力，特别是 MESBCP₄₋₁ 和 MACSBCP₄₋₁ 这两种污泥生物炭粒，其对 Pb²⁺ 的优异吸附性能使其在水处理领域具有潜在的应用价值。

5.3.7 污泥生物炭粒对实际废水的处理效果

为系统评估三种生物炭粒在实际水环境中的 Pb²⁺ 吸附性能，本研究选取某电镀废水处理厂中具有代表性的三种处理单元出水（含铜废水、电泳废水和前处理废水）作为研究对象，各实际废水中除 Pb²⁺ 外的理化性质及主要成分皆同表 4-5。考虑到实际废水中 Pb²⁺ 浓度普遍偏低，难以准确表征吸附材料的性能参数，实验通过添加 Pb(NO₃)₂ 溶液将 Pb²⁺ 浓度调节至适宜检测范围，含铜废水、电泳废水和前处理废水中的 Pb²⁺ 浓度分别为 53.942 mg/L、112.934 mg/L、112.184 mg/L，且三种生物炭粒投加量为 3.0 g/L。

图 5-9 展示了三种污泥生物炭粒（MSBCP、MESBCP₄₋₁ 和 MACSBCP₄₋₁）在不同实际废水体系中的吸附效果。相较于模拟废水，三种生物炭粒在实际废水中的 Pb²⁺ 去除性能均保持稳定，其中 MESBCP₄₋₁ 和 MACSBCP₄₋₁ 在多种废水环境中对 Pb²⁺ 的去除率稳定维持在 94.01% 以上，证实了该材料在实际水处理应用中对 Pb²⁺ 具有优异的吸附性能，且其性能受复杂水质环境影响较小。

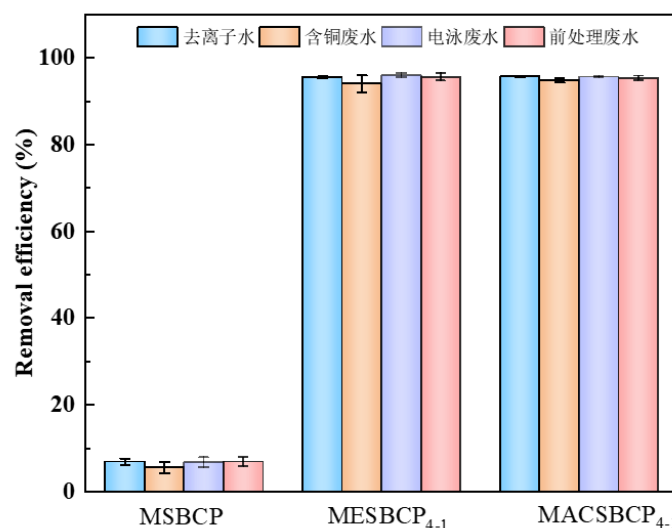


图 5-9 生物炭粒在实际废水中的应用

Fig.5-9 Application of biochar pellets to real wastewater

5.4 吸附机理探讨

5.4.1 SEM-EDS 分析

采用 SEM-EDS 对三种生物炭粒进行表征，其中 MSBCP、MESBCP₄₋₁ 和 MACSBCP₄₋₁ 的微观形貌及元素分布特征分别如图 5-10 至图 5-12 所示。

通过对图 5-10 (a)、5-11 (a) 和 5-12 (a) 的 SEM 分析，MSBCP、MESBCP₄₋₁ 和 MACSBCP₄₋₁ 在吸附处理前均呈现出明显的多孔特征，其表面分布着大量孔洞、缝隙及类孔结构，且表面相对平整光滑。进一步观察图 5-10 (c)、5-11 (c) 和 5-12 (c) 可以发现，吸附 Pb²⁺ 后，三种生物炭粒表面均形成了明显的附着层。结合图 5-10 (d)、5-11 (d) 和 5-12 (d) 的 EDS 结果进行综合分析，可以确定该附着层的主要成分为含铅化合物。

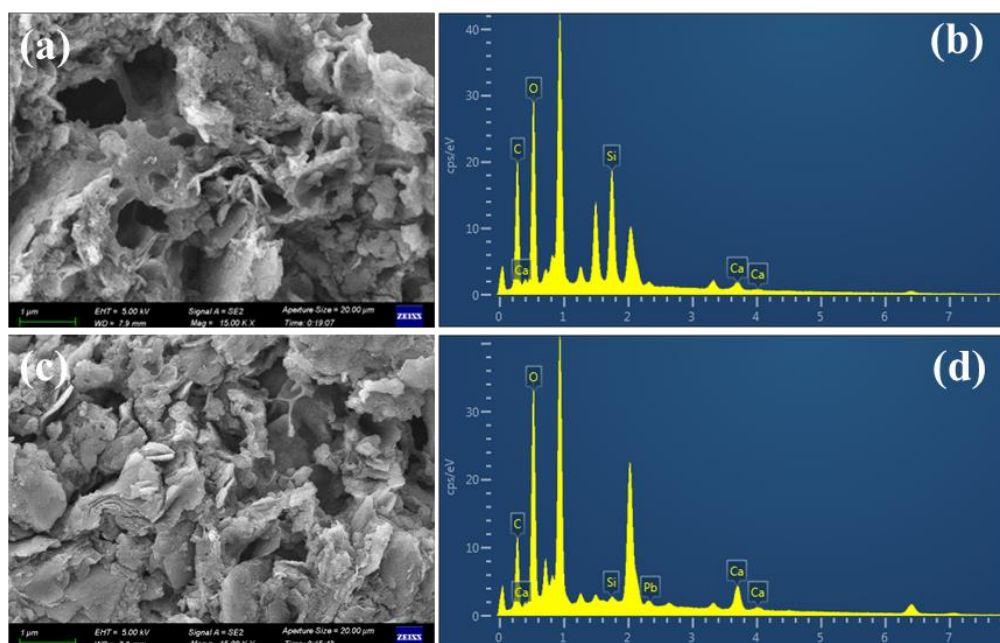


图 5-10 MSBCP 吸附 Pb²⁺前后 SEM-EDS

(a、b: 吸附 Pb²⁺前 SEM-EDS, c、d: 吸附后 SEM-EDS)

Fig.5-10 SEM-EDS before and after adsorption of Pb²⁺ by MSBCP

(a,b: SEM-EDS before adsorption of Pb²⁺, c,d: SEM-EDS after adsorption of Pb²⁺)

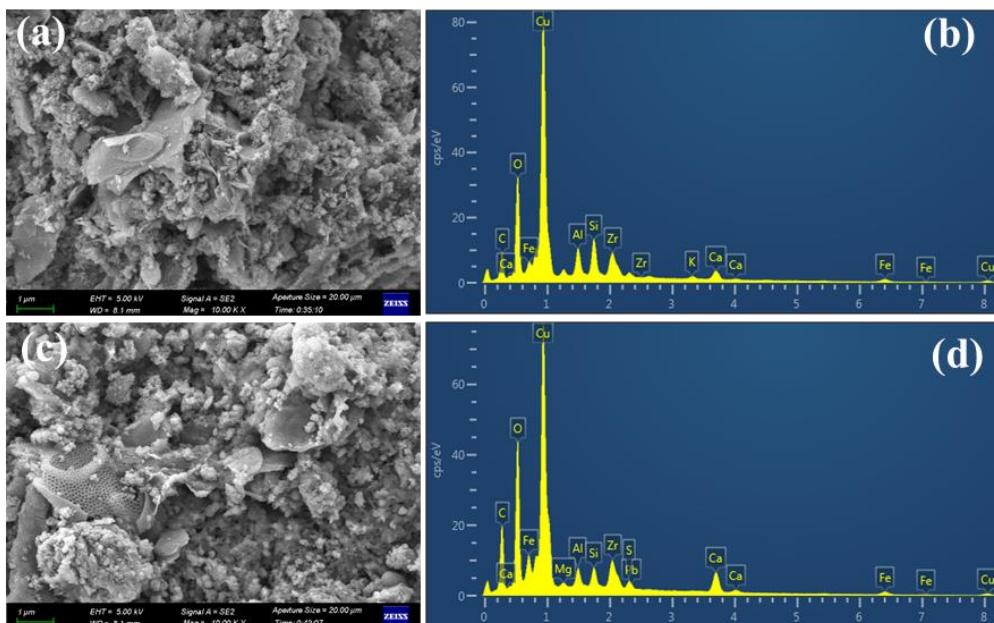


图 5-11 MESBCP₄₋₁ 吸附 Pb²⁺前后 SEM-EDS

(a、b: 吸附 Pb²⁺前 SEM-EDS, c、d: 吸附后 SEM-EDS)

Fig.5-11 SEM-EDS before and after adsorption of Pb²⁺ by MESBCP₄₋₁

(a,b: SEM-EDS before adsorption of Pb²⁺, c,d: SEM-EDS after adsorption of Pb²⁺)

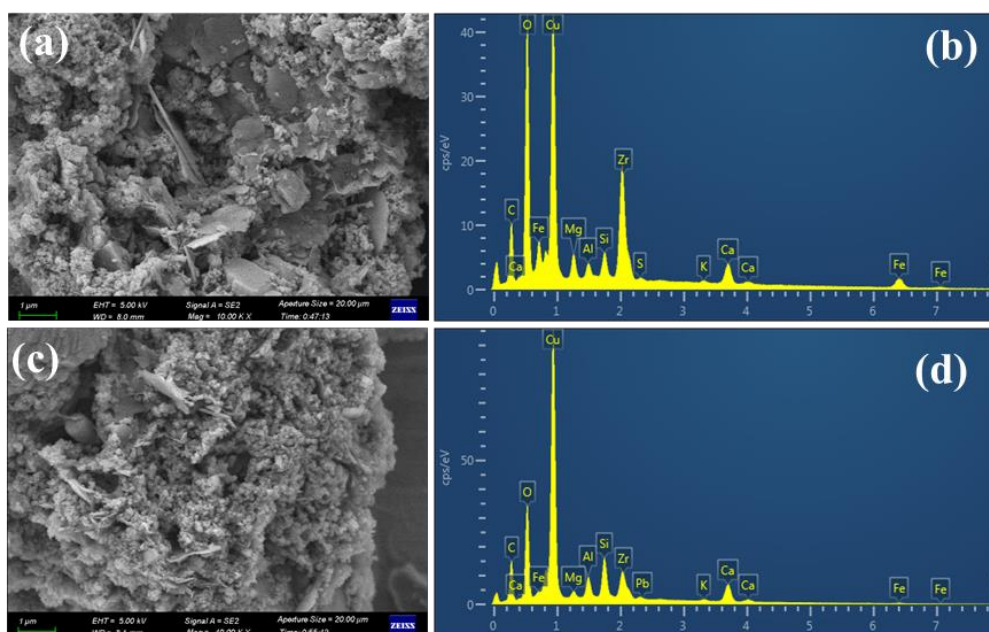


图 5-12 MACSBCP₄₋₁ 吸附 Pb²⁺前后 SEM-EDS

(a、b: 吸附 Pb²⁺前 SEM-EDS, c、d: 吸附后 SEM-EDS)

Fig.5-11 SEM-EDS before and after adsorption of Pb²⁺ by MACSBCP₄₋₁

(a,b: SEM-EDS before adsorption of Pb²⁺, c,d: SEM-EDS after adsorption of Pb²⁺)

5.4.2 XRD 分析

三种污泥生物炭粒吸附 Pb^{2+} 后的 X 射线衍射图谱如图 5-13 所示。通过对比 MSBCP、MESBCP₄₋₁ 和 MACSBCP₄₋₁ 在反应前后的衍射图谱可以发现，其特征衍射峰位置和强度均未发生明显改变。这一结果表明，在 Pb^{2+} 吸附过程中，MSBCP、MESBCP₄₋₁ 和 MACSBCP₄₋₁ 的晶体结构保持稳定，未发生显著变化。

5.4.3 FTIR 分析

图 4-10 展示了三种污泥生物炭粒在吸附前后的 FTIR 光谱。通过光谱分析可以发现，三种生物炭粒吸附前官能团主要含有 -OH、C-H、C-O、-OH、C=C 特征峰，MSBCP、MESBCP₄₋₁ 在 476 cm^{-1} 存在 Si-O-Si 特征峰，MACSBCP₄₋₁ 在 572 cm^{-1} 存在 Fe-O 特征峰，吸附后导致主要 C-H，C-O，-OH，C=O 等主要特征峰发生了减弱，这些特征峰的减弱表明 -COOH 和 -OH 等含氧官能团在吸附过程中与 Pb^{2+} 发生了络合反应，从而实现了污染物的去除。Fe-O 特征峰的减弱可能是由于 Fe 氧化物表面的氧原子与 Pb^{2+} 发生了配位作用，形成了表面络合物，导致 Fe-O 键的振动强度减弱。

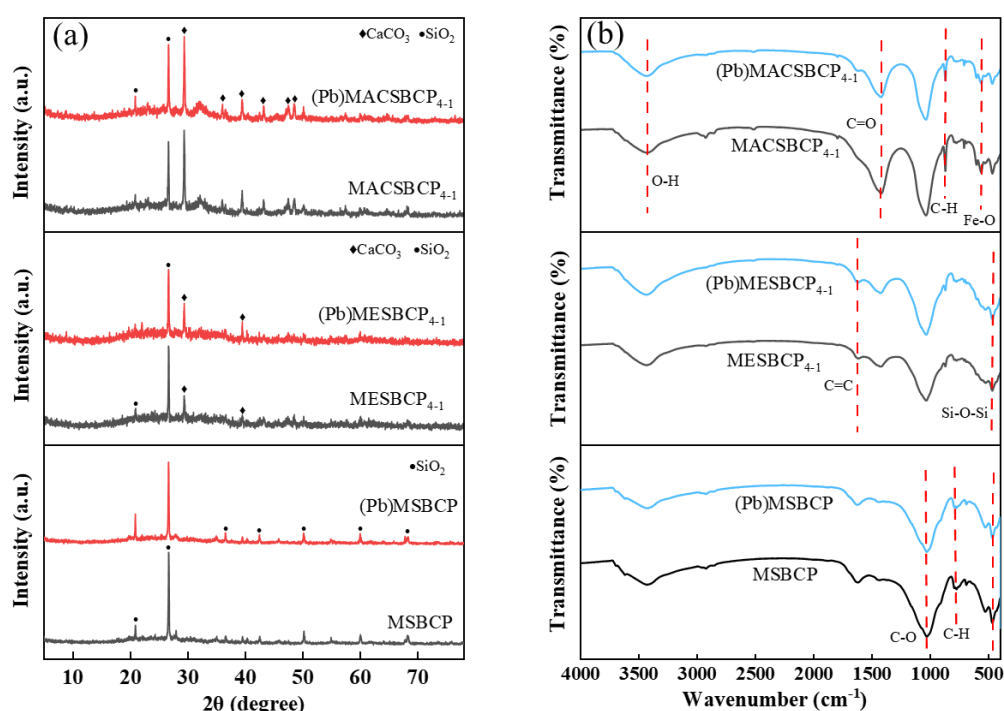


图 5-13 三种生物炭粒吸附 Pb^{2+} 前后 XRD (a) 和 FTIR (b)

Fig.5-13 XRD (a) and FTIR (b) before and after adsorption of Pb^{2+} by three biochar particles

5.4.4 XPS 分析

图 5-14、5-15 和 5-16 分别是 MSBCP、MESBCP₄₋₁ 和 MACSBCP₄₋₁ 吸附 Pb^{2+}

前后的 XPS 图谱。从 XPS 的全谱图中可知 MSBCP 中未出现 Pb4f 的光电子峰，可能是由于其含量在 MSBCP 生物炭中低于检测限，该现象与其较差的吸附性能相对应，在 MESBCP₄₋₁ 和 MACSBCP₄₋₁ 的全谱图出现 Pb4f，说明其成功吸附了 Pb²⁺。

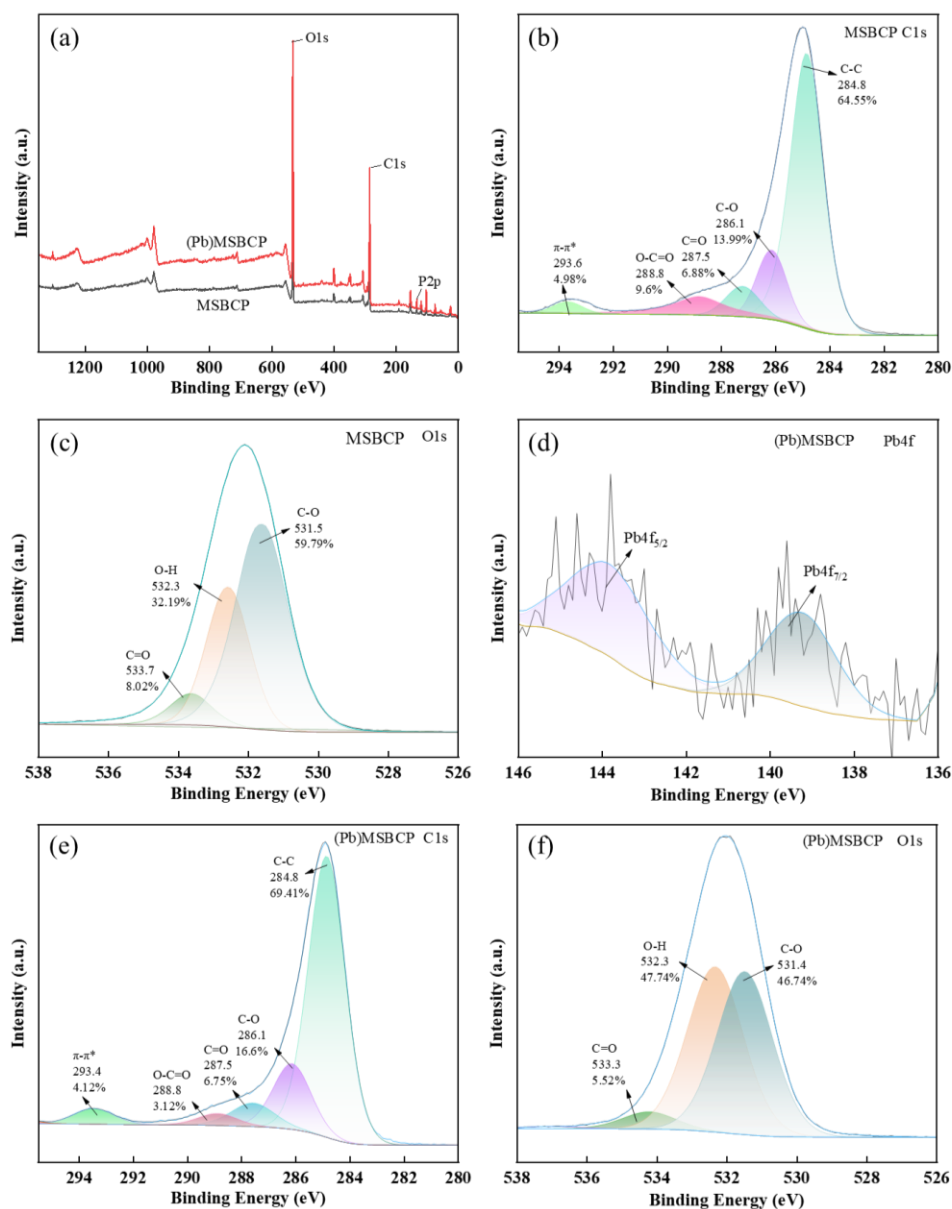


图 5-14 MSBCP 吸附 Pb²⁺前后 XPS 图谱

(a: 全谱, b、e: 吸附 Pb²⁺前后 C1s, c、f: 吸附 Pb²⁺前后 O1s, d: Pb4f)

Fig.5-14 XPS patterns of MSBCP before and after adsorption of Pb²⁺

(a: full spectrum, b, e: C1s before and after adsorbed Pb²⁺, c, f: O1s before and after adsorbed Pb²⁺, d: Pb4f)

在 MSBCP 样品的 C1s 谱图中，可观察到五个特征峰，分别位于 284.8 eV

(C-C)、286.1 eV (C-O)、287.5 eV (C=O)、288.8 eV (C=O-C) 和 293.6 eV (π - π^*)；其 O1s 谱图则呈现三个特征峰，对应 531.5 eV (C-O)、532.3 eV (O-H) 和 533.7 eV (C=O) 三种化学态。对于 MESBCP₄₋₁ 样品，C1s 谱图显示出四个特征峰，包括 284.8 eV (C-C)、285.6 eV (C-O)、288.8 eV (C=O-C) 和 293.6 eV (π - π^*)；其 O1s 谱图则呈现 530.4 eV (M-O)、531.4 eV (O-H) 和 532.3 eV (C=O) 三个特征峰。MACSBCP₄₋₁ 样品的 C1s 谱图特征与 MSBCP 样品相似，均包含 C-C、C-O、C=O、C=O-C 和 π - π^* 五种特征峰；其 O1s 谱图呈现 C-O、O-H 和 C=O 三个特征峰，表明两者在表面化学态组成上具有相似性。

表 5-5 MSBCP、MESBCP₄₋₁、MACSBCP₄₋₁ 吸附 Pb²⁺前后的特征峰变化

Table 5-5 Changes in characteristic peaks before and after adsorption of Pb²⁺ by MSBCP, MESBCP₄₋₁ and MACSBCP₄₋₁

MESBCP ₄₋₁ and MACSBCP ₄₋₁							
样品		MSBCP		MESBCP ₄₋₁		MACSBCP ₄₋₁	
	特征峰	反应前	反应后	反应前	反应后	反应前	反应后
C1s	C-C	64.55%	69.41%	45.57%	70.35%	67.52%	45.74%
	C-O	13.99%	16.60%	38.32%	10.37%	14.75%	37.80%
	C=O	6.88%	6.75%	/	/	/	/
	O=C=O	9.60%	3.12%	10.70%	13.74%	16.30%	13.83%
	π - π^*	4.98%	4.12%	5.41%	5.54%	1.43%	2.63%
O1s	C-O	59.79%	46.74%	/	/	77.60%	64.01%
	O-H	32.19%	47.74%	52.92%	66.89%	15.72%	18.99%
	M-O	/	/	14.67%	20.73%	/	/
	C=O	8.02%	5.52%	32.41%	12.38%	/	/
	O-C=O	/	/	/	/	6.68%	7.00%

表 5-5 展示了吸附前后各样品峰面积占比的变化情况。对吸附后 C1s 图谱分析可知，在 MSBCP 和 MESBCP₄₋₁ 中，C-C 键的相对含量在吸附后显著增加（分别从 64.55%增至 69.41%和 45.57%增至 70.35%），表明 C-C 参与了 Pb²⁺的吸附反应，然而 MACSBCP₄₋₁ 却表现出相反的趋势，C-C 键的相对含量显著下降（从 67.52%降至 45.74%），表明该样品在吸附过程中可能发生了碳链的断裂或结构重排。MSBCP 和 MACSBCP₄₋₁ 样品中 C-O 键的相对含量在吸附后有所增加（MSBCP 从 13.99%增至 16.60%，MACSBCP₄₋₁ 从 14.75%增至 37.80%），表明 Pb²⁺可能与材料中的含氧官能团发生了配位作用。在 MSBCP 样品中，C=O 键的相对含量基本保持不变，而 O=C=O 键的相对含量显著下降（从 9.60%降至 3.12%），表明

Pb^{2+} 的吸附可能导致了羧基的转化，对于 MESBCP_{4-1} 和 MACSBCP_{4-1} 样品， $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 键的相对含量在吸附后有所增加，表明 Pb^{2+} 的吸附可能促进了羧基的形成或稳定化。

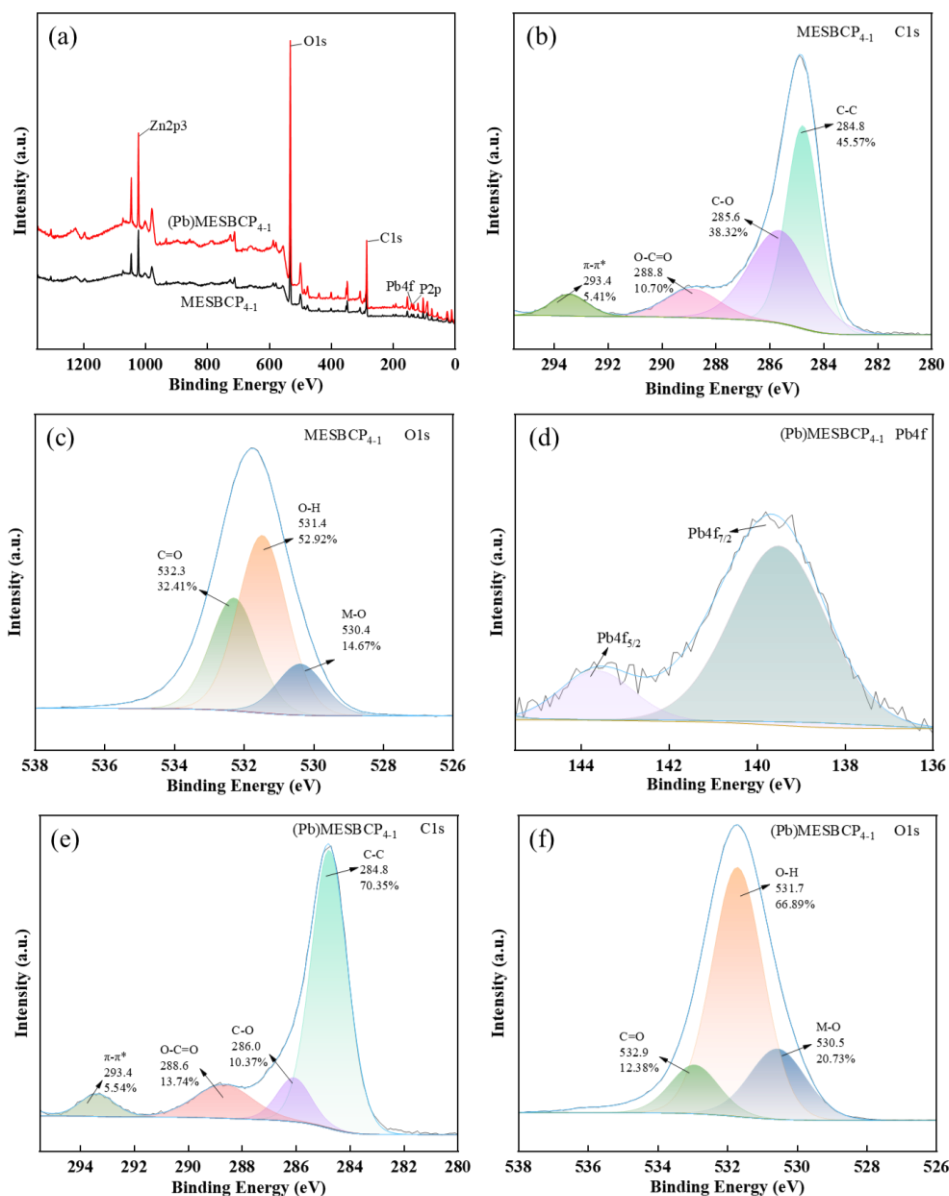


图 5-15 MESBCP_{4-1} 吸附 Pb^{2+} 前后 XPS 图谱

(a: 全谱, b、e: 吸附 Pb^{2+} 前后 C1s, c、f: 吸附 Pb^{2+} 前后 O1s, d: Pb4f)

Fig.5-15 XPS patterns of MESBCP_{4-1} before and after adsorption of Pb^{2+}

(a: full spectrum, b, e: C1s before and after adsorbed Pb^{2+} , c, f: O1s before and after adsorbed Pb^{2+} , d: Pb4f)

对吸附后 O1s 图谱分析可知在 MSBCP 和 MACSBCP_{4-1} 样品中, C-O 的相对含量在吸附后显著下降(MSBCP 从 59.79% 降至 46.74%, MACSBCP_{4-1} 从 77.60%

降至 64.01%), 表明 C-O 参与 Pb^{2+} 的吸附过程。三种样品的 O-H 键相对含量在吸附后均有所增加 (MSBCP 从 32.19% 增至 47.74%, MESBCP_{4-1} 从 52.92% 增至 66.89%, MACSBCP_{4-1} 从 15.72% 增至 18.99%), 表明 Pb^{2+} 的吸附可能促进了羟基的形成或稳定化。 MESBCP_{4-1} 的 M-O 相对含量在吸附后有所增加 (从 14.67% 增至 20.73%), 表明 Pb^{2+} 可能与材料中的金属氧化物发生了配位作用。

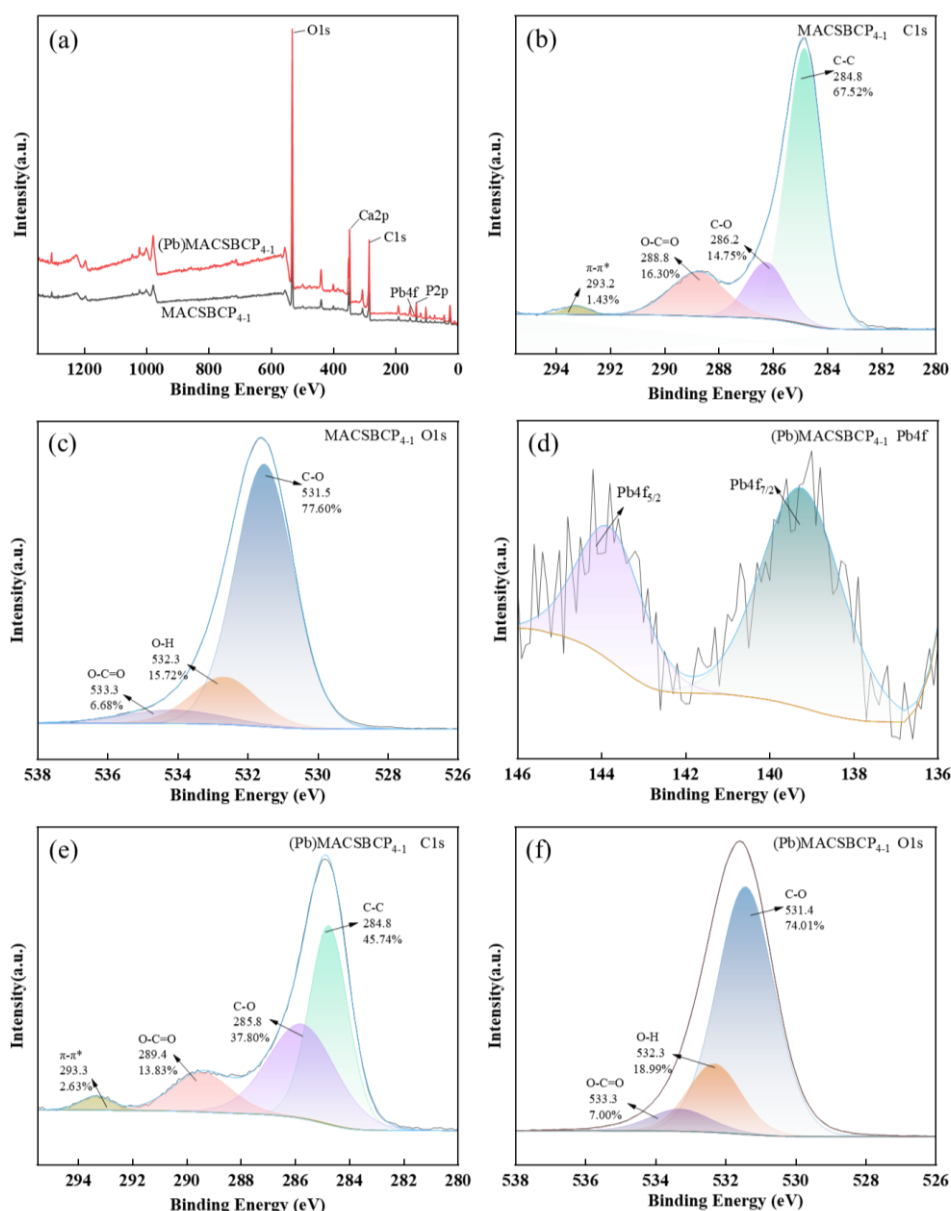


图 5-16 MACSBCP_{4-1} 吸附 Pb^{2+} 前后 XPS 图谱

(a: 全谱, b、e: 吸附 Pb^{2+} 前后 C1s, c、f: 吸附 Pb^{2+} 前后 O1s, d: Pb4f)

Fig.5-16 XPS patterns of MACSBCP_{4-1} before and after adsorption of Pb^{2+}

(a: full spectrum, b, e: C1s before and after adsorbed Pb^{2+} , c, f: O1s before and after adsorbed Pb^{2+} , d: Pb4f)

吸附后 Pb4f 谱图呈现出双峰特征,经分峰拟合可识别出两种化学态: Pb²⁺和 Pb-O。其中, Pb²⁺的形成主要是因为材料发生离子交换;而 Pb-O 的存在则证实了部分 Pb²⁺与材料表面的羟基 (-OH) 和羧基 (-COOH) 发生了配位络合作用。这一结果表明,吸附过程中同时存在离子交换和表面络合两种作用机制。

综上所述, Pb²⁺的吸附过程使三种生物炭粒的表面化学状态产生了显著影响,主要体现在 C-C、C-O、C=O 和 O-H 键的相对含量变化上。这些变化表明 Pb²⁺可能与材料中的碳链、含氧官能团和金属氧化物发生了络合作用或化学反应,结果表明,该吸附过程是一个复杂的多机制协同作用,既包含物理吸附机制(如静电引力作用),也涉及化学吸附过程(如离子交换和表面络合反应),含氧官能团和芳香结构在吸附过程中起到了重要作用。

5.5 本章小结

本章将三种不同来源的污泥制备成污泥生物炭粒,系统研究了其吸附性能,并深入探讨了重金属吸附机理,主要研究结果如下:

(1) 通过对比不同配比的污泥生物炭, MESBCP₄₋₁ 和 MACSBCP₄₋₁ 的吸附性能显著优于单一 MSBCP, 单一 MSBCP 的去除率仅为 3.36%。当投加量为 3.0 g/L 时, MESBCP₄₋₁ 和 MACSBCP₄₋₁ 对 Pb²⁺的去除率分别达到 90.51%、93.54%, 吸附容量分别为 30.37 mg/g 和 31.42 mg/g。当 pH 在 4~7 时, 去除能力基本无显著变化, 同第四章的生物炭粉末相比, 生物炭粒对 pH 的适用范围更广。

(2) MSBCP、MESBCP₄₋₁ 和 MACSBCP₄₋₁ 生物炭粒吸附 Pb²⁺主要是以物理吸附为主; MSBCP 主要以单分子吸附为主, MESBCP₄₋₁ 和 MACSBCP₄₋₁ 吸附过程符合络合、沉淀等多层吸附, 该现象同第四章的生物炭粉末。

(3) MSBCP 的吸附过程主要受物理吸附机制主导, 其中静电引力和孔径吸附效应起着关键作用, 同时该过程还伴随着离子交换和表面络合等化学吸附。在 MESBCP₄₋₁ 和 MACSBCP₄₋₁ 吸附过程中, 吸附机制表现出显著的多重性特征。

第 6 章 结论与展望

6.1 结论

本研究以市政污泥 (MS)、汽车涂装污泥 (ACS) 和电镀污泥 (ES) 为原料, 在 300~700°C 的无氧条件下制备污泥生物炭及其复合生物炭粒, 系统研究了热解温度对不同来源污泥生物炭理化性质的影响, 分析了污泥来源和热解温度对内源重稳定性的影响及对 Pb^{2+} 的吸附性能和机理。主要研究结论如下:

(1) 三种污泥的化学组成存在显著差异: 市政污泥富含 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 P_2O_5 , 电镀污泥以 Fe_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 Al_2O_3 等重金属氧化物为主, 而汽车涂装污泥则主要含有 CaO 。热解温度 (300-700 °C) 对生物炭特性具有显著影响, 随着温度升高, 产率由 75.3%-91.1% 降低至 60.0%-73.1%, 挥发分含量显著下降 (39.2%-43.3% 降至 8.6%-12.9%), 灰分含量增加, 且重金属稳定性显著提高。其中, 市政污泥生物炭的比表面积随温度升高持续增大, 在 700 °C 时达到 22.27 m^2/g , 而电镀污泥生物炭和汽车涂装污泥生物炭的比表面积分别在 300 °C (74.22 m^2/g) 和 400 °C (63.26 m^2/g) 时出现最大值。

(2) 吸附性能研究表明, 400 °C 热解制备的 MSBC400、ESBC400 和 ACSBC400 对 Pb^{2+} 的吸附性能最佳, 其中 ACSBC400 在投加量为 0.15 g/L 时吸附容量高达 1138.27 mg/g, 分别是 MSBC400 和 ESBC400 的 40 倍和 6.8 倍。溶液 pH 值显著影响吸附效果, 当 pH 从 2 升至 7 时, ACSBC400 对 Pb^{2+} 的吸附容量从 84.92 mg/g 提升至 1132.40 mg/g。吸附动力学研究表明, 三种生物炭粉末的吸附过程更符合拟二级动力学模型, 以化学吸附为主。等温吸附研究表明, MSBC400 更符合 Langmuir 模型 (单分子层吸附), 而 ESBC400、ACSBC400 则更符合 Freundlich 模型 (多层吸附)。

(3) 复合污泥生物炭粒研究表明, MESBCP₄₋₁ 和 MACSBCP₄₋₁ 复合炭粒对 Pb^{2+} 的去除率显著优于单一 MSBCP 生物炭粒, 在投加量为 3 g/L 时分别达到 90.51% 和 93.54%, 且对 pH 值变化表现出更强的适应性。吸附动力学研究表明, 复合炭粒对 Pb^{2+} 的吸附更符合拟一级动力学模型, 表明物理吸附起主要作用。等温吸附研究表明, MSBCP 炭粒符合 Langmuir 模型, 而复合炭粒则更符合 Freundlich 模型, 这与单一生物炭粉末的吸附特征一致。

(4) 机理研究表明, Pb^{2+} 吸附过程涉及多种机制的协同作用: MSBC400 主要通过物理吸附、静电引力和阳离子- π 作用实现; ESBC400 涉及离子交换、表面络合和沉淀作用; ACSBC400 则以络合、共沉淀和离子交换为主。单一的 MSBCP 炭粒主要受物理吸附机制主导, 混合生物炭粒 (MESBCP_{4:1} 和 MACSBCP_{4:1}) 表现出更复杂的吸附机制, 在保持物理吸附 (静电引力) 的同时, 化学吸附 (化学沉淀、离子交换和官能团络合) 起主导作用。研究结果表明, 通过原料选择和工艺优化可有效调控生物炭的吸附性能, 为重金属污染治理提供了理论依据和技术支持。

6.2 创新点

(1) 选取市政污泥、电镀污泥及汽车涂装污泥作为原料制备不同来源污泥生物炭, 系统探究了不同来源污泥生物炭的理化特性及其对重金属 Pb^{2+} 的吸附性能差异。通过对比分析, 阐明了三种污泥生物炭对 Pb^{2+} 的吸附机制, 明确了三种污泥生物炭对重金属 Pb^{2+} 的吸附机理。

(2) 将市政污泥与电镀污泥、汽车涂装污泥进行协同制备生物炭颗粒, 解决了电镀污泥与汽车涂装污泥因理化特性差异导致的单独成粒困难这一技术瓶颈, 不仅实现了污泥的协同成粒, 同时显著提升了市政污泥生物炭粒的吸附性能, 这种协同制备策略为污泥基吸附材料的结构调控与性能优化提供了新的技术路径。

6.3 展望

本研究对不同来源污泥生物炭的制备及其对 Pb^{2+} 的吸附性能进行了初步探索, 但仍存在一些不足, 提出研究展望:

(1) 热解处理能够有效降低单一污泥及生物炭中重金属的生态毒性, 然而, 对于市政污泥与电镀污泥、汽车涂装污泥按特定配比制备的复合生物炭粒, 其重金属赋存形态特征及浸出行为尚未得到系统研究, 后续研究应探讨混合生物炭粒对重金属稳定化及其对重金属的浸出行为。此外, 考虑到复杂环境系统中多因素耦合作用可能引发的重金属二次释放风险, 因此有必要开展污泥生物炭的长期环境行为与生态风险评估。

(2) 本研究采用多种表征手段对吸附机理进行了系统性分析, 然而在机理贡献率的定量评估方面仍存在不足。在后续研究中引入定量分析方法, 以更准确

地解析不同来源污泥生物炭在吸附过程中各机理的贡献程度及其差异性。

(3) 在本实验设计中，生物炭的回收与循环利用尚未研究。基于资源可持续利用的考量，建议后续研究考察生物炭的回收效率及其重复使用性能，以评估其在长期应用中的环境效益和经济价值。

参考文献

- [1] Venkateswara Raju C, Hwan Cho C, Mohana Rani G, et al. Emerging insights into the use of carbon-based nanomaterials for the electrochemical detection of heavy metal ions [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, 476: 214920.
- [2] Yin H, Wang B W, Zhang M, et al. Adsorption of Pb(II) in water by modified chitosan-based microspheres and the study of mechanism [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, (277): 134062.
- [3] Wang J L, Guo X. Adsorption kinetics and isotherm models of heavy metals by various adsorbents: An overview [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2023, 53(21): 1837-1865.
- [4] Chen Z, Pan X H, Chen H, et al. Biomineralization of Pb(II) into Pb-hydroxyapatite induced by *Bacillus cereus* 12-2 isolated from Lead-Zinc mine tailings [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 301: 531-537.
- [5] Bauerová P, Krajčingrová T, Těšický M, et al. Longitudinally monitored lifetime changes in blood heavy metal concentrations and their health effects in urban birds [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 723: 138002.
- [6] Yang F, Lv J F, Zhou Y Y, et al. Co-pyrolysis of biomass and phosphate tailing to produce potential phosphorus-rich biochar: efficient removal of heavy metals and the underlying mechanisms [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(7): 17804-17816.
- [7] Briffa J, Sinagra E, Blundell R. Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans [J]. *Heliyon*, 2020, 6(9): e04691.
- [8] Duan Q Q, Yang T R, Chen J Y, et al. Ba-modified peanut shell biochar (PSB): Preparation and adsorption of Pb(II) from water [J]. *Water Science and Technology*, 2023, 88: 1795–1820.
- [9] Zhang L L, Zhu Y C, Gu H P, et al. A review of phytoremediation of environmental lead (pb) contamination [J]. *Chemosphere*, 2024, 362: 142691.
- [10] Fei Y H, Hu Y H. Recent progress in removal of heavy metals from wastewater: A

- comprehensive review [J]. *Chemosphere*, 2023, 335: 139077.
- [11] Chen Q Y, Yao Y, Li X Y, et al. Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2018, 26: 289-300.
- [12] Benalia M C, Youcef L, Bouaziz M G, et al. Removal of heavy metals from industrial wastewater by chemical precipitation: Mechanisms and sludge characterization [J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2022, 47(5): 5587-5599.
- [13] Li X W, Zhang Q W, Yang B. Co-precipitation with CaCO_3 to remove heavy metals and significantly reduce the moisture content of filter residue [J]. *Chemosphere*, 2020, 239: 124660.
- [14] Pandith A H, Ahad S, Bashir A, et al. Exploring the ion exchange and separation capabilities of thermally stable acrylamide zirconium (IV) sulphosalicylate (AaZrSs) composite material [J]. *RSC Advances*, 2016, (42): 35914–35927.
- [15] Moazeni M, Parastar S, Mahdavi M, et al. Evaluation efficiency of Iranian natural zeolites and synthetic resin to removal of lead ions from aqueous solutions [J]. *Applied Water Science*, 2020, 10(2): 60.
- [16] Zhang S S, Liu D L. Bioinspired MOF-Glucose-PDA composite membrane with high performance and antifouling ability based on three-dimensional modification for molecular separation [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 110470.
- [17] Qiu M, He C J. Efficient removal of heavy metal ions by forward osmosis membrane with a polydopamine modified zeolitic imidazolate framework incorporated selective layer [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 367: 339-347.
- [18] Mao M I, Yan T T, Shen J J, et al. Capacitive removal of heavy metal ions from wastewater via an electro-adsorption and electro-reaction coupling process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(5): 3333-3340.
- [19] Wang H, Yan T T, Shen J J, et al. Efficient removal of metal ions by capacitive deionization with straw waste derived graphitic porous carbon nanosheets [J]. *Environmental Science: Nano*, 2020, 7(1): 317-326.

- [20] Cai Y W, Fang M, Tan X L, et al. Highly efficient selective elimination of heavy metals from solutions by different strategies [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 350: 127975.
- [21] Shahrokhi-Shahraki R, Benally C, El-Din M G, et al. High efficiency removal of heavy metals using tire-derived activated carbon vs commercial activated carbon: Insights into the adsorption mechanisms [J]. *Chemosphere*, 2021, 264: 128455.
- [22] Liang L, Li X Q, Guo Y Q, et al. The removal of heavy metal cations by sulfidated nanoscale zero-valent iron (S-nZVI): The reaction mechanisms and the role of sulfur [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 404: 124057.
- [23] Zeng B, Li J, Xiong C, et al. High-performance Zn-based coordination polymers selectively adsorb mercury ions from aqueous solutions [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 337: 130551.
- [24] Ahmed M M M, Liao C-H, Liu Y-T, et al. Sulfur-Functionalized Rice Straw Biochar for Enhanced Cadmium Sorption: Spectroscopic, Kinetic and Computational Insights [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 484: 144267.
- [25] Ahmed W, Mehmood S, Mahmood M, et al. Simultaneous immobilization of lead and arsenic and improved phosphorus availability in contaminated soil using biochar composite modified with hydroxyapatite and oxidation: Findings from a pot experiment [J]. *Environmental Research*, 2023, 235: 116640.
- [26] Ben-Ali S, Jaouali I, Souissi-Najar S, et al. Characterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for copper removal [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 142: 3809-3821.
- [27] Su J, Guo Z, Zhang M, et al. Mn-modified bamboo biochar improves soil quality and immobilizes heavy metals in contaminated soils [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2024, 34: 103630.
- [28] Igalavithana A D, Kwon E E, Vithanage M, et al. Soil lead immobilization by biochars in short-term laboratory incubation studies [J]. *Environment International*, 2019, 127: 190-198.
- [29] Świechowski K, Matyjewicz B, Telega P, et al. The Influence of Low-Temperature Food

- Waste Biochars on Anaerobic Digestion of Food Waste [J]. 2022, 15(3): 945.
- [30] Li Z, Chen K, Zhai S, et al. Preparation of biochar from anaerobic digested sludge for enhancement of sludge dewatering [J]. *Chemosphere*, 2024, 362: 142687.
- [31] Dong J, Jiang P, Wang H, et al. Influence of biomass feedstocks on magnetic biochar preparation for efficient Pb(II) removal [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2023, 32: 103363.
- [32] Liu J, Huang Z, Chen Z, et al. Resource utilization of swine sludge to prepare modified biochar adsorbent for the efficient removal of Pb(II) from water [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 257: 120322.
- [33] Zhang S S, Du Q, Cheng K, et al. Efficient Phosphorus Recycling and Heavy Metal Removal from Wastewater Sludge by a Novel Hydrothermal Humification-Technique [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 394: 124832.
- [34] Andreoli C V. Sludge Treatment and Disposal [J]. *Water Intelligence Online*, 2007, 6(8): 793-794.
- [35] Gherghel A, Teodosiu C, De Gisi S. A review on wastewater sludge valorisation and its challenges in the context of circular economy [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 228: 244-263.
- [36] Deng Y, Huang Q, Gu W H, et al. Application of sludge-based biochar generated by pyrolysis: A mini review [J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2025, 47(1): 972-981.
- [37] Liu T Z, Liu B Y, Zhang W. Nutrients and Heavy Metals in Biochar Produced by Sewage Sludge Pyrolysis: Its Application in Soil Amendment [J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2014, 23(1): 271-275.
- [38] Hagemann N, Joseph S, Schmidt H P, et al. Organic coating on biochar explains its nutrient retention and stimulation of soil fertility [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1089.
- [39] Liu W, Huo R, Xu J X, et al. Effects of biochar on nitrogen transformation and heavy metals in sludge composting [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 235: 43-49.
- [40] Zhou D, Liu D, Gao F X, et al. Effects of Biochar-Derived Sewage Sludge on Heavy

- Metal Adsorption and Immobilization in Soils [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2017, 14(7): 15.
- [41] Gascó G, Paz-Ferreiro J, Álvarez M L, et al. Biochars and hydrochars prepared by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of pig manure [J]. *Waste Management*, 2018, 79: 395-403.
- [42] Sakhiya A K, Anand A, Kaushal P. Production, activation, and applications of biochar in recent times [J]. *Biochar*, 2020, 2(3): 253-285.
- [43] Zielińska A, Oleszczuk P. The conversion of sewage sludge into biochar reduces polycyclic aromatic hydrocarbon content and ecotoxicity but increases trace metal content [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2015, 75: 235-244.
- [44] Tarelho L a C, Hauschild T, Vilas-Boas A C M, et al. Biochar from pyrolysis of biological sludge from wastewater treatment [J]. *Energy Reports*, 2020, 6: 757-763.
- [45] Li F, Wu X, Ji W, et al. Effects of pyrolysis temperature on properties of swine manure biochar and its environmental risks of heavy metals [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2020, 152: 104945.
- [46] Wei S Y, Zhu M B, Fan X J, et al. Influence of pyrolysis temperature and feedstock on carbon fractions of biochar produced from pyrolysis of rice straw, pine wood, pig manure and sewage sludge [J]. *Chemosphere*, 2019, 218: 624-631.
- [47] 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.
- [48] Alvarez J, Lopez G, Amutio M, et al. Preparation of adsorbents from sewage sludge pyrolytic char by carbon dioxide activation [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2016, 103: 76-86.
- [49] Monsalvo V M, Mohedano A F, Rodriguez J J. Activated carbons from sewage sludge: Application to aqueous-phase adsorption of 4-chlorophenol [J]. *Desalination*, 2011, 277(1): 377-382.
- [50] Ma Y F, Li P, Yang L, et al. Iron/zinc and phosphoric acid modified sludge biochar as an efficient adsorbent for fluoroquinolones antibiotics removal [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 196: 110550.

- [51] Tang X J, Lei Y Y, Yu C Y, et al. Highly-efficient degradation of organic pollutants by oxalic acid modified sludge biochar: Mechanism and pathways [J]. *Chemosphere*, 2023, 325: 138409.
- [52] Zhang J J, Shao J G, Jin Q Z, et al. Effect of deashing on activation process and lead adsorption capacities of sludge-based biochar [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 716: 137016.
- [53] Li K, Zhang D Q, Niu X J, et al. Insights into CO₂ adsorption on KOH-activated biochars derived from the mixed sewage sludge and pine sawdust [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 826: 154133.
- [54] Liu Z H, Liu H B, Zhang Y, et al. Efficient phosphate recycling by adsorption on alkaline sludge biochar [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2023, 21(1): 21-30.
- [55] Li B, Yang L, Wang C Q, et al. Adsorption of Cd(II) from aqueous solutions by rape straw biochar derived from different modification processes [J]. *Chemosphere*, 2017, 175: 332-340.
- [56] Wang X J, Xu X M, Liang X, et al. Adsorption of copper(II) onto sewage sludge-derived materials via microwave irradiation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(3): 1226-1233.
- [57] Yang Y K, Ling Y F, Wang L F, et al. Mechanism of sulfamethoxazole adsorption on wastewater-sludge-based biochar: Sludge type and modification improvement [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2023, 40(5): 1094-1102.
- [58] Bao D D, Li Z W, Tang R, et al. Metal-modified sludge-based biochar enhance catalytic capacity: Characteristics and mechanism [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 284: 112113.
- [59] Zhang Y-F, Zhang S-Y, Li H, et al. Treatment of municipal sludge by hydrothermal oxidation process with H₂O₂ [J]. *Chemosphere*, 2020, 257: 127140.
- [60] Zhang Y P, Zhang W B, Zhang H, et al. Nano-Zero-Valent Zinc-Modified Municipal Sludge Biochar for Phosphorus Removal [J]. *Molecules*, 2023, 28(7): 3231.
- [61] Chen X, Fan G J, Li H B, et al. Nanoscale zero-valent iron particles supported on sludge-based biochar for the removal of chromium (VI) from aqueous system [J]. *Environmental*

Science and Pollution Research, 2022, 29(3): 3853-3863.

- [62] 常宏泽. 工业污泥制备污泥炭催化剂及其催化过氧化氢降解间甲酚机理的研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2023.
- [63] Magalhães J M, Silva J E, Castro F P, et al. Physical and chemical characterisation of metal finishing industrial wastes [J]. *Journal of Environmental Management*, 2005, 75(2): 157-166.
- [64] 戴佳亮. 电镀污泥性质分析及其低温干化研究 [D]. 浙江: 浙江科技学院, 2023.
- [65] W.D C U, Veksha A, Giannis A, et al. Insights into the speciation of heavy metals during pyrolysis of industrial sludge [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 691: 232-242.
- [66] Li Z, Hafeez F, Zhang J, et al. Effect of anaerobic digested sludge biochar on soil quality improvement: An insight into mechanisms, microbial composition, and toxicity risk assessment [J]. *Chemosphere*, 2025, 370: 143948.
- [67] He L, Zhong H, Liu G, et al. Remediation of heavy metal contaminated soils by biochar: Mechanisms, potential risks and applications in China [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 252: 846-855.
- [68] Zhang J, Zuo W, Tian Y, et al. Release of hydrogen sulfide during microwave pyrolysis of sewage sludge: Effect of operating parameters and mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 331: 117-122.
- [69] 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.
- [70] Ni B-J, Huang Q-S, Wang C, et al. Competitive adsorption of heavy metals in aqueous solution onto biochar derived from anaerobically digested sludge [J]. *Chemosphere*, 2019, 219: 351-357.
- [71] 李朝晖, 卢欢亮, 章卫华, 等. 污泥生物炭对水溶液中重金属的吸附性能研究 [J]. *生物技术世界*, 2014, (08): 7-8.
- [72] 张晶然, 李琳琳, 卢许佳, 等. 氧化改性对污泥生物炭去除酸性矿山废水中 Cd(II) 的影响 [J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2024, (06): 122-133.
- [73] 徐昊, 史广宇, 田晓庆, 等. 颗粒状污泥生物炭对锌铜共污染水体的吸附效应分析 [J]. *环境科学学报*, 2024, 44(03): 95-104.

- [74] Buthiyappan A, Gopalan J, Abdul Raman A A. Synthesis of iron oxides impregnated green adsorbent from sugarcane bagasse: Characterization and evaluation of adsorption efficiency [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 249: 109323.
- [75] Tomczyk A, Sokołowska Z, Boguta P. Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects [J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2020, 19(1): 191-215.
- [76] Song W P, Guo M X. Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, 94: 138-145.
- [77] 张婉婷, 李飞跃. 污泥生物炭的制备及其应用研究进展 [J]. *鲁东大学学报(自然科学版)*, 2024, 40(04): 370-377.
- [78] Yuan H R, Lu T, Huang H Y, et al. Influence of pyrolysis temperature on physical and chemical properties of biochar made from sewage sludge [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015, 112: 284-289.
- [79] Bai J S, Fu X, Lv Q W, et al. Co-pyrolysis of sewage sludge and pinewood sawdust: the synergistic effect and bio-oil characteristics [J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2023, 13(10): 9205-9212.
- [80] Wystalska K, Kwarciak-Kozłowska A. The Effect of Biodegradable Waste Pyrolysis Temperatures on Selected Biochar Properties [J]. *Materials*, 2021, 14(7): 1644.
- [81] Al-Wabel M I, Al-Omran A, El-Naggar A H, et al. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 131: 374-379.
- [82] Yang C D, Lu S G. Pyrolysis temperature affects phosphorus availability of rice straw and canola stalk biochars and biochar-amended soils [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2021, 21(8): 2817-2830.
- [83] Zhang X, Zhao B W, Liu H, et al. Effects of pyrolysis temperature on biochar's characteristics and speciation and environmental risks of heavy metals in sewage sludge biochars [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2022, 26: 102288.
- [84] 杨天雪. 热处理赤泥对水体 Cd(II) 和 Pb(II) 的吸附特性及吸附机理研究 [D]. 吉林:

东北师范大学, 2019.

- [85] 阳济章, 李德念, 谈强, 等. 市政污泥生物炭负载氧化钙催化剂的制备及催化酯交换反应性能研究 [J]. 材料导报, 2023, 37(10): 35-40.
- [86] Jin J W, Li Y N, Zhang J Y, et al. Influence of pyrolysis temperature on properties and environmental safety of heavy metals in biochars derived from municipal sewage sludge [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 320: 417-426.
- [87] Krueger B C, Fowler G D, Templeton M R, et al. Resource recovery and biochar characteristics from full-scale faecal sludge treatment and co-treatment with agricultural waste [J]. Water Research, 2020, 169: 115253.
- [88] Ho S-H, Chen Y-D, Yang Z-K, et al. High-efficiency removal of lead from wastewater by biochar derived from anaerobic digestion sludge [J]. Bioresource Technology, 2017, 246: 142-149.
- [89] Nadeem R, Manzoor Q, Iqbal M, et al. Biosorption of Pb(II) onto immobilized and native *Mangifera indica* waste biomass [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, 35: 185-194.
- [90] 唐登勇, 胡洁丽, 胥瑞晨, 等. 芦苇生物炭对水中铅的吸附特性[J]. 环境化学, 2017, 36(09): 1987-1996.
- [91] Jin H M, Capareda S, Chang Z Z, et al. Biochar pyrolytically produced from municipal solid wastes for aqueous As(V) removal: Adsorption property and its improvement with KOH activation [J]. Bioresource Technology, 2014, 169: 622-629.
- [92] Runtti H, Tuomikoski S, Kangas T, et al. Chemically activated carbon residue from biomass gasification as a sorbent for iron(II), copper(II) and nickel(II) ions [J]. Journal of Water Process Engineering, 2014, 4: 12-24.
- [93] Wang B F, Guo Y X, Chen Y X, et al. Enhanced adsorption for aqueous lead (II) by red mud-modified biochar via microwave-assisted hydrothermal carbonization and K_2CO_3 activation: Performance and mechanism [J]. Separation and Purification Technology, 2025, 362: 131825.
- [94] Ahmadijokani F, Tajahmadi S, Bahi A, et al. Ethylenediamine-functionalized Zr-based MOF for efficient removal of heavy metal ions from water [J]. Chemosphere, 2021, 264:

128466.

- [95] Fang Q-R, Yuan D-Q, Sculley J, et al. Functional Mesoporous Metal–Organic Frameworks for the Capture of Heavy Metal Ions and Size-Selective Catalysis [J]. *Inorganic Chemistry*, 2010, 49(24): 11637-11642.
- [96] Kuang J, Cai T M, Dai J B, et al. High strength chitin/chitosan-based aerogel with 3D hierarchically macro-meso-microporous structure for high-efficiency adsorption of Cu(II) ions and Congo red [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 230: 123238.
- [97] Tian S, Gong X, Yu Q, et al. Efficient removal of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solution using biochars derived from food waste [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(58): 122364-122380.
- [98] Xu H J, Zhou Q, Yan T Y, et al. Enhanced removal efficiency of Cd²⁺ and Pb²⁺ from aqueous solution by H₃PO₄⁻-modified tea branch biochar: Characterization, adsorption performance and mechanism [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(2).
- [99] Bai T, Yao Y, Zhao J, et al. Adsorption Performance and Mechanism of H₃PO₄-Modified Banana Peel Hydrothermal Carbon on Pb(II) [J]. *Separations*, 2024, 11(1): 17.
- [100] Shih-Hsin, Ho, Yi-Di, et al. High-efficiency removal of lead from wastewater by biochar derived from anaerobic digestion sludge - ScienceDirect [J]. 2017, 246: 142-149.
- [101] Ye Q, Li Q, Li X. Removal of heavy metals from wastewater using biochars: adsorption and mechanisms [J]. *Environmental Pollutants and Bioavailability*, 2022, 34(1): 385-394.
- [102] Zhao Y L, Zhang R Y, Liu H B, et al. Green preparation of magnetic biochar for the effective accumulation of Pb(II): Performance and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 375: 122011.
- [103] Deng J, Li X, Liu Y, et al. Alginate-modified biochar derived from Ca(II)-impregnated biomass: Excellent anti-interference ability for Pb(II) removal [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 165: 211-218.
- [104] Feng Z Y, Chen N, Liu T, et al. KHCO₃ activated biochar supporting MgO for Pb(II) and Cd(II) adsorption from water: Experimental study and DFT calculation analysis [J].

Journal of Hazardous Materials, 2022, 426: 128059.

- [105] Zhang Y Q, Feng C Q, Zhang Y M, et al. Synthesis and electrochemical performance of $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2/\text{C}$ anode material for lithium-ion battery application [J]. Ionics, 2020, 26(7): 3289-3295.
- [106] Yang W L, Lu C Y, Liang B, et al. Removal of Pb(II) from Aqueous Solution and Adsorption Kinetics of Corn Stalk Biochar [J]. Separations, 2023, 10(8): 438.
- [107] Chen B L, Chen Z M, Lv S F. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(2): 716-723.
- [108] Trkal L, Veselská V, Šafařík I, et al. Lead and cadmium sorption mechanisms on magnetically modified biochars [J]. Bioresource Technology, 2016, 203: 318-324.
- [109] Hu R, Wang X K, Dai S Y, et al. Application of graphitic carbon nitride for the removal of Pb(II) and aniline from aqueous solutions [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 260: 469-477.

攻读硕士学位期间取得的研究成果

论文

[1] 潘玲慧, 陈赛赛, 肖洒, 徐大勇. 电镀污泥生物炭制备及其对 Pb^{2+} 的吸附性能研究[J].安徽工程大学学报. (录用) .

[2] Saisai Chen, **Linghui Pan**, Mengran Wang, Lijia Chen, Sa Xiao, Qingyun Zhang, Zhengkai Tao, Yajun Hong, Dayong Xu*. High-efficiency removal of lead from aqueous solutions by biochar derived from alkaline industrial sludge (Under review).

致谢

时光荏苒，三年的研究生求学生涯即将画上句号。回首这段求学之路，心中充满感慨，既有辛酸，亦有收获。在此，我愿以最诚挚的笔触，向所有给予我帮助和支持的老师、同学、家人致以最深切的谢意。

首先，我要衷心感谢我的导师徐大勇教授。从实验选题到实验结束，徐老师始终给予我悉心指导。每当我陷入实验困境、茫然无措，甚至萌生放弃学业之念时，徐老师总是耐心开导，助我重拾信心。在此，我衷心祝愿您身体健康，桃李满园，在学术的道路上继续书写属于您的华章。

同时，我要感谢课题组的所有老师在我实验过程中给予的指导和帮助。特别感谢陈赛赛老师，您在实验方法上提供的宝贵建议，在生活上给予的关怀，以及在心理上给予的安慰和疏导，都让我受益匪浅。此外，我也要感谢实验室的师兄师姐们，是你们无私地分享实验经验，帮助我少走了许多弯路。感谢我的同学们，尤其是孙莹珂同学，作为同乡兼室友，在研究生三年中给予我无微不至的鼓励和关怀，我们互相扶持，这段同窗情谊将成为我研究生生涯中最美好的回忆。

我要特别感谢我的家人和好朋友们，是你们无条件地支持与理解，让我能够心无旁骛地追求理想。每当我遇到挫折时，父亲和母亲那句“慢慢来，总会好的，别人可以的，你也可以的”总能在最艰难的时刻给予我继续前行的勇气。非常感谢熊钰霖，在我无数次痛哭流泪、自我怀疑而彷徨无助的时刻，三年里默默地给予陪伴和鼓励，不断为我提供积极的情绪价值，让我明白了最好的关系不仅是简单的陪伴，更是共勉与共同进步。

在论文即将完成之际，一份特别的感谢留给曾经迷茫的自己。回首这段科研旅程，我看到了一个在挫折中不断成长的自己。记得那些在实验室通宵达旦的日子，那些面对失败数据时的沮丧与悲伤，感谢自己在无数次想要放弃时选择了坚持。

最后，祝福大家拥有无限美好人生！