

分类号：X703

单位代码：10363

秘 级：公开

学号：2210620131

水热-热解联合制备污泥生物炭粒 及其对重金属的吸附性能研究

Preparation of sludge biochar particles by hydrothermal with
pyrolysis and its adsorption performance for heavy metals

学生姓名：曾 帅

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

论文答辩日期：2024 年 5 月 29 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：



日期： 2024 年 5 月 29 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：



指导教师签名：



日期：2024 年 5 月 28 日

日期：2024 年 5 月 28 日

水热—热解联合制备污泥生物炭粒 及其对重金属的吸附性能研究

摘 要

剩余污泥处置及资源化一直是环境工程领域的重要研究方向。热解是一种被广泛采用且有的效污泥处置及资源化技术,包括水热热解和低温热解。目前这两种热解方式通常单独使用,且均存在一定的不足。水热热解制备生物炭粒条件温和、产率高但强度低;低温热解生物炭粒产率和有机碳含量较低,污泥中内源重金属可能带来的环境污染也不容忽视。值得注意的是,水热热解联合低温热解工艺制备生物炭粒有望结合两者优势,提升污泥生物炭粒性能。基于此,本研究拟采用水热-热解联合工艺制备污泥生物炭粒,并系统分析水热热解、低温热解和水热-热解联合工艺,以及热解温度、海藻酸钠改性等制备条件对污泥生物炭粒的性质和对污泥热解过程中内源重金属元素迁移转化行为的影响,阐明联合工艺对污泥内源重金属稳定化效果,明确生物炭粒对重金属的吸附性能。本研究旨在为污泥热解处理及其资源化提供一条更为优化的路径,尤其为污泥生物炭粒制备及其在环境重金属处理领域的应用提供参考,具有重要的理论和现实意义。主要研究结果如下:

(1) 不同热解工艺对污泥生物炭粒产率及有机碳的影响。与低温热解相比,在相同的温度条件下水热-热解联合工艺有利于提高污

泥生物炭粒的产率,比低温热解分别提高了 5.16%、3.88%和 5.82%。污泥生物炭粒产率随着温度升高而降低,当热解温度从 200℃升高到 700℃时,生物炭粒产率从 97.69%降低到 59.34%。元素分析结果表明,低温热解生物炭粒有机碳含量在 13.84%~21.11%之间,水热-热解联合制备的生物炭粒中有机碳含量范围为 13.48%~20.00%,且呈现先降低后增加的趋势。

(2) 不同热解工艺对污泥生物炭粒重金属的影响。相较于原污泥,低温热解、水热热解和水热-热解联合制备的生物炭粒中重金属总量均升高,如 Cu 分别升高 26.86%、29.67%、30.53%。但形态分析结果表明,水热-热解联合工艺生物炭粒重金属的稳定性有所提高,稳定态含量分别比水热热解、低温热解提高了 2.00%和 32.00%。与此同时,联合热解制备生物炭粒能够降低内源重金属元素中有效态含量,与水热热解、低温热解相比分别下降了 1.00%和 29.00%。由生态风险评估结果可知,原污泥 RI 值为 86.50,低温热解的生物炭粒的 RI 值分别为 114.78、79.74、53.33 和 92.48,而水热-热解联合制备生物炭粒的 RI 值分别为 42.11、48.02、40.25 和 59.72,表明水热-热解联合工艺能显著降低污泥内源重金属潜在生态风险。

(3) 不同热解工艺对污泥生物炭粒吸附重金属的影响。对 Pb^{2+} 的静态吸附实验表明,当生物炭粒投加量为 5 g/L、初始溶液 $pH=5$ 时,吸附性能最佳,最大吸附量和去除率分别达到 49.31 mg/g 和 91.03%。相同温度条件下,水热-热解生物炭粒的吸附性能均高于低温热解生物炭粒,分别高出 63.53%和 22.79%。吸附动力学实验表明,在 200℃

条件下，低温热解、水热热解和水热-热解获得的生物炭粒（P-200、HT-200 和 HTP-200），对 Pb^{2+} 吸附过程均符合拟二级动力学模型（ R^2 分别为 0.994、0.956 和 0.982）和二阶段颗粒内扩散模型（传质系数 $k_1 > k_2$ ），表明生物炭粒吸附 Pb^{2+} 以化学吸附为主且包括液膜扩散、生物炭粒内扩散两个阶段。同时等温吸附实验中，P-200、HT-200 和 HTP-200 符合 Freundlich 模型（ R^2 分别为 0.977、0.945 和 0.942），表明对 Pb^{2+} 的去除主要通过沉淀作用和络合作用多种方式实现。

（4）改性对生物炭粒吸附重金属的影响。通过大分子有机物海藻酸钠（SA）和磁性四氧化三铁（ Fe_3O_4 ）对生物炭粒（HT-200）进行改性制备复合材料 SA- Fe_3O_4 -BC。结果表明，SA- Fe_3O_4 -BC 最优投加量为 4 g/L，在 pH 为 3~7 时，去除效率无显著差异，平均为 99.30%，表明改性后可以减少生物炭粒投加量，扩大 pH 适应范围。海藻酸钠（SA）和磁性 Fe_3O_4 能够显著提高生物炭粒的吸附量，在初始浓度为 100 mg/L 的 Pb^{2+} 模拟废水中对 Pb^{2+} 的去除率为 99.02%。SA- Fe_3O_4 -BC 对 Pb^{2+} 去除过程符合拟二级动力学（ $R^2=0.982$ ）和三阶段颗粒内扩散模型（ $k_1 > k_2 > k_3$ ），表明生物炭粒对 Pb^{2+} 吸附以化学吸附为主。同时，传质过程包括液膜扩散、生物炭粒内扩散及自由沉淀三个阶段。在等温吸附实验中，吸附过程更符合 Freundlich 模型（ $R^2=0.911$ ），表明对 Pb^{2+} 的去除主要通过化学沉淀和络合作用等多种方式实现。

关键词：剩余污泥，水热-热解，生物炭粒，重金属，海藻酸钠改性

PREPARATION OF SLUDGE BIOCHAR PARTICLE BY HYDROTHERMAL WITH PYROLYSIS AND ITS ADSORPTION PERFORMANCE FOR HEAVY METALS

ABSTRACT

The disposal and resource utilization of surplus sludge is a crucial aspect of environmental protection. Pyrolysis is a widely used technology for this purpose, with methods including hydrothermal pyrolysis and low-temperature pyrolysis. However, these methods have limitations, such as insufficient stabilization of heavy metals in sludge biochar particles. Hydrothermal pyrolysis offers high yield but low strength, while low-temperature pyrolysis results in lower biochar yield and organic carbon content. Combining these methods in a hydrothermal low-temperature pyrolysis process shows promise in enhancing biochar particle properties and addressing heavy metal pollution. This study aims to investigate the preparation of sludge biochar particles using this combined process, analyzing the effects of pyrolysis temperature, modifier modification, and other conditions on biochar properties, as well as the behavior of heavy

metals during pyrolysis. The research seeks to understand how the combined process stabilizes heavy metals and the adsorption capabilities of biochar particles. This study aims to provide a more optimized path for sludge pyrolysis treatment and its resource utilization, especially for the reference of sludge biochar particles in the field of environmental heavy metal treatment, which has important theoretical and practical significance. The main research findings are as follows:

(1) The impact of different pyrolysis processes on the yield of sludge biochar particles and organic carbon was investigated. When compared to low-temperature pyrolysis, the combination of hydrothermal and low-temperature pyrolysis resulted in a higher yield of sludge biochar particles, showing increases of 5.16%, 3.88%, and 5.82% respectively under the same temperature conditions. The yield of sludge biochar particles was observed to decrease as the temperature increased. Specifically, as the pyrolysis temperature rose from 200 °C to 700 °C, the yield of biochar particles decreased from 97.69% to 59.34%. Elemental analysis revealed that the organic carbon content in the low-temperature pyrolysis biochar particle sample ranged from 13.84% to 21.11%, while in the hydrothermal low-temperature pyrolysis combined preparation sample, it ranged from 13.46% to 20.00%. Notably, the organic carbon content exhibited a trend of initially decreasing and then increasing.

(2) The effect of different pyrolysis processes on heavy metals in

sludge biochar particles. Compared to the original sludge, the total amount of heavy metals in the biochar particles prepared by pyrolysis, hydrothermal pyrolysis, and hydrothermal pyrolysis combination increased, with Cu increasing by 26.86%, 29.67%, and 30.53%, respectively. However, the morphological analysis results showed that the stability of heavy metals in biochar particles was improved by the hydrothermal pyrolysis combined process, with stable state content increased by 2.00% and 32.00% respectively compared to hydrothermal pyrolysis and low-temperature pyrolysis. At the same time, the joint pyrolysis of biochar particles can reduce the effective state content of endogenous heavy metal elements, which is 1.00% and 29.00% lower than hydrothermal pyrolysis and low-temperature pyrolysis, respectively. According to the ecological risk assessment results, the *RI* value of the original sludge is 86.50, and the *RI* values of the low-temperature pyrolysis biochar particles are 114.78, 79.74, 53.33, and 92.48, respectively. The *RI* values of the hydrothermal pyrolysis combined preparation of biochar particles are 42.11, 48.02, 40.25, and 59.72, respectively, indicating that the hydrothermal pyrolysis combined process can significantly reduce the potential ecological risk of endogenous heavy metals in sludge.

(3) The impact of different pyrolysis processes on the adsorption of heavy metals by sludge biochar particles was investigated. In static adsorption experiments with Pb^{2+} , optimal adsorption occurred at a biochar

particle dosage of 5 g/L and an initial solution pH of 5. The maximum adsorption capacity was 49.31 mg/g with a removal rate of 91.03%. Comparing biochar samples from hydrothermal pyrolysis and low-temperature pyrolysis under the same temperature conditions, the former exhibited 63.53% higher adsorption performance, surpassing the latter by 22.79%. Kinetic experiments at 200 °C revealed that biochar particles from low-temperature pyrolysis, hydrothermal pyrolysis, and hydrothermal pyrolysis followed a pseudo second-order kinetic model ($R^2=0.994, 0.956,$ and 0.982 , respectively) and a two-stage intra-particle diffusion model (with mass transfer coefficient $k_1 > k_2$) for Pb^{2+} removal. This suggests that the adsorption process involved liquid film diffusion and intra-particle diffusion. In simultaneous isothermal adsorption experiments, all biochar samples adhered to the Freundlich model (with R^2 values of 0.977, 0.945, and 0.942 for P-200, HT-200, and HTP-200, respectively), indicating that Pb^{2+} removal primarily occurred through precipitation and complexation.

(4) The impact of different pyrolysis processes on the adsorption of heavy metals was investigated through the preparation of composite material SA- Fe_3O_4 -BC. This involved modifying biochar particles (HT-200) with macromolecular organic compound sodium alginate (SA) and magnetic ferric oxide (Fe_3O_4). The study found that the optimal dosage of SA- Fe_3O_4 -BC was 4 g/L, with consistent removal efficiency observed across pH levels 3-7 at an average of 99.30%. These results suggest that

the modification can decrease the required biochar particle dosage and broaden the pH adaptability range. The addition of sodium alginate (SA) and magnetic Fe_3O_4 significantly enhanced the adsorption capacity of biochar particles, resulting in a 99.02% removal rate of Pb^{2+} in simulated wastewater with an initial concentration of 100 mg/L. The adsorption of Pb^{2+} by SA- Fe_3O_4 -BC was found to follow a pseudo second order kinetics ($R^2=0.982$) and a three-stage intra particle diffusion model ($k_1>k_2>k_3$), indicating predominant chemical adsorption. The mass transfer process was characterized by liquid film diffusion, intra particle diffusion of biochar, and free precipitation. Isothermal adsorption experiments aligned more closely with the Freundlich model ($R^2=0.911$), suggesting that Pb^{2+} removal primarily occurs through chemical precipitation and complexation.

Zeng Shuai (Environmental Science and Engineering)

Supervised by Prof. Xu Dayong

KEY WORDS: residual sludge, hydrothermal- pyrolysis, biochar pellets, heavy metals, SA- modification

目录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	IV
目录.....	IX
第一章 绪论.....	1
1.1 我国城市剩余污泥处理现状.....	1
1.1.1 剩余污泥产量及特点.....	1
1.1.2 污泥处置技术.....	1
1.1.3 污泥热解技术.....	3
1.2 污泥生物炭粒的制备及性质.....	3
1.2.1 污泥生物炭制备的影响因素.....	4
1.2.2 污泥生物炭改性.....	4
1.3 污泥生物炭在重金属防治中的应用.....	5
1.3.1 重金属的污染来源及危害.....	5
1.3.2 重金属的处理技术.....	6
1.3.3 污泥生物炭对污泥内源重金属稳定化作用.....	9
1.3.4 污泥生物炭处理环境重金属研究.....	10
1.4 研究目的意义和研究内容.....	11
1.4.1 研究目的和意义.....	11
1.4.2 主要研究内容.....	11
1.4.3 技术路线.....	12
第二章 水热-热解污泥生物炭粒制备及特征分析	13
2.1 引言.....	13
2.2 实验材料和实验方法.....	13
2.2.1 实验材料.....	13
2.2.2 污泥生物炭粒的制备方法.....	14
2.2.3 分析方法.....	15

2.2.4 数据处理与分析.....	18
2.3 结果与讨论.....	18
2.3.1 不同热解方式污泥生物炭粒产率.....	18
2.3.2 不同热解方式污泥生物炭粒工业分析.....	18
2.3.3 不同热解方式污泥生物炭粒元素组成.....	19
2.3.4 不同热解方式污泥生物炭粒燃料特性比较.....	20
2.3.5 不同热解方式生物炭粒中的重金属总量的影响.....	21
2.3.6 不同热解方式生物炭粒重金属形态分布.....	23
2.3.7 不同热解方式生物炭粒重金属释出特征.....	26
2.3.8 不同热解方式生物炭粒重金属生态风险评价.....	27
2.3.9 不同热解过程中重金属去向分析.....	29
2.4 本章小结.....	30
第三章 不同热解方式污泥生物炭粒重金属吸附性能的研究.....	32
3.1 引言.....	32
3.2 实验材料与方法.....	32
3.2.1 实验材料.....	32
3.2.2 实验方法.....	32
3.2.3 分析方法.....	34
3.2.4 数据处理与分析.....	36
3.3 结果与讨论.....	36
3.3.1 生物炭粒投加量对重金属吸附效果的影响.....	36
3.3.2 初始 pH 对吸附效果的影响.....	37
3.3.3 初始溶液浓度和温度对吸附效果的影响.....	37
3.3.4 吸附时间对吸附效果的影响.....	39
3.3.4 等温吸附模型和热力学模型研究.....	41
3.3.5 吸附动力学模型研究.....	43
3.3.6 内颗粒扩散模型研究.....	44
3.3.7 多金属离子共存体系下吸附性能研究.....	46
3.4 本章小结.....	47

第四章 磁性海藻酸钠 (SA) 改性生物炭粒制备及对 Pb^{2+} 吸附性能研究	48
4.1 引言.....	48
4.2 实验材料与方法.....	48
4.2.1 实验材料.....	48
4.2.1 实验材料.....	48
4.2.3 数据处理与分析.....	49
4.3 结果与讨论.....	49
4.3.1 SA- Fe_3O_4 -BC 投加量对吸附效果的影响	49
4.3.2 初始 pH 对 SA- Fe_3O_4 -BC 吸附效果的影响	49
4.3.3 初始溶液浓度和温度对 SA- Fe_3O_4 -BC 吸附效果的影响	50
4.3.4 等温吸附模型研究.....	51
4.3.5 吸附动力学模型研究.....	51
4.3.6 热力学模型研究.....	52
4.3.7 制备生物炭粒的磁性与稳定性研究.....	54
4.4 本章总结.....	54
第五章 结论与展望.....	56
5.1 结论.....	56
5.2 研究展望.....	57
5.3 创新点.....	57
参考文献.....	58
攻读学位期间发表的论文及其他成果.....	72
致谢.....	73

第一章 绪论

1.1 我国城市剩余污泥处理现状

1.1.1 剩余污泥产量及特点

随着我国城市化发展的不断加快以及污水排放标准的不断提高,城市污水处理规模在不断增加,污泥作为污水生物处理的副产物也呈现出急剧增长的趋势,如图(1-1)所示。预计到2025年,污泥产量达到 $9000 \text{ w m}^3/\text{a}^{[1]}$ 。

剩余污泥的特点包括含水量较高,含有重金属、难降解有机物、各种微生物、药物及激素等有害物质,还含有多环芳烃、硝基苯、多氯联苯以及各类农药类残留物质^[2]。污泥未经处理或处理处置不当,会对周边的土壤、空气和地下水环境造成严重污染^[3]。因此污泥的有效处理处置一直是社会各界及各级政府重点关注的环保问题。目前如何在兼顾经济和环境效益的前提下实现污泥的减量化、无害化、稳定化和资源化,已经成为环境修复研究领域的重要课题之一。

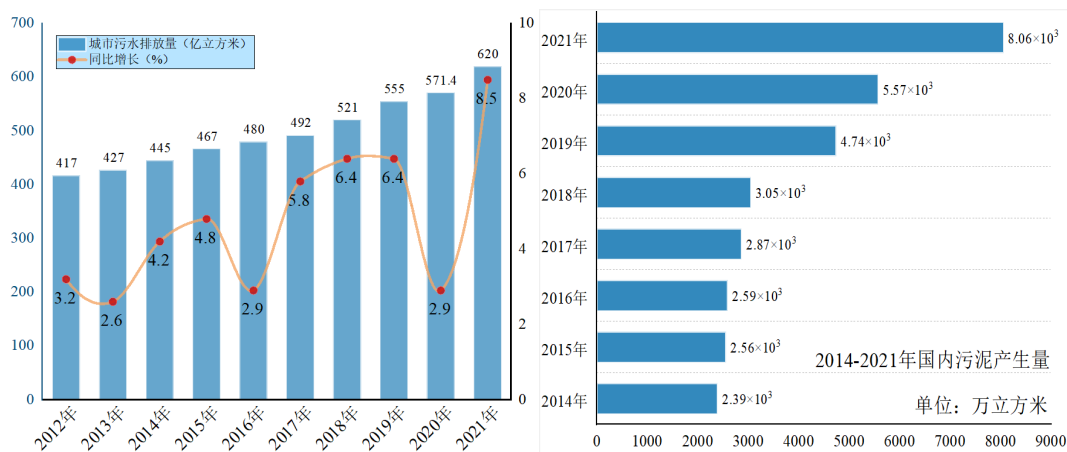


图 1-1 2012-2014 年国内污水排放量及 2014-2021 年国内污泥产生量

Fig. 1-1 Domestic sewage discharge from 2012 to 2014 and domestic sludge production from 2014 to 2021

1.1.2 污泥处置技术

污泥处置的主要方法有卫生填埋、污泥焚烧、土地利用、厌氧消化和堆肥等,常见的处置方式如表(1-2)所示。据数据统计,2018年上半年国内总计产生1800

万吨污泥（含水率 80%），其中有 25.1%采用焚烧处理；有 25.5%采用厌氧消化和好氧堆肥后的土地利用的方式处理；有 24.1%采用卫生填埋的方式处理，建筑材料利用占比 14.4%，其余处置技术占比 9.3%^[4]。比较污泥的各种处置方式，卫生填埋对原始污泥性质要求低、处理规模大、处置成本低，但填埋场建造成本投入高；焚烧法处置污泥可减少污泥残留物，减量化彻底，同时提供一定的热能，但焚烧厂投资大，在经济不发达地区难以大规模利用，且焚烧烟气中大量的致癌物增加空气污染压力。

值得注意的是，目前污泥最终的处置技术尚不明确，污泥并没有完全实现稳定化和无害化。国内污泥处理处置技术在优先实现稳定化、减量化和无害化，还是优先实现资源化的处置观点不一^[5]。由于污泥处置费用高，从经济角度看一定程度上制约污水处理事业的发展。

表 1-1 污泥主要处理处置方法的优缺点

Table 1-1 Characteristics of the main techniques of sewage sludge treatment

处置技术	优点	缺点
卫生填埋 ^[6]	处理容量大、适用性强、初期投资和运行费用低	占地面积大、对场地的力学性质要求高，选址相对困难、易引起泄露造成二次污染
污泥焚烧 ^[7]	占地面积小，适用于土地紧张的城市、减容减量程度高、消毒彻底，高温减少二次污染的产生、产生热能，用于发电供热	前期资金投入较大，且运行费用高，成本高，对成套设备的维修和企业管理水平要求较高，若管理不当会造成排放到环境中的二噁英增加
土地利用 ^[8]	改善土壤的理化性质，提高土壤的吸附能力和稳定性、污泥资源化程度高	需提前对污泥进行预处理实现稳定化，减少有害物质的释出、污泥中的有害物质容易对地下水造成二次污染
建筑材料 ^[7]	废物的二次利用，节能效果明显	制作过程会产生有机致癌物质，如 PCDD 等

为了解决上述污泥处置方法的不足，污泥-生态水泥材料和污泥热解制备生物炭等更为环保或更为有利于污泥资源化利用的处理处置方法相继出现^[9,10]，在

这些方法中，污泥热解因其能有效减少污泥体积，抑制病毒微生物、稳定化重金属，同时获得生物炭、生物气和生物油三相产物，引起了人们的极大兴趣。在污泥产量巨大，能源危机和环境污染的压力下，作为一种新的污泥处置技术，污泥热解技术逐渐受到重视，应用前景广阔。

1.1.3 污泥热解技术

污泥热解技术是在限氧条件下（一般为 N_2 惰性氛围）对污泥进行加热，通过热解反应，使污泥中的有机物发生裂解，从而得到气、液、固三相产物^[11]。气相产物主要由 CO 、 H_2 、 CH_4 等碳氢化合物组成；液态部分主要包含焦油、挥发性有机酸、甲醇等不饱和有机物；而固态产物则为生物炭。

热解过程中，气态、液态和固态三相产物的组成与加热方法及热解原料的性质密切相关。当前主流的热解技术有电热解法，微波热解法^[12]，水热热解法等。根据热解反应速度的区别，分为快速热解、慢速热解；由热解后得到主要产物的相态可分为液化技术、气化技术及炭化技术^[13, 14]。不同的热解技术差异体现在气、液、固三相产物产率。污泥热解工艺的差异如表（1-2）所示。

表 1-2 不同污泥热解工艺的比较

Table 1-2 Comparison of different sludge pyrolysis processes

工艺名称	热解温度/ $^{\circ}C$	加热速/ $^{\circ}C \cdot min^{-1}$	停留时间	主要产物
快速热解 ^[15, 16]	400-600	>100	$<0.1h$	生物油
慢速热解 ^[17]	300-800	<10	几分钟~几小时	生物炭
气化 ^[12]	700-1500	>100	几秒~几分	合成气
水热炭化 ^[18]	175-250	<10	数小时	水热炭
烘焙 ^[19]	200-300	<10	几分钟~几小时	生物炭

在热解过程，需根据需求和目的选择合适的热解技术，为了减少生物油和生物气的产率，提高生物炭的产量，污泥热解一般选择慢速低温热解技术。

1.2 污泥生物炭粒的制备及性质

污泥生物炭热解原料为污泥，通常为在限氧条件下污泥热解的富炭产物，一般热解温度低于 $700^{\circ}C$ ，为低温热解。热解后的污泥生物炭粒性质稳定，含碳量丰富，比表面积较大，有丰富的官能团，具有一定的吸附性能^[20]。

1.2.1 污泥生物炭制备的影响因素

研究表明,污泥生物炭的产率、元素组成、重金属元素毒性及吸附能力与污泥的热解条件密切相关,如热解温度等。当热解温度升高,生物炭 pH、灰分含量、常量和微量营养素含量及芳香性增加。Méndez^[21]等通过研究热解温度对污泥生物炭性质的影响,发现温度为 400°C~600°C 时,污泥生物炭 pH、比表面积、孔隙率和 Cu、Ni、Zn、Cd 和 Pb 的总浓度随着热解温度增加而增加,而电导率和阳离子交换容量降低,挥发分逐渐减少但固定碳含量相近。Song^[22]等利用污泥和烟杆共热解制备生物炭研究了混合比和热解温度对生物炭产率的影响,结果表明在温度 600°C,混合比为 1:3 时产率最高且焦油的回收率最高。

热解时间、污泥热解前体的种类对污泥生物炭性质,组成具有重要的影响。Wang^[23]等采用共热解将污水污泥和农业秸秆转化为生物炭,研究了停留时间对生物炭理化性质、表面特性和生态潜在风险的影响,发现在 30 min~150 min 内,生物炭比表面积先升高后降低,同时热解过程中降低生物炭中重金属固化效果增强。Zielinska^[24]等采用不同有机物含量的污水污泥于 500、600 和 700°C 的热解制备生物炭,研究发现,生物炭的特征取决于原料组成和表面性能,当热解温度升高,样品 pH、灰分含量、常量和微量营养素含量及芳香性均增加。

1.2.2 污泥生物炭改性

有研究指出,在相同的热解条件下,污泥生物炭对重金属的吸附能力小于农林废弃物生物炭^[25]。为了提高污泥生物炭的吸附性能并拓宽污泥生物炭的应用范围,众多学者对污泥生物炭的不同改性或活化方法进行了大量研究,并探索潜在的吸附机制。污泥生物炭改性方法主要有酸碱改性^[26]、表面活性剂改性^[27]、矿物吸附剂浸渍^[28]、金属盐负载^[29]和磁改性^[30]等。改性生物炭对重金属去除性能显著提高。Ifthikar^[31]等制备磁改性污泥基生物炭,对废水中 Pb^{2+} 吸附量达到 249 mg/g,主要通过静电吸附,离子交换,表面络合等作用与 Pb^{2+} 稳定结合。Chen^[32]等利用羟基磷灰石制备改性污泥生物炭对废水中 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的最大吸附容量分别为 89.98 和 114.68 mg/g 且污泥生物炭对重金属的吸附机理主要有离子交换、表面络合、静电作用和表面沉淀等。

改性生物炭对重金属吸附能力显著提高,但在制备过程中对环境有潜在的危害,产生二次污染。Li^[33]等人用强酸或强碱溶液改性可以增加生物炭的表面积,

增强金属吸附能力。但随着生物炭的规模化生产,大量的酸、碱废水需要处理,造成环境压力。值得注意的是,海藻酸钠、壳聚糖等天然大分子因其本身含有众多官能团,用其改性污泥生物炭可以显著提高污泥生物炭对重金属的吸附量,且不会造成二次污染。Deng^[34]等成功制备海藻酸钠改性的新型生物炭, Pb^{2+} 的最大吸附容量为 1.225 mmol/g (253.6 mg/g),远高于大多数吸附剂且抗干扰能力强。因此,改性剂的选择需同时兼顾性能、经济及环境效益。

1.3 污泥生物炭在重金属防治中的应用

1.3.1 重金属的污染来源及危害

重金属污染一般是指比重大于 5.0 的金属离子,如 Cu、Zn、As、Hg、Cd、Cr、Pb、Mn 和 Ni 等有毒重(类)金属进入环境中超出环境阈值造成的污染^[35],如水、土重金属污染等。重金属污染仍然是目前危害严重的生态问题,引起了许多学者的广泛关注。

重金属具有毒性,致癌性和不可生物降解性等特点,可通过食物链进行生物累积和生物放大,对人类健康和环境构成严重威胁^[36-38]。当重金属在人体内累积达到一定量后则引发重金属中毒,一般重金属产生毒性的浓度范围大约在 1-10 mg/L 之间,毒性较强的重金属如汞、镉等则在 0.001-0.1 mg/L 的浓度范围内就开始产生毒性^[39]。人体内 Cu 超标将影响身体发育和神经系统功能。 Cr^{6+} 更是国际公认的致癌物^[35, 40],严重危害人体健康。Pb 可以造成不可逆的脑损伤,影响血红蛋白的合成,导致儿童发育迟缓,严重时可导致死亡^[41]。Cd 会导致高血压、肾功能损伤骨质疏松等疾病^[42-44]。

重金属来源分为天然来源和人为来源。人类活动是环境中重金属污染的主要来源,主要包括五类:农业污染、工业污染、生活污染、污水灌溉、矿产资源开发。这些领域均会不同程度上造成水、土环境的重金属污染。

生活中的各种家用试剂(洗衣液,清洁剂等)、化妆品、电池均含有一定的金属(铝、砷、汞等)^[45],这些产品经过使用或随意丢弃后,其中的重金属元素会通过各种途径进入水环境造成重金属污染。在农业生产中,农药、化肥的大量使用以及污水灌溉是环境重金属的重要来源。工业生产产生的三废(废水、废气、废渣),是重金属另一重要来源。如电镀生产加工过程中,原料中涉及大量铬、镍、铜和锌等重金属元素^[46];纺工业废水中重金属超标时有发生,含铈催化剂常

被用作聚酯纤维生产, 锑以游离态均匀分布在聚酯纤维上, 经过一系列工艺流程后, 大量含锑废水释放, 最终造成水环境锑污染。就目前而言, 工业废水中的重金属仍是水体中的主要来源。尽管近年来我国工业废水中重金属的排放量逐年下降, 但总量依然居高不下^[47]。因此, 采取经济有效的水体重金属修复技术, 对保障水资源的可持续利用和维护人类生存环境可持续发展具有重要意义。

1.3.2 重金属的处理技术

当前重金属的处理方法主要有混凝沉淀法、离子交换法、膜分离法、电化学法、氧化法、混凝沉淀法及吸附法等物理化学法和生物法。

(1) 离子交换法

离子交换法是利用离子交换剂中的可交换基团置换溶液中的重金属离子, 使重金属离子有效地与交换剂结合而去除。Sun^[48]等利用纤维素模板法制备成超薄 Mg-Al 层状双氧化物对废水中 Cd^{2+} 有强去除能力, 达到 1422.3 mg/g, 在废水处理领域展现出很好的潜力。Hosseini^[49]等利用浇筑法制备了新型阳离子交换膜, 可以有效去除废水中 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Pb^{2+} 等重金属离子, 显著提高阳离子交换膜上活性位点数量。Pan^[50]等采用树脂珠为载体, 通过离子交换法促进锆离子在树脂珠的网孔生长去除废水中的 Pb^{2+} , 提升吸附材料对 Pb^{2+} 的亲和性, 对 Pb^{2+} 的去除率提高了 3 倍。

离子交换法具有清洁无污染、水处理容量大和处理效果好的优点。然而, 离子交换树脂却存在易污染、再生成本高、处理周期长以及选择性高难以处理多重金属离子共存废水问题等诸多挑战。因此, 尽管离子交换法在水处理领域有着一定的应用前景, 但其面临着一些限制, 如离子交换树脂易污染, 同时也存在着难以应对多重金属离子共存废水问题的局限性。

(2) 膜分离法

常见的膜分离法主要包括微滤、超滤、纳滤、反渗透等工艺^[51, 52], 其主要的作用机理是在浓度差或借助外界能量等压力驱动下, 利用膜的选择透过性将重金属离子从水中分离出来。万金宝^[53]等采用中和/微滤工艺对酸性重金属废水进行处理, 在投加 PAM 絮凝剂后, 水中 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 及 As^{5+} 的去除率达到 99% 以上。Wang^[54]等利用偏二氟乙烯 (PVDF) 与 2-氨基苯并噻唑经相转化混合制备新型超滤膜去除废水中的 Cr^{6+} , 吸附容量为 157.75 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 性能优于传统的 PVDF 膜。

Peydayesh^[55]等采用一种带正电的复合松散纳滤膜截留废水中 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 离子，对各金属离子的截留率均大于 90%。

在实际应用中，膜分离技术的膜组件在水处理系统中扮演着重要角色，然而其成本较高且容易受污染损坏，需要定期更换以保持系统正常运行。然而，频繁更换膜组件会降低其对污染物的分离性能和使用寿命，这对系统的整体效率和可持续性都带来负面影响。虽然膜分离法能耗少且处理效果好，但用于重金属废水的处理会加速膜污染发生，无法长期稳定的运行，经济效益低。

（3）化学沉淀法

化学沉淀法是利用重金属阳离子特性，投入沉淀剂与金属阳离子结合发生相互作用生成絮状物或沉淀物，从而通过用沉降作用分离重金属离子达到修复效果。化学沉淀法又可以根据沉淀的阴离子种类细分为氢氧化物沉淀、硫化物沉淀等。Samrani^[56]等人分别利用 FeCl_3 和 Al_2O_3 混凝剂去除水中的重金属，两种铁铝基混凝剂在经过最优投量处理后，对模拟废水中的 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 等重金属离子均能有效去除。Henneberry^[57]等人采用 FeCl_3 、 FeSO_4 和 PAC 等常用混凝剂去除对水中 Hg^{2+} ，去除率分别达到 97%、96%和 84%。Wang^[58]等采用黄原酸化的聚乙烯亚胺处理废水中 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} ，能够实现 Cr^{6+} 的还原、 Cr^{3+} 的螯合及絮凝沉淀，提升 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 的转化效率。

化学沉淀法在实际操作中虽然简单易行，但受废水温度和 pH 值等因素的限制，部分重金属离子可能会重新释放到水中，导致二次污染的风险增加。此外，药剂用量较大且难以精确控制，使得化学沉淀法存在着实现废水深度净化的困难。

（4）电化学法

电解是一种利用电解原理的方法，通过在阴极表面发生还原反应，使废水中的重金属离子被富集去除的过程。Cifuentes^[59]等采用五室电渗析槽处理含 Cu^{2+} 和 Fe^{2+} 的废水，通过设置电流密度为 250 A/m^2 ，并控制进水流量为 17 L/h ，经过 24 小时的运行后，废水中的 Cu^{2+} 和 Fe^{2+} 的去除率分别达到 96.6%和 99.5%。Nemati^[60]等采用 $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{S}$ 制备新型电渗析阴离子交换膜对废水中 Pb^{2+} 的去除率达到 99.9%。Aliaskari^[61]等利用电渗析系统去除废水中 As^{5+} 离子，在不同进水浓度下， As^{5+} 的去除率均大于 50%。O'Connor^[62]等采用电沉积原理的碳纳米管过滤器分离回收水中对 Cu^{2+} 、 As^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Ga^{3+} 和 Sc^{3+} 等六种重金属，回收率均在 86%~96% 之间。

电化学法具有较为环保的优势，反应条件较为温和，处理效率较高。然而，电极易钝化可能导致失效，且阳极材料消耗多，电能消耗也较高，进而导致处理成本增加。

（5）生物修复法

生物修复法主要包括植物修复法和微生物修复法^[63]，是利用植物及微生物的富集，吸收，吸附，絮凝等作用去除重金属离子的方法。生物法是一种处理废物的有效方式，其处理量大且成本较低，但由于使用范围较窄且修复周期较长，因此在实际应用中仍存在一些待改善的问题。需要进一步研究和探索，以提高生物法的适用性和效率。

（6）吸附法

吸附法被广泛应用于水体中重金属的去除。这种方法涉及到液相中的吸附质与固相中的吸附剂之间的表面现象，通过吸附剂的吸附作用来从水中去除重金属。吸附作为一种环境友好的方法受到广泛关注。对于吸附过程，吸附剂起着至关重要的作用，常见的吸附剂材料如表（1-3）所示。吸附效果的关键在吸附剂的种类和性质，而操作条件也会吸附效果产生重要影响。

表 1-3 常见重金属吸附剂材料及分类

Table 1-3 Common heavy metal adsorbent materials and classification

吸附材料类别	材料名称
炭（碳）基材料	石墨烯 ^[64]
	生物炭 ^[65]
	碳纳米管 ^[66]
高分子材料	聚苯胺 ^[35]
	木质纤维素 ^[67]
	壳聚糖 ^[68]
硅基材料	介孔二氧化硅 ^[69]
	凹凸棒石 ^[70]
	蒙脱石 ^[71]
凝胶	海藻酸钠基凝胶 ^[72]
	壳聚糖-聚乙烯醇凝胶 ^[73]

吸附法具有经济、对重金属处理效率高、工艺简单、吸附剂易于再生回收等

特点^[74]，且无需对水源处理工艺做出较大改动，吸附法与离子交换法、电化学法和氧化还原法等方法相比，工艺成熟，在重金属废水的处理处置方面有着显著优势。同时，通过合理设计吸附材料和制定有效的再生循环利用方案，可以显著降低二次污染的风险，提高吸附剂的适应性和效率。

重金属废水具有不同的物理和化学性质，因此选择合适的吸附剂至关重要。吸附剂在处理重金属废水时，需要综合考虑去除效率、经济效益、环境适应性和绿色环保等因素。只有在吸附剂具备这些特点的情况下，才能有效地去除重金属废水，既实现环保效果，又保证经济效益的最大化。Shahrokhi-Shahraki^[75]等采用废旧轮胎为前体制备活性炭，吸附量分别为 322.5 mg/g(Pb^{2+})和 185.2 mg/g(Cu^{2+})，吸附效果均显著高于商品活性炭。Fan^[76]等成功制备硫改性磁性碳纳米管去除废水水中 Hg^{2+} ，去除率为 98%，在其他重金属离子共存的情况下，去除率仍超过 80%，表现出对 Hg^{2+} 的优良选择性。Wei^[77]等制备 Fe_2O_3 改性生物炭纤维吸附地下水中的 As^{5+} ，5 min 内去除率达到 95%。

生物炭由于化学稳定性强、优越的吸附能力、更低的成本和更广泛的原料来源，使得其在重金属污染治理方面具有广泛的应用前景^[78, 79]。作为一种新兴的碳质材料，生物炭是在限氧条件下，以农业或工业生物质为前体通过热化学转化制备而成^[80]，制备的生物炭具有多孔结构、较大比表面积、高吸附能力和离子交换能力，以及众多官能团（包括含氧基团、羧基和羟基）等特点^[81-83]。目前一些生活中常见的工业、农业废弃物如稻谷壳、废弃纸张、锯末、污泥、杨树仔等通过不同的制备方式转换成生物炭材料用于重金属吸附。Goh^[78]等采用棕榈油植物为原料制备生物炭，对 Cd 的最大吸附量为 46.2 mg/g。Yuan^[84]等采用稻草、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 和 NaOH 制备的生物炭具有强吸附性能，对水溶液中 Cd 的吸附容量高达 406.46 mg/g。综上所述，生物炭在重金属污染修复的应用前景广阔。

1.3.3 污泥生物炭对污泥内源重金属稳定化作用

污泥中重金属元素的含量受多种因素影响，如污水来源、组成、污水处理工艺和污泥处理技术等。环境科学领域主要关注的有 Cu、Zn、Pb、Cd、Ni 和 Cr^[85] 等元素。污泥热解制备的生物炭在应用过程中如何避免因污泥内源重金属浸出可能造成的潜在环境风险，是污泥资源化利用的前提。

目前已有大量研究聚焦于污泥生物炭中重金属的有效性和环境风险。研究结

果表明,热解处理后的污泥基生物炭能够显著降低重金属的潜在生态风险,并且有效固定了污泥中的重金属物质^[86]。范世锁^[87]等通过分析污泥生物炭中多种重金属的形态分布,发现随着热解温度增加,污泥内源重金属更多的转移到生物炭中,当温度为 600℃~700℃时,重金属元素主要以残渣态形式存在于生物炭中,潜在环境风险指数降低。

通过热解,污泥中重金属转化为更稳定的形态,从而降低重金属的生态风险。目前,多种工艺耦合制备生物炭及其对污泥内重金属稳定化效果研究的较少,没有系统研究不同热解工艺条件下热解温度、热解时间和升温速率等条件对重金属的稳定化效果。因此,针对单一工艺的热解污泥稳定化重金属和多工况联合热解污泥稳定化重金属的研究,为热解污泥制备生物炭及其应用提供理论依据十分必要。

1.3.4 污泥生物炭处理环境重金属研究

生物炭作为一种在农业环境中被广泛应用的土壤改良和重金属污染修复材料,其具有较高的比表面积,有助于提高土壤中微生物的存活和繁殖能力。因此,生物炭的使用可以有效改善土壤中微生物群落的生存环境,进而提高土壤质量,促进农作物的生长和产量。同时,生物炭表面众多官能团(羧基、羟基)能够螯合 N、P 等营养元素,缓解土壤中养分的释放速度,减缓养分的挥发损失,提高了养分的利用效率。此外,生物炭仍可有效吸附重金属元素,改善土壤环境^[88]。生物炭投入土壤中,主要通过影响土壤的 pH、氧化还原性、重金属形态,降低重金属在土壤中的迁移性和生物有效性,达到钝化、稳定土壤重金属的作用^[89]。Zhou^[90]等采用污水污泥在 400℃下热解制备生物炭并用于土壤重金属污染修复中,研究表明污泥生物炭的应用降低了重金属在污染土壤中的迁移率,提高了污染土壤的酸缓冲能力,实验组土壤中 Cr、Mn、Cu 和 Zn 的浓度低于对照组土壤。Mierzwa-Hersztek^[91]等利用污泥制备不同生物炭评价生物炭对土壤理化和生物学特性、生态毒性和植物产量的影响,结果表明土壤中重金属含量显著降低,重金属的生物有效性和迁移性明显下降,同时提高了微生物丰度和大白菜的产量。

同时,通过热解污泥制备的污泥基生物炭/改性生物炭投入重金属污染水体中,能够有效改善水体质量,通过吸附去除重金属维持水体环境稳定。Xue^[92]等采用电磁感应加热制备的污泥基生物炭对 Cd 的最大吸附量为 97.3 mg/g。Wang^[93]

等利用 K_2FeO_4 制备改性污泥生物炭，增强了原污泥生物炭对 Pb^{2+} 的吸附能力，吸附效率提升 6 倍。

1.4 研究目的意义和研究内容

1.4.1 研究目的和意义

随着我国城市污水处理量及处理标准的提高，污水生物处理副产物污泥量亦不断增加，大量的污泥造成巨大的环境风险。污泥热解是一种应用前景广阔的资源化处理技术。但传统单一热解存在生物炭粒产率低，污泥内重金属固定效果差等缺点，而水热-热解联有望提高污泥生物炭粒产率，改善性能的同时提高污泥重金属的稳定化效果，减少重金属的潜在生态风险。基于此，本研究以城市剩余污泥为原料，通过水热-热解联合工艺制备不同污泥生物炭粒，明确制备生物炭粒的性能差异。在污泥生物炭粒基本性质分析的基础上，研究不同工艺对污泥内源重金属稳定化效果，确定潜在生态风险。同时应用低温热解、水热热解及水热-热解联合制备的生物炭粒和改性生物炭粒吸附水体中的重金属阐明吸附效果及机理。本研究旨在为污泥处置及其资源化利用提供理论和实践依据，具有重要的意义。

1.4.2 主要研究内容

主要研究内容有：

（1）不同热解工艺对污泥生物炭粒的制备及性能影响。

包括水热热解、低温热解和水热-热解联合工艺制备污泥生物炭粒及性能分析，明确不同制备工艺、热解温度对污泥生物炭粒产率、组成及性质的影响。

（2）不同热解工艺对污泥重金属的影响及对环境重金属的吸附性能。

研究低温热解、水热热解、水热-热解联合制备不同污泥生物炭粒对污泥内源重金属总量、重金属形态分布、重金属浸出的影响，探讨热解过程中重金属固定效果及迁移转化规律，评价不同生物炭粒中重金属潜在生态风险。在此基础上，利用低温热解、水热热解、水热-热解联合工艺制备污泥生物炭粒并作为吸附剂去除水体中重金属，通过吸静态吸附实验阐明不同生物炭粒的吸附性能，明确污泥生物炭粒在吸附过程中的吸附特征及其吸附机理。

（3）改性对不同热解工艺制备生物炭粒吸附重金属的影响。

由于水热热解过程生物炭粒结构强度和吸附性能低,选用天然大分子有机物海藻酸钠(SA)和磁性 Fe_3O_4 对水热生物炭粒进行改性并用于水体中重金属离子的去除,通过吸附动力学、等温吸附实验和吸附热力学实验研究制备改性生物炭粒的吸附性能,明确吸附特征及其机理,为进一步提高水热-热解联合制备生物炭粒的性能提供依据。

1.4.3 技术路线

本研究技术路线如图(1-2)所示。

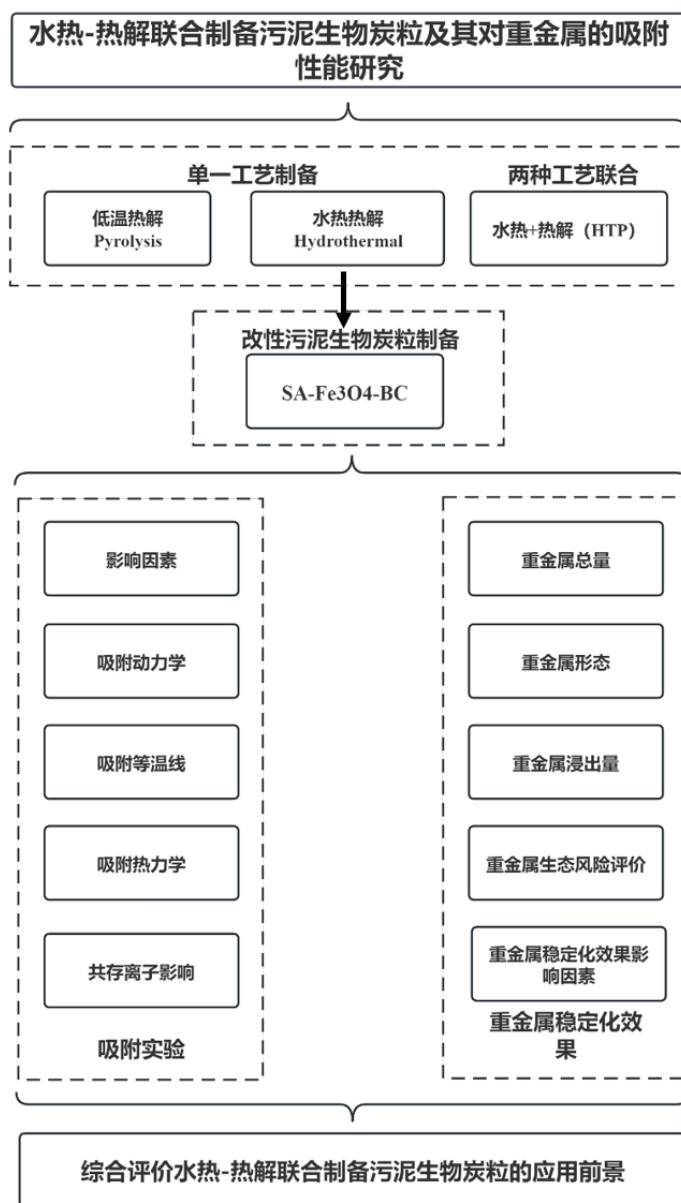


图 1-2 技术路线图

Fig.1-2 The research technical schematic

第二章 水热-热解污泥生物炭粒制备及特征分析

2.1 引言

污泥基生物炭粒作为吸附剂在环境保护领域具有巨大的应用潜力，其特性主要受制备工艺及其制备温度、停留时间、热解速率和载气种类等因素影响。由于污泥本身含有一定重金属，单一热解过程产率低，重金属稳定化效果不佳，如水热热解制备生物炭粒条件温和、产率高但强度低，低温热解生物炭粒产率和有机碳含量较低，污泥中内源重金属可能带来的环境污染不容忽视。值得注意的是，水热-热解联合热解工艺制备生物炭粒有望结合两者优势，提升污泥生物炭粒性能。

本章以剩余污泥为原料，通过低温热解、水热热解和水热-热解联合制备污泥生物炭粒，重点探讨了热解温度对污泥生物炭粒性质的影响，并明确了不同污泥生物炭粒中重金属稳定化效果，这些研究为污泥生物炭粒的制备和其在环境修复领域中的安全应用提供了支撑。

2.2 实验材料和实验方法

2.2.1 实验材料

实验污泥（SS）取自安徽省芜湖市某污水处理厂脱水污泥。污泥样品在 50℃ 下干燥 24 h 至恒重，然后分析污泥基本性质和重金属含量，结果如表（2-1，2-2）所示，主要的实验设备仪器如表（2-3）所示。

表 2-1 污泥的基本组成

Table 2-1 The basic composition of sludge

元素分析 (%)				pH	挥发分 (%)	固定碳 (%)	灰分 (%)
C	H	N	O				
22.61	3.69	3.95	26.81	6.8	10.99	12.99	76.02

表 2-2 污泥中重金属含量 (mg/kg)

Table 2-2 Heavy metal content in sludge (mg/kg)

重金属名称	Zn	Cu	Ni	Cr	Pb	Cd
含量	554.84	118.02	62.96	129.01	48.51	6.88

表 2-3 主要实验设备和仪器

Table 2-3 The main instruments and equipment

仪器名称	型号	生产商
原子吸收分光光度计	WFX-220A	北京瑞利分析仪器有限公司
高温管式马弗炉	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
超纯水仪	Smart-S	上海和泰仪器有限公司
振荡培养箱	QHZ	常州普天仪器制造有限公司
真空干燥箱	DZF	上海一恒科技有限公司
高速离心机	H2-16K-II	河南可成仪器设备有限公司
磁力搅拌器	HJ-6B	西城新瑞仪器厂
恒温水浴锅	HH-S2	常州市金坛大地自动化仪器厂
台阶式水热反应釜	OST-500	西安欧士特仪器科技有限公司
元素分析仪	FlashSMART	ThermoFisher SCIENTIFIC
微波消解仪	Jupiter-B	上海欣仪微波化学科技有限公司
赶酸器	K-12	上海欣仪微波化学科技有限公司
超声波清洗器	KH-300DE	昆山禾创超声仪器有限公司

2.2.2 污泥生物炭粒的制备方法

(1) 污泥球粒的制备

污泥球粒（SSP）的制备：取回的污泥平铺于不锈钢托盘中，挑出塑料，石头块等杂物。自然风干至 60%-70% 的含水率，期间不停搅拌翻面保证风干后污泥各部分含水率均匀。采用不锈钢出条器和 ABS 双把手制丸板（瑞安市源旭加工厂），搓成粒径为 3 mm 的污泥球粒，再将球状物在 60℃ 下烘干 24 h 至恒重定形，得到 3.0 mm 的污泥球粒^[94]。

(2) 污泥球粒热解实验

水热热解生物炭粒制备：取定量污泥球粒于水热反应釜中，加入定量 CaCl_2 溶液（固液比为 1:2）浸没污泥球粒。向反应釜中通入 N_2 保持 20 min。缓慢打开放气阀排出混合气体后关闭放气阀保持惰性氛围。调整反应釜以 2.5 °C/min 升温至 200 °C 恒温 30 min。当温度自然冷却至室温后，打开放气阀排除多余气体再取出反应釜用移液枪吸出多余的热溶剂，放置在真空干燥箱中 80 °C 干燥 24 h，得到的水热生物炭粒记为 HT-200。

低温热解污泥基生物炭粒制备：取适量 SSP 放入带盖的刚玉长方舟中，将刚玉长方舟平稳放置在马弗炉的核心加热区，每次平行放入两个刚玉长方舟，两端

放入隔热塞维持温度稳定,连接 N₂ 瓶和尾气吸收装置。气路通畅后,以 30 mL/min 的进气速率通入 N₂ 以保证管内惰性氛围,以 5 °C/min 升温至 200、300、500 和 700°C 并恒温 60 min。热解结束后,在 N₂ 氛围下自然冷却至室温后,得到不同的生物炭粒,将得到的生物炭粒分别记为 P-200、P-300、P-500、P-700。

水热-热解联合污泥生物炭粒制备:取定量样品 HT-200,放入带盖刚玉方舟中,采用上述的限氧热解法,温度设为 200、300、500 和 700°C,制备的生物炭粒记为 HTP-200、HTP-300、HTP-500、HTP-700。

2.2.3 分析方法

(1) 生物炭粒产率计算

生物炭粒的产率为热解后得到的生物炭粒的质量 (m_1) 与热解前样品的质量 (m_2) 的比值,以百分数表示 (%),每个样品平行测定三次取平均值。按公式 (2-1) 计算不同生物炭粒的产率:

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

其中: m_1 、 m_2 分别为热解后得到的生物炭粒的质量和热解前样品的质量 (g)

(2) 灰分、挥发分及固定碳测定

称取定量的干燥样品于瓷坩埚中,后将瓷坩埚置于高温管式炉中,以 30 mL/min 的进气速率通入 N₂ 保证管内惰性氛围,10 °C/min 升温至 850°C 并恒温 30 min,待冷却至室温后取出样品称量剩余样品质量,前后质量差量为挥发分质量,与初始质量的比值为样品的挥发分含量,用质量分数表示。随后在有氧环境下以 10 °C/min 升温至 850°C 并保持 30 min,待冷却至室温后取出样品称量样品质量,前后质量差量为固定碳质量,与初始质量的比值为样品的固定碳含量,用质量分数表达,最终剩余固体为灰分。

(3) 元素分析测定

污泥以及所有生物炭粒的有机元素分析通过元素分析仪测定^[95]。具体测定步骤如下:将污泥和不同生物炭粒充分研磨过 100 目筛,然后过筛样品在 80°C 条件下干燥 24 h。精确称量 1.0~3.0 mg 过筛干燥样品于元素分析仪配套专用锡舟中,称量结束后将装有样品的锡舟折叠压紧排除多余空气,置入仪器的自动进样器中,按照仪器操作流程调用内设程序测量样品 C、H、N、S 组成(测量过程

中燃烧管温度为 960℃)。O 的测定方法同上述过程, 精确称量样品 1.0~3.0 mg 过筛干燥置于银舟中, 待温度降低至 200℃左右时, 关闭氧气阀调用 O 测定程序, 按照仪器操作流程调用设置好的方法通过元素分析仪测量其 O 含量。每个样品平行测定三次取其平均值。根据测定结果, 计算不同生物炭粒的常规参数^[96]:

$$HHV = 0.3383 \times C + 1.442 \times (H - O/8) \quad (2-2)$$

$$ER(\%) = \frac{HHV_p \times m_p}{HHV_s \times m_s} \times 100\% \quad (2-3)$$

$$CR(\%) = \frac{C_p \times m_p}{C_s \times m_s} \times 100\% \quad (2-4)$$

式中: m_p 、 m_s 分别为热解产物的质量和干燥后 SS 的质量; HHV_p 和 HHV_s 分别是生物炭粒和干基污泥的 HHV s; C_p 和 C_s 分别是样品和干基污泥中的碳含量。

(4) 重金属总量测定

重金属总量使用微波消解法进行测定。精确称取 0.20 ± 0.01 g 样品置于聚四氟乙烯样品罐中, 样品质量与样品罐编号一一对应, 其中样品质量最大的样品罐作为主罐。加入少量超纯水洗脱罐壁上的样品, 随后在通风橱中分别加入 6 mL HNO_3 、2 mL HCl 、2 mL HF , 按照要求组装好罐体放入微波消解炉中。程序设置如下表所示:

表 2-4 微波消解程序

Table 2-4 The procedure of microwave

温度/℃	时间/ min	功率/ W
150	10	1000
180	05	1000
200	60	1000

程序结束自然冷却至室温后取出样品罐, 放置在赶酸器上以 160℃进行赶酸, 直至罐底剩余 1-2 mL 液体。随后将剩余液体转移至容量瓶中定容至 50 mL。使用 $0.45 \mu m$ 水系滤膜过滤后经原子吸收分光光度计测定消解液中重金属总量。

(5) 重金属形态分析

样品充分研磨过筛后, 采用改进 BCR 连续提取法进行测定^[97], 具体如表 2-5 所示, 具体形态分为 4 步进行测定。所需的试剂为:

(a) 0.11 mol/L CH₃COOH 提取液: 移取 5.72 mL CH₃COOH (AR) 转移至 1 L 容量瓶中定容、摇匀。(b) 0.5 mol/L NH₂OH·HCl 提取液: 称取 34.74 g NH₂OH·HCl (AR) 溶解, 转移至 1 L 容量瓶中定容、摇匀。(c) 1.0 mol/L NH₄OAc 提取液: 称取 77 g NH₄OAc (AR) 溶解, 转移至 1 L 容量瓶中定容、摇匀。

表 2-5 重金属形态测定方法

Table 2-5 Method for determination heavy metal fractionation

不同形态	测定方法
F1-弱酸溶解态	取 0.5 g 样品放入 50 mL 离心管加入 20 mL CH ₃ COOH, 25°C、230 r/min 振荡 16 h, 3000 r/min 离心 20 min, 取上清液待测, 残渣备用;
F2-可还原态	取上残渣加入 20 mL NH ₂ OH·HCl, 25°C/230 r/min 振荡 16 h, 3000 r/min 离心 20 min, 取上清液待测, 残渣备用;
F3-可氧化态	取上残渣加入 5 mL H ₂ O ₂ , 室温静置 1 h, 90°C 水浴 1 h, 待管中溶液近干加入 H ₂ O ₂ , 重复上述过程, 冷却后加入 25 mL NH ₄ OAc, 25°C/230 r/min 振荡 16 h, 3000 r/min 离心 20 min, 取上清液待测, 残渣备用
F4-残渣态	取上残渣, 同上述重金属总量的测定方法测定

其中, 上清液采用 0.45 μm 水系滤膜过滤; 经原子吸收分光光度计测定得到各形态的含量。

(6) 重金属释出 (TCLP) [98] 实验

分别称取 2.00 g 样品于 50 mL 离心管中, 加入浸提剂 (17.25 mL 冰醋酸定容至 1 L, 调节 pH=2.64±0.05) 40 mL, 在振荡培养箱中振荡 (22°C, 160 r/min) 20 h, 3000 r/min 离心 20 min。上清液采用 0.45 μm 滤膜过滤后经原子吸收分光光度计测定重金属元素含量。

(7) 生物炭粒生态风险评价

不同生物炭粒的生态风险评价是在重金属形态的基础上, 选用一系列的指标计算得到。不同的指标计算公式如下:

单个重金属的污染因子 C_f :

$$C_f = \frac{C_i}{C_n} \quad (2-5)$$

潜在生态风险因子 E_r :

$$E_r = T_r \times C_f \quad (2-6)$$

多种重金属的生态风险 RI :

$$RI = \sum E_r \quad (2-7)$$

式中：其中 C_f 、 C_i 和 C_n 分别表示每种重金属以及 F1+F2+F3 和 F4 级分的污染因子； T_r 是各重金属的毒性反应因子，顺序为 Cd (30) > As (10) > Ni (6) > Cu (5) = Pb (5) > Cr (2) > Zn (1) = Mn (1)； E_r 表示每种重金属的潜在生态风险指数； RI 是污泥及各种生物炭粒中重金属的潜在生态指数。

2.2.4 数据处理与分析

数据采用 Excel 进行整理和分析，使用 Origin 等进行相关数据的拟合及图形绘制。

2.3 结果与讨论

2.3.1 不同热解方式污泥生物炭粒产率

不同热解方式和不同热解温度下制备的生物炭粒的产率如表 (2-6) 所示。由表可知，低温热解时，当热解温度从 200°C 升高至 700°C 时，生物炭粒的产率呈现下降的趋势，分别由 200°C 的 97.69% 下降为 700°C 的 59.34%，且在 300°C-500°C 区间内产率下降趋势最明显，在此过程中主要是由于有机物分解速率增加^[99]。经过水热前处理后，生物炭粒的产率由 200°C 的 95.15% 下降为 700°C 的 65.16%。水热热解法由于水热溶剂的存在，使得生物炭粒产率较高^[100]。经过水热前处理的生物炭粒再次经过热解时，提高了生物炭粒在同一温度下的产率，在 200°C 下，水热-热解生物炭粒产量最高，可达 95.15%。相比于普通农业废弃物，市政污泥灰分含量较高，使污泥生物炭粒的产率较高^[101]。同时，灰分较多使污泥生物炭粒在溶液环境中通常带负电荷，在采用污泥生物炭粒吸附去除水体中带正电荷的重金属阳离子时，有强的吸附能力，这是污泥生物炭粒后期作为吸附剂的优势^[102]。

2.3.2 不同热解方式污泥生物炭粒工业分析

不同类型生物炭粒中挥发分 (VM)、固定碳 (FC) 及灰分 (Ash) 含量见表 (2-6)。由表 (2-6) 可知，各种污泥生物炭粒中的挥发分含量均呈现下降趋势。

低温热解中，污泥生物炭粒中的挥发分含量由 200℃的 40.33%降为 700℃的 5.94%，灰分含量则由 47.92%降为 14.51%。联合工艺中，污泥生物炭粒中的挥发分含量由 200℃的 35.86%降为 700℃的 3.70%，灰分含量则由 42.57%降为 13.42%。随着热解温度升高，挥发分的损失速率逐渐升高，且在 300℃~500℃之间损失速率最快，表明在 300℃~500℃时不稳定脂肪族有机物发生分解，而难挥发有机物主要在 500℃~700℃之间发生分解。

表 2-6 污泥及不同生物炭粒的基本组成（%）

Table 2-6 The basic composition of sludge and different biochar (%)

不同 条件	工业分析			元素分析						产率
	VM	FC	Ash	C	H	O	N	O/C	H/C	
P-200	40.33	12.72	47.92	21.105	4.125	21.390	3.815	1.01	0.20	97.69
P-300	30.40	13.42	39.74	21.285	3.445	21.670	3.975	1.02	0.16	83.02
P-500	15.61	12.07	25.79	15.115	0.975	11.070	2.610	0.73	0.06	68.88
P-700	5.94	9.10	14.51	13.840	0.700	9.080	1.530	0.66	0.05	59.34
HT-200	35.86	10.46	42.57	20.140	3.075	18.040	3.370	0.90	0.15	125.00
HTP-200	36.14	10.38	42.47	20.000	3.040	18.650	3.685	0.93	0.15	95.15
HTP-300	26.89	11.21	35.08	19.840	3.250	14.200	3.425	0.72	0.16	88.18
HTP-500	14.26	9.33	22.26	13.475	0.820	10.490	2.15	0.78	0.06	72.76
HTP-700	3.70	10.09	13.42	18.370	0.875	10.930	2.325	0.59	0.05	65.16

随着温度升高，不同生物炭粒中的灰分损失速率存在差异。当温度升高至 700℃时，灰分的残留量较低，可能是因为污泥中的无机物存在少量的挥发。在整个热解过程中，挥发分损失较多，主要与生物炭粒热前体的热解特性有关。结合污泥的基本性质分析，污泥的热解过程主要存在三个阶段：100~200℃之间是污泥中水分的蒸发阶段，300-500℃之间不饱和脂肪族有机物的发生分解，500~700℃之间为难挥发有机物的分解和少数无机物的挥发阶段。

2.3.3 不同热解方式污泥生物炭粒元素组成

基于元素分析可知，随着温度的升高，热解污泥生物炭粒中有机碳含量（C）显著降低，从 21.105%降低到 13.840%，O，N，H 含量也逐渐降低（表 2-6）。生物炭粒的原子比影响其表面极性和芳香性，H/C、O/C 通常用来表征生物炭粒的极性和芳香性。随着热解温度的升高，O/C，H/C 值逐渐减少，表明生物炭粒中含氧物质和脂肪族化合物逐渐减少，而碳化程度和芳香性逐渐增强^[103]。而经过水热前处理后，样品中的有机碳含量（C）呈现先下降后上升的趋势。有机组分

的分解和水解程度随着温度的升高而改变，导致污泥热解后的组分差异。在热解过程中，发生三种化学反应：脱羧酸反应、脱水反应和脱甲基反应^[104]。三种反应的趋势如图（2-1）所示：

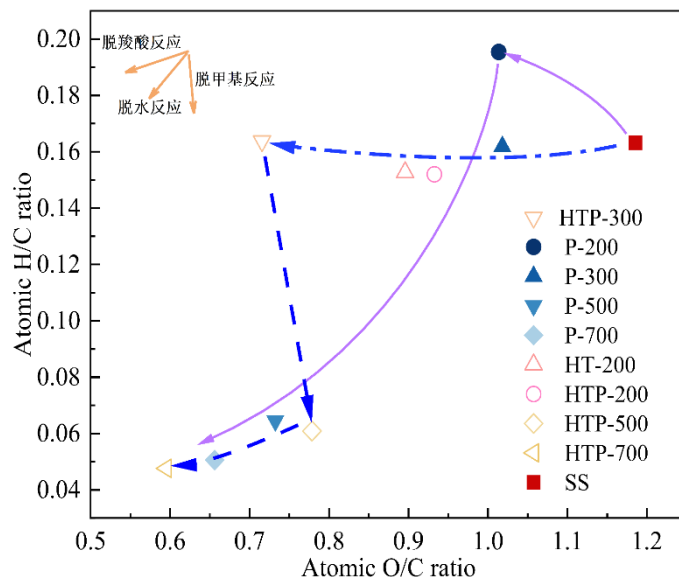


图 2-1 不同生物炭粒的 O/C、H/C 变化趋势

Fig. 2-1 Variation trend of O/C and H/C of different biochar

O 含量迅速下降，表明热解过程中主要为脱羧酸反应。然而，水热过程中，脱羧酸反应、脱水反应和脱甲基反应均存在。经过水热前处理，有助于增强脱羧酸反应，芳香化程度增强但极性降低。

2.3.4 不同热解方式污泥生物炭粒燃料特性比较

为了评估 SS 和不同生物炭粒的燃料特性，根据 SS 和不同炭样品的基本组成和产率计算了高位热值（HHV）、能量回收率（ER）和 CR（碳回收率）百分比（图 2-2）。原污泥样品的 HHV 为 8.13 MJ/kg。水热前处理样品的 HHV 在 3.86~8.81 MJ/kg 之间，热解样品的 HHV 在 4.06~9.20 MJ/kg 之间。此外，不同样品的 ER 和 CR 值差异明显。随着热解温度的升高，ER 和 CR 值均呈现下降趋势，表明污泥低温热解不利于制备固体燃料。一个可能的原因是高温导致碳组分的高分解，从而导致固定碳含量的降低，因而固体组分的热值降低。

相较于水热前处理的生物炭粒，低温热解的污泥生物炭粒更适合用作固体燃料。因此，需探索污泥生物炭粒的其他潜在应用。然而，内源重金属造成的潜在风险是污泥生物炭粒应用中需要考虑的一个现实问题。

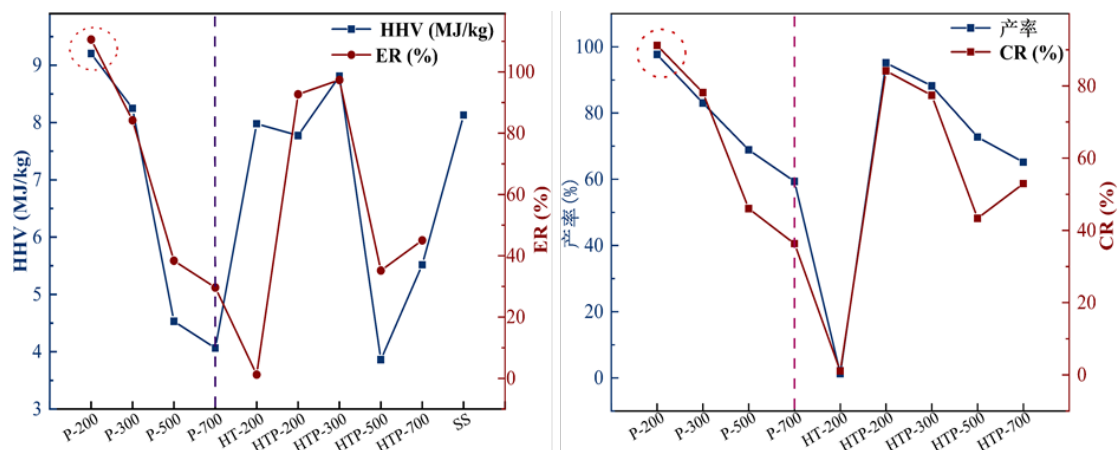


图 2-2 污泥和不同生物炭粒的高位热值 (HHV)、能量回收率 (ER)、产率、碳回收率 (CR)

Fig. 2-2 The High Heat Value (HHV), Energy Recovery (ER), yield, Carbon Recovery (CR), of sludge and different biochar

2.3.5 不同热解方式生物炭粒中的重金属总量的影响

污泥及不同生物炭粒中 Zn、Cu、Ni、Cr、Pb 和 Cd 的含量如图 (2-3) 所示。通过分析测定, 不同生物炭粒中重金属元素总量从高到低分别为 $Zn > Cu > Ni > Cr > Pb > Cd$ 。在原始污泥中, Zn 的含量超过 500 mg/kg, 是测定 6 种重金属中最高的, 这可能与国内市政管道表面镀锌有关^[105, 106]。Pb、Cr、Ni 和 Cu 的浓度适中, 在 40 mg/kg 至 150 mg/kg 之间, Cd 的浓度最低, 为 6.90 mg/kg。经过不同的热处理后, 不同样品中的重金属总量均发生改变。由图 (2-3) 可见, 随着温度升高, 不同热解后生物炭粒中重金属的含量均高于原始污泥 (P-200、P-300 中的 Zn、Cd 含量略低于原始污泥)。当热解温度为 200°C~700°C 时, 不同生物炭粒中重金属的含量出现不同的变化趋势, 高于污泥中对应重金属的初始含量, 重金属元素得到一定程度的富集, 且均在 500°C~700°C 为富集效果最佳。污泥热解过程中, 当无外源生物质添加时, 随着温度升高, 生物炭粒中重金属浓度逐渐升高, 内源重金属存在进一步富集的趋势, 这是由于热解过程中, 有机组分分解致有机组分的减少, 内源重金属元素主要以灰分形式残留在生物炭粒中, 导致重金属逐渐富集在生物炭粒中^[107]。随着热解温度从 200°C~700°C, 有机组分的分解程度加剧, 内源重金属元素含量亦逐渐升高^[108]。

在 HT-200 样品中, 重金属含量均升高 (除 Cd 外)。由于水热热解处理过程中有机物分解, 重金属元素主要存在于热解的固体产物中, 而 Cd 向热溶剂中转

移^[109]。同时，相同的热解温度条件下，与污泥低温热解相比，HTP-200、300、500、700 样品中重金属元素含量均高于 P-200、300、500、700。

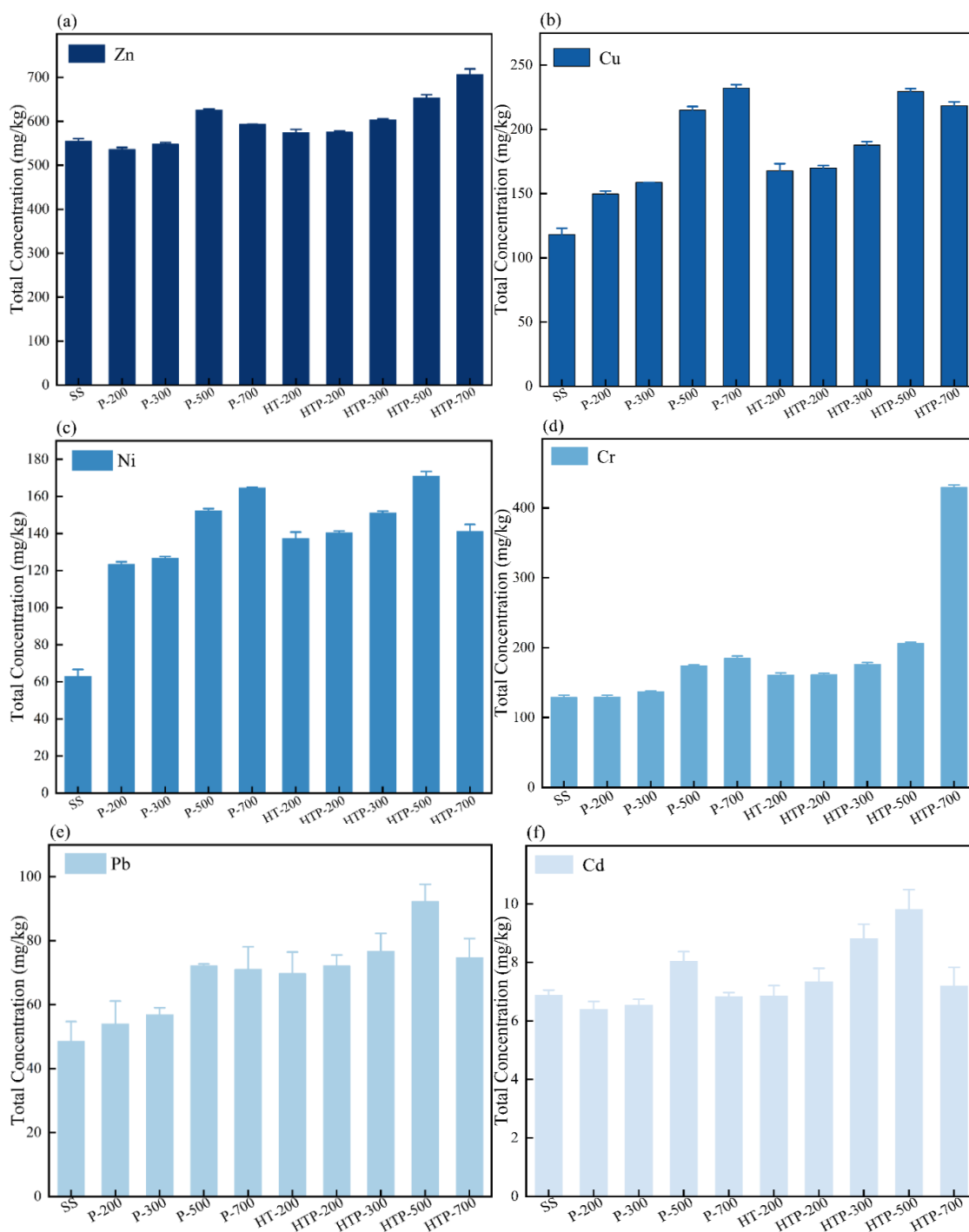


图 2-3 污泥及不同生物炭粒中重金属总量

Fig. 2-3 Total Cocentration of heavy metals in sludge and different biochar

当热解温度逐渐升高，生物炭粒中重金属富集趋势增强，最佳富集温度在 500°C~700°C 之间，表明水热-热解处理有利于重金属元素的进一步富集。这可能

是由于在水热-热解处理过程中有利于将污泥中重金属的不稳定组分转化为更稳定的组分^[110]。因此，水热-热解联合是一种很有前途的稳定化污泥生物炭粒中重金属的处理方法，降低了重金属的潜在风险。

2.3.6 不同热解方式生物炭粒重金属形态分布

重金属的毒性不仅与总量相关，还与其形态分布密切相关。通过研究生物炭粒中重金属的形态分布，可以更准确地评估污泥生物炭粒在实际应用中的安全性。同时，对重金属在污泥和热解固体中的形态分布和生物有效性进行研究，可以为生物炭粒的生态风险评价提供有力支持。根据 BCR 分步提取法可知，污泥生物炭粒中重金属形态可分为 F1-弱酸溶解态、F2-可还原态、F3-可氧化态及 F4-残渣态四种形态且 F1-弱酸溶解态主要为碳酸盐结合态重金属，F2 可还原态形态主要为铁锰氧化物态^[102]，(F1+F2) 是生物有效性组分，存在高生态风险。F3-可氧化态主要为有机态和硫化物重金属，F4-残渣态。F3+F4 以更稳定的状态存在，难以被生物利用，四种形态的重金属迁移能力顺序是 $F1 > F2 > F3 > F4$ 。本实验中污泥及不同样品中四种组分测定结果如图 (2-4) 所示。

对于 Zn, Cu, 原污泥中 Zn 的 F1、F4 的含量分别为 41%和 22%，(F1+F2) 为 78%，Cu 的 F1, F4 的含量分别为 43%和 28%，(F1+F2) 为 44%有效态含量较高。若直接应用在环境中，生态风险性强。随着温度由 200°C-700°C，热解样品中 Zn 的 F1 的比例逐渐降低，从 45%降低至 17%，F4 的比例逐渐升高从 26%升高至 52%，Cu 的 F1 低于 10%，F4 含量先升高后降低。然而，水热生物炭粒中 Zn 的 F1 为 32%，F4 为 54%，随着进一步热解，HTP 样品中 Zn 的 F1 含量由 32%~10%，F4 含量分别为 51%、49%、57%和 87%，水热-热解后能显著增加生物炭粒中稳定态的比例，降低生物炭粒中有效态 Zn 的含量，表明水热-热解的对 Zn 稳定化的有效性。随着温度的升高，HTP 样品中 Cu 的 (F1+F2) 含量均低于 10%，但 F4 含量随着温度的升高而降低，(F3+F4) 的含量上升。这表明热处理后污泥中不稳定的 Zn、Cu 转化为稳定形态存在，生物有效性降低。

另一个值得注意的结果是，随着温度的升高，样品中 Zn、Cu 的 F4 在热解到一定的程度后，会有一部分转移到 F3，这一结果在 Cu 的形态分布中显著。这会导致 Zn、Cu 浸出浓度的增加。先前有报道称，较高的热解温度会增加锌浸出浓度^[111]。

原污泥中四种形态 Cr 含量分别为 12% (F1)、2% (F2)、42% (F3) 和 44% (F4),表明 Cr 在污泥中主要以 F3 和 F4 的形式分布,在污泥中以稳定状态存在。这一结果与先前的研究结果一致^[109],即在污泥中 Cr 的 (F3+F4) 远高于 (F1+F2),热解后生物炭粒中 Cr 形态发生明显变化。

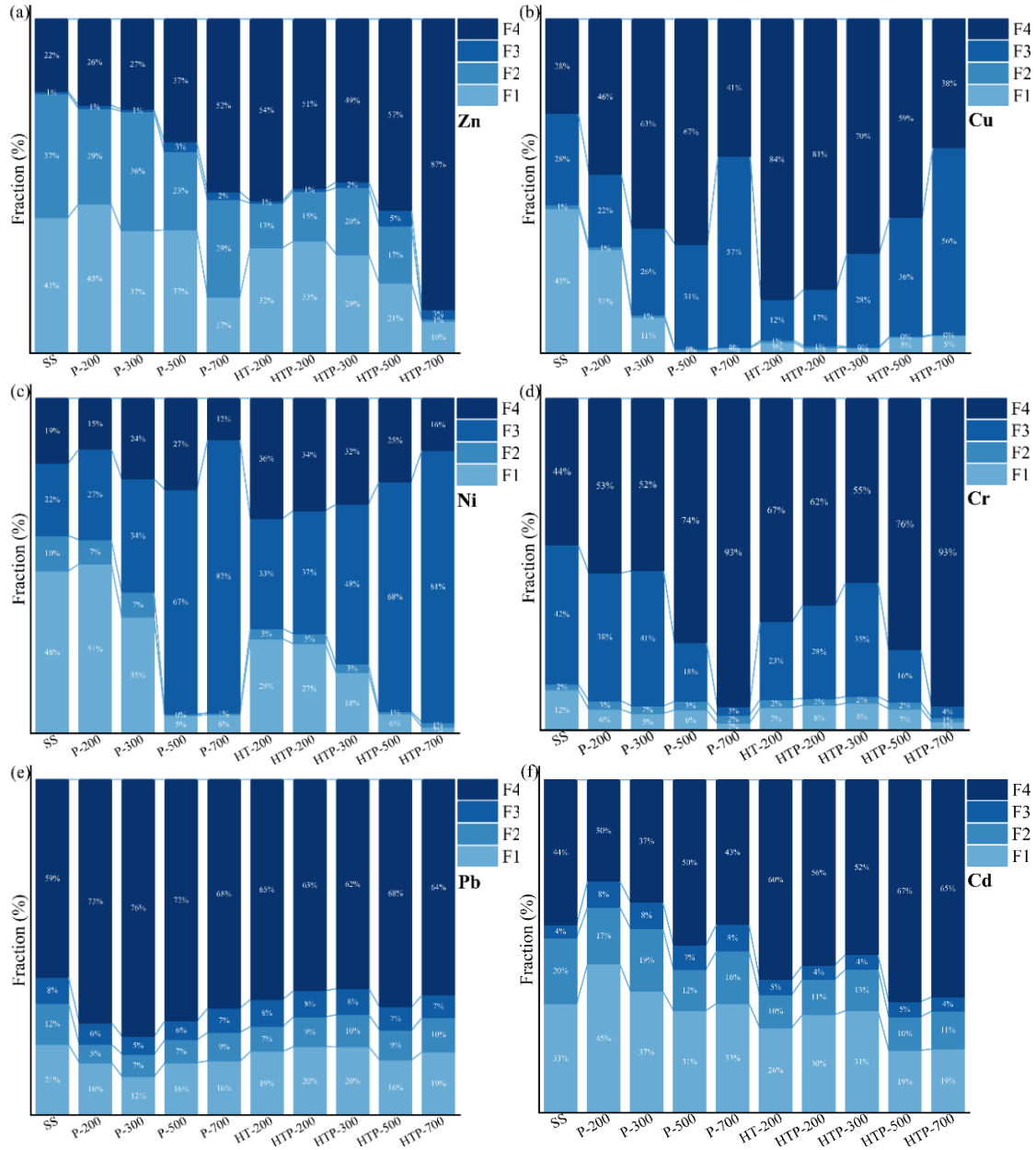


图 2-4 四种重金属形态在 SS 和不同生物炭粒中的分布

Fig. 2-4 Distribution of the four heavy metal fractions in SS and different biochar

当热解温度由 200°C 升至 700°C,低温热解生物炭粒中 F4 含量增加至 93%,而酸溶解态含量均低于 10%,表明随着温度升高能显著降低生物炭粒中 Cr 的有效态含量,热解后生物炭粒中 Cr 以更稳定的形式存在。水热生物炭粒 HT-200 中

Cr 的 F1、F2、F3 和 F4 含量分别为 7%、2%、23%和 67%。在相同温度下，HTP-200、300、500 样品中 F4+F3 含量均高于直接热解的生物炭粒和原始污泥。当温度为 700℃时，样品中 F4 含量为均 93%，Cr 固定化效果最佳。可见，较高的热解温度有利于 Cr 的稳定化。

由污泥及生物炭粒中 Ni 形态分布（图 2-4）可知，原污泥中 Ni 的四种形态含量分别为 48%、10%、22%和 19%，其生物有效态含量高（F1+F2=58%）。低温热解后生物炭粒中的 Ni 形态分布显著改变，Ni 的有效态含量显著降低。同时生物炭粒中 Ni 的形态分布受温度影响较大。当温度为 200℃~700℃时，低温热解生物炭粒中有效态（F1+F2）含量分别为 58%、42%、5%和 7%，相较于原污泥显著降低。经水热-热解处理后，有效态含量进一步降低。而 F4-残渣态 Ni 含量没有明显升高。这与 Cu 形态分布相似，热处理对 F4 的含量无明显的积极影响，使 F3 含量显著增加，促进 F4 向 F3 转化。

Pb和Cd两种重金属元素在污泥中的形态分布不同（图 2-4）。原污泥中Pb的 F3+F4 含量为 67%。热解后生物炭粒中Pb形态发生变化，不同样品中有效态Pb含量进一步降低，可见污泥中大部分不稳定Pb被固定。但不同温度条件下稳定态含量变化较小（10%以内），表明不同热解温度对Pb形态分布影响较小。原污泥中四种形态Cd含量分别为 33%（F1）、20%（F2）、4%（F3）和 43%（F4）。随着温度变化，Cd在不同样品中的形态发生变化。Cd在低温热解过程中，P-200、300、500、700 样品中F1+F2 有效态含量变化不明显。而水热-热解样品中，F1 含量最低为 19%，表明水热-热解处理利于Cd稳定化。在本实验研究中，Cd的固化效果差，可能由于热解温度较低，不利于样品中F3 向F4 转化。这与他人研究结果相似^[112]。

综上所述，热解有利于污泥中重金属元素固定。通过水热-热解处理，增强了污泥内源重金属固化效果。温度对于重金属固定效果影响显著，有利于F3 和F4 组分的积累。同时，水热-热解生物炭粒中较高的F3+F4 含量表明其重金属生态和环境风险较低，有利于其后续的资源化利用。

2.3.7 不同热解方式生物炭粒重金属释出特征

生物炭粒中可浸出重金属含量通过TCLP法测定，用以评价其浸出毒性^[113]，具体包括Zn、Cu、Ni、Cr、Pb和Cd，结果如图（2-5）所示。

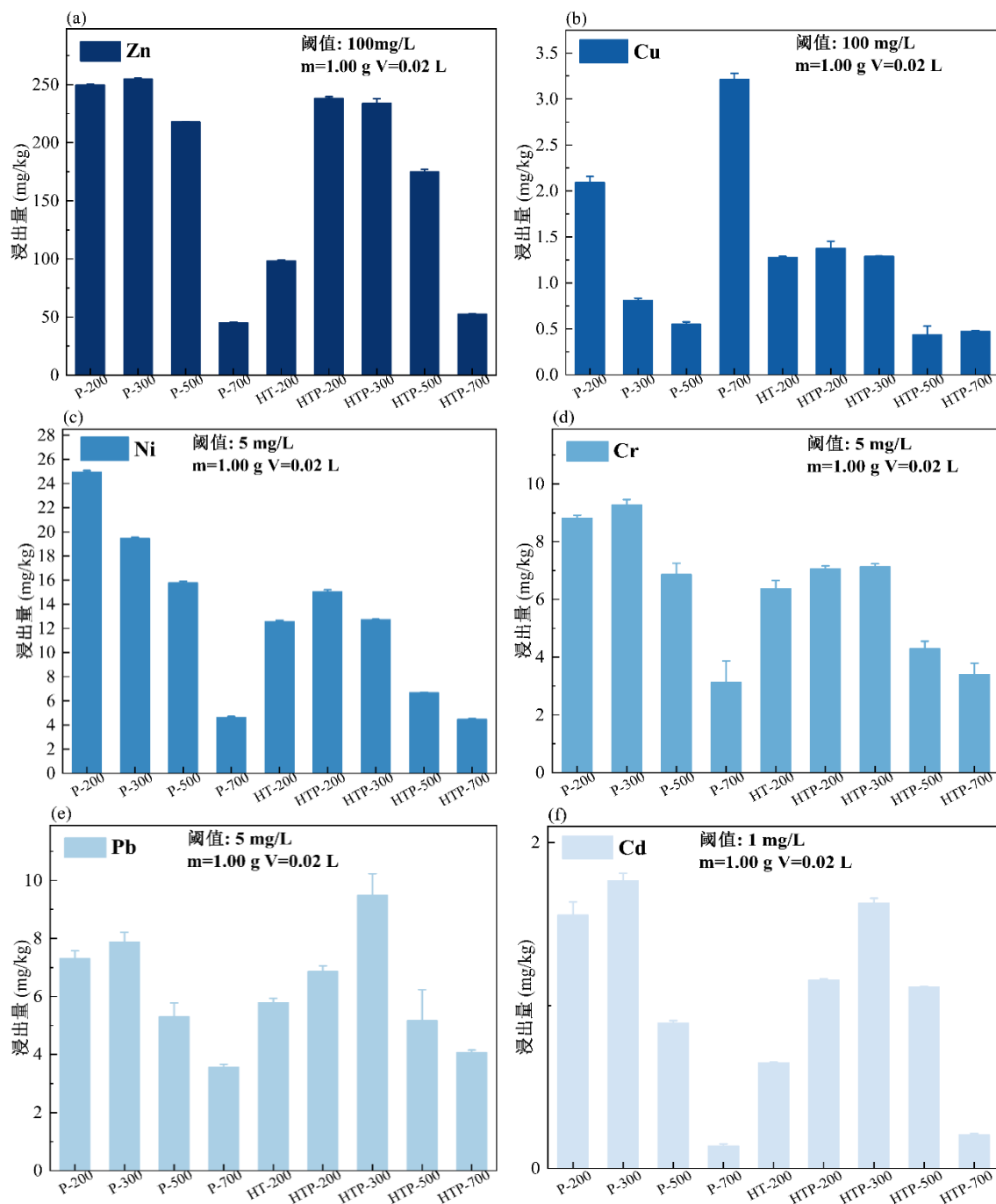


图 2-5 不同生物炭粒中 Zn、Cu、Ni、Cr、Pb 和 Cd 的浸出量

Fig. 2-5 The leaching amounts of Zn, Cu, Ni, Cr, Pb, and Cd from different biochar particles

在 P-200、300、500 和 700 中,重金属释出量随着温度的增加而减少。结合重

金属元素形态分析可知, 当热解温度升高后, 样品中 Zn、Cu 的 F4 在热解到一定的程度后, 会有一部分转化为 F3, 这会导致重金属元素浸出量增加, 这在其他研究中有相似现象^[104]。由图 (2-5) 可知, 在 P-300, Zn、Pb 和 Cd 元素的浸出量高于 P-200。然而, 热解后生物炭粒可浸出重金属元素浓度远低于 GB-5085.3-2007 中规定的 Zn、Cu、Ni、Cr、Pb 和 Cd 阈值。

和原始污泥样品相比, 热处理后生物炭粒中重金属元素的浸出率均一定程度降低。与低温热解相比, 经过水热-热解处理后, 生物炭粒中 F4 组分比例增加, 生物可利用组分降低, 样品中重金属元素的浸出量低于低温热解生物炭粒, 降低了重金属元素的浸出率。

2.3.8 不同热解方式生物炭粒重金属生态风险评价

常用的重金属污染风险评价方法有潜在生态风险因子 (ER) 指数法^[114]、潜在生态风险指数 (RI) 指数法^[105]和生态评估指数 (RAC) 法^[115]。本实验基于重金属不同形态分布分析基础上, 通过测定污泥及不同生物炭粒中重金属元素的 F1、F2、F3 和 F4 的含量, 计算潜在生态风险因子 (ER) 和潜在生态风险指数 (RI), 在一定程度上反应重金属元素形态变化状况, 同时, 评估污泥生物炭粒中不同重金属元素的生态风险性。 ER 、 RI 范围对应的风险性如表 (2-6) 所示。综合考虑六种重金属 (Zn、Cu、Ni、Cr、Pb 和 Cd) 的累积效应, 评价原污泥及不同生物炭粒的总体潜在生态风险。

原污泥 RI 值为 86.50, P-200、300、500 和 700 的 RI 值分别为 114.78、79.74、53.33、92.48。由风险分级标准可知, 污泥及热解样品具有低风险。然而, 较高的 RI 值表明低温热解在降低重金属元素生态风险性无显著优势。HTP-200、300、500、700 的 RI 值分别为 42.11、48.02、40.25、59.72, 均低于原污泥和相同温度条件下的生物炭粒样品。实验结果表明, 水热-热解处理对降低重金属元素生态风险性存在积极作用。

对每种重金属的详细分析图 (2-7) 表明, Cd 和 Ni 的 C_f 值不减反增, 尽管其它重金属的 C_f 在一定程度上有所下降。这可能是由于不同样品的 RI 值所导致^[104]。结合每种重金属的毒性响应系数, 污泥及不同生物炭粒样品中 6 种重金属元素的潜在生态风险指数 (ER) 如图 (2-7) 所示。虽然所有样品中重金属的潜在生态风险均较低, 但 Cd、Ni 因其较高的 C_f 或毒性反应因子而高于其他重金属

元素。综上所述，水热与热解相结合，可以降低污泥内源重金属潜在生态风险。这一结果与重金属的低有效组分一致，由于生态毒性和生物有效性与化学形态分布高度相关^[116]。

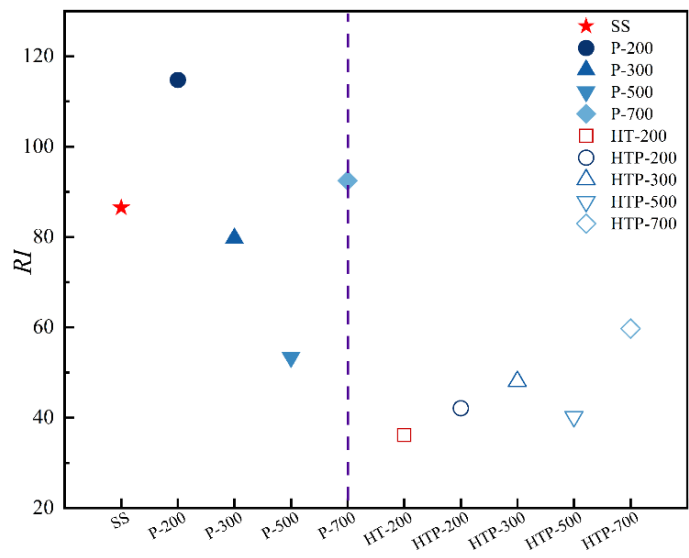


图 2-6 污泥及不同生物炭粒的潜在生态指数（RI）

Fig. 2-6 Potential ecological index (RI)of sludge and different biochar

表 2-6 *ER* 和 *RI* 法评价重金属污染生态风险及生态风险分级

Table 2-6 Evaluation of ecological risks and ecological risk classification of heavy metal pollution using *ER* and *RI* methods

指数名称	风险分级	参考文献
<i>ER</i>	$ER < 40$ 低风险	[114]
	$40 < ER \leq 80$ 中等风险	
	$80 < ER \leq 160$ 相当大风险	
	$160 < ER \leq 320$ 高风险	
	$320 < ER$ 极高风险	
<i>RI</i>	$RI \leq 150$ 低风险	[105]
	$150 < RI \leq 300$ 中等风险	
	$300 < RI \leq 600$ 相当大风险	
	$600 < RI$ 高风险	

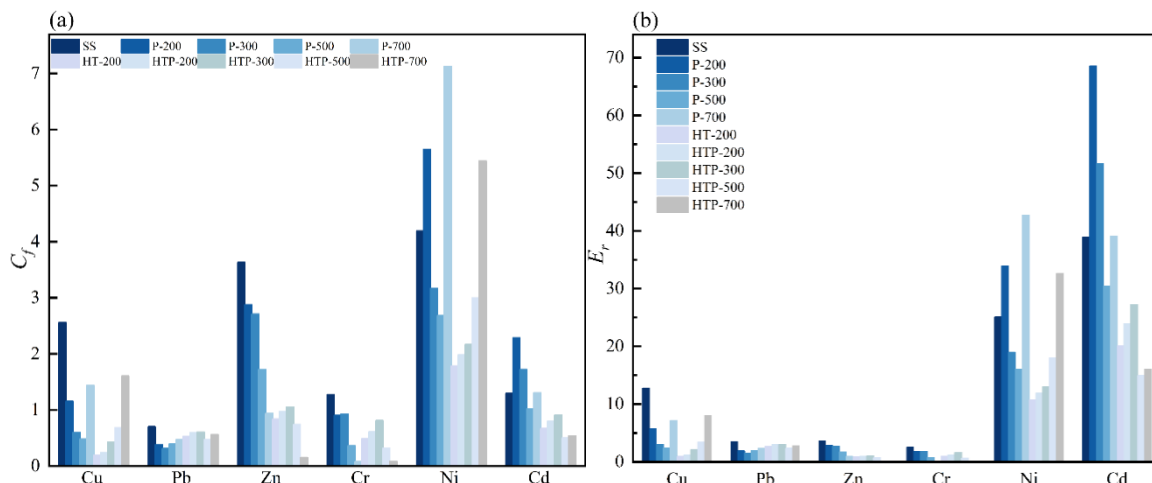


图 2-7 污泥及不同生物炭粒样品中各重金属的污染因子 (C_f) 和生态风险指数 (E_r)

Fig. 2-7 Pollution factor (C_f) and ecological risk index (E_r) of heavy metals in sludge and different biochar samples (色彩改下，看不清)

2.3.9 不同热解过程中重金属去向分析

在不同的热解过程中，均产生不同的热解产物。水热热解处理不仅可以提高污泥脱水效果和减少污泥体积，相对于传统的干燥方法更有效地稳定污泥热解炭中的重金属含量。本研究中通过水热热解处理再经过低温热解的方法制备不同生物炭粒，通过测定生物炭内源重金属含量、重金属形态以及重金属浸出量，比较不同热解方法对重金属固化的效果。水热热解与低温热解联合工艺流程图如图（2-8）所示。

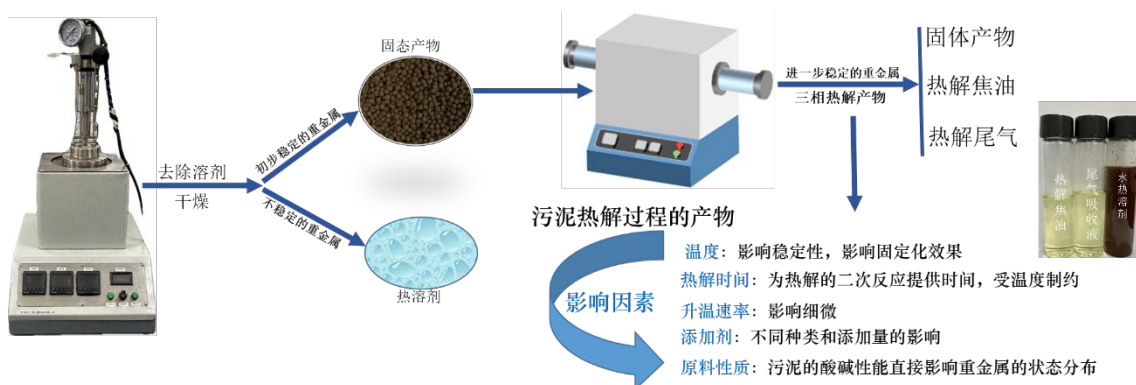


图 2-8 水热-热解工艺联用流程图及热解过程中影响重金属稳定化的因素

Fig. 2-8 Flow chart of hydrothermal pyrolysis process and factors affecting heavy metal stabilization during pyrolysis process

通过测定重金属总量与理论值比较表明,在不同的热解过程中,重金属元素存在一定的流失。在水热环境中,由于热溶剂的存在,原污泥中 Cd 的含量降低,表明大部分 Cd 会转移到水热溶剂中导致热解后固体产物中 Cd 含量减少。经过水热前处理后将固体产物转移到马弗炉中进一步热解。水热生物炭粒中重金属元素进一步稳定。在热解过程中,会产生生物气、生物油和生物炭粒三相产物。通过对尾气、生物油及水热溶剂收集后,测定其中重金属元素含量(图 2-8)。结果表明,尾气、生物油及水热溶剂均含有一定量的重金属。由于本实验采取的是连续制备过程,因此无法测定不同温度下三相产物中重金属元素含量。经过不断的富集,在尾气吸收池、热溶剂及生物油中检测出重金属元素,表明在热解过程中重金属会存在于不同相态的热解产物中。在热解过程中,影响热解过程产物的因素有温度、热解时间、升温速率,添加剂种类及原料性质。本实验条件中主要的影响因素为温度,通过影响污泥的稳定性从而影响重金属元素的固化效果。不同的影响因素对热解产物的影响不同(图 2-8)。

综上所述,采用水热-热解联合处理的方法可以减少污泥生物炭粒中重金属的酸溶态和可还原态成分,增加其可氧化态和残渣态含量,从而实现重金属稳定化的目标。

2.4 本章小结

本章以剩余污泥为热解前提,通过低温热解,水热热解和水热-热解联合三种热解方式在不同温度下制备污泥生物炭粒,通过对不同生物炭粒的组分分析,阐明了不同热解方式、热解温度对制备的生物炭粒性质的影响。通过对不同生物炭粒中重金属总量、重金属形态分布和重金属浸出特性进行了分析,明确了不同热解方式、热解温度对污泥中重金属稳定化效果的差异。并在此基础上对生物炭粒中重金属的潜在生态风险进行了评价,分析了热解过程中重金属的迁移转化规律及其影响因素。主要结论为:

(1) 当热解温度为 200℃~700℃时,污泥生物炭粒产率随着温度升高而降低,产率范围为 98%~59.34%。和污泥低温热解相比,在相同的温度条件下,水热-热解联合利于提高污泥生物炭粒的产率。元素分析结果表明,低温热解生物炭粒中有机碳含量在 13.840%~21.105%,水热-热解联合制备样品中有机碳含量在 13.475%~20.000%,有机碳含量先降低再增加。

(2) 污泥中重金属含量由高到低依次为 $Zn > Cu > Ni > Cr > Pb > Cd$ ，相较于原污泥，低温热解、水热热解和水热-热解联合制备的生物炭粒中重金属总量均升高，如 Cu 分别升高 26.86%、29.67%、30.53%。但形态分析结果表明，水热-热解联合工艺生物炭粒重金属的稳定性有所提高，稳定态含量分别比水热热解、低温热解提高了 2% 和 32%。与此同时，联合热解制备生物炭粒能够降低内源重金属元素中有效态含量，与水热热解、低温热解相比分别下降了 1% 和 29%。

(3) 由生态风险评价结果可知，原污泥 RI 值为 86.50，低温热解的生物炭粒的 RI 值分别为 114.78、79.74、53.33、92.48，而水热-热解联合制备生物炭粒的 RI 值分别为 42.11、48.02、40.25、59.72，表明水热-热解联合工艺能显著降低污泥内源重金属潜在生态风险。

(4) 通过对工艺中热溶剂、尾气吸收液和生物油收集测定重金属含量，表明热解过程中重金属会一定程度进入水热溶剂、生物油和生物气中，但大部分重金属仍残留在生物炭粒中。

第三章 不同热解方式污泥生物炭粒重金属吸附性能的研究

3.1 引言

吸附法由于其操作简单、经济和高效被广泛用于重金属污染修复。因此，本章利用低温热解、水热热解、水热-热解联合工艺制备污泥生物炭粒并作为吸附剂去除水体中重金属，通过静态吸附实验和对不同的吸附模型阐明不同生物炭粒的吸附性能，明确污泥生物炭粒在吸附过程中的吸附特点以及吸附机制的差异，为改性生物炭粒的制备和应用提供了重要理论依据。

3.2 实验材料与方法

3.2.1 实验材料

本章实验中所使用的污泥基生物炭粒样品来源于 2.2.1 中低温热解、水热热解和水热-热解联合制备的污泥生物炭粒。

3.2.2 实验方法

吸附实验振荡速度均为 200 r/min，且所有实验设三个平行实验，采用均值进行分析。

（1）重金属模拟废水的配置

采用 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (AR) 配置模拟重金属污染废水。

200 mg/L Pb^{2+} 储备液配置：准确称取 0.3200 ± 0.001 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 置于玻璃烧杯中，加入适量超纯水溶解，随后转移到 1000 mL 容量瓶中，用纯水稀释至标线并摇匀， Pb^{2+} 浓度为 200 mg/L，贮存备用。本实验中所用的模拟含铅废水均由 Pb^{2+} 储备液稀释而成。分别量取 50 mL、100 mL、250 mL、500 mL 和 750 mL 储备液转移到 1000 mL 容量瓶中，用超纯水稀释至标线并摇匀，分别得到 10 mg/L、20 mg/L、50 mg/L、100 mg/L 和 150 mg/L 模拟 Pb^{2+} 废水。

（2）单一变量实验

单一变量实验旨在研究生物炭粒吸附 Pb^{2+} 时的最佳工艺参数，确保溶液中只含一种重金属离子。在单因素实验中，除了研究初始离子浓度对吸附效果的影响

外，其他参数的实验中， Pb^{2+} 的浓度始终为 100 mg/L。各单因素包括生物炭粒投加量、pH 值、温度、吸附时间和重金属离子浓度。

生物炭粒投加量对吸附效果的影响：设 0.010 g、0.020 g、0.030 g、0.040 g、0.050 g、0.060 g 6 个不同生物炭粒投加量。溶液体积为 10 mL，振荡时间为 12 h，pH 为 5，温度为 25℃。

pH 对吸附效果的影响：设 pH 梯度设为 2、3、4、5、6、7（pH 的最大值为 7 防止重金属离子发生沉淀）。 Pb^{2+} 溶液体积为 10 mL，生物炭粒投加量为 0.050 g，振荡时间为 12 h，温度设为 25℃。

吸附时间对吸附效果的影响：在吸附开始后的 0、5、10、20、30、40、50、60、120、180、240、300、360、420、480、540、600、720 min 和 1440 min 分别取样 0.5 mL，每次取样后放入振荡培养箱中继续振荡。 Pb^{2+} 溶液体积为 100 mL，生物炭粒投加量为 0.050 g，pH 为 5，温度设为 25℃。

温度对吸附效果的影响：温度设为 15、25、35℃，以考察温度对吸附效果的影响。 Pb^{2+} 溶液体积为 10 mL，生物炭粒投加量为 0.05 g，吸附时间为 12 h，pH 为 5。

重金属离子的初始浓度对吸附效果的影响： Pb^{2+} 的初始浓度分别为 10、20、50、100、150 和 200 mg/L。重金属离子溶液体积为 10 mL，生物炭粒投加量为 0.05 g，吸附时间为 12 h，pH 为 5，温度为 25℃。

（3）吸附等温实验和吸附热力学实验

将 0.05 g 不同生物炭粒分别投加到 10 mL 浓度为 10、20、50、100、150、200 mg/L 的 Pb^{2+} 溶液中， Pb^{2+} 溶液的 pH 值为 5.0 ± 0.1 。在 25℃下以 200 r/min 的速度振荡 12 h 后，取出样品，采用原子吸收分光光度计对水样中 Pb^{2+} 进行测定。

吸附热力学实验的方法同等温实验，实验温度分别控制在 15℃和 35℃。

（4）吸附动力学实验

在装有 100 mL 100 mg/L Pb^{2+} 溶液的离心管中加入 0.50 g 生物炭粒。吸附实验前，调节 Pb^{2+} 溶液的 pH 值为 5.0 ± 0.1 。然后，离心管在 25℃下振荡 24 h（200 r/min）。在吸附实验过程中，分别于 0、5、10、20、30、40、50、60、120、180、240、300、360、420、480、540、600、720 min 取液体样品。液体的 Pb^{2+} 浓度利用原子吸收分光光度计进行测定。

（5）竞争吸附实验

在竞争吸附实验中，主要考察了在 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 浓度为 10、20、50、100、200 mg/L 时，不同生物炭粒 Pb^{2+} 的吸附量的变化规律。实验条件为：混合重金属溶液体积为 10 mL，生物炭粒投加量为 0.050 g，吸附时间为 12 h，pH 为 5，温度为 25°C。

3.2.3 分析方法

(1) 重金属离子的去除率 η ：

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (3-1)$$

(2) 吸附容量 Q_e ：

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (3-2)$$

式中： C_0 为溶液中 Pb^{2+} 的初始浓度；

C_e 为吸附后溶液中剩余 Pb^{2+} 的浓度

V 为 Pb^{2+} 溶液体积；

m 为生物炭粒投加量；

(3) 吸附动力学模型

为了探讨初步的吸附机理，采用拟一级动力学、拟二级动力学、Elovich 方程、颗粒内扩散模型来描述不同生物炭粒对 Pb^{2+} 的吸附特性。四种模型计算方程如下：

(a) 拟一级动力学模型^[117]：

$$Q_t = Q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (3-3)$$

Q_t 为 t 时刻生物炭粒吸附量，mg/g； Q_e 为吸附平衡时的吸附量，mg/g； k_1 为吸附速率常数， h^{-1} 。

(b) 拟二级动力学方程^[118]

$$Q_t = \frac{Q_e^2 k_2 t}{(1 + Q_e k_2 t)} \quad (3-4)$$

$$h = k_2 Q_e^2 \quad (3-5)$$

式中： k_2 为拟二级吸附速率常数， $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{h})$ ； h 为初始吸附速率， $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 。

(c) Elovich 方程^[118]

$$Q_t = \frac{1}{b} \ln(abt + 1) \quad (3-6)$$

式中： a 、 b 为 Elovich 方程常数，分别表示初始吸附速率， $g/(mg \cdot h)$ 和解吸常数， g/mg 。

(d) 颗粒内扩散方程^[118]

$$Q_t = k_d t^{0.5} + C \quad (3-7)$$

式中： k_d 为颗粒内扩散方程速率常数， $mg/(g \cdot h^{0.5})$ ； C 为常数，表示吸附剂的边界层厚度。

(4) 吸附等温模型

采用 Langmuir、Freundlich 吸附等温模型来描述和进一步评价不同生物炭粒样品对 Pb^{2+} 的吸附行为和机理。几种模型方程式如下所示：

(a) Langmuir 吸附模型^[119]：

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3-8)$$

式中： C_e 是平衡时溶液中重金属离子浓度， mg/L (下同)； Q_m 为饱和吸附量， mg/g ； K_L 是 Langmuir 常数，表征吸附能力， L/mg 。

通过 Langmuir 方程可进一步计算出吸附反应的分离因子 R_L ：

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e} \quad (3-9)$$

R_L 为无量纲参数分离因子，用来进一步表述吸附剂的吸附性能。 $R_L=0$ 时，吸附为不可逆吸附； $0 < R_L < 1$ 时，吸附过程为有益吸附， $R_L=1$ 时，吸附过程为线性吸附。

(b) Freundlich 吸附方程^[119]：

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3-10)$$

式中： K_F 和 $1/n$ 是 Freundlich 常数，分别表征亲和系数和吸附强度。

(5) 吸附热力学模型

热力学参数可用来判断污泥基生物炭粒对重金属的吸附过程中热量变化情况。热力学参数如吉布斯自由能 (ΔG^0)、焓变 (ΔH^0)、熵变 (ΔS^0) 可以用随着温度变化而变化的 Langmuir 平衡常数 (K_L) 计算出来。以上这些热力学参数能够更准确的说明吸附过程是吸热反应还是放热反应^[118]。热力学计算方程式如下：

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L \quad (3-11)$$

$$\ln K_L = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (3-12)$$

式中： T 是热力学温度，K； R 是气体常数， $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ； K_L 为 Langmuir 等温模型参数， L/mg 。

3.2.4 数据处理与分析

数据采用 Excel 进行整理和分析，使用 Origin 等进行相关数据的拟合及图形绘制。

3.3 结果与讨论

3.3.1 生物炭粒投加量对重金属吸附效果的影响

以吸附量最高的 P-200 为例，探究了生物炭粒投加量对 Pb^{2+} 去除的影响，如图 (3-1.a) 所示。由结果可知， Pb^{2+} 的去除率随着生物炭粒的投加量增加而逐渐升高。

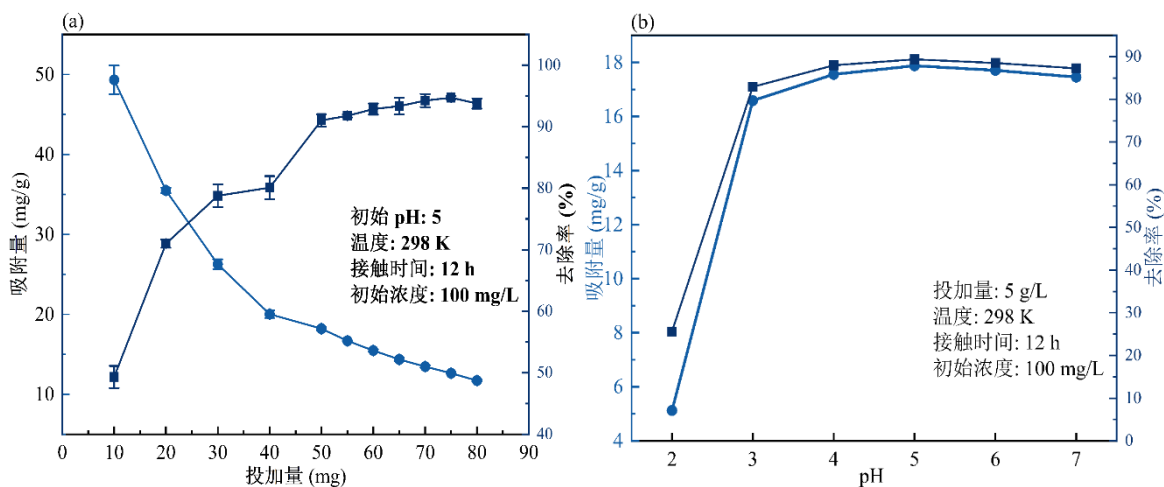


图 3-1 生物炭粒投加量 (a)，溶液 pH (b) 对 Pb^{2+} 去除的影响

Fig. 3-1 The effect of biochar dosage(a) and solution pH(b) on the removal of Pb^{2+}

当生物炭粒的投加量从 10 mg 增加到 80 mg 时， Pb^{2+} 的吸附量从 49.31 mg/g 降低到 11.72 mg/g，而对 Pb^{2+} 的去除率从 49.31% 提高到 93.78%。这是由于足量的 P-200 为 Pb^{2+} 提供了足量的接触位点，在 Pb^{2+} 量一定时，更多的 Pb^{2+} 被吸附导致去除率升高^[120]。然而， Pb^{2+} 的吸附量随着生物炭粒投加量的增加而减少。这是由于溶液中 Pb^{2+} 总量一定，随着生物炭粒投加量的增加，生物炭粒上更多的吸附

位点未被利用导致单位吸附剂吸附量减少^[121]。当投加量超过 50 mg 时，吸附量处于一个动态平衡，表明最优生物炭粒投加量为 50 g/L。

3.3.2 初始 pH 对吸附效果的影响

溶液的 pH 影响溶液中 Pb^{2+} 的形态分布和决定吸附剂的表面电荷，是生物炭粒吸附重金属离子过程中的关键因素。由于重金属离子的化学性质，多数重金属离子在碱性条件下易与 OH^- 结合生成沉淀，且大多数实际工业废水均呈酸性^[122]。因此，实验中 pH 的最大值为 7。由图（3-1,b）可知，生物炭粒对 Pb^{2+} 吸附量和去除效率均呈上升趋势，当 pH 为 2.0~7.0 时， Pb^{2+} 的吸附容量先迅速升高再缓慢下降且当溶液的 pH=2.0 时，P-200 对 Pb^{2+} 的吸附容量低，这主要是由于溶液中大量存在的 H^+ 会与 Pb^{2+} 争夺吸附位点，生物炭粒表面发生质子化作用对 Pb^{2+} 产生静电斥力作用^[123]。随着初始 pH 值的增加， H^+ 数量减少，吸附容量增加，表明较高的 pH 值有利于 Pb^{2+} 的吸附和去除。然而，当初始 pH 值大于 5 时，吸附容量处于动态平衡，无显著区别。为了使生物炭粒有最佳的吸附性能，最佳初始 pH 值设为 5。 Pb^{2+} 的吸附量为 17.88 mg/g，去除率为 89.38%。

3.3.3 初始溶液浓度和温度对吸附效果的影响

为确定不同的生物炭粒在不同初始浓度下对 Pb^{2+} 的吸附效果，测定了不同生物炭粒对 Pb^{2+} 的吸附容量及去除率。结果如图（3-2）所示。

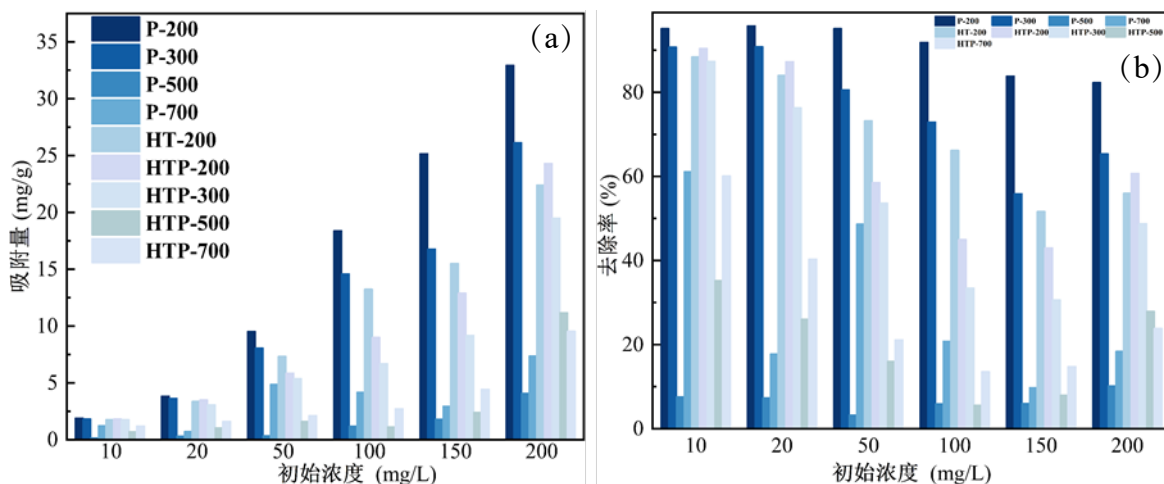


图 3-2 不同 Pb^{2+} 初始浓度的条件下，不同生物炭粒样品对 Pb^{2+} 的吸附量（a）去除率（b）

Fig. 3-2 The different initial concentrations of Pb^{2+} , the adsorption capacity (a) and removal rate (b) of different biochar particle samples for Pb^{2+}

在 6 种 Pb^{2+} 初始浓度条件下, P-200 在 12 h 内对 Pb^{2+} 吸附量和 Pb^{2+} 去除率均最高。对于 P-200, Pb^{2+} 的吸附量随着 Pb^{2+} 初始浓度的增加而增加, 这是由于较高的初始浓度可以增强传质的驱动力, 提高 P-200 的吸附能力^[124]。然而, 随着初始浓度的增加, P-200 对 Pb^{2+} 的去除率呈下降趋势 (图 3-2b), 这是由于 P-200 表面的活性位点有限, 无法吸附更多的 Pb^{2+} , 这与他人研究结果相似^[118]。当温度为 $200^{\circ}\text{C}\sim 700^{\circ}\text{C}$ 时, P-200、300、500、700 的吸附容量先降低后升高。经水热-热解联合处理后, HTP 的吸附容量变化趋势与低温热解相似。这可能是由于低温下生物炭粒中保留了大部分的有机组分, 导致生物炭粒极性增强。随着温度的增加, 不稳定的有机组分分解速率增加, 导致生物炭粒极性减弱, 芳香性增强, 这一结论与元素分析的结论相吻合。

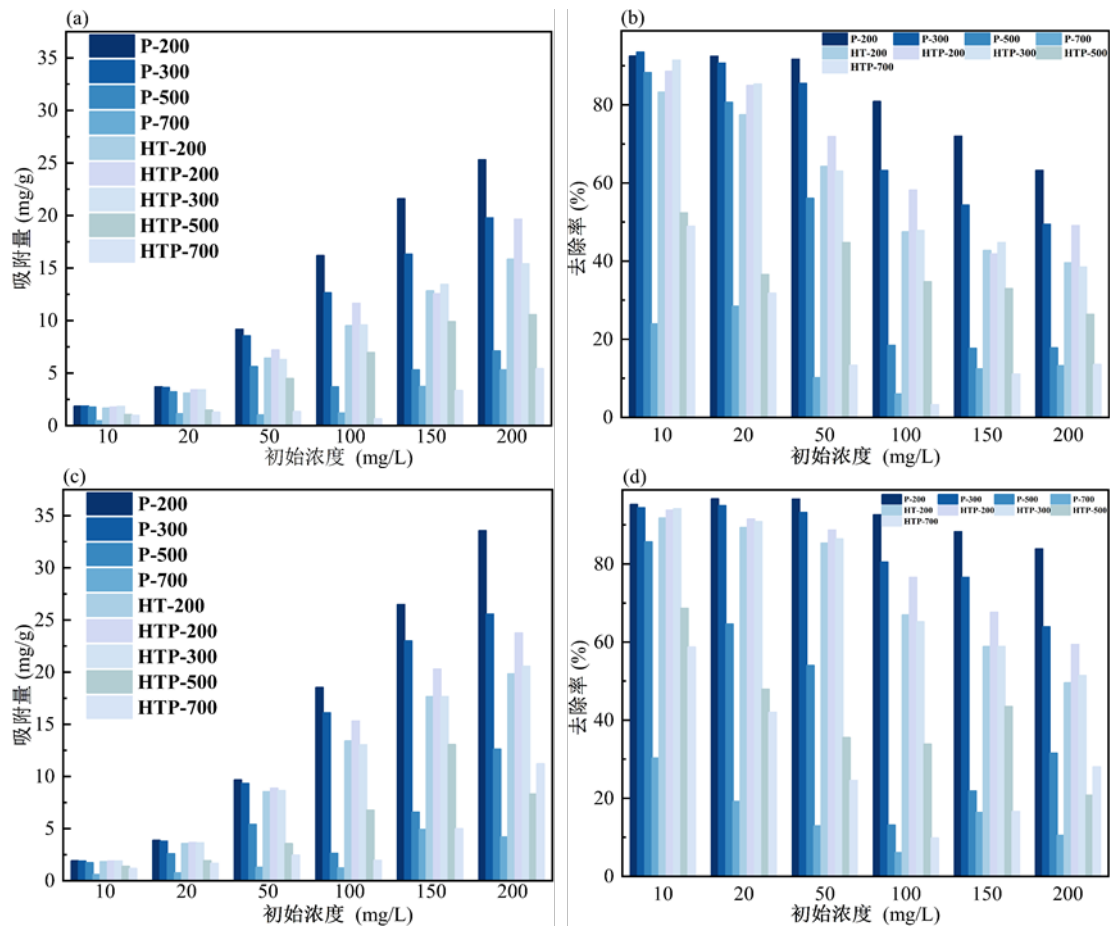


图 3-3 在 15°C 、 35°C , 不同 Pb^{2+} 初始浓度的条件下, 不同生物炭粒对 Pb^{2+} 的吸附量 (a) (c) 和去除率 (b) (d)

Fig. 3-3 Under the conditions of different initial concentrations of Pb^{2+} at 15°C and 35°C , the adsorption capacity (a) (c) and removal rate (b) (d) of Pb by different biochar

另一个值得注意的结果是，水热-热解联合处理也有利于增强生物炭粒对 Pb^{2+} 的吸附性能。由图（3-3）可知，在相同的温度条件下，水热-热解生物炭粒吸附容量及去除率均高于低温热解制备的生物炭粒炭样品。通常，较高的重金属离子初始浓度可以增加传质的驱动力，提高生物炭粒的吸附能力。在 15°C 、 35°C 条件下，生物炭粒对 Pb^{2+} 的吸附能力均很好地遵循了这一规律（图 3-3）。此外，温度的升高可以提高生物炭粒对 Pb^{2+} 的吸附能力和去除效率，研究表明，这应该是由于扩散条件的改善和新孔隙的形成^[125]。

3.3.4 吸附时间对吸附效果的影响

生物炭粒对重金属离子的吸附效果与吸附时间密切相关。通常情况下，吸附时间越长，重金属离子的去除效率会越高。然而，在实际工程应用中，面临着废水体积大但重金属离子含量低的情况，需要在去除效率和经济成本之间取得平衡。因此，研究静态吸附时间与吸附效果的关系是很有必要的，以便为选择合适的吸附时间提供科学依据^[122]。

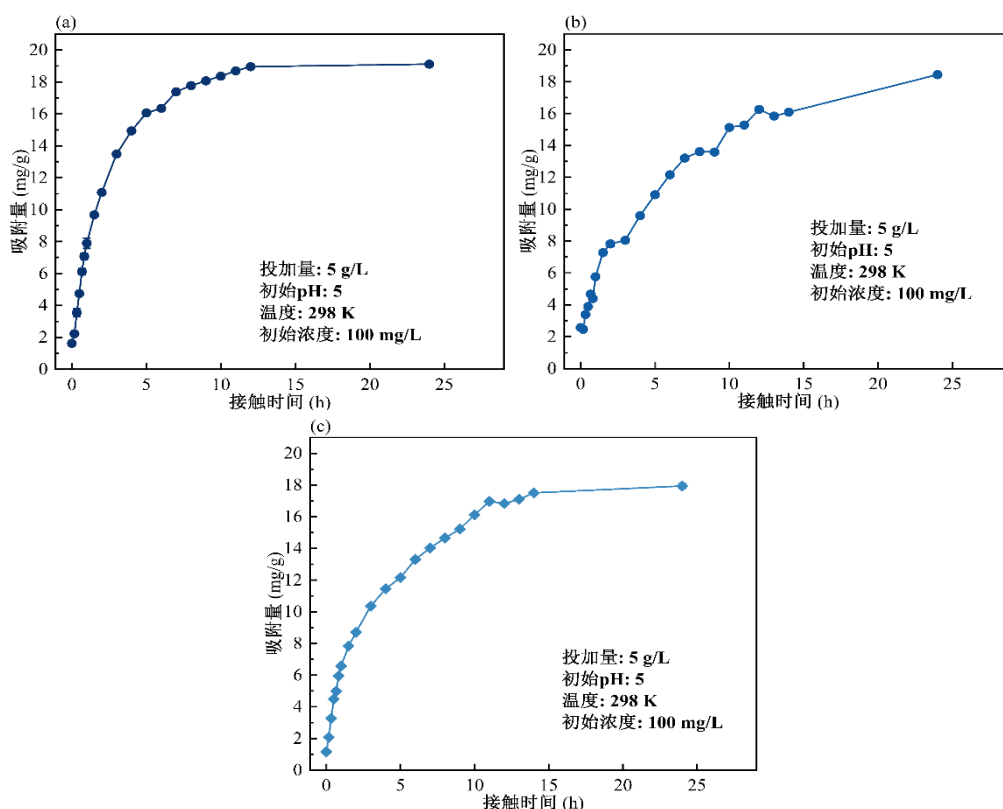


图 3-4 吸附时间对 P-200 (a)、HT-200 (b)、HTP-200 (c) 去除 Pb^{2+} 的影响

Fig. 3-4 The effect of adsorption time on the removal of Pb^{2+} by P-200(a), HT-200(b), and HTP-200(c)

选取三种吸附量较高的生物炭粒：P-200、HT-200 和 HTP-200，通过在 Pb^{2+} 离子溶液体积为 100 mL，生物炭粒投加量为 0.050 g，重金属离子初始浓度为 100 mg/L，pH=5，温度为 25°C 的条件下，考察不同的静态吸附时间对吸附容量的影响，结果如图（3-4）所示。

由图（3-4）可以看出，在吸附过程开始后的 1 h 内吸附速率较快，这是由于在开始阶段，生物炭粒表面存在众多吸附位点可吸附 Pb^{2+} ，随着吸附过程的进行，生物炭粒表面的吸附位点被 Pb^{2+} 占据而逐渐饱和，这时吸附速度主要由溶液中的金属离子浓度决定，固相和液相中 Pb^{2+} 浓度梯度降低，因而吸附速率逐渐减缓^[126]。此外，由图（3-4）可知，P-200 和 HTP-200 的吸附容量随时间的变化是一条较为平滑的曲线，而 HT-200 的吸附容量随时间的变化是一条较为曲折的曲线，这说明生物炭粒对 Pb^{2+} 的吸附比较稳定。为保证吸附反应的充分进行，本研究中较为经济吸附时间为 12 h。

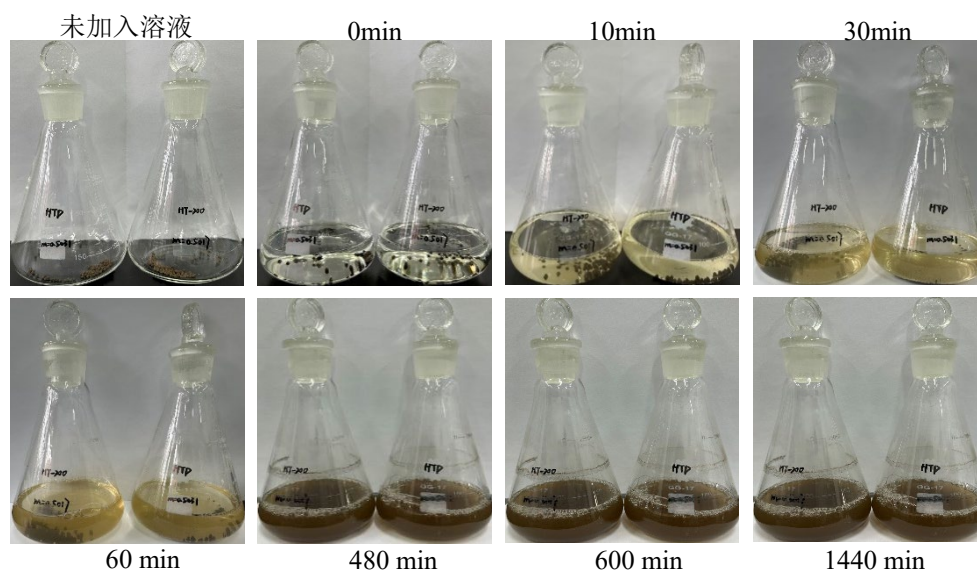


图 3-5 HT-200、HTP-200 样品在不同时间的溶液变化情况

Fig. 3-5 Solution changes of HT-200 and HTP-200 samples at different times

在吸附过程中，HT-200、HTP-200 样品及锥形瓶中溶液的变化如图（3-5）所示。随着时间的变化，HT-200，HTP-200 在溶液中由于振荡和溶液冲击的作用，导致表面组分脱落。在 480 min 时， Pb^{2+} 溶液完全浑浊。然而，HTP-200 中溶液澄清度优于 HT-200 样品中，表明经过进一步热解，HTP-200 结构强度增强。当振荡 24 h 后，HT-200 样品中出现明显的粉末状生物炭粒，而 HTP-200 样品中也

有些许粉末状样品，因此吸附量增加，这一结论与图（3-4）相符。

3.3.4 等温吸附模型和热力学模型研究

（1）等温吸附实验

为了研究不同生物炭粒（后续选择吸附量较高的三种生物炭粒 P-200、HT-200、HTP-200 进行分析）对 Pb^{2+} 的等温吸附过程，选择 Langmuir、Freundlich 对实验数据进行模拟和分析。结果如图（3-6）所示。

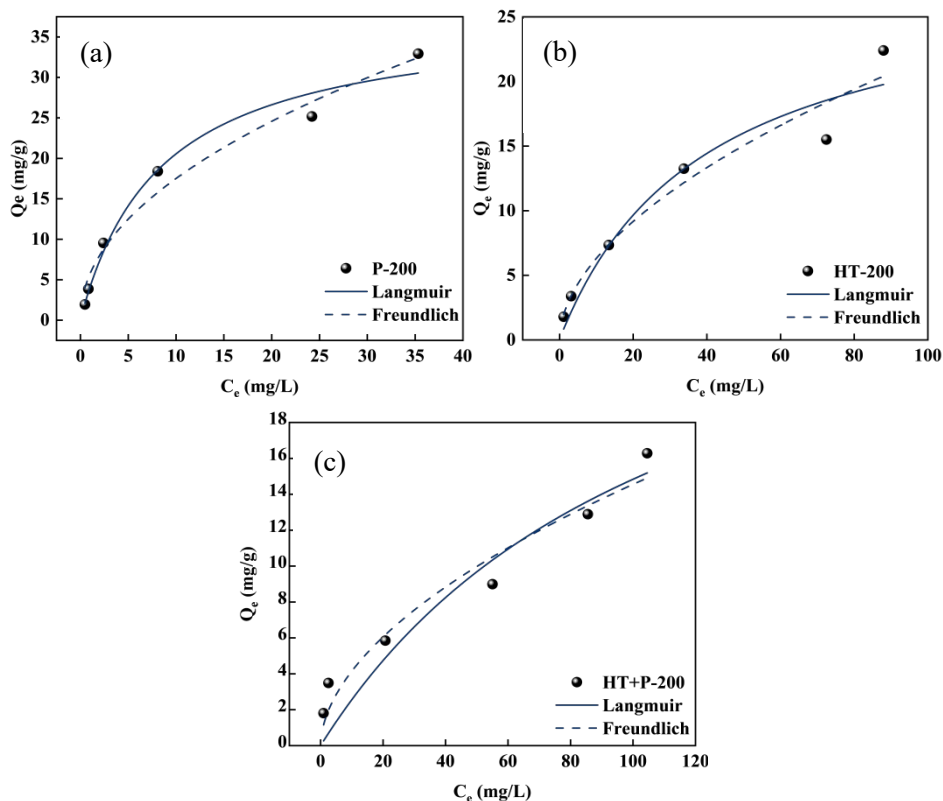


图 3-6 P-200 (a)、HT-200 (b)、HTP-200 (c) 样品吸附等温拟合曲线图

Fig. 3-6 Adsorption isotherm fitting curves of P-200 (a), HT-200 (b), HTP-200 (c) samples

表 3-1 Langmuir, Freundlich 模型拟合参数

Table 3-1 The fitting parameters of Langmuir, Freundlich

生物炭粒类型	Langmuir			Freundlich		
	$Q_{max}/mg \cdot g^{-1}$	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
P-200	37.79	0.118	0.974	5.652	0.490	0.977
HT-200	28.59	0.025	0.925	1.805	0.541	0.945
HTP-200	31.75	0.008	0.882	1.183	0.845	0.942

通过 Langmuir、Freundlich 模型分析数据及模型中参数 q_{max} 、 K_L 、 K_F 、 n 以及相关系数 R^2 的值如表（3-1）所示。P-200、HT-200、HTP-200 三种生物炭用

Langmuir 模型和 Freundlich 模型进行拟合的相关系数分别为 0.974-0.977、0.925-0.945、0.882-0.942,表明两种模型均能较好的描述三种生物炭粒吸附 Pb^{2+} 的行为。两者相比, Freundlich 模型拟合系数更高,表明生物炭粒对 Pb^{2+} 去除主要通过沉淀作用和络合作用多种方式实现^[127]。

另一个值得注意的结果是, Freundlich 模型 $1/n$ 系数的计算均小于 1,表明三种生物炭粒对吸附去除水溶液中 Pb^{2+} 是有利的且键能随表面密度的增加而增加^[128]。由模型拟合数据可得 P-200、HT-200、HTP-200 的吸附量分别为 37.79、28.59、31.75 mg/g,这与实际测量的吸附量值存在一定差异,这主要是由于 Langmuir、Freundlich 模型均在理想条件下建立,而在实际实验中无法达到理想条件,因此无法达到最优的吸附容量值。

(2) 吸附热力学实验

与吸附过程相关的热力学参数主要有三个,即吉布斯能 (ΔG)、焓 (ΔH) 和熵 (ΔS)。它们之间的关系如公式 (3-11)、(3-12) 所示。通过对 P-200、HT-200、HTP-200 在不同初始重金属浓度下对 Pb^{2+} 吸附的热力学参数计算总结于表(3-2)。由表中计算数据可知,三种生物炭的 ΔG 几乎均小于 0,为负值,说明 P-200、HT-200、HTP-200 对 Pb^{2+} 的吸附是一个自发的热力学有利过程,温度升高有利于对 Pb^{2+} 吸附^[129]。 ΔH 值小于 0,表明 P-200、HT-200、HTP-200 对 Pb^{2+} 的吸附是放热的,温度升高有利于此过程,因此低温热解生物炭吸附性能较差。研究表明, ΔH 大于 40 kJ/mol 意味着化学吸附占主导地位,而 ΔH 在 0~40 kJ/mol 之间则是物理吸附过程^[130]。正的 ΔS 值意味着吸附 Pb^{2+} 后固液界面的随机性增加,P-200、HT-200、HTP-200 对 Pb^{2+} 的吸附是有利的^[131]。

表 3-2 热力学模型拟合参数

Table 3-2 The fitting parameters of Thermodynamic model

生物炭粒类 型	ΔG ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)			ΔH ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	ΔS ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
	288K	298K	308K		
P-200	-24.4971	-25.0498	-25.0836	-3.4427	0.03933
HT-200	-28.7758	-21.2279	-21.6793	-19.6300	0.3548
HTP-200	-23.1389	-22.8584	-23.4064	-19.1430	0.01337

3.3.5 吸附动力学模型研究

在本节实验中,采用拟一级动力学模型、拟二级动力学模型、内颗粒扩散模型讨论 P-200、HT-200、HTP-200 对模拟废水中 Pb^{2+} 吸附去除的动力学过程。通过对实验数据进行非线性拟合,可以直接得到拟一级动力学模型和拟二级动力学模型中参数 k_1 、 k_2 、 q_e 以及相关系数 R^2 的值,如表(3-3)所示。

P-200、HT-200、HTP-200 三种生物炭采用拟一级模型和拟二级动力学模型进行拟合的相关系数分别为 0.984-0.994、0.920-0.956、0.952-0.982,表明拟二级动力学模型更符合不同污泥基生物炭粒去除溶液中 Pb^{2+} 吸动力学过程。同时,拟二级动力学 R^2 大于拟一级动力学 R^2 说明在整个动力学的过程中,去除水溶液中 Pb^{2+} 主要基于化学吸附,且多种环境因素影响去除过程(离子交换、络合等)^[132]。在对实验模型中的 Q_e 进行拟合时,拟二级动力学模型与实际吸附量更接近,因此,拟二级动力学更好反应了 P-200、HT-200、HTP-200 对水溶液中 Pb^{2+} 吸附去除的动力学过程。

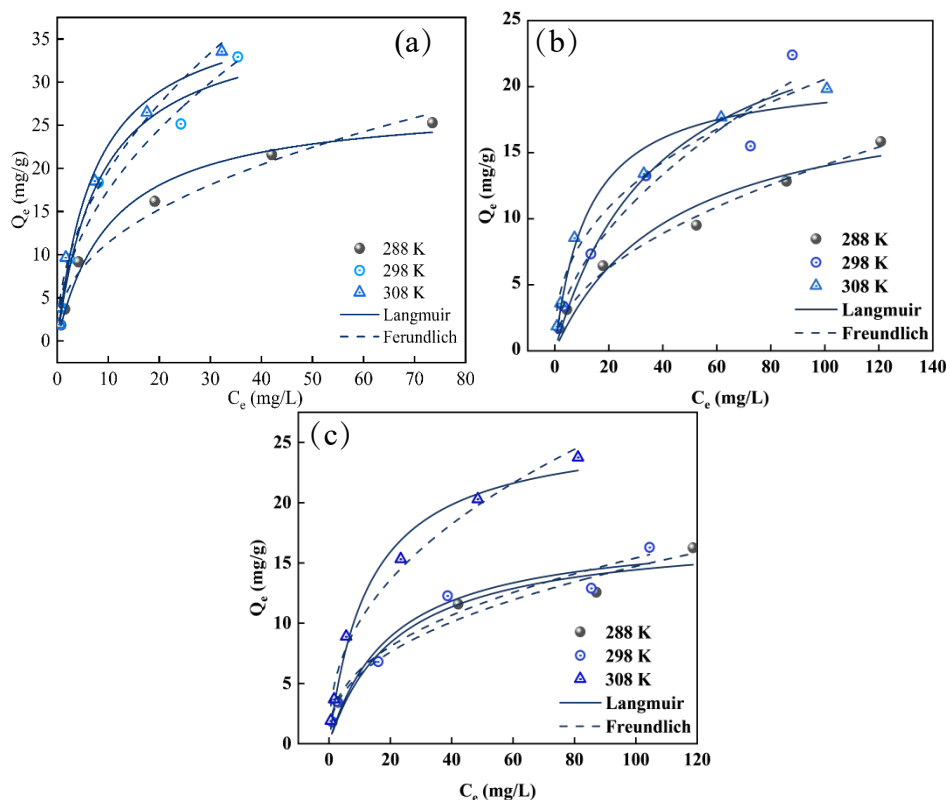


图 3-7 P-200 (a)、HT-200 (b)、HTP-200 (c) 样品吸附热力学拟合曲线图

Fig. 3-7 Thermodynamic model fitting curves of P-200 (a), HT-200 (b), HTP-200 (c) samples

表 3-3 P-200、HT-200、HTP-200 对 Pb^{2+} 吸附动力学模型拟合参数Table 3-3 The fitting parameters of adsorption kinetics of Pb^{2+} on P-200、HT-200、HTP-200

生物炭粒 类型	Pseudo first-order kinetic			Pseudo second-order kinetic		
	$Q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	K_1	R^2	$Q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	K_2	R^2
P-200	18.22	0.614	0.984	21.32	0.027	0.994
HT-200	16.17	0.278	0.920	19.39	0.016	0.956
HTP-200	16.50	0.366	0.952	19.47	0.022	0.982

由于拟一级动力学和拟二级动力学在物理意义上分别表示初始阶段的吸附过程和整个阶段的吸附过程，因此有必要对吸附阶段进行细分，更全面反应 P-200、HT-200、HTP-200 吸附 Pb^{2+} 的动力学阶段。

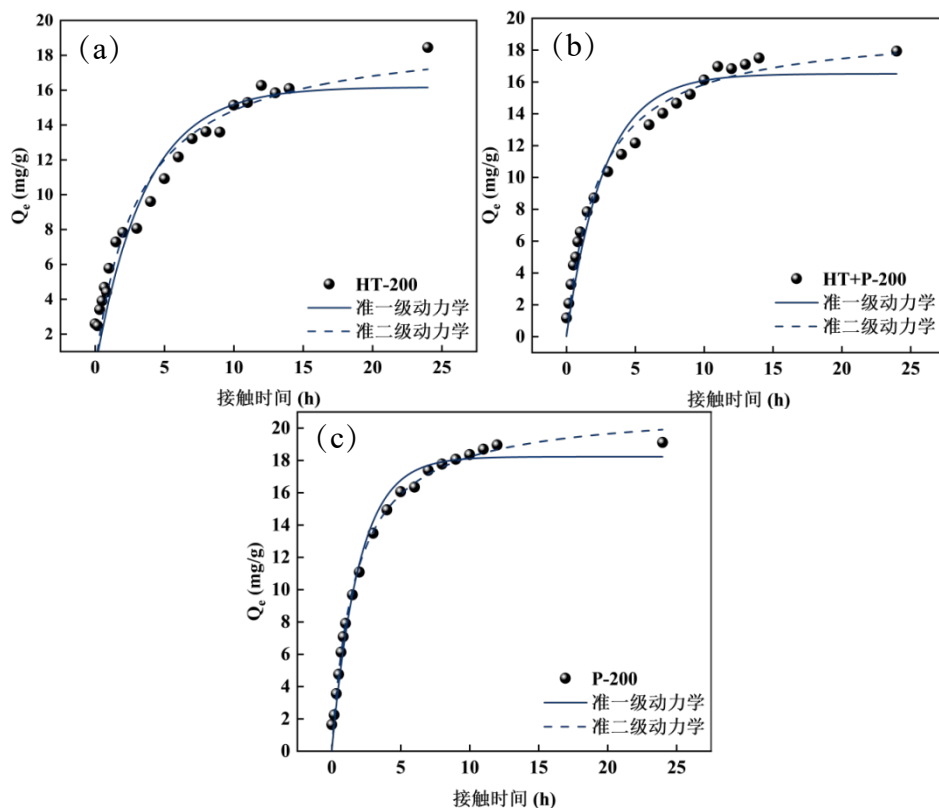


图 3-8 P-200 (a)、HT-200 (b)、HTP-200 (c) 样品吸附动力学拟合曲线图

Fig. 3-8 Adsorption kinetics fitting curves of P-200 (a), HT-200 (b), HTP-200 (c) samples

3.3.6 内颗粒扩散模型研究

采用颗粒内扩散模型将吸附过程分阶段进行讨论。两段拟合曲线及拟合数据参数如图 (3-9) 和表 (3-4) 所示。

表 3-4 P-200、HT-200、HTP-200 对 Pb^{2+} 吸附内颗粒扩散模型拟合参数Table 3-4 The fitting parameters of intra-particle diffusion model of Pb^{2+} on P-200、HT-200、HTP-200

生物炭粒类型	1st stage			2st stage		
	k_{d1}	C_1	R^2	k_{d2}	C_2	R^2
P-200	7.744	-0.369	0.985	2.760	2.760	0.992
HT-200	4.581	0.801	0.986	2.198	7.893	0.857
HTP-200	4.869	1.194	0.984	0.654	14.778	0.793

由 P-200、HT-200、HTP-200 颗粒内扩散模型拟合图 (3-9) 可知, 整个吸附传质过程可分为两个阶段。P-200、HT-200、HTP-200 第一阶段 k_{d1} 分别为 7.744、4.581、4.869, 第二阶段 k_{d2} 分别为 2.760、2.918、0.654。三种生物炭粒第一阶段的传质的传质系数均大于第二阶段, 表明第一阶段 Pb^{2+} 传质过程由液膜扩散、颗粒内扩散和化学反应的协同控制。

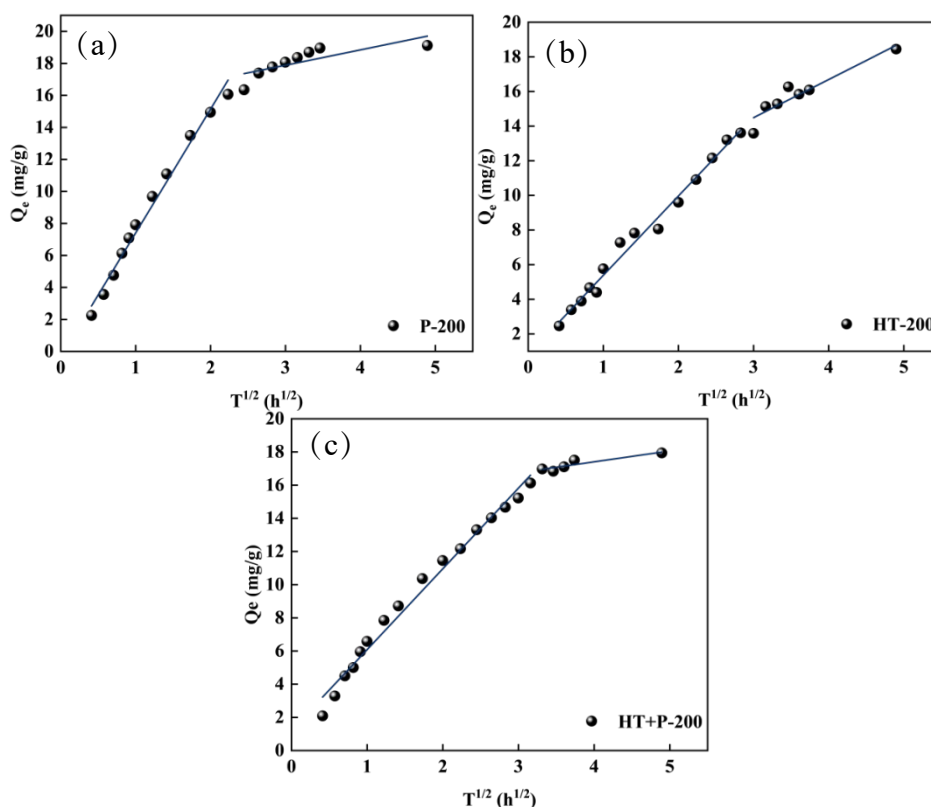


图 3-9 P-200 (a)、HT-200 (b)、HTP-200 (c) 样品内颗粒扩散模型拟合曲线图

Fig. 3-9 Intra-particle diffusion model fitting curves of P-200 (a), HT-200 (b), HTP-200 (c) samples

开始阶段, 生物炭粒表面离子浓度差大, 进而促进更多 Pb^{2+} 迅速穿过生物炭

粒周边的液膜,与生物炭粒表面接触,并逐渐填充孔隙。第二阶段由于溶液中 Pb^{2+} 减少,传质作用减弱,此时主要受化学反应的影响。同时由第一阶段的 C_1 小于 C_2 可知吸附阻力逐渐增大。

3.3.7 多金属离子共存体系下吸附性能研究

在实际水体环境中,只存在一种重金属的情况较少。因此,有必要探究在不同浓度重金属离子共存体系下,制备的生物炭粒对于溶液中目标重金属离子的吸附稳定性。

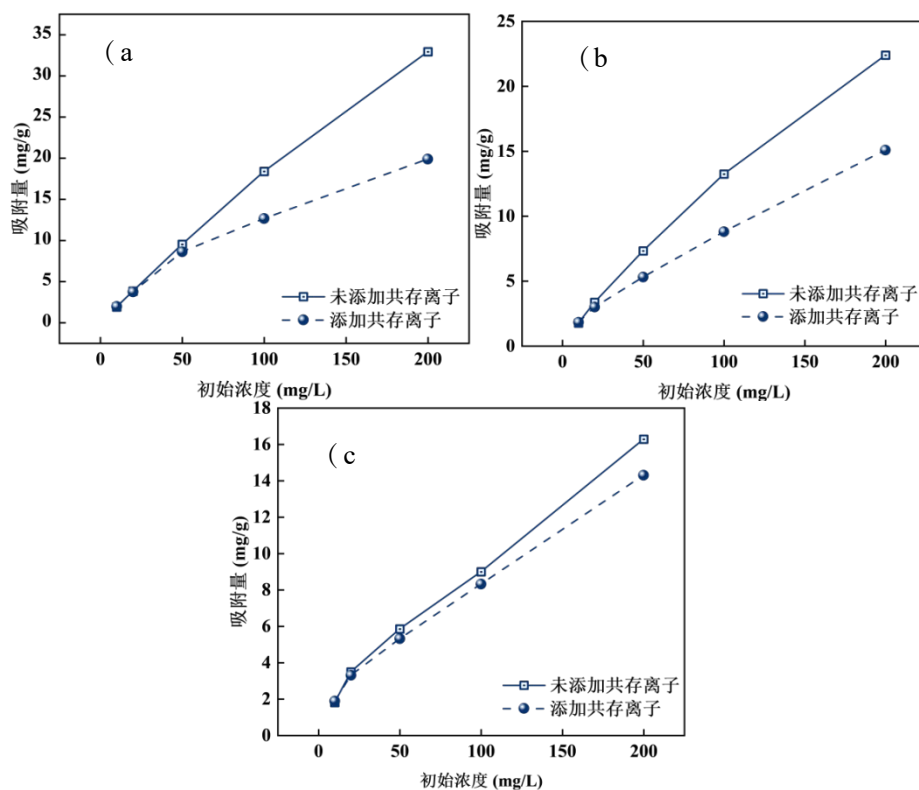


图 3-10 P-200 (a)、HT-200 (b)、HTP-200 (c) 样品在不同重金属离子共存下对 Pb^{2+} 吸附效果

Fig. 3-10 Adsorption effect of P-200 (a), HT-200 (b) and HTP-200 (c) samples on Pb^{2+} under the coexistence of different heavy metal ions

实验中分别配置同时含 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 的模拟废水。浓度为 10~200 mg/L。吸附条件同 25°C 下的等温吸附实验,且以吸附实验数据作为背景浓度。P-200 (a)、HT-200 (b)、HTP-200 (c) 样品在不同重金属离子共存下对 Pb^{2+} 吸附效果如图 (3-10) 所示,在低浓度 (10~50 mg/L) 时, P-200 (a)、HT-200 (b)、HTP-200 (c) 三种生物炭粒在共存离子体系下对 Pb^{2+} 吸附效果无显著差异。随着

共存离子浓度升高,不同生物炭在共存体系下对 Pb^{2+} 吸附稳定性不同。在图 (3-10) 中可用两曲线之间的差值表示稳定性大小。由测定结果可知,在共存体系下,吸附稳定性从高到低为: $\text{HTP-200} > \text{HT-200} > \text{P-200}$, 但吸附量仍是 P-200 最高。结果表明,水热-热解联合能提高多种金属离子共存下的吸附稳定性,这为制备生物炭粒的实际应用提供理论前提。

3.4 本章小结

比较了低温热解、水热热解、水热-热解联合工艺制备生物炭对 Pb^{2+} 的的吸附特征,以及在多重金属离子共存条件下不同生物炭粒的吸附稳定性,结论如下:

(1) 对 Pb^{2+} 的静态吸附实验表明,当生物炭粒投加量为 50 g/L、初始溶液 pH=5 时,吸附性能最佳,最大吸附量和去除率分别达到 49.31 mg/g 和 91.03%。

(2) 在 25°C 时,当温度为 200~700°C 时,低温热解制备的生物炭粒随着热解温度的升高吸附能力先降低后升高。相同温度条件下,水热-热解生物炭粒的吸附性能均高于低温热解生物炭粒,分别高出 63.53% 和 22.79%。

(3) 通过动力学模型参数拟合发现,低温热解、水热热解、水热-热解联合制备的生物炭粒对 Pb^{2+} 去除过程符合均拟二级动力学 ($R^2=0.994$ 、 0.956 、 0.982) 和二阶段颗粒内扩散模型 (传质系数 $k_1 > k_2$),表明制备的生物炭粒吸附 Pb^{2+} 以化学吸附为主,同时,吸附过程包括液膜扩散、生物炭粒内扩散两个阶段。

(4) 通过对等温吸附实验参数拟合发现,吸附行为符合 Freundlich 模型 (R^2 分别为 0.977、0.945 和 0.942),表明制备的生物炭粒对 Pb^{2+} 去除主要通过沉淀作用和络合作用多种方式实现。比较热力学参数吉布斯能 (ΔG)、焓 (ΔH) 和熵 (ΔS),低温热解、水热热解、热解-水热联合制备的生物炭粒吉布斯能 (ΔG)、焓 (ΔH) 均为负值表明对 Pb^{2+} 吸附是热力学的有利过程,但温度升高会对阻碍吸附过程;正的 ΔS 值意味着吸附 Pb^{2+} 后固液界面的随机性增加有利于对 Pb^{2+} 吸附。

(5) 在竞争性吸附实验中,当混合离子浓度较低时,低温热解、水热热解、水热-热解联合制备的生物炭粒对 Pb^{2+} 的吸附性能无显著差异。随着混合离子浓度增加,水热-热解联合生物炭粒对 Pb^{2+} 吸附稳定性优于低温热解的生物炭粒,表明水热-热解有利于提高生物炭粒吸附稳定性,减少共存重金属离子的干扰。

第四章 磁性海藻酸钠（SA）改性生物炭粒制备及对 Pb^{2+} 吸附性能研究

4.1 引言

如前所述，水热-热解制备污泥生物炭粒在产率、内源重金属稳定化及对环境重金属的吸附能力等方面均有所提升，展现出了良好的应用前景。作为提高生物炭性能的改性方法，能否进一步提高水热-热解污泥生物炭粒的性能，值得研究。传统的生物炭改性方法主要包括酸/碱改性、金属盐负载、矿物质浸渍^[133]等。传统的改性方法由于改性剂本身的性质，在改性过程中往往产生二次污染。如酸碱改性，能够改变生物炭的表面性质，提高吸附性能，但随着生物炭的规模化生产，大量的酸、碱废水需要处理，造成环境压力。

海藻酸钠（SA）是一种天然多糖物质，通过提取法可从海藻中大量获得，价格低廉，且由于环境友好，官能团丰富，广泛用于生物凝胶材料的制备。在金属盐存在的情况下，通过化学胶粘性形成结构强度大、抗干扰性强的化学凝胶材料。但众多材料都面临回收困难，固液分离差的问题。磁性材料负载能够很好解决回收问题。针对水热-联合热解中水热生物炭结构强度差、吸附性能低的情况，本研究采用 SA 和 Fe_3O_4 和水热生物炭 HT-200 制备复合材料，为进一步提高水热-热解生物炭粒吸附性能和结构强度提供好的前体材料。

4.2 实验材料与方法

4.2.1 实验材料

原始生物炭粒采用上述 2.2.1 制备的水热生物炭粒 HT-200。

4.2.1 实验材料

（1）SA- Fe_3O_4 -BC 的制备

将粉末状水热生物炭粒充分研磨过 100 目筛、 Fe_3O_4 分批次缓慢加入完全溶解的 3%海藻酸钠溶液（SA）中，随后将混合溶液在恒温加热器上加热，随后使用机械搅拌器充分搅拌。在充分搅拌均匀后，用注射器吸取混合和缓慢推动滴入 2% CaCl_2 溶液中，待成球后继续静置 30min 进一步稳定成形，随后使用超纯水充分清洗制备的球粒去除多余的 CaCl_2 溶液，用冷冻干燥机干燥定型，得到 SA-

Fe₃O₄-BC。

其中：a.3%SA 凝胶溶液：准确称取 6 g SA 溶解于 70℃超纯水中，充分搅拌溶解

b.Fe₃O₄ 为直接购买的商品 Fe₃O₄

c.2%CaCl₂ 溶液：准确称取 2g CaCl₂ 溶解于 100 mL 水中，充分搅拌溶解

d.实验条件：机械搅拌 7h;注射器容积 50 mL

(2) 重金属吸附实验

实验方法、分析方法与 3.2.3 中一致，同时所有的吸附实验振荡速度均为 200 r/min，且所有实验设三个平行实验，采用均值进行数据分析。重金属模拟废水的配置：

400 mg/L Pb²⁺储备液配置：准确称取 0.6400±0.001 g Pb(NO₃)₂ 置于玻璃烧杯中，加入适量超纯水溶解，随后转移到 1000 mL 容量瓶中，用纯水稀释至标线并摇匀，Pb²⁺浓度为 400 mg/L，贮存备用。本节实验中所用的模拟含铅废水均由 Pb²⁺储备液稀释而成。分别量取 250 mL、500 mL、625 mL、750 mL 储备液转移到 1000 mL 容量瓶中，用超纯水稀释至标线并摇匀，分别得到 100 mg/L、200 mg/L、250 mg/L 和 300 mg/L 模拟 Pb²⁺废水。

4.2.3 数据处理与分析

数据采用 Excel 进行整理和分析，使用 Origin 等进行相关数据的拟合及图形绘制。

4.3 结果与讨论

4.3.1 SA- Fe₃O₄-BC 投加量对吸附效果的影响

在初始浓度为 100 mg/L 下，随着 SA- Fe₃O₄-BC 投加量的增加，Pb²⁺吸附量逐渐增加，且当投加量为 40 mg，吸附量基本保持不变，去除率超过 99%(4-1a)。吸附过程中吸附量和去除效率随投加量的变化趋势与未改性生物炭粒表现一致。因此，SA 可以显著提高生物炭粒的吸附量，提高吸附效率。SA-Fe₃O₄-BC 最优投加量为 40 g/L，此时吸附量为 24.81 mg/g、Pb²⁺去除效率 99.31%。

4.3.2 初始 pH 对 SA-Fe₃O₄-BC 吸附效果的影响

溶液的 pH 值是吸附剂在去除重金属离子过程中决定因素。在最优投加量下，不同溶液 pH 对吸附 Pb²⁺的影响如图(4-1b)所示。当 pH 由 3~7，吸附量由 24.80

mg/g 升高至 24.86 mg/g, 无显著区别。相较于未改性的生物炭粒, 最佳 pH 为 5, 过高或过低都会影响生物炭粒的吸附量和去除效率。

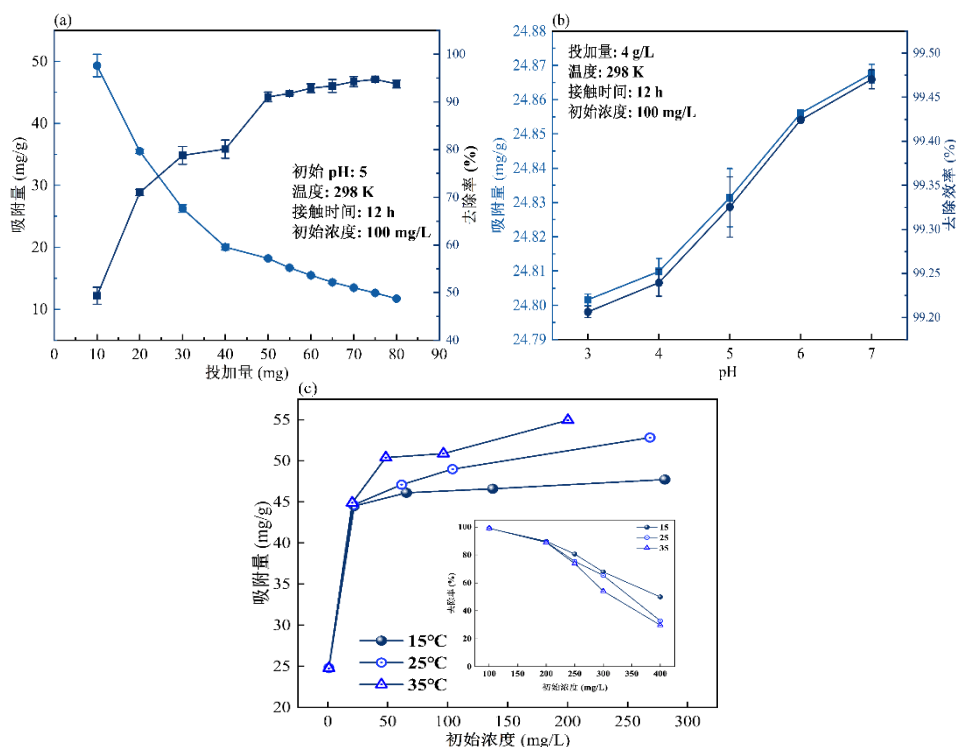


图 4-1 生物炭粒投加量 (a)、pH (b)、溶液初始浓度 (c) 对 Pb^{2+} 吸附去除的影响

Fig. 4-1 The effects of biochar particle dosage (a), pH (b), and initial solution concentration (c) on the adsorption and removal of Pb^{2+}

因此, SA 改性可提高生物炭粒的 pH 适用范围从而提高其应用前景, 改性生物炭粒在实际环境中可以稳定形式存在。为了避免重金属沉淀和环境安全性考虑, 后续实验的 pH 仍设为 5。

4.3.3 初始溶液浓度和温度对 SA- Fe_3O_4 -BC 吸附效果的影响

为确定制备的改性生物炭粒在不同初始浓度下对 Pb^{2+} 的吸附效果, 测定了不同初始浓度下对 Pb^{2+} 的吸附容量及去除率 (图 4-1c)。SA- Fe_3O_4 -BC 对 Pb^{2+} 的吸附量符合此规律 (图 4-1c)。当 Pb^{2+} 初始浓度从 100 mg/L 提高到 400 mg/L 时, Pb^{2+} 的吸附量相应增加: 24.77~29.67 mg/g (288 K)、24.78~32.70 mg/g (298 K) 和 24.76~44.90 mg/g (308 K)。 Pb^{2+} 去除率基本呈下降趋势 (图 4-1c 子图): 99.00%~29.73% (15°C)、99.18~32.83% (25°C)、99.00%~49.94% (35°C)。

4.3.4 等温吸附模型研究

为了初步研究 SA-Fe₃O₄-BC 对 Pb²⁺ 的等温吸附过程, 选择 Langmuir、Freundlich 对实验数据进行模拟和分析。结果如图 (4-2) 所示。

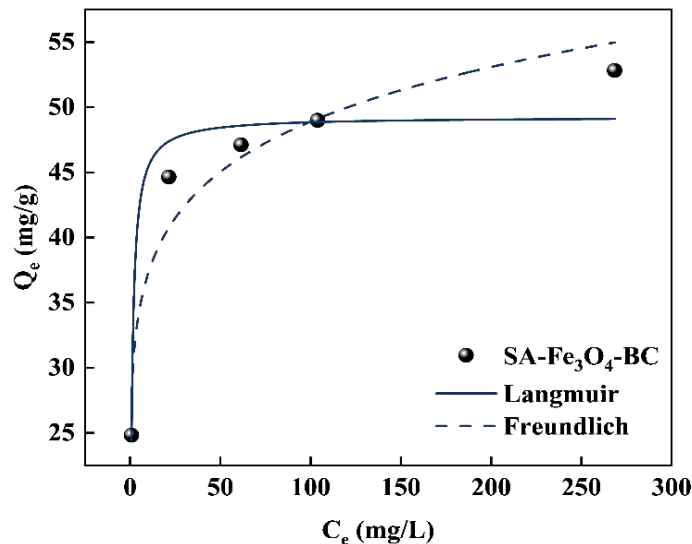


图 4-2 SA-Fe₃O₄-BC 样品吸附等温拟合曲线图

Fig. 4-2 Adsorption isotherm fitting curves of SA-Fe₃O₄-BC samples

用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型进行拟合的相关系数分别为 0.934 和 0.918 (表 4-1), 表明两种模型均能较好的拟合 SA-Fe₃O₄-BC 吸附 Pb²⁺ 的行为。两者相比, Langmuir 模型拟合系数更高, 表明生物炭粒对 Pb²⁺ 去除既存在单分子层吸附, 同时也存在着复杂的多分子层吸附, 且以单分子层吸附为主

表 4-1 Langmuir, Freundlich 模型拟合参数

Table 4-1 The fitting parameters of Langmuir, Freundlich

生物炭粒类型	Langmuir			Freundlich		
	$Q_{max}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
SA-Fe ₃ O ₄ -BC	49.25	1.166	0.934	28.27	0.119	0.918

4.3.5 吸附动力学模型研究

采用拟一级动力学模型、拟二级动力学模型、Elovich 模型及颗粒内扩散模型讨论 SA-Fe₃O₄-BC 对溶液中 Pb²⁺ 吸附去除的动力学过程。通过对实验数据进行非线性拟合, 可以直接得到拟一级动力学模型、拟二级动力学模型和 Elovich 模型中参数 k_1 、 k_2 、 q_e 、 α 、 β 以及相关系数 R^2 的值, 如表 (4-2) 所示。

表 4-2 SA-Fe₃O₄-BC 对 Pb²⁺吸附动力学模型拟合参数Table 4-2 The fitting parameters of adsorption kinetics of Pb²⁺ on SA-Fe₃O₄-BC

生物炭粒 类型	Pseudo first-order kinetic			Pseudo second-order kinetic			Elovich		
	Q _e /mg·g ⁻¹	K ₁	R ²	Q _e /mg·g ⁻¹	K ₂	R ²	α	β	R ²
SA-Fe ₃ O ₄ - BC	24.48	3.052	0.900	25.67	0.21	0.911	9229.37	0.404	0.814

由表中参数可知，拟二级动力学模型更符合生物炭粒去除溶液中 Pb²⁺吸附动力学过程。与原污泥生物炭粒相似，拟二级动力学 R² 大于拟一级动力学 R² 说明在整个动力学的过程中，去除水溶液中 Pb²⁺主要基于化学吸附，且多种环境因素影响去除过程（离子交换、络合等）。

表 4-3 SA-Fe₃O₄-BC 对 Pb²⁺吸附内颗粒扩散模型拟合参数Table 4-3 The fitting parameters of intra-particle diffusion model of Pb²⁺ on SA-Fe₃O₄-BC

生物炭粒类型	1st stage			2st stage			3st stage		
	k _{d1}	C ₁	R ²	k _{d2}	C ₂	R ²	k _{d3}	C ₃	R ²
SA-Fe ₃ O ₄ -BC	17.33	5.811	0.987	2.416	20.372	0.978	-0.021	24.902	-0.069

为了进一步探究不同阶段的吸附特性，采用颗粒内扩散模型将吸附过程分阶段进行讨论。三阶段拟合曲线及拟合数据参数如图（4-4）和表（4-3）所示。由 SA-Fe₃O₄-BC 颗粒内扩散模型可知，整个吸附传质过程可分为三个阶段。SA-Fe₃O₄-BC 三个阶段 k_d 分别为 17.33、2.416、-0.021。第一阶段、第二阶段的传质的传质系数均大于第三阶段，表明第一阶段，Pb²⁺传质过程仍由液膜扩散、颗粒内扩散和化学反应的协同控制。第二阶段由于溶液中 Pb²⁺减少，传质作用减弱，此时主要受化学反应的影响。同时由第一阶段的 C₁ 小于 C₂ 可知吸附阻力逐渐增大。第三阶段的传质系数为负值，表明第三阶段的吸附阻力大。

4.3.6 热力学模型研究

SA-Fe₃O₄-BC 在不同初始重金属浓度下对 Pb²⁺吸附的热力学参数如表(4-4)所示。由表（4-4）可知，SA-Fe₃O₄-BC 的 ΔG 几乎均小于 0，为负值，说明 SA-Fe₃O₄-BC 对 Pb²⁺的吸附是一个自发的热力学有利过程，相较于原污泥生物炭粒，ΔG 更大，表明对 Pb²⁺的吸附性能更好。ΔH 值大于 0，SA-Fe₃O₄-BC 对 Pb²⁺的吸

附是吸热的，温度升高有利于此过程，正的 ΔS 值意味着吸附 Pb^{2+} 后固液界面的随机性增加，表明 SA- Fe_3O_4 -BC 对 Pb^{2+} 的吸附是有利的。

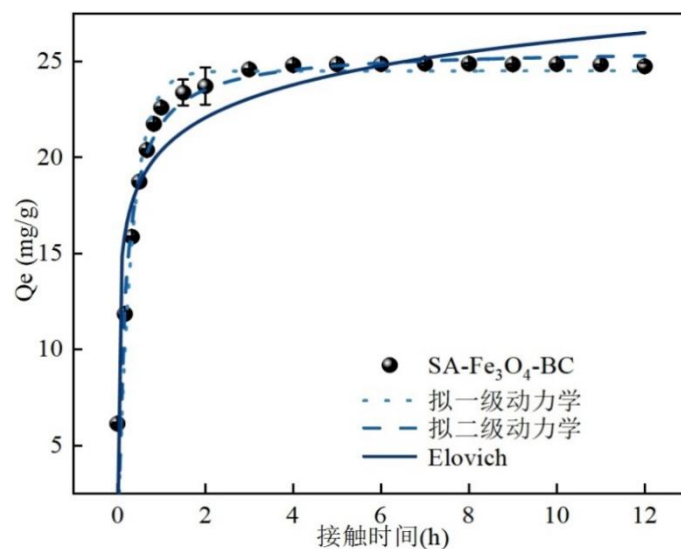


图 4-3 SA- Fe_3O_4 -BC 样品吸附动力学拟合曲线图

Fig. 4-3 Adsorption kinetics fitting curves of SA- Fe_3O_4 -BC samples

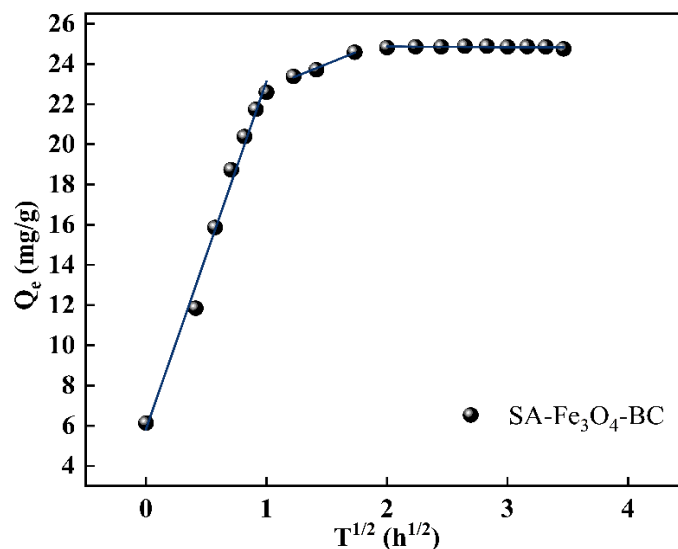


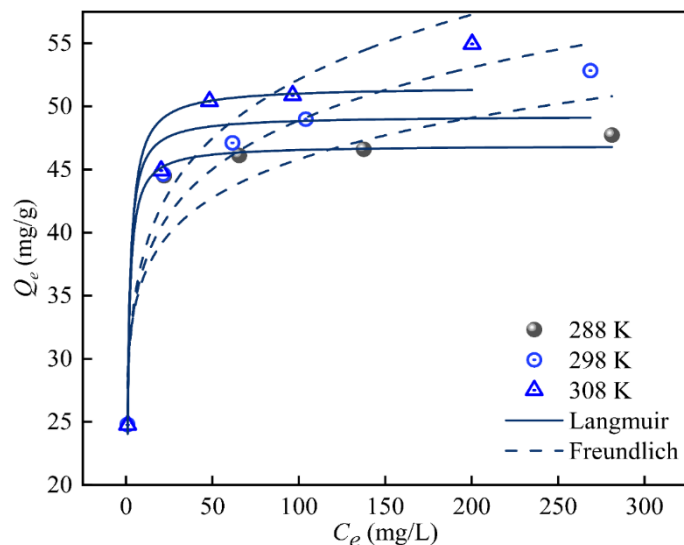
图 4-4 SA- Fe_3O_4 -BC 样品颗粒内扩散模型拟合曲线图

Fig. 4-4 intra-particle diffusion model fitting curves of SA- Fe_3O_4 -BC samples

表 4-4 热力学模型拟合参数

Table 4-4 The fitting parameters of Thermodynamic model

生物炭粒类型	ΔG ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)			ΔH ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	ΔS ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
	288K	298K	308K		
SA- Fe_3O_4 -BC	-29.0919	-30.7096	-31.9065	11.3656	0.1407

图 4-5 SA-Fe₃O₄-BC 样品吸附热力学拟合曲线图Fig. 4-5 Thermodynamic model fitting curves of SA-Fe₃O₄-BC

4.3.7 制备生物炭粒的磁性与稳定性研究

对于生物炭粒材料，常规的均为粉末状，从而有更大的比表面积，但这也面临着生物炭粒回收的困难。本研究，采用了两种方法：机械制备和化学胶粘法制备生物炭粒材料，在一定程度上克服粉末状粒径小回收困难、易流失及应用范围窄的缺点。且通过磁性四氧化三铁的负载能够更便于回收材料。同时，相较于原生物炭粒，SA-Fe₃O₄-BC 在不同的时间段均表现出良好的结构性能（图 4-6）。

4.4 本章总结

利用海藻酸钠（SA）和磁性四氧化三铁（Fe₃O₄）对生物炭粒进行改性制备复合材料 SA-Fe₃O₄-BC，并分析了其对重金属的吸附特征，结论如下：

（1）对 Pb²⁺ 的静态吸附实验表明，当生物炭粒投加量为 40 mg，吸附性能最佳，在 pH 为 3~7 时，Pb²⁺ 去除效率无显著差异，平均为 99.30%，表明改性后可以减少生物炭粒投加量，扩大 pH 适应范围。

（2）海藻酸钠（SA）和磁性 Fe₃O₄ 能够显著提高生物炭粒的吸附量，在初始浓度为 100 mg/L 的 Pb²⁺ 模拟废水中对 Pb²⁺ 的去除率为 99%，此时吸附量为 24.81 mg/g、去除效率 99.31%。

（3）在吸附过程中，SA-Fe₃O₄-BC 对 Pb²⁺ 去除过程符合拟二级动力学

($R^2=0.982$) 和三阶段颗粒内扩散模型 ($k_1 > k_2 > k_3$), 表明生物炭粒对 Pb^{2+} 吸附以化学吸附为主。同时, 传质过程包括液膜扩散、生物炭粒内扩散及自由沉淀三个阶段。在等温吸附实验中, 吸附过程更符合 Freundlich 模型 ($R^2=0.911$), 表明对 Pb^{2+} 去除主要通过化学沉淀, 络合作用多种方式实现。



图 4-6 SA-Fe₃O₄-BC 样品在吸附过程中不同时间点的相态及磁性示意图

Fig. 4-6 Phase and magnetic diagram of SA-Fe₃O₄-BC sample at different time points during adsorption

第五章 结论与展望

5.1 结论

在低温热解、水热热解及水热-热解联合方式制备不同污泥基生物炭粒的基础上,阐明了不同生物炭粒的性能差异,明确了不同工艺对污泥内源重金属固化效果及生态风险。同时应用低温热解、水热热解及水热-热解联合制备的生物炭粒和改性生物炭粒吸附水体中的重金属阐明吸附效果及机理,主要结论如下:

(1) 当热解温度为 $200^{\circ}\text{C}\sim 700^{\circ}\text{C}$ 时,污泥生物炭粒产率随着温度升高而降低,产率范围为 $98\%\sim 59.34\%$ 。和污泥低温热解相比,在相同的温度条件下,水热-热解联合利于提高污泥生物炭粒的产率。元素分析结果表明,低温热解生物炭粒中有机碳含量在 $13.84\%\sim 21.105\%$,水热-热解联合制备样品中有机碳含量在 $13.475\%\sim 20.00\%$,有机碳含量先降低再增加。热解后不同生物炭粒中重金属总量均升高。重金属形态分析结果表明,相较于低温热解的生物炭粒,水热-热解联合制备生物炭粒能够降低污泥内源重金属有效态含量,提高残渣态含量,因而减少生物炭粒中重金属的浸出量。由生态风险评价结果可知,原污泥 RI 值为 86.50,低温热解的生物炭粒的 RI 值分别为 114.78、79.74、53.33、92.48,而水热-热解联合制备生物炭粒的 RI 值分别为 42.11、48.02、40.25、59.72,表明水热-热解联合工艺能显著降低污泥内源重金属潜在生态风险。

(2) 当温度为 $200\sim 700^{\circ}\text{C}$ 时,低温热解制备的生物炭粒随着热解温度的升高吸附能力先降低后升高。经水热-热解联合处理后,相同温度条件下,水热-热解制备的生物炭粒吸附性能均高于低温热解生物炭粒。通过动力学模型参数拟合发现,低温热解、水热热解、热解-水热联合制备的生物炭粒对 Pb^{2+} 去除过程符合拟二级动力学 ($R^2=0.994$ 、 0.956 、 0.982) 和二阶段颗粒内扩散模型 (传质系数 k_1 大于 k_2),表明制备的生物炭粒吸附 Pb^{2+} 以化学吸附为主,吸附过程包括液膜扩散、生物炭粒内扩散两个阶段。等温吸附实验表明吸附行为符合 Freundlich 模型 (R^2 分别为 0.977、0.945 和 0.942),表明制备的生物炭粒对 Pb^{2+} 去除主要通过沉淀作用和络合作用多种方式实现。热力学参数吉布斯能 (ΔG)、焓 (ΔH) 和熵 (ΔS),低温热解、水热热解、热解-水热联合制备的生物炭粒吉布斯能 (ΔG)、焓 (ΔH) 均为负值表明对 Pb^{2+} 吸附是热力学的有利过程,但温度升高会对阻碍吸附过程;正的 ΔS 值意味着吸附 Pb^{2+} 后固液界面的随机性增加有利于对 Pb^{2+} 吸

附。在竞争性吸附实验中,当混合离子浓度较低时,低温热解、水热热解、热解-水热联合制备的生物炭粒对 Pb^{2+} 的吸附性能无显著差异。随着混合离子浓度增加,水热-热解联合生物炭粒对 Pb^{2+} 吸附稳定性优于低温热解的生物炭粒,表明水热-热解有利于提高生物炭粒吸附稳定性,减少共存重金属离子的干扰。

(3) SA- Fe_3O_4 -BC 最优投加量为 40 mg,在 pH 为 3~7 时,吸附量无显著差异,表明改性后可以减少生物炭粒投加量,扩大 pH 适应范围。海藻酸钠 (SA) 和磁性 Fe_3O_4 能够显著提高生物炭粒的吸附量,在初始浓度为 100 mg/L 的 Pb^{2+} 模拟废水中对 Pb^{2+} 的去除率为 99%。在吸附过程中,SA- Fe_3O_4 -BC 对 Pb^{2+} 去除过程符合拟二级动力学 ($R^2=0.982$) 和三阶段颗粒内扩散模型 ($k_1 > k_2 > k_3$),表明样品对 Pb^{2+} 吸附以化学吸附为主。同时,传质过程包括液膜扩散、生物炭粒内扩散及自由沉淀三个阶段。在等温吸附实验中,吸附过程更符合 Freundlich 模型 ($R^2=0.911$),表明对 Pb^{2+} 去除主要通过化学沉淀,络合作用多种方式实现。

5.2 研究展望

本研究通过不同热解方式及组合,制备了污泥生物炭粒,明确了不同热解工艺对污泥生物炭粒的制备及性能影响、对污泥重金属的影响及对环境重金属的吸附性能,评价了不同生物炭样品中重金属潜在生态风险。在此基础上,阐明了改性对不同热解工艺制备生物炭吸附重金属的影响,研究获得了较好的成果。不足的是,目前的实验室规模下很难对污泥热解时的气相产物进行回收,导致无法评价不同沸点的金属随温度变化的特征,无法准确评价重金属在气态产物中的变化规律。如何回收污泥热解过程中的气态产物仍需思考。同时,目前的研究主要集中在实验室模拟废水中,在处理实际废水重金属时,对生物炭粒的性质及吸附稳定性应当进一步探索。

5.3 创新点

(1) 以剩余污泥为处理对象,采用低温热解、水热热解、水热-热解制备生物炭粒,系统分析了不同工艺、热解温度对生物炭粒的组成和性质的影响,评价了对污泥内源重金属的稳定化效果。

(2) 利用天然大分子化合物海藻酸钠改性制备污泥生物炭粒,,不仅提高了生物炭粒处理重金属的吸附性能,同时提高了生物炭粒的结构强度,降低了污泥改性生物炭粒制备过程中的二次污染。

参考文献

- [1] 戴晓虎. 我国城镇污泥处理处置现状及思考[J].给水排水.2012,48(02):1-5.
- [2] Xiao Y, Raheem A, Ding L, et al. Pretreatment, modification and applications of sewage sludge-derived biochar for resource recovery- A review [J]. Chemosphere, 2022, 287: 131969.
- [3] Liu X, Wang Y, Gui C, et al. Chemical forms and risk assessment of heavy metals in sludge-biochar produced by microwave-induced low temperature pyrolysis [J]. RSC Advances, 2016, 6(104): 101960-7.
- [4] 薛重华, 孔祥娟, 王胜, 等.我国城镇污泥处理处置产业化现状、发展及激励政策需求[J].净水技术.2018,37(12):33-9
- [5] 顾宝澍, 彭程, 王宁, 等.不锈钢酸洗污泥的资源化处置现状及展望[J].钢铁研究学报, 2024:1-15
- [6] Qin L, Huang X, Xue Q, et al. In-situ biodegradation of harmful pollutants in landfill by sludge modified biochar used as biocover [J]. Environmental Pollution, 2020, 258: 113710.
- [7] Wei W, Liu X, Wu L, et al. Sludge Incineration Bottom Ash Enhances Anaerobic Digestion of Primary Sludge toward Highly Efficient Sludge Anaerobic Codigestion [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(7): 3005-12.
- [8] Głąb T, Żabiński A, Sadowska U, et al. Fertilization effects of compost produced from maize, sewage sludge and biochar on soil water retention and chemical properties [J]. Soil and Tillage Research, 2020, 197: 104493.
- [9] Xia Y, Tang Y, Shih K, et al. Enhanced phosphorus availability and heavy metal removal by chlorination during sewage sludge pyrolysis [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 382: 121110.
- [10] Hu Y, Xia Y, Di Maio F, et al. Investigation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) formed in three-phase products from the pyrolysis of various wastewater sewage sludge [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 389:

122045.

- [11] 万立国, 田禹, 张丽君, 等. 污水污泥高温热解技术研究现状与进展[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(06):109-14
- [12] Wu C, Budarin V L, Wang M, et al. CO₂ gasification of bio-char derived from conventional and microwave pyrolysis [J]. Applied Energy, 2015, 157: 533-9.
- [13] Spokas K A, Cantrell K B, Novak J M, et al. Biochar: A Synthesis of Its Agronomic Impact beyond Carbon Sequestration [J]. Journal of Environmental Quality, 2012, 41(4): 973-89.
- [14] Meyer S, Glaser B, Quicker P. Technical, Economical, and Climate-Related Aspects of Biochar Production Technologies: A Literature Review [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(22): 9473-83.
- [15] Shen Q, Wu H. Rapid pyrolysis of biochar prepared from slow and fast pyrolysis: The effects of particle residence time on char properties [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2023, 39(3): 3371-8.
- [16] Merdun H, Boubacar Laougé Z, Sezgin İ V, et al. Effects of biological pre-digestion of sewage sludge processed by fast pyrolysis on bio-oil yield and biochar toxicity [J]. Waste Management, 2023, 157: 149-58.
- [17] Abdullah N, Mohd Taib R, Mohamad Aziz N S, et al. Banana pseudo-stem biochar derived from slow and fast pyrolysis process [J]. Heliyon, 2023, 9(1): e12940.
- [18] Liu X, Li Y, Zhou H, et al. Phosphate Removal by Ca-Modified Magnetic Sludge Biochar Prepared by a One-Step Hydrothermal Method [J] 2023, 13(6):927
- [19] Pulka J, Manczarski P, Koziel J A, et al. Torrefaction of Sewage Sludge: Kinetics and Fuel Properties of Biochars [J] 2019, 12(3):565
- [20] 陈温福, 张伟明, 孟军. 农用生物炭研究进展与前景[J]. 中国农业科学, 2013, 46(16):3324-33
- [21] Méndez A, Terradillos M, Gascó G. Physicochemical and agronomic properties of biochar from sewage sludge pyrolysed at different temperatures [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013, 102: 124-30.

- [22] Song Q, Wang X, Zhang W, et al. Comprehensive insight into co-pyrolysis of sewage sludge and tobacco stalk: Effects of mixing ratio and pyrolysis conditions on product distribution and characteristics [J]. *Environmental Research*, 2023, 238: 117271.
- [23] Wang Z, Liu K, Xie L, et al. Effects of residence time on characteristics of biochars prepared via co-pyrolysis of sewage sludge and cotton stalks [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2019, 142: 104659.
- [24] Zielińska A, Oleszczuk P, Charnas B, et al. Effect of sewage sludge properties on the biochar characteristic [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015, 112: 201-13.
- [25] Wang W, Huang J, Wu T, et al. Research on the Preparation of Biochar from Waste and Its Application in Environmental Remediation [J] 2023, 15(19):3387.
- [26] Lee H-S, Shin H-S. Competitive adsorption of heavy metals onto modified biochars: Comparison of biochar properties and modification methods [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 299: 113651.
- [27] Zhou Y, Wang Z, Hursthouse A, et al. Gemini Surfactant-Modified Activated Carbon for Remediation of Hexavalent Chromium from Water [J] 2018, 10(1):91.
- [28] Zhang H, Jiang L, Wang H, et al. Evaluating the remediation potential of MgFe_2O_4 -montmorillonite and its co-application with biochar on heavy metal-contaminated soils [J]. *Chemosphere*, 2022, 299: 134217.
- [29] Zhang S, Gu W, Geng Z, et al. Immobilization of heavy metals in biochar by co-pyrolysis of sludge and CaSiO_3 [J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 326: 116635.
- [30] Long X, Zhang R, Rong R, et al. Adsorption Characteristics of Heavy Metals Pb^{2+} and Zn^{2+} by Magnetic Biochar Obtained from Modified AMD Sludge [J] 2023, 11(7):590.
- [31] Ifthikar J, Wang J, Wang Q, et al. Highly Efficient Lead Distribution by Magnetic Sewage Sludge Biochar: Sorption Mechanisms and Bench Applications [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 238: 399-406.

- [32] Chen Y, Li M, Li Y, et al. Hydroxyapatite modified sludge-based biochar for the adsorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} : Adsorption behavior and mechanisms [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 321: 124413.
- [33] 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: 332-40.
- [34] 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: 211-8.
- [35] Zare E N, Motahari A, Sillanpää M. Nanoadsorbents based on conducting polymer nanocomposites with main focus on polyaniline and its derivatives for removal of heavy metal ions/dyes: A review [J]. *Environmental Research*, 2018, 162: 173-95.
- [36] Cervantes C, Campos-García J, Devars S, et al. Interactions of chromium with microorganisms and plants [J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 2001, 25(3): 335-47.
- [37] Gao X, Chen C-T A. Heavy metal pollution status in surface sediments of the coastal Bohai Bay [J]. *Water Research*, 2012, 46(6): 1901-11.
- [38] Binet M T, Adams M S, Gissi F, et al. Toxicity of nickel to tropical freshwater and sediment biota: A critical literature review and gap analysis [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2018, 37(2): 293-317.
- [39] 孔祥海.重金属离子对植物的毒害及其机理[J].*龙岩学院学报*, 2005, (03):83-7
- [40] Zhang L, Fu F, Tang B. Adsorption and redox conversion behaviors of Cr(VI) on goethite/carbon microspheres and akaganeite/carbon microspheres composites [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356: 151-60.
- [41] He K, Wang S, Zhang J. Blood lead levels of children and its trend in China [J]. *Science of The Total Environment*, 2009, 407(13): 3986-93.
- [42] Wei Y, Yi K, Shen C, et al. Whole Transcriptome Profiling of the Effects of Cadmium on the Liver of the Xiangxi Yellow Heifer [J]. 2022, 9.

- [43] Zhang X, Chen D, Zhong T, et al. Assessment of cadmium (Cd) concentration in arable soil in China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(7): 4932-41.
- [44] Rahman M A T M T, Paul M, Bhoumik N, et al. Heavy metal pollution assessment in the groundwater of the Meghna Ghat industrial area, Bangladesh, by using water pollution indices approach [J]. *Applied Water Science*, 2020, 10(8): 186.
- [45] Joseph L, Jun B-M, Flora J R V, et al. Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review [J]. *Chemosphere*, 2019, 229: 142-59.
- [46] Carolin C F, Kumar P S, Saravanan A, et al. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(3): 2782-99.
- [47] 汤立芹. 水处理剂和助剂在工业废水处理中的应用研究[J].*山西冶金*, 2024, 47(01):51-2~5
- [48] Sun Y, Yin W-M, Wang Y, et al. Fabrication of ultra-thin MgAl layered double oxide by cellulose templating and its immobilization effect toward heavy metal ions: cation-exchange and deposition mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 132017.
- [49] Hosseini S M, Alibakhshi H, Jashni E, et al. A novel layer-by-layer heterogeneous cation exchange membrane for heavy metal ions removal from water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 381: 120884.
- [50] Pan S, Shen J, Deng Z, et al. Metastable nano-zirconium phosphate inside gel-type ion exchanger for enhanced removal of heavy metals [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 423: 127158.
- [51] Kurniawan T A, Chan G Y S, Lo W-H, et al. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 118(1): 83-98.
- [52] Bet-moushoul E, Mansourpanah Y, Farhadi K, et al. TiO₂ nanocomposite based polymeric membranes: A review on performance improvement for various

- plications in chemical engineering processes [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 283: 29-46.
- [53] Abdullah N, Yusof N, Lau W J, et al. Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2019, 76: 17-38.
- [54] Wang X, Zhou K, Ma Z, et al. Preparation and Characterization of Novel Polyvinylidene Fluoride/2-Aminobenzothiazole Modified Ultrafiltration Membrane for the Removal of Cr(VI) in Wastewater [J] 2018, 10(1):19.
- [55] Peydayesh M, Mohammadi T, Nikouzad S K. A positively charged composite loose nanofiltration membrane for water purification from heavy metals [J]. Journal of Membrane Science, 2020, 611: 118205.
- [56] El Samrani A G, Lartiges B S, Villiéras F. Chemical coagulation of combined sewer overflow: Heavy metal removal and treatment optimization [J]. Water Research, 2008, 42(4): 951-60.
- [57] Henneberry Y K, Kraus T E C, Fleck J A, et al. Removal of inorganic mercury and methylmercury from surface waters following coagulation of dissolved organic matter with metal-based salts [J]. Science of The Total Environment, 2011, 409(3): 631-7.
- [58] Wang G, Chang Q, Zhang M, et al. Effect of pH on the removal of Cr(III) and Cr(VI) from aqueous solution by modified polyethyleneimine [J]. Reactive and Functional Polymers, 2013, 73(11): 1439-46.
- [59] Cifuentes L, García I, Arriagada P, et al. The use of electrodialysis for metal separation and water recovery from $\text{CuSO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--Fe}$ solutions [J]. Separation and Purification Technology, 2009, 68(1): 105-8.
- [60] Nemati M, Hosseini S M, Shabanian M. Novel electrodialysis cation exchange membrane prepared by 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid; heavy metal ions removal [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 337: 90-104.
- [61] Aliaskari M, Schäfer A I. Nitrate, arsenic and fluoride removal by electrodialysis from brackish groundwater [J]. Water Research, 2021, 190: 116683.

- [62] O'Connor M P, Coulthard R M, Plata D L. Electrochemical deposition for the separation and recovery of metals using carbon nanotube-enabled filters [J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2018, 4(1): 58-66.
- [63] Kiran M G, Pakshirajan K, Das G. Heavy metal removal from multicomponent system by sulfate reducing bacteria: Mechanism and cell surface characterization [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 324: 62-70.
- [64] Chen D, Zhang H, Yang K, et al. Functionalization of 4-aminothiophenol and 3-aminopropyltriethoxysilane with graphene oxide for potential dye and copper removal [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 310: 179-87.
- [65] Mohan D, Sarswat A, Ok Y S, et al. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – A critical review [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 160: 191-202.
- [66] Gupta V K, Kumar R, Nayak A, et al. Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: A review [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2013, 193-194: 24-34.
- [67] Ma Y, Lv L, Guo Y, et al. Porous lignin based poly (acrylic acid)/organo-montmorillonite nanocomposites: Swelling behaviors and rapid removal of Pb (II) ions [J]. *Polymer*, 2017, 128: 12-23.
- [68] Zhang L, Zeng Y, Cheng Z. Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 214: 175-91.
- [69] Dolatyari L, Yafthian M R, Rostamnia S. Removal of uranium(VI) ions from aqueous solutions using Schiff base functionalized SBA-15 mesoporous silica materials [J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 169: 8-17.
- [70] Saleh T A, Tuzen M, Sari A. Polyamide magnetic palygorskite for the simultaneous removal of Hg(II) and methyl mercury; with factorial design analysis [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 211: 323-33.
- [71] Zhu R, Chen Q, Zhou Q, et al. Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review [J]. *Applied Clay Science*, 2016, 123: 239-58.

- [72] Zhang W, Wang H, Hu X, et al. Multicavity triethylenetetramine-chitosan/alginate composite beads for enhanced Cr(VI) removal [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 231: 733-45.
- [73] Wang X, Deng W, Xie Y, et al. Selective removal of mercury ions using a chitosan-poly(vinyl alcohol) hydrogel adsorbent with three-dimensional network structure [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 228: 232-42.
- [74] Yang X, Wan Y, Zheng Y, et al. Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: A critical review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 366: 608-21.
- [75] 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.
- [76] Fan L, Zhou A, Zhong L, et al. Selective and effective adsorption of Hg(II) from aqueous solution over wide pH range by thiol functionalized magnetic carbon nanotubes [J]. *Chemosphere*, 2019, 226: 405-12.
- [77] Wei Y, Wei S, Liu C, et al. Efficient removal of arsenic from groundwater using iron oxide nanoneedle array-decorated biochar fibers with high Fe utilization and fast adsorption kinetics [J]. *Water Research*, 2019, 167: 115107.
- [78] Liu L, Yue T, Liu R, et al. Efficient absorptive removal of Cd(II) in aqueous solution by biochar derived from sewage sludge and calcium sulfate [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 336: 125333.
- [79] Ahmad Z, Gao B, Mosa A, et al. Removal of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by biochars derived from potassium-rich biomass [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 180: 437-49.
- [80] Ahmad A, Chowdhary P, Khan N, et al. Effect of sewage sludge biochar on the soil nutrient, microbial abundance, and plant biomass: A sustainable approach towards mitigation of solid waste [J]. *Chemosphere*, 2022, 287: 132112.
- [81] Zhou X, Zhu Y, Niu Q, et al. New notion of biochar: A review on the mechanism

- of biochar applications in advanced oxidation processes [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 416: 129027.
- [82] Gong H, Tan Z, Huang K, et al. Mechanism of cadmium removal from soil by silicate composite biochar and its recycling [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 409: 125022.
- [83] Rangabhashiyam S, Lins P V d S, Oliveira L M T d M, et al. Sewage sludge-derived biochar for the adsorptive removal of wastewater pollutants: A critical review [J]. Environmental Pollution, 2022, 293: 118581.
- [84] Yuan S, Hong M, Li H, et al. Contributions and mechanisms of components in modified biochar to adsorb cadmium in aqueous solution [J]. Science of The Total Environment, 2020, 733: 139320.
- [85] 郭广慧, 陈同斌, 杨军, 等.中国城市污泥重金属区域分布特征及变化趋势[J].环境科学学报 2014, 34(10):2455-61
- [86] Chen X, Ma R, Luo J, et al. Co-microwave pyrolysis of electroplating sludge and municipal sewage sludge to synergistically improve the immobilization of high-concentration heavy metals and an analysis of the mechanism [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 417: 126099.
- [87] 范世锁, 汤婕, 程燕, 等.污泥基生物炭中重金属的形态分布及潜在生态风险研究[J].生态环境学报, 2015, 24(10):1739-44
- [88] 杨晨.生物炭在环境保护中的研究进展[J].节能与环保, 2023, (12):32-6
- [89] Warnock D D, Lehmann J, Kuyper T W, et al. Mycorrhizal responses to biochar in soil – concepts and mechanisms [J]. Plant and Soil, 2007, 300(1): 9-20.
- [90] Zhou D, Liu D, Gao F, et al. Effects of Biochar-Derived Sewage Sludge on Heavy Metal Adsorption and Immobilization in Soils [J] 2017, 14(7):681.
- [91] Mierzwa-Hersztek M, Gondek K, Klimkiewicz-Pawlas A, et al. Sewage sludge biochars management—Ecotoxicity, mobility of heavy metals, and soil microbial biomass [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2018, 37(4): 1197-207.
- [92] Xue Y, Wang C, Hu Z, et al. Pyrolysis of sewage sludge by electromagnetic induction: Biochar properties and application in adsorption removal of Pb(II),

- Cd(II) from aqueous solution [J]. *Waste Management*, 2019, 89: 48-56.
- [93] Wang J, Wang T, Zhu Q, et al. Preparation of a novel sludge-derived biochar by K₂FeO₄ conditioning to enhance the removal of Pb²⁺ [J]. *Colloid and Interface Science Communications*, 2021, 42: 100417.
- [94] 陈宇, 陶征楷, 曾帅, 等. 污泥基生物炭粒制备及其对 Cd²⁺ 的吸附效果研究[J]. *安徽工程大学学报*, 2023, 38(03):49-57
- [95] Zhang J, Cornelia M-N, Wang M, et al. Change of PAHs with evolution of paddy soils from prehistoric to present over the last six millennia in the Yangtze River Delta region, China [J]. *Science of The Total Environment*, 2013, 449: 328-35.
- [96] Yu Y, Lei Z, Yang X, et al. Hydrothermal carbonization of anaerobic granular sludge: Effect of process temperature on nutrients availability and energy gain from produced hydrochar [J]. *Applied Energy*, 2018, 229: 88-95.
- [97] Rauret G, F. López-Sánchez J, Sahuquillo A, et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 1999, 1(1): 57-61.
- [98] Sun Y, Xie Z, Li J, et al. Assessment of toxicity of heavy metal contaminated soils by the toxicity characteristic leaching procedure [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2006, 28(1): 73-8.
- [99] 张继宁, 王从, 张鲜鲜, 等. 不同热解温度对茭白秸秆生物炭性质的影响初探[J]. *上海农业科技*, 2023, (04):33-6.
- [100] Li J, Zhu X, Li Y, et al. Multi-task prediction and optimization of hydrochar properties from high-moisture municipal solid waste: Application of machine learning on waste-to-resource [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 278: 123928.
- [101] Torchia D F d O, Zonta E, de Andrade A M, et al. Production and characterization of biochar obtained from different biomass and pyrolysis temperature [J]. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2022, 39(2): 415-27.

- [102] 杨艳琴.市政污泥与农林废弃物共热解制备生物炭及其对土壤中重金属迁移转化的影响[D].无锡: 江南大学, 2021.
- [103] Chen T, Zhang Y, Wang H, et al. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 164: 47-54.
- [104] Li C, Li J, Xie S, et al. Enhancement of heavy metal immobilization in sewage sludge biochar by combining alkaline hydrothermal treatment and pyrolysis [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 369: 133325.
- [105] Jin J, Li Y, Zhang J, 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: 417-26.
- [106] Li Z, Deng H, Yang L, et al. Influence of potassium hydroxide activation on characteristics and environmental risk of heavy metals in chars derived from municipal sewage sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 256: 216-23.
- [107] Alipour M, Asadi H, Chen C, et al. Bioavailability and eco-toxicity of heavy metals in chars produced from municipal sewage sludge decreased during pyrolysis and hydrothermal carbonization [J]. *Ecological Engineering*, 2021, 162: 106173.
- [108] Wang T, Chen Y, Li J, et al. Co-pyrolysis behavior of sewage sludge and rice husk by TG-MS and residue analysis [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 250: 119557.
- [109] Li C. Enhancement of heavy metal immobilization in sewage sludge biochar by combining alkaline hydrothermal treatment and pyrolysis [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022.
- [110] Xie S, Yu G, Li C, et al. Dewaterability enhancement and heavy metals immobilization by pig manure biochar addition during hydrothermal treatment of sewage sludge [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(16): 16537-47.
- [111] 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: 232-42.
- [112] Duan Y, Gao N, Sipra A T, et al. Characterization of heavy metals and oil components in the products of oily sludge after hydrothermal treatment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 424: 127293.
- [113] Zhang T, Xia B, Lu Y, et al. Assessment of the Effects of Heavy Metals in Soils after Removal by Nanoscale Zero-Valent Iron with Three Methods [J/OL] 2022, 14(4):2273.
- [114] Huang H-j, Yuan X-z. The migration and transformation behaviors of heavy metals during the hydrothermal treatment of sewage sludge [J]. Bioresource Technology, 2016, 200: 991-8.
- [115] Rogan Šmuc N, Dolenec M, Kramar S, et al. Heavy Metal Signature and Environmental Assessment of Nearshore Sediments: Port of Koper (Northern Adriatic Sea) [J/OL] 2018, 8(11):398.
- [116] Li J, Yu G, Xie S, et al. Immobilization of heavy metals in ceramsite produced from sewage sludge biochar [J]. Science of The Total Environment, 2018, 628-629: 131-40.
- [117] Wu M, Liu B, Li J, et al. Influence of pyrolysis temperature on sludge biochar: the ecological risk assessment of heavy metals and the adsorption of Cd(II) [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023, 30(5): 12608-17.
- [118] Liu L, Yue T, Liu R, et al. Efficient absorptive removal of Cd(II) in aqueous solution by biochar derived from sewage sludge and calcium sulfate [J]. Bioresour Technol, 2021, 336: 125333.
- [119] Verma M, Ahmad W, Park J-H, et al. One-step functionalization of chitosan using EDTA: Kinetics and isotherms modeling for multiple heavy metals adsorption and their mechanism [J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 49: 102989.
- [120] Wang Y, Zhou R, Wang C, et al. Novel environmental-friendly nano-composite magnetic attapulgite functionalized by chitosan and EDTA for cadmium (II) removal [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 817: 153286.
- [121] Li Y, Xia B, Zhao Q, et al. Removal of copper ions from aqueous solution by

- calcium alginate immobilized kaolin [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23(3): 404-11.
- [122] 卢明.海藻酸钠包埋啤酒酵母和活性炭对 Cu(II)和 Pb(II)的竞争性吸附[D]. 湖南: 湖南大学, 2014.
- [123] Imran M, Haq Khan Z U, Iqbal J, et al. Potential of siltstone and its composites with biochar and magnetite nanoparticles for the removal of cadmium from contaminated aqueous solutions: Batch and column scale studies [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 259: 113938.
- [124] Liu Y, Ran C, Siddiqui A R, et al. Characterization and analysis of sludge char prepared from bench-scale fluidized bed pyrolysis of sewage sludge [J]. *Energy*, 2020, 200: 117398.
- [125] Liu P, Rao D, Zou L, et al. Capacity and potential mechanisms of Cd(II) adsorption from aqueous solution by blue algae-derived biochars [J]. *Science of The Total Environment*, 2021, 767: 145447.
- [126] Zhang S, Lv T, Mu Y, et al. High adsorption of Cd (II) by modification of synthetic zeolites Y, A and mordenite with thiourea [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2020, 28(12): 3117-25.
- [127] Ma M, Du Y, Bao S, et al. Removal of cadmium and lead from aqueous solutions by thermal activated electrolytic manganese residues [J]. *Science of The Total Environment*, 2020, 748: 141490.
- [128] Madbouly H A, El-Hefny N E, El-Nadi Y A. Adsorption and separation of terbium(III) and gadolinium(III) from aqueous nitrate medium using solid extractant [J]. *Separation Science and Technology*, 2021, 56(4): 681-93.
- [129] Xu H, Hu X, Chen Y, et al. Cd(II) and Pb(II) absorbed on humic acid-iron-pillared bentonite: Kinetics, thermodynamics and mechanism of adsorption [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 612: 126005.
- [130] Abuhatab S, El-Qanni A, Al-Qalaq H, et al. Effective adsorptive removal of Zn^{2+} , Cu^{2+} , and Cr^{3+} heavy metals from aqueous solutions using silica-based embedded with NiO and MgO nanoparticles [J]. *Journal of Environmental*

- Management, 2020, 268: 110713.
- [131] Xue X-D, Fang C-R, Zhuang H-F. Adsorption behaviors of the pristine and aged thermoplastic polyurethane microplastics in Cu(II)-OTC coexisting system [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 407: 124835.
- [132] Elanchezhiyan S S, Karthikeyan P, Rathinam K, et al. Magnetic kaolinite immobilized chitosan beads for the removal of Pb(II) and Cd(II) ions from an aqueous environment [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 261: 117892.
- [133] Mayilswamy N, Nighojkar A, Edirisinghe M, et al. Sludge-derived biochar: Physicochemical characteristics for environmental remediation [J]. Applied Physics Reviews, 2023, 10(3): 031308.

攻读学位期间发表的论文及其他成果

论文

[1] 曾帅, 陶征楷, 吕占傲, 陈赛赛, 洪亚军, 徐大勇. 磷改性污泥基生物炭粒制备及其对 Cd(II)吸附性能的研究[J]. 安徽工程大学学报, 2024 (录用)

项目

- [1] 填埋场矿化垃圾资源化协同增效草本植物对汞的去除机制研究. 安徽省自然科学基金, 2023 (参与, 学生排名第一)
- [2] 典型邻苯二甲酸酯类污染物的水质基准研究及其生态风险评价. 校级基金项目, 2022 (参与, 学生排名第四)

学术会议

[1] 2023 有机固废大会专题报告 (研究生专场) 污泥基生物炭粒对重金属吸附性能的研究

致谢

行文至此，落笔为终点。

感恩父母予我衣食，除我后顾之忧。

感谢徐大勇老师、陶征楷老师、洪冉老师和张庆云老师等良师，于学业上传道授业解惑，学生朽木。

感谢一直陪伴的高廉洁同学，让我安心完成学业。

感谢三年来每一个让我惊醒的人，“纵生如蒲苇，亦当成为一根有韧性和思考力的苇草”。

回头看，轻舟已过万重山，希望自己仍是永远勇敢，永远真诚。