

引文格式:刘巧会, 谢芳, 卢许佳, 等. 磷酸盐改性污泥生物炭去除酸性含 Cd(II)废水中 Cd(II)的试验研究[J]. 中国有色冶金, 2025, 54(4): 128–138.
LIU Qiaohui, XIE Fang, LU Xujia, et al. Removal of Cd(II) from acidic wastewater by phosphate-modified sludge bio-char[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(4): 128–138.

磷酸盐改性污泥生物炭去除酸性含 Cd(II)废水中 Cd(II)的试验研究

刘巧会¹, 谢芳¹, 卢许佳², 杨江峰³, 许良全⁴, 谭维佳⁵

(1. 郑州工商学院 工学院, 河南 郑州 450000; 2. 西南交通大学 土木工程学院, 四川 成都 611756;
3. 中交二公局第三工程有限公司, 陕西 西安 710016; 4. 中国建筑第八工程局有限公司, 上海 200135;
5. 长安大学 地质工程与测绘学院, 陕西 西安 710054)

[摘要] 酸性含镉[Cd(II)]废水通常采用吸附法进行除 Cd(II);生物炭对重金属具有较好的亲和力,但原始生物炭的比表面积较小及活性位点有限,活化能够增大生物炭的孔隙结构。本文以城市污泥为合成生物炭的前驱体,采用低成本且无二次污染的磷酸二氢钾与其共热解制备改性污泥生物炭(PBC),考察了混合比对PBC吸附性能的影响,还对PBC进行了单因素试验、动力学试验、等温吸附试验、FTIR表征分析等,得出以下主要结论。PBC孔隙结构发达且石墨化程度高,在磷酸二氢钾与城市污泥混合比例为1:1时,PBC具有最佳的Cd(II)去除率,在溶液pH值4~7范围内,Cd(II)去除率均保持在98%以上;在温度25℃、投加量 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以及溶液Cd(II)浓度为 $10\sim 200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,PBC对Cd(II)的最大吸附能力为 $132.77\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$;共存离子 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对PBC去除Cd(II)的影响忽略不计,而 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 及 Cu^{2+} 对PBC去除Cd(II)存在抑制作用;PBC对Cd(II)的去除行为符合拟二级动力学模型和Langmuir模型,这说明PBC对Cd(II)的去除是一种单一且均匀的化学吸附;PBC对Cd(II)的去除机理包括络合、Cd(II)- π 相互作用及共沉淀。

[关键词] 酸性含Cd(II)废水;除镉;城市污泥;磷酸二氢钾;热解;磷酸盐改性污泥生物炭(PBC);吸附性能;吸附机理

[中图分类号] X758; TQ424 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)04-0128-11
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.04.014

0 引言

镉伴生于铅、锌、铜矿中,酸性含镉[Cd(II)]废水不仅在矿产资源开采及加工过程中会形成,而且在硫酸浸出精矿及处理浸出渣过程中也会产

生^[1-3],即使是低水平的Cd(II)也会导致人类的各种健康问题,例如神经系统疾病、肾衰竭、耳膜疾病,甚至癌症^[4-6]。因此,开发高效的酸性废水Cd(II)去除技术具有重要意义。吸附法因其具有高效、操作简单及成本低等优势,成为消除水溶液中金属离子的热门研究技术之一,吸附剂的选择是影响吸附效果的关键^[7]。

生物炭材料是在缺氧或者无氧条件下生物质材料(厨余垃圾、秸秆、牛粪及剩余污泥等)通过热解得到的一种含碳副产物^[7-9]。生物炭含有丰富孔隙结构、多样的官能团及稳定的芳香结构,其对重金属具有较好的亲和力^[10]。然而,原始生物炭的比表面

[收稿日期] 2024-11-28 [修订日期] 2025-01-15

[录用日期] 2025-01-16 [出版日期] 2025-08-01

[第一作者] 刘巧会(1990—),女,河南濮阳人,硕士,讲师,从事矿山生态修复方面的研究。

[通信作者] 许良全(1982—),男,河北承德人,本科,高级工程师,主要从事矿山环境方面的研究。

[基金项目] 国家重点研发计划“农业面源和重金属污染农田综合防治和修复技术研发”(2017YFD0800501)。

积较小及活性位点有限,导致其对污染物的吸附能力低于其他多孔材料(水滑石、石墨烯及氮化碳等),限制了生物炭的大规模应用^[11]。活化能够增大生物炭的孔隙结构从而提高生物炭对污染物的吸附能力,磷酸盐活化生物炭具有成本低、效果好及无二次污染等优点^[12],受到了广泛关注。研究表明,Cd(II)磷酸盐化合物比其他的盐形态具有更强的不溶性,这使得磷酸盐改性生物炭材料对水溶液中的Cd(II)具有着较好的去除效果^[8]。此外,磷酸盐改性生物炭可以扩大孔隙率并提高比表面积,从而增强生物炭对Cd(II)的吸附能力^[12]。Miao等^[13]研究指出,磷酸氢二钾改性的麦秆生物炭对Pb的吸附量是原始生物炭的5.15倍。此外,通过磷酸脲活化的竹木屑生物炭对Pb(II),Cu(II)和Cd(II)的吸附量分别为166.2 mg·g⁻¹、81.7 mg·g⁻¹和60.3 mg·g⁻¹^[14]。也有研究表明聚磷酸铵、磷

酸和磷酸二氢铵改性生物炭对Cd(II)的最大吸附能力分别为155 mg·g⁻¹、138 mg·g⁻¹和99 mg·g⁻¹,分别为原生物炭的4.84倍、4.32倍和3.10倍^[15]。以上研究表明,磷酸盐改性生物炭去除水溶液中的重金属极具应用潜力。

本研究以城市污泥作为合成生物炭的前驱体,选择低成本且无二次污染的磷酸二氢钾与城市污泥进行共热解制备污泥生物炭,并通过静态吸附试验和光谱技术分别探究吸附剂对Cd(II)的吸附性能及潜在的吸附机理。

1 试验介绍

1.1 试验材料及改性生物炭的制备

1) 试验材料。生物炭的原料来自于郑州某污水处理厂的脱水污泥(含水量约为60%),主要成分见表1。

表1 脱水污泥的主要成分(质量比)

Table 1 Main components of dehydrated sludge (mass percent)

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	MgO	其他
含量	49.37%	24.54%	9.87%	5.47%	1.98%	1.41%	7.36%

试验中用到的试剂包括磷酸二氢钾(KH₂PO₄)、氢氧化钠(NaOH)、硝酸(HNO₃)、四水合硝酸镉[Cd(NO₃)₂·4H₂O]、氯化钠(NaCl)、六水合氯化钙(CaCl₂·6H₂O)、氯化镁(MgCl₂)、氯化锌(ZnCl₂)、二水合氯化铜(CuCl₂·2H₂O)和硝酸铅[Pb(NO₃)₂],以上试剂均为分析纯,购买于中国上海国药试剂集团。

2) 生物炭的制备。将脱水污泥放置于阴凉通风处干燥7 d,随后将污泥破碎成小颗粒并在80℃的干燥箱中干燥24 h,然后将干燥后的污泥通过球磨机粉碎成粉末状,并将粉末过100目(0.165 mm)筛子,随后收集过筛粉末进行后续材料制备;将磷酸二氢钾与粉末污泥按照不同比例(0:1~4:1)均匀混合,随后将混合物放入陶瓷船转移到马弗炉中,在N₂气氛中以20℃·min⁻¹升温速率至600℃热解120 min。所得到的产物为磷酸二氢钾活化生物炭,记作PBC。此外,在相同条件下制备未与磷酸二氢钾共热解的原始污泥生物炭,记作BC。

1.2 试验方法

1.2.1 吸附试验

本研究通过去离子水配制的含Cd(II)溶液来

模拟酸性矿山废水。将50 mL、10 mg·L⁻¹的Cd(II)溶液加入到100 mL的离心管中,通过0.1 mol·L⁻¹硝酸和氢氧化钠将含Cd(II)溶液的pH调节为5.0。随后在溶液中加入1 g·L⁻¹的吸附剂,并将混合溶液转移到25℃、180 r·min⁻¹的恒温摇床中反应1440 min。考察磷酸盐与污泥的混合比例(0:1~4:1)、投加量(0.1 g/L~4 g·L⁻¹)、初始pH(2.0~7.0)和共存离子(Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Zn²⁺、Cu²⁺和Pb²⁺)对吸附剂去除Cd(II)效果的影响。

每组试验重复3次,以平均值作为最终试验结果值。反应完成后的溶液通过滤纸过滤,并采用原子吸收分光光度法(日本岛津,AA-6300型)测定滤液中Cd(II)的剩余浓度,并根据式(1)和式(2)计算PBC对水溶液中Cd(II)的去除率和吸附量。

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \tag{1}$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \tag{2}$$

式中: R 为去除率,%; C_0 和 C_e 是初始Cd(II)浓度和平衡浓度,mg]·L⁻¹; q_e 为吸附量,mg·g⁻¹; V 为溶液体积,mL; m 为吸附剂质量,mg。

1.2.2 动力学试验

根据参数反应时间的设置,准备多个装有 50 mL、含 Cd(Ⅱ) $10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液的离心管,并将溶液 pH 值调节为 5.0。在溶液中加入 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 吸附剂,将混合溶液放置到 25°C 、 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的恒温振荡床中反应 $5 \sim 1440 \text{ min}$,探究接触时间对吸附剂吸附水溶液中 Cd(Ⅱ) 的影响。试验数据采用拟一级动力学模型(式(3))、拟二级动力学模型(式(4))及颗粒内扩散模型(式(5))^[7] 进行分析。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 k_2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

$$q_t = K_d t^{1/2} + C_i \quad (5)$$

式中: q_e 和 q_t 分别表示平衡及“ t ”时刻吸附剂的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1 和 k_2 分别代表拟一级和拟二级模型的吸附速率常数,单位分别为 $1 \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; K_d ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{1/2}$) 和 C_i 分别表示颗粒内扩散常数和边界层常数; t 代表吸附时间, min 。

1.2.3 等温吸附试验

将 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 吸附剂和 $\text{pH} = 5.0$ 的多种含 Cd(Ⅱ) ($10.0 \sim 200.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 溶液加入到 100 mL 离心管中,并在不同温度 (15°C 、 25°C 和 35°C) 的恒温反应器中处理 1440 min,考察温度和浓度对 PBC 吸附 Cd(Ⅱ) 的影响。试验结果采用 Langmuir 模型(式(6)) 和 Freundlich 模型(式(7))^[12] 进行拟合。

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (7)$$

式中: q_e 为吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_e 为吸附平衡时溶液中剩余 Cd(Ⅱ) 浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $q_{\max}$ 和 K_L 分别为最大吸

附量和 Langmuir 模型平衡常数; K_f 和 n 分别表示 Freundlich 平衡常数和无量纲常数。

1.3 表征分析

通过 D8X 型 X 衍射分析仪(德国布鲁克)研究吸附剂的结构组成;通过 SUPRA40 型扫描电子显微镜(德国蔡司)分析吸附剂的形貌;利用 Zetasizer3000HS 型 Zeta 电位仪(英国马尔文公司)探究吸附剂在不同 pH 值水溶液中的 Zeta 电位值来分析吸附剂的表面电性; Nicolet-460 型傅里叶红外光谱分析仪(美国赛默飞公司)和型号 Escalab 250Xi 的 X 射线光电子能谱(XPS, 美国精骐)探究材料改性前后及吸附前后官能团特征变化;通过孔隙结构分析仪(美国麦克, ASAP 2020)探究吸附剂的孔隙结构。

2 结果与讨论

2.1 生物炭的特征分析

为了探究共热解改性对污泥生物炭形貌的影响,采用扫描电子显微镜进行形貌结构分析,如图 1 所示。BC 的表面平坦、光滑且块状结构相互堆叠,表面沟壑结构小且少,无明显孔道结构(图 1(a))。在改性后,PBC 的表面凹凸不平且层峦叠嶂,同时 PBC 的表面出现宽大的沟壑,存在大小不一的孔隙结构(图 1(b))。该现象表明磷酸二氢钾与污泥共热解可有效改善污泥生物炭的孔隙结构并提高其吸附能力。

改性前后吸附剂的 N_2 吸附-脱附等温线如图 2(a) 所示。从结果可以看出,随着相对压力 P/P_0 的增加,吸附剂对 N_2 的吸附量逐渐增加,且改性后吸附剂的氮气吸附量显著提高,表明 PBC 具有更大的比表面积和更丰富的孔道结构。此外,在

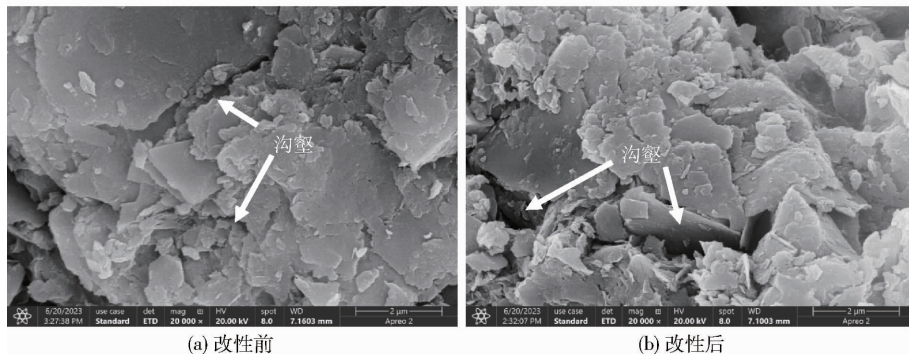


图 1 改性前后污泥生物炭的形貌对比

Fig. 1 Comparison of morphology of sludge biochar before and after modification (a: before and b: after)

$P/P_0 = 0.45$ 处观察到迟滞环,表明吸附剂中存在介孔结构,研究指出该迟滞环是由毛细凝聚现象造成^[1]。根据最新的 IUPAC 分类,改性前后吸附剂的 N_2 吸附-脱附等温曲线和迟滞环的类型可分别归属为 IV 型等温线和 III 型等温线^[14]。如表 1 所示,改性前和改性后污泥生物炭的比表面积分别为 $28.72\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $57.49\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。改性后吸附剂的孔体积从 $0.16\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $0.34\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,表明与磷酸盐共热解改性增大了污泥生物炭的孔隙结构,与 SEM 结果相对应。孔径分布如图 2(b) 所示,改性前后的污泥生物炭孔径分布都集中在 $2\sim 50\text{ nm}$

之间,说明吸附剂为介孔材料^[7]。如表 1 所示,改性前后污泥生物炭的孔径分别为 8.17 nm 和 12.68 nm ,进一步证明了与磷酸盐共热解后的污泥生物炭具有更加发达的孔隙结构。拉曼结果如图 2(c) 所示,改性前后的污泥生物炭均在 1350 cm^{-1} 和 1590 cm^{-1} 处分别出现了 D 峰和 G 峰,D 峰是碳材料缺陷、无序和低对称碳结构产生的,而 G 峰是由石墨碳中苯环对称伸缩振动和与苯环共轭 $\text{C}=\text{C}$ 键伸缩振动产生的^[8]。在磷酸盐共热解活化后,污泥生物炭的 I_D/I_G 从 1.35 减小到 1.07 ,这表明改性后污泥生物炭的石墨化程度提高。

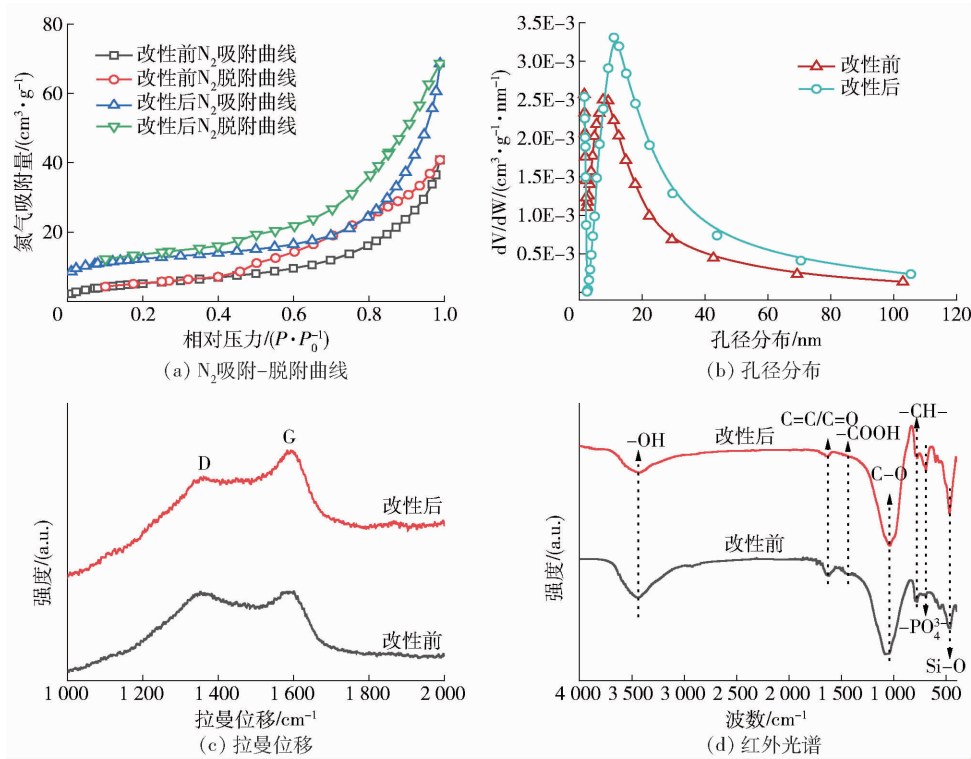


图 2 改性前、后污泥生物炭特征对比

Fig. 2 Comparative characterization of sludge biochar before and after modification

表 1 改性前后吸附剂的孔隙结构参数

Table 1 Pore structure parameters of adsorbent before and after modification

特征参数	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	孔体积/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	平均 孔径/ nm
改性前 BC	28.72	0.16	8.17
改性后 PBC	59.49	0.34	12.68

红外光谱(图 2(d))中观察到,在 BC 中存在的特征峰为 $-\text{OH}$ (3423 cm^{-1})、 $\text{C}=\text{O}/\text{C}=\text{C}$

(1628 cm^{-1})、 $\text{C}-\text{O}$ (1076 cm^{-1}) 和 $\text{P}-\text{O}/\text{P}=\text{O}$ (709 cm^{-1} 和 603 cm^{-1})^[7]。PBC 中的 $-\text{OH}$ 基团偏移至 3415 cm^{-1} ,且 $-\text{OH}$ 振动峰的强度减弱,表明磷酸氢二钾与污泥共热解促进了污泥中含 O 基团的分解,从而造成 $-\text{OH}$ 振动峰的减弱。此外,BC 和 PBC 中 $\text{C}=\text{O}/\text{C}=\text{C}$ 的波数也发生了改变,研究指出该现象是磷酸盐改性造成的^[13]。值得注意的是, $\text{C}-\text{O}$ 基团的波数和强度在改性后分别发生了偏移和增强, $\text{P}-\text{O}/\text{P}=\text{O}$ 基团也发生了更加明显的振动,表明磷酸盐改性成功^[15]。

2.2 不同因素对 PBC 吸附 Cd(Ⅱ) 的影响

2.2.1 磷酸二氢钾与污泥混合比

在 PBC 投加量 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、反应时间 1 440 min、浓度 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 及温度 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下,探究磷酸二氢钾与污泥混合比对 PBC 吸附 Cd(Ⅱ) 的影响,结果如图 3 所示。在活化比混合比为 0:1 时,原始的污泥生物炭对 Cd(Ⅱ) 的去除率仅为 54.02%。在经过磷酸二氢钾与污泥粉末共热解活化后,PBC 对水溶液中 Cd(Ⅱ) 的去除率显著增加,从结果可以看出,随着混合比的增加,Cd(Ⅱ) 去除率先增加后减少,并在混合比为 1:1 时达到最大去除率 97.07%。因此,选择 1:1 为磷酸二氢钾与污泥粉末的最佳混合比,后续试验均采用此混合比制备的 PBC 吸附剂。

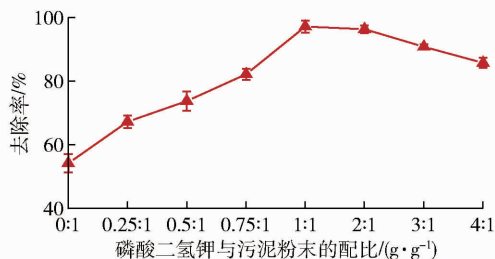


图3 配比对污泥生物炭去除 Cd(Ⅱ) 的影响

Fig.3 Effect of ratios on Cd(Ⅱ) removal by sludge biochar

2.2.2 PBC 投加量

在混合比为 1:1、反应时间 1 440 min、溶液 pH 4、浓度 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 及温度 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下,考察 PBC 投加量对去除溶液中 Cd(Ⅱ) ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的影响,结果见图 4。投加量从 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,PBC 对 Cd(Ⅱ) 的去除率从 23.12% 快速增加到 97.42%,分析指出,投加量的增加可提供更多的吸附位点,从而有利于 Cd(Ⅱ) 的去除。当投加量高于 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,PBC 对 Cd(Ⅱ) 的去除率保持在 98% 左右。一方面原因是水溶液中 Cd(Ⅱ) 的浓度仅为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,且水溶液中绝大部分的 Cd(Ⅱ) 已被去除;此外,也有研究者认为过量的吸附剂会造成团聚,并不利于水溶液中污染物到吸附剂内吸附位点上的扩散^[7]。当 PBC 的投加量从 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $4.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,PBC 对 Cd(Ⅱ) 的吸附量从 $25.12 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 减少到 $2.48 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,分析指出投加量的进一步增加将导致单位质量上吸附量的减少。因此,综合分析去除率和吸附量的影响关系,选择吸附

剂投加量为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 较适宜。

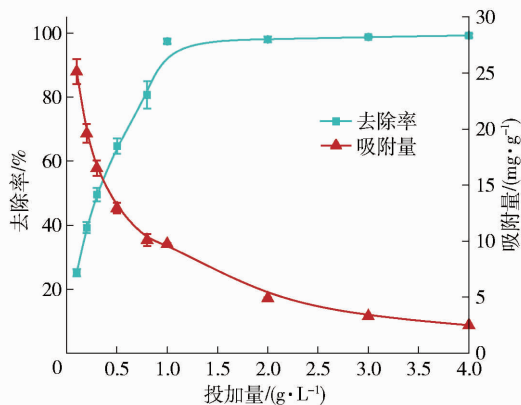


图4 投加量对污泥生物炭去除 Cd(Ⅱ) 的影响

Fig.4 Effect of dosage on Cd(Ⅱ) removal by sludge biochar

2.2.3 初始 pH 值

溶液的 pH 值是影响吸附剂去除污染物的重要因素。一方面不同 pH 值下污染物在水溶液中的存在形态不同,另一方面吸附剂表面的电荷属性受溶液 pH 值的影响显著。研究指出,在溶液 pH 值小于 8.0 时,Cd(Ⅱ) 在水溶液中存在的形态以带正电的正二价阳离子为主^[6]。此外,通常采用 Zeta 电位值来表示吸附剂在不同 pH 值的水溶液中的电荷属性。

在 PBC 投加量 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、混合比为 1:1、反应时间 1 440 min、浓度 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 及温度 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下,考察溶液初始 pH 值对 PBC 吸附 Cd(Ⅱ) 的影响,结果如图 5 所示。数据表明,在 pH 值为 2.0 时,PBC 带正电;随着 pH 值的升高,PBC 从带正电转化为负电。根据计算,PBC 的零电位点 (pH_{PZC}) 为 2.32。溶液初始 pH 值对 PBC 去除酸性溶液中 Cd(Ⅱ) 的影响结果如图 5 所示,在 pH 值为 2.0 时,PBC 对 Cd(Ⅱ) 的去除率为 34.96%;当溶液 pH 值从 2.0 升高到 4.0 时,PBC 对 Cd(Ⅱ) 的去除率从 34.96% 快速增加到 98.29%。分析指出,PBC 的表面电性从正电转为负电,将会与带正电的 Cd(Ⅱ) 产生静电吸引,从而提高了 PBC 对 Cd(Ⅱ) 的吸附量。结果表明,PBC 对 Cd(Ⅱ) 的吸附会受到静电作用的影响^[5];在溶液 pH 值为 5.0 ~ 7.0 时,PBC 对 Cd(Ⅱ) 的去除能力均保持在 98% 以上,表明 PBC 已经将水溶液中绝大部分的 Cd(Ⅱ) 去除。

2.2.4 共存离子

在 PBC 投加量 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、混合比为 1:1、反应时

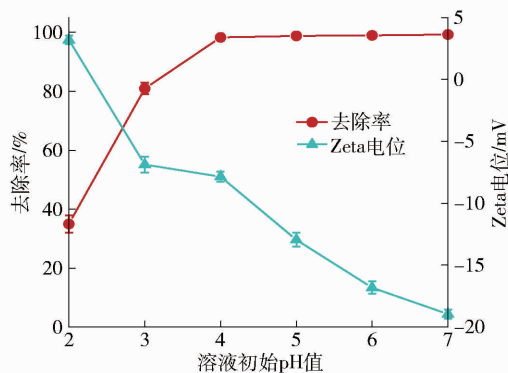


图5 溶液 pH 值对污泥生物炭去除 Cd(II) 的影响及吸附剂的 Zeta 电位分析

Fig.5 Effect of solution pH on Cd(II) removal by sludge biochar and zeta potential analysis of adsorbent

间 1 440 min、溶液 pH 4、浓度 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 及温度 25°C 的条件下,在酸性矿山废水中存在大量的阳离子(例如 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 及 Cu^{2+}),因此有必要研究这些阳离子对 PBC 去除 Cd(II) 的影响。如图 6 所示,不同浓度的 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对 PBC 去除水溶液中 Cd(II) 几乎没有影响,其去除率均保持在 97% 以上。然而 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 及 Cu^{2+} 的浓度从 $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,PBC 对水溶液中 Cd(II) 的去除率分别降低到 80.47%、88.3% 和 84.72%,这说明 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 及 Cu^{2+} 对 PBC 去除水溶液中的 Cd(II) 存在拮抗作用。根据试验结果分析,指出阳离子对 PBC 去除 Cd(II) 的抑制作用顺序为 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$,分析指出该三种重金属在吸附过程中与 Cd^{2+} 离子存在竞争吸附行为^[16]。此外,也有可能是因为 Pb^{2+} (7.71)、 Zn^{2+} (9.0) 及 Cu^{2+} (8.0) 的水解常数高于 Cd^{2+} (10.1),因此与 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 及 Cu^{2+} 共存时,PBC 对水溶液中 Cd(II) 的去除存在抑制作用^[16]。

2.3 吸附动力学

如图 7(a) 所示,PBC 去除 Cd(II) 的过程可分为三个不通的阶段:快速吸附阶段、慢速吸附阶段及吸附平衡阶段。在 10 ~ 240 min 内,PBC 对 Cd(II) 去除率从 15.42% 快速增加到 86.49%;在 300 ~ 600 min 内,PBC 对 Cd(II) 的去除率缓慢增加到 96.85%;当吸附时间增加到 720 min 时,吸附达到平衡。在吸附初始阶段 PBC 表面存在大量的可吸附位点并能够快速与水溶液中的 Cd(II) 结合,但随着反应时间的增加,表面吸附位点逐渐减少并使去

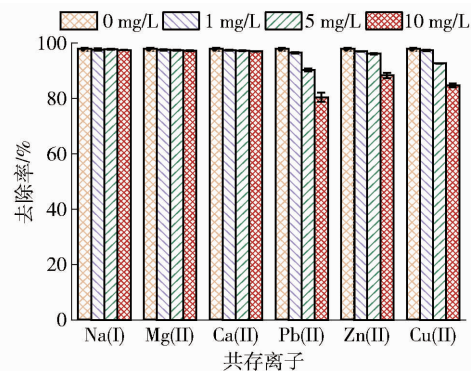


图6 共存离子对污泥生物炭去除 Cd(II) 的影响

Fig.6 Effect of co-existing ions on Cd(II) removal by sludge biochar

除率增加缓慢^[17]。

为进一步分析 PBC 去除 Cd(II) 的吸附过程,采用拟一动力学模型和拟二级动力学模型对试验数据进行拟合分析,拟合结果如图 7(b) 和 7(c) 所示。拟一级动力学模型的相关系数小于拟二级动力学拟合的相关系数,表明拟二级动力学模型能够更准确描述 PBC 吸附 Cd(II) 的过程^[7]。此外,拟二级模型得到的理论吸附量与试验得到的实际平衡吸附量数值更加接近,说明拟二级模型能够更好分析 PBC 去除 Cd(II) 的过程,同时也证实 PBC 对 Cd(II) 的去除以化学吸附(例如含 O 基团的络合、共沉淀及阳离子- π 相互作用等)为主,而物理吸附(例如静电作用和孔隙填充等)不是主要的作用机制^[2]。为了进一步探究 Cd(II) 在 PBC 上的传质过程,采用颗粒内扩散模型对试验数据进行分析。结果如图 7(d) 所示,颗粒内扩散模型将吸附过程分为 2 个阶段。第一阶段为 Cd(II) 从溶液中扩散到 PBC 上并与吸附位点相结合;第二阶段为 PBC 对 Cd(II) 的吸附达到平衡阶段。颗粒内扩散常数和边界层常数分别遵循 $K_{dl} > K_{de}$ 和 $C_1 < C_2$,表明第一个阶段在吸附过程中占主导地位^[7]。如表 2 所示,边界层常数 C_1 和 C_2 均不等于 0,且拟合直线也未通过原点,这说明 PBC 去除 Cd(II) 的吸附速率是由表面吸附和颗粒内扩散共同作用的,其中扩散起主导作用^[2]。

2.4 等温吸附试验

如图 8(a) 所示,在 Cd(II) 初始浓度为 10 ~ $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,PBC 对 Cd(II) 的吸附量快速增加;当 Cd(II) 初始浓度为 120 ~ $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,PBC 对

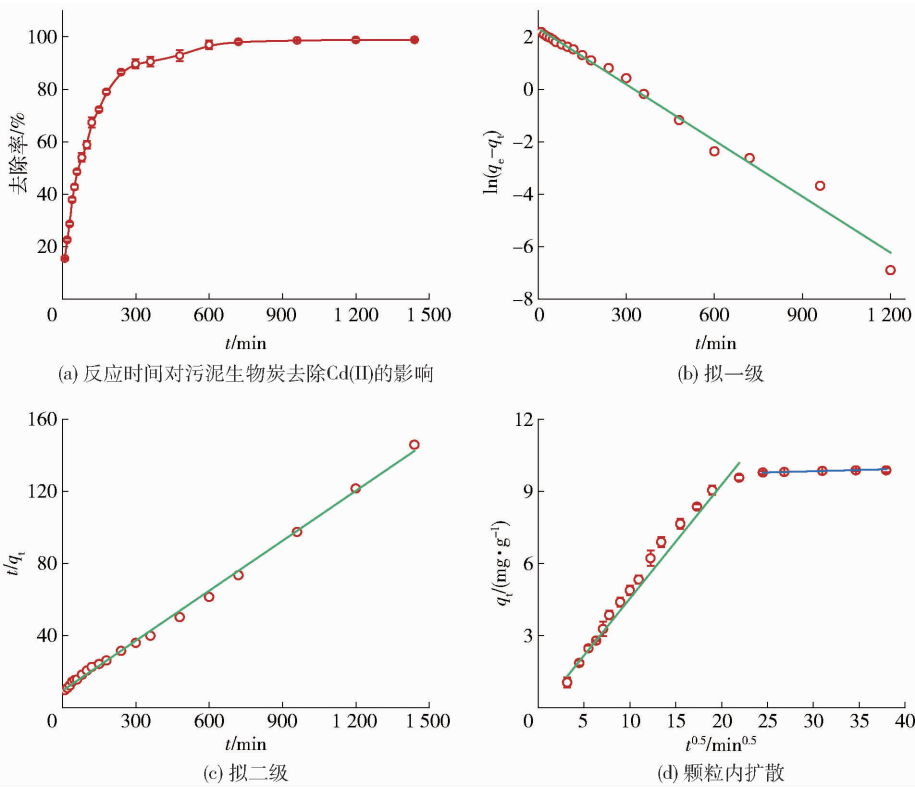


图7 PBC 吸附溶液中 Cd(II) 的动力学分析

Fig. 7 Kinetic analysis of PBC adsorption of Cd(II) in solution

表 2 PBC 去除 Cd(II) 的吸附动力学拟合参数

Table 2 Fitted parameters for adsorption kinetics of Cd(II) removal by PBC

拟合模型	参数	结果
吸附平衡量 (吸附时间 720 min)	$q_{e, \text{exp}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	9.88
	$q_{e, \text{cal}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	8.14
拟一级动力学	$k_1 / (\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$	0.713×10^{-2}
	R^2	0.985
	$q_{e, \text{cal}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	10.02
拟二级动力学	$k_2 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	0.092×10^{-2}
	R^2	0.998
	$K_{d1} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2})$	0.474
颗粒内扩散	C_1	0.198
	R_1^2	0.991
	$K_{d2} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2})$	0.010
	C_2	9.539
	R_2^2	0.970

Cd(II) 的吸附量先缓慢增加后逐渐趋于平衡。此外,当吸附温度从 15 ℃ 升高到 35 ℃ 时,PBC 对 Cd(II) 的吸附量逐渐升高,表明升温能够促进 PBC 对 Cd(II) 的吸附^[7]。为进一步分析生物炭去除 Cd(II) 的过程,通过 Langmuir 模型(式(6))和 Freundlich模型(式(7))对试验数据进行拟合分析^[7],结果如图 8(b) 和表 3 所示,两个模型的拟合系数大小关系为 Langmuir > Freundlich, 这表明 Langmuir 模型可以更好地描述 PBC 吸附水溶液中 Cd(II) 的过程,同时也表明吸附行为是单一且均匀的过程^[7,14]。根据 Langmuir 模型,PBC 在 15 ℃、25 ℃ 及 35 ℃ 下对 Cd(II) 的最大理论吸附量分别为 121.13 mg·g⁻¹、132.77 mg·g⁻¹ 和 139.44 mg·g⁻¹,说明升高温度能够增强 PBC 对 Cd(II) 的去除能力,也表明 PBC 对 Cd(II) 的去除过程属于吸热反应^[7]。

2.5 机理分析

为了探究 PBC 对水溶液中 Cd(II) 去除的潜在机理,采用 FTIR、XRD 和 XPS 技术对吸附前后的 PBC 进行表征分析,结果见图 9、图 10。

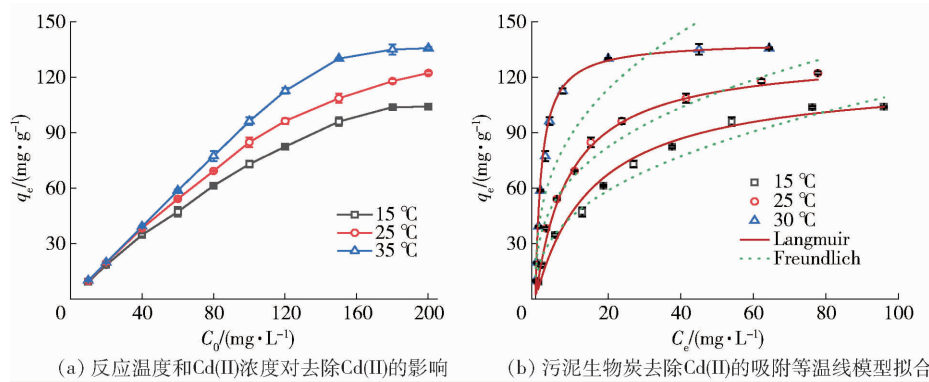


图 8 PBC 吸附溶液中 Cd(II) 的等温线拟合
Fig. 8 Isotherm fitting of PBC adsorption of Cd(II) in solution

表 3 PBC 去除 Cd(II) 的等温线拟合参数
Table 3 Isotherm fitting parameters for Cd(II) removal by PBC

温度	Langmuir			Freundlich		
	$Q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2	$K_f/(\text{mg}^{1-n}\cdot\text{L}^n\cdot\text{g}^{-1})$	n	R^2
15 °C	121. 131	0. 063	0. 990	18. 023	2. 538	0. 979
25 °C	132. 769	0. 108	0. 994	30. 308	2. 603	0. 974
35 °C	139. 444	0. 611	0. 993	40. 365	2. 899	0. 928

图 9(a) 结果表明,在吸附 Cd(II) 后,PBC 上的一OH 振动峰从 3 420 cm⁻¹ 偏移至 3 442 cm⁻¹。此外,C—O 振动峰的波数也发生了略微的偏移,从 1 038 cm⁻¹ 偏移到 1 039 cm⁻¹,PBC 上的 C=O/C=C 基团从 1 637 cm⁻¹ 偏移到 1 631 cm⁻¹。分析之前的研究结果,表明吸附剂上的一OH、C=O 及 C—O 在吸附 Cd(II) 后发生的波数偏移皆源自基团与 Cd 之间发生的络合反应,这也说明 PBC 上的含 O 基团在吸附 Cd(II) 的过程中起到至关重要的作用^[16]。此外,C=C 基团的变化被认为是碳骨架上的 C=C 基团为 Cd(II) 的吸附提供了 π 电子,并与阳离子 Cd(II) 之间形成阳离子- π 相互作用^[8-9]。PBC 上的 PO₄³⁻ 基团在吸附后出现了振动减弱,表明 PO₄³⁻ 基团在吸附过程中发生溶解并与阳离子 Cd(II) 发生沉淀反应。Wu 等^[8] 研究表明,生物炭中无机矿物成分(例如碳酸盐及磷酸盐等)在去除 Cd(II) 的过程中,生物炭会发生碳酸盐/磷酸盐溶解现象,并与 Cd(II) 形成沉淀。FTIR 分析表明,吸附剂中的含 O 基团(例如—OH、C=O 及 C—O)与 Cd(II) 之间发生了络合反应,碳骨架上的 C=C 结构会与 Cd(II) 之间形成阳离子- π 相互作用。

图 9(b) 结果表明,PBC 吸附 Cd(II) 之后,PBC 中主要存在的特征峰为二氧化硅和白云母,表明

PBC 结构较为稳定。与吸附前 PBC 的 XRD 图谱相比仍存在一定的差异,2 θ = 20. 98° 处的二氧化硅特征峰在吸附后,峰的强度出现了增强并且 2 θ 偏移到 20. 8° 处,这可能是生成的磷酸镉沉淀与二氧化硅峰相互叠加导致的偏移^[18]。此外,在 37. 66° 处形成了新的磷酸镉特征峰,这说明 PBC 中的磷酸盐在吸附过程中释放到水溶液中并与二价阳离子 Cd(II) 形成沉淀^[6,8]。同时,在 2 θ = 36. 56° 和 42. 52° 处的衍射峰变得更加的尖锐且峰的强度也发生了增强,这可能是由于焦磷酸镉沉淀造成的^[15]。这也说明磷酸二氢钾与污泥共热解为 Cd(II) 的去除提供了更多的途径。

在吸附后 PBC 的 XPS 全图谱中观察到了 Cd 3d 的特征峰(图 10(a)),表明水溶液中的 Cd(II) 成功被 PBC 去除。如图 10(b) 所示,Cd 3d 的精细谱峰分为 Cd 3d_{5/2} 和 Cd 3d_{3/2} 两个特征峰,其结合能分别为 405. 62 eV 和 412. 35 eV^[18]。如图 10(c) 所示,PBC 上的 C 1s 精细谱分为 C=C/C—H、C—O 和 C=O 三个特征峰^[9]。在吸附后,C=O 的相对含量从 17. 65% 下降到 15. 48%,而 C—O 的绝对含量从 22. 85% 增加到 26. 67%。C—O 的结合能从 286. 27 eV 下降到 286. 24 eV,C=O 基团的结合能从 288. 01 eV 升高到 288. 17 eV。表明 PBC 上的含

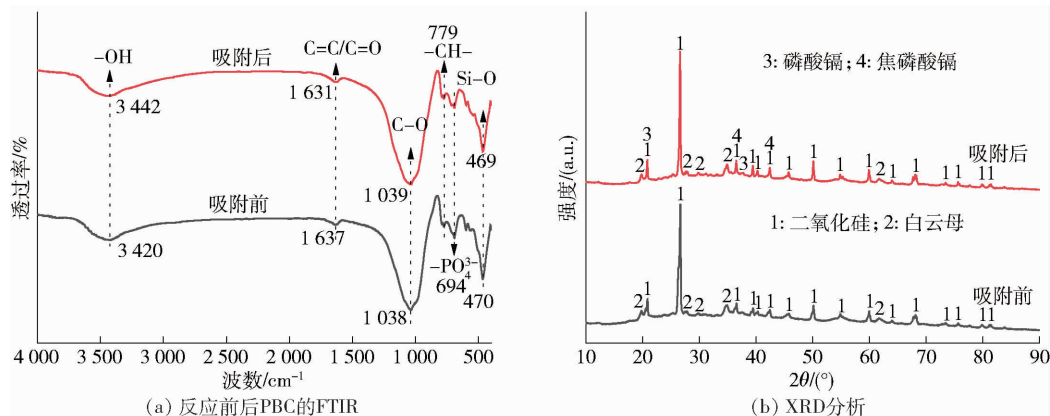


图9 PBC 吸附 Cd(II) 前、后的 FTIR 及 XRD 分析

Fig.9 FTIR and XRD analysis of PBC before and after Cd(II) adsorption

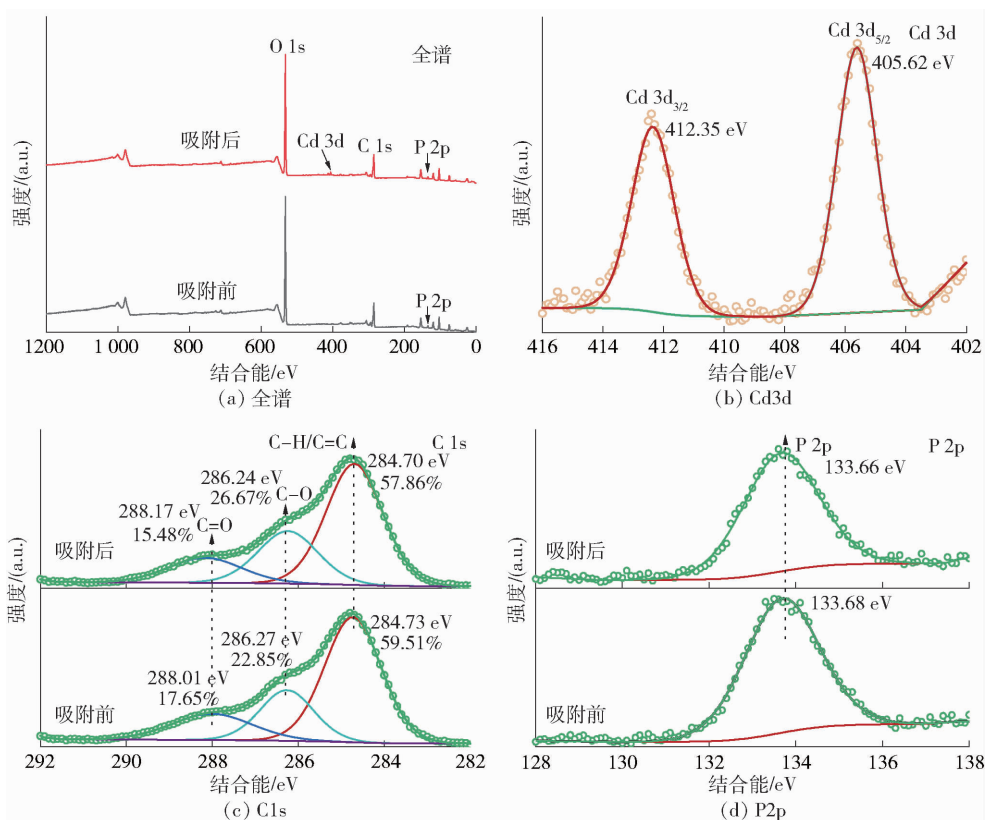


图10 反应前后 PBC 的 XPS 图谱分析

Fig.10 XPS spectra analysis of PBC before and after the reaction

O 基团与 Cd(II) 之间发生络合反应,并形成 Cd—O 配合物,使得含 O 基团的相对含量和结合能变化^[8]。值得注意的是, C = C/C—H 的含量从 59.51% 降低到 57.86%, 结合能从 284.83 eV 降低到 284.80 eV, 说明 PBC 上碳骨架中的 C = C/C—H 结构在吸附过程中为 Cd(II) 的去除提供 π 电子,

并形成阳离子- π 相互作用^[18]。在 PBC 去除 Cd(II) 后, P 2p 特征峰(图 10(d))的结合能从 133.68 eV 偏移到 133.66 eV, 这说明 PBC 上的 P 参与了 Cd(II) 的去除过程, 这可能是 PBC 上的磷酸盐溶解并与水溶液中的 Cd(II) 形成磷酸镉/焦磷酸镉沉淀, 使得 P 2p 特征峰结合能发生偏移^[15,19]。

根据上述结果分析,指出 PBC 对去除水溶液中 Cd(II) 的潜在机理包括以下几种方式:①PBC 上含 O 基团(例如羟基、羧基等)与 Cd(II) 之间发生络合反应并形成 Cd—O 络合物;②水溶液中的 Cd(II) 与 PBC 的碳骨架中 C=C/C—H 结构之间存在阳离子- π 相互作用;③PBC 上的含 P 矿物溶解会与 Cd(II) 形成磷酸镉/焦磷酸镉沉淀物;④PBC 与阳离子 Cd(II) 之间的静电作用。

3 结论

针对含 Cd(II) 废水中 Cd(II) 的去除,本文以城市污泥作为合成生物炭的前驱体,选择低成本且无二次污染的磷酸二氢钾与城市污泥进行共热解制备污泥生物炭(PBC),并考察混合比对 PBC 吸附性能的影响,还进行了单因素试验、动力学试验、等温吸附试验、FTIR 表征分析等,得出以下主要结论。

1) 相比于原始的污泥生物炭,磷酸氢二钾与城市污泥共热解制备的活化生物炭的孔隙结构更发达且石墨化程度更高。在混合比例为 1:1 时,共热解的污泥生物炭具有最佳的 Cd(II) 去除率。在溶液 pH 值为 4~7 的范围内,PBC 对 Cd(II) 的去除率均保持在 98% 以上。

2) 在吸附温度 25 °C、投加量 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 以及 Cd(II) 浓度为 $10 \sim 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,PBC 对 Cd(II) 的最大吸附能力为 $132.77 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

3) 共存离子 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对 PBC 去除 Cd(II) 的影响忽略不计,而 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 及 Cu^{2+} 对 PBC 去除 Cd(II) 存在抑制作用。

4) PBC 对 Cd(II) 的去除行为符合拟二级动力学模型和 Langmuir 模型,这说明 PBC 对 Cd(II) 的去除是一种单一且均匀的化学吸附。

5) PBC 对 Cd(II) 的去除机理包括络合、Cd(II)- π 相互作用及共沉淀。

PBC 可以通过城市污泥一步热解制备,且对 Cd(II) 能够高效去除,在酸性含 Cd(II) 废水的处理中具有应用潜力。未来研究会考虑采用酸浸法、氨浸法及电积置换法等从吸附后的改性污泥生物炭中回收镉。

[参考文献]

[1] 王森,李泽兵,孙晓宇,等. 硫酸盐还原菌处理酸性矿山废水研究进展[J]. 有色金属(矿山部分), 2022, 74(6): 10-18.

WANG Miao, LI Zebing, SUN Xiaoyu, et al. Research progress on the treatment of acid mine drainage by sulfate-reducing bacteria[J]. Nonferrous Metals(Mining Section), 2022, 74(6): 10-18.

[2] 吴权佳,王铎,叶涛,等. 剩余污泥裂解灰陶粒吸附酸性矿山废水中 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 性能及机理[J]. 有色金属(冶炼部分), 2023(8): 149-158.

WU Jiaquan, WANG Duo, YE Tao, et al. Performance and mechanism of Zn^{2+} , Cu^{2+} and Pb^{2+} adsorption by surplus sludge lysed ash ceramsite in acid mine drainage[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2023, 8: 149-158.

[3] 胡卫文,陈坤,阳自霖,等. 粗铅冶炼过程中砷镉铊的走向分布及治理措施[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(2): 147-155.

HU Weiwen, CHEN Kun, YANG Zilin, et al. Distribution and treatment measures of arsenic, cadmium and thallium in the process of crude lead s melting[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(2): 147-155.

[4] 任洁青,王朝旭,张峰,等. 改性稻壳生物炭对水中 Cd^{2+} 的吸附性能研究[J]. 生态与农村环境学报, 2021, 37(1): 73-79.

REN Jieqing, WANG Chaoxu, ZHANG Feng, et al. Adsorption of Cd^{2+} from aqueous solution by modified rice husk-derived biochars [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2021, 37(1): 73-79.

[5] GAO L Y, DENG J H, HUANG G F, et al. Relative distribution of Cd^{2+} adsorption mechanisms on biochars derived from rice straw and sewage sludge [J]. Bioresource Technology, 2019, 272: 114-122.

[6] FENG Z Y, CHEN N, LIU T, et al. KHCO_3 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.

[7] 莫官海,谢水波,曾涛涛,等. 污泥基生物炭处理酸性含 U(VI) 废水的效能与机理[J]. 化工学报, 2020, 71(5): 2352-2362.

MO Guanhai, XIE Shuibao, ZENG Ttaotao, et al. The efficiency and mechanism of U(VI) removal from acidic wastewater by sewage sludge-derived biochar [J]. CIESC Journal, 2020, 71(5): 2352-2362.

[8] WU J W, WANG T, WANG J W, et al. A novel modified method for the efficient removal of Pb and Cd from wastewater by biochar: enhanced the ion exchange and precipitat on capacity[J]. Science of the Total Environment, 2021, 754: 142150.

[9] WU Z Y, CHEN X X, YUAN B L, et al. A facile foaming-polymerization strategy to prepare 3D MnO_2 modified biochar-based porous hydrogels for efficient removal of Cd(II) and Pb(II) [J]. Chemosphere, 2020, 239: 124745.

[10] XIANG G, LONG S X, LIU H J, et al. Cd(II) removal from aqueous solutions by pomelo peel derived biochar in a permeable reactive barrier: modelling, optimization and mechanism [J]. Materials Research Express, 2021, 8(11): 115508.

[11] XIAO J, HU R, CHEN G. Micro-nano-engineered nitrogenous bone biochar developed with a ball-milling technique for high-

- efficiency removal of aquatic Cd(II), Cu(II) and Pb(II) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 387: 121980.
- [12] GAO R L, FU Q L, HU H Q, et al. Highly-effective removal of Pb by co-pyrolysis biochar derived from rape straw and orthophosphate[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 371: 191 – 197.
- [13] MIAO Q C, LI G H. Potassium phosphate/magnesium oxide modified biochars: interfacial chemical behaviours and Pb binding performance [J]. Science of the Total Environment, 2021, 759: 143452.
- [14] MENG X, HU R. Nitrogen/phosphorus enriched biochar with enhanced porosity activated by guanidine phosphate for efficient passivation of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) [J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 323: 115071.
- [15] HUANG K, HU C X, TAN Q L, et al. Highly efficient removal of cadmium from aqueous solution by ammonium polyphosphate-modified biochar[J]. Chemosphere, 2022, 305: 135471.
- [16] CHEN S, ZHONG M, WANG H, et al. Study on adsorption of Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , and Zn^{2+} by the KMnO_4 modified biochar derived from walnut shell [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2022, 20(2): 1551 – 1568.
- [17] DU H, XI C X, TANG B B, et al. Performance and mechanisms of NaOH and ball-milling co-modified biochar for enhanced the removal of Cd^{2+} in synthetic water: a combined experimental and DFT study[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2022, 15 (6): 103817.
- [18] MO G H, GAO X. Mitigation of Cd(II) contamination in aqueous solution and soil by multifunctional hydroxyapatite/sludge biochar composite [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023, 30(37): 87743 – 87756.
- [19] SUN C, CHEN T, HUANG Q X, et al. Enhanced adsorption for Pb(II) and Cd(II) of magnetic rice husk biochar by KMnO_4 modification[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(9): 8902 – 8913.

Removal of Cd(II) from acidic wastewater by phosphate-modified sludge biochar

LIU Qiaohui¹, XIE Fang¹, LU Xujia², YANG Jiangfeng³, XU Liangquan⁴, TAN Weijia⁵

(1. School of Engineering, Zhengzhou Technology and Business University, Zhengzhou 45400, China;

2. School of Civil Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 611756, China;

3. The 3th Engineering Co. , Ltd. , The Second Public Bureau of China Communications, Xi'an 710016, China;

4. China Construction Eighth Engineering Bureau Co. , Ltd. , Shanghai 200135, China;

5. College of Geological Engineering and Survey, Chang'an University, Xi'an 710054, China)

Abstract: Acidic Cd(II)-containing wastewater is commonly treated by adsorption for the removal of Cd(II). Biochar exhibits a strong affinity for heavy metals; however, raw biochar generally has a relatively low specific surface area and limited active sites. Activation can enhance the pore structure of biochar. In this study, municipal sludge was used as the precursor for biochar synthesis, and potassium dihydrogen phosphate (KH_2PO_4), a low-cost and environmentally friendly agent that causes no secondary pollution, was co-pyrolyzed with the sludge to produce phosphate-modified sludge biochar (PBC). The effect of the mixing ratio on the adsorption performance of PBC was investigated. In addition, single-factor experiments, adsorption kinetics, isotherm studies, and FTIR analyses were conducted, leading to the following main conclusions: PBC possesses a well-developed pore structure and a high degree of graphitization. When the mass ratio of KH_2PO_4 to municipal sludge was 1:1, PBC exhibited the highest Cd(II) removal efficiency, maintaining a removal rate above 98% within a solution pH range of 4 – 7. Under conditions of 25 °C, an adsorbent dosage of $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, and an initial Cd(II) concentration of 10 – 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, the maximum adsorption capacity of PBC for Cd(II) reached 132.77 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. The coexisting ions Na^+ , Ca^{2+} , and Mg^{2+} had negligible effects on Cd(II) removal by PBC, whereas Pb^{2+} , Zn^{2+} , and Cu^{2+} exhibited inhibitory effects. The adsorption behavior of PBC toward Cd(II) followed the pseudo-second-order kinetic model and the Langmuir isotherm model, indicating that the removal process was dominated by monolayer chemical adsorption. The mechanisms involved in Cd(II) removal by PBC included complexation, Cd(II)- π interactions, and co-precipitation.

Key words: acidic Cd(II)-containing wastewater; cadmium removal; municipal sludge; potassium dihydrogen phosphate; pyrolysis; phosphate-modified sludge biochar (PBC); adsorption performance; adsorption mechanism