



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202208155 中图分类号 X703 文献标识码 A

李舒舒, 宋明珊, 童琳, 等. 负载铝铈污泥生物炭对模拟废水的强化除氟作用[J]. 环境工程学报, 2023, 17(3): 750-760. [LI Shushu, SONG Mingshan, TONG Lin, et al. Enhanced fluoride removal from simulated wastewater by aluminum-cerium loaded sludge biochar[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(3): 750-760.]

负载铝铈污泥生物炭对模拟废水的强化除氟作用

李舒舒, 宋明珊, 童琳, 缪颖, 叶长青[✉]

南通大学公共卫生学院, 南通 226019

摘要 以市政污泥为原料, 通过热解、活化及共沉淀工艺制备了铝铈负载污泥生物炭复合材料 (Al/Ce-CSBC), 运用多种分析技术表征了材料形貌、比表面积及结构特征, 通过模拟废水的批量吸附实验, 考察了 pH、初始氟离子质量浓度及吸附时间对 Al/Ce-CSBC 吸附氟性能的影响, 最后探究了其除氟机制。结果表明, 活化和改性均提高污泥生物炭的比表面积, 其中 Al/Ce-CSBC 具有丰富的狭缝形介孔, 比表面积为 $176.36 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, pH_{PZC} 为 9.5。负载于材料表面的无定形铝/铈氧化物是主要吸附组分, 且发挥了双金属协同作用, 在 $\text{pH}=4.0\text{--}9.0$ 内其可保持较高的吸附容量。吸附动力学符合伪二级模型, 吸附等温线符合 Freundlich 模型。最大吸附容量可达到 $41.74 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 显著优于其他常见生物炭材料。其吸附机理主要包括静电吸附、离子交换和表面络合。本文可为污泥的资源化利用提供重要的参考。

关键词 污泥; 生物炭; 负载铝铈; 除氟; 吸附

氟污染是一个全球性问题, 特别是在发展中国家^[1], 其中钢铁冶金、铝电解、铅锌冶炼、铜冶炼、光伏产业、锂离子电池等冶金行业是氟污染的主要来源^[2]。过量摄入氟化物将会对人体产生有害影响, 阻碍儿童生长发育^[3]。我国对地表水体及生活饮用水中的氟化物质量浓度有严格的限值, 也不断强化关于氟化物排放的管控。目前, 水体中氟化物的去除技术主要有沉淀絮凝法、膜处理法、离子交换法、吸附法^[4-7], 其中吸附法具有产生无害废物数量少、材料成本低、操作简便等优点, 被认为是最有前途的除氟方法。

生物炭具有较大的比表面积, 表面含有丰富的含氧官能团, 且相对廉价, 可作为新型吸附材料用于环境修复领域^[8-9]。近年来, 已有关于不同生物质来源(改性)生物炭除氟应用的研究报道。汤家喜等^[10]利用花生壳、玉米秸秆制备的生物炭, 最大吸附容量为 $1.18 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 邱会华等^[11]制备的氢氧化钾活化的荷叶基生物炭, 最大吸附容量为 $0.85 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 张涛等^[12]制备了铁改性猪粪生物炭, 最大吸附容量为 $4.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 徐凌云等^[13]制备了铝负载酒糟生物炭, 最大吸附容量为 $18.05 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; FENG 等^[14]利用城市污水处理厂污泥合成的改性污泥生物炭最大吸附容量高达 $30.49 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。显然, 不同原料衍生的生物炭吸附除氟能力不尽相同, 其中由于污泥含有更高含量的亲氟矿物, 其衍生的污泥生物炭对氟的吸附能力最强。但是, 未经改性的污泥生物炭直接除氟效果并不理想, 一般需要通过铝、铁等金属的负载以提高其吸附性能。近年来发现镧^[15]、铈^[16]、钇^[17]等

收稿日期: 2022-08-30; 录用日期: 2023-02-14

基金项目: 南通市科技计划 (MS12020076)

第一作者: 李舒舒 (1996—), 女, 硕士研究生, 3045524693@qq.com; ✉通信作者: 叶长青 (1973—), 男, 博士, 副教授, cqye@ntu.edu.cn

稀土金属有更好的亲氟性，可用于氟化物的去除，但是单独使用成本较高，如与铁或铝复合使用，有望发挥协同作用并降低成本。另外，我国污泥产量巨大，据统计2021年我国含水率80%的城市污泥产量已超过 $6\,000\times 10^4\text{ t}$ ^[18]。当前污泥的主流处置方式包括干化焚烧、污泥堆肥和卫生填埋，都可能产生二次污染，对环境造成巨大的风险^[19-20]。因此，研发基于污泥生物炭的复合改性除氟材料，拓展污泥资源化利用途径，实现以废治废，具有较好的开发前景。

本研究以南通市政污泥为原料，通过缺氧热解-醋酸钾活化-铝铈改性工艺，制备了铝铈改性污泥生物炭(Al/Ce-CSBC)，运用SEM、EDS、BET、XRD及XPS等技术对材料吸附前后的表面形态和结构特征进行了表征和分析，探究了Al/Ce-CSBC对模拟废水中氟离子的吸附行为和吸附机理，以期对污泥生物炭在除氟的资源化利用研究提供参考。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

干化污泥来自南通市某污水处理厂，在90℃鼓风干燥箱中干燥12h后，粉碎过50目筛备用。所用试剂包括六水合氯化铝($\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、七水合氯化铈($\text{CeCl}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、氟化钠(NaF)、醋酸钾(CH_3COOK)、氢氧化钠(NaOH)等均为分析纯。准确称取2.21g干燥的氟化钠粉末溶解在1000mL去离子水中，配置成氟离子质量浓度为 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的储备液，移取适量储备液用去离子水稀释，配成一定初始氟离子质量浓度的含氟模拟废水。

1.2 双金属改性污泥生物炭的制备

污泥的热解制备生物炭。称取5.00g经干燥的污泥粉末置于坩埚中，用锡纸包裹，放入马弗炉中以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度升至650℃，并保持温度1h。将热解后的污泥与醋酸钾按质量比1:2的比例混合，再次放入马弗炉中以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度升至650℃热解1h，离心洗涤3次，并在80~90℃下干燥8h。第1次热解污泥生物炭产物产量为3.21g，记为SBC；与醋酸钾混合的第2次热解产物产量为4.29g，记为CSBC。

生物炭的金属改性。将事先称取的1.00g CSBC加入体积总量为50mL的氯化铝($0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、氯化铈($0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)或两者的等体积混合溶液中，磁力搅拌2h，用 $1.00\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液调节溶液pH至7.5，搅拌12h。离心洗涤3次，最后在80~90℃下干燥8h得到改性污泥生物炭材料。对铝、铈以及铝铈联合改性的污泥生物炭分别命名为Al-CSBC、Ce-CSBC以及Al/Ce-CSBC，其中Al/Ce-CSBC的产量为1.29g。

1.3 样品的表征与分析

利用扫描电子显微镜(SEM)(Gemini SEM 300, 德国)分析样品的表面形态；利用能谱仪(EDS)分析样品表面的元素；采用比表面积及孔径分析仪(ASAP2460, 美国)分析样品的比表面积和孔径；采用X射线粉末衍射仪(XRD)(Ultima IV, 日本)分析样品的物相组成及结构；采用X射线光电子能谱仪(XPS)(K-Alpha+, 美国)用于确定生物炭表面的成分和价态。

1.4 吸附实验

准确称取0.04g吸附剂(Al/Ce-CSBC)置于离心管中，加入40mL氟离子质量浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的模拟废水，立刻移至恒温振荡箱中以 $140\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度振荡20h，过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜后，用氟离子选择电极(PXSJ-216F)测量滤液中氟离子的质量浓度，每次实验重复3次。pH影响实验只改变pH(3.0~10.0)，其余参数不变。吸附等温线实验改变氟离子初始质量浓度($5\sim 100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)，采用Langmuir模型和Freundlich模型对实验数据进行拟合。

吸附动力学实验在盛有2000mL氟离子初始质量浓度 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶液的烧杯中进行，调节并保持溶液pH为6.0，将2.00g吸附剂加入其中后开始磁力搅拌，至规定时间抽取20mL混合液过滤，

测量滤液中氟离子的质量浓度。采用 Lagergren 伪一阶、伪二阶模型以及 Weber-Morris 模型对实验数据进行拟合。

2 结果与讨论

2.1 污泥生物炭的特征

图 1 为 SBC、CSBC、Al/Ce-CSBC 及吸附后的复合负载改性材料 (F-Al/Ce-CSBC) 的 SEM 图像。SBC 表面呈现片状和层状结构, 经醋酸钾活化后的 CSBC 表面呈现堆砌的颗粒状结构, 经改性后的 Al/Ce-CSBC 表面呈块状且附着颗粒状结构, 吸附后的 F-Al/Ce-CSBC 与 Al/Ce-CSBC 表面形态区别不大。图 2 为 SBC 和 Al/Ce-CSBC 的 EDS 图谱, SBC 的表面元素主要为 O、C、Ca 及 Fe, Al/Ce-CSBC 的表面元素主要为 C、O、Si 和 Ce。由表 1 可见, 相对于 SBC, Al/Ce-CSBC 表面 C 和

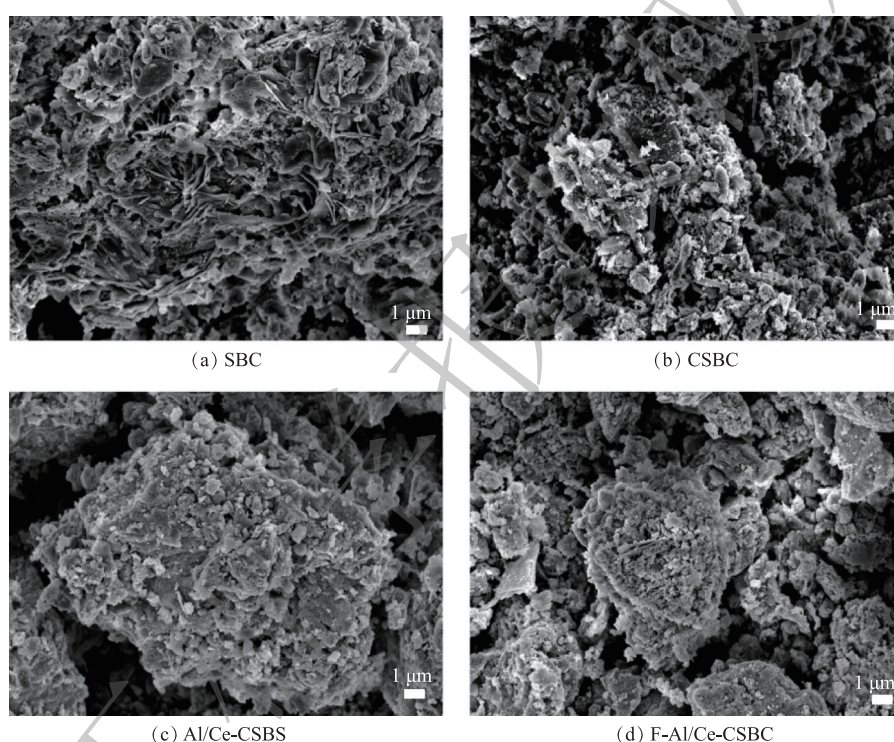


图 1 SBC、CSBC、Al/Ce-CSBC 及 F-Al/Ce-CSBC 的 SEM 图像

Fig. 1 SEM images of SBC, CSBC, Al/Ce-CSBC and F-Al/Ce-CSBC

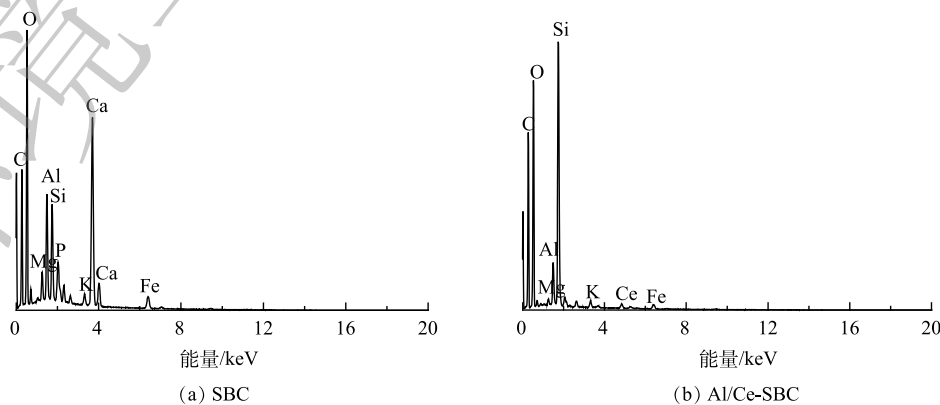


图 2 SBC 及 Al/Ce-CSBC 的 EDS 图谱

Fig. 2 EDS images of SBC and Al/Ce-CSBC

Ce 的含量有所增加，O 和 Ca 的含量有所降低。前者表明 Ce 的成功负载以及通过醋酸钾活化引入了大量的碳；后者与金属矿物组分的溶解损失有关，其中 Ca 的损失最严重，其含量从 SBC 的 16.4% 降至改性后的 0.2%，几乎完全消失。

表 1 样品元素含量变化
Table 1 Changes in the element content of the samples %

样品	O	C	Ca	Fe	Al	Si	P	Mg	K	Ce
SBC	39.9	28.0	16.4	4.0	3.7	3.4	1.1	1.0	0.8	0
Al/Ce-CSBC	35.1	46.8	0.2	1.8	1.7	10.9	0	0.2	0.6	2.3

从图 3(a)、图 3(c) 和图 3(e) 的 N₂ 吸附/脱附等温线可以看出，3 种样品等温线都属于 IV 类，且

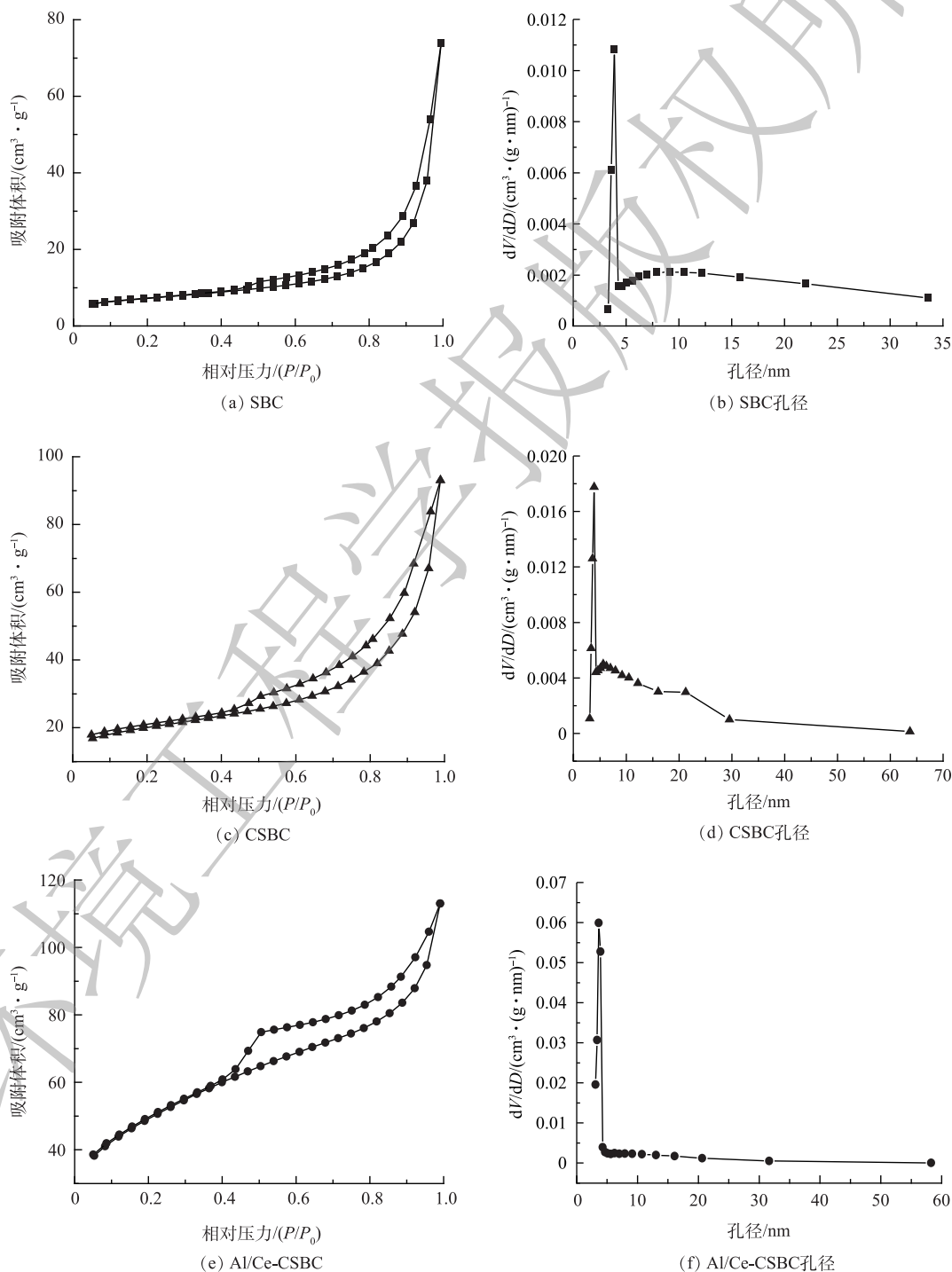


图 3 吸附材料的 N₂ 吸附/脱附等温线与孔径分布

Fig. 3 N₂ adsorption and desorption isotherms and pore distribution of adsorbents

具H3型回滞环特征,表明样品内部存在丰富狭缝形介孔。图3(b)、图3(d)和图3(f)的孔径分布结果表明,经醋酸钾活化和复合负载改性后的CSBC及Al/Ce-CSBC材料孔径分布更呈多样化,但尖锐峰向更小孔径方向移动,其平均孔径应减小,这在表2中得到验证。由表2可见,SBC经活化和改性后,平均孔径变小,但孔容和比表面积有所增大。比表面积由原来的 $25.59 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增至活化后的 $69.78 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 及改性后的 $176.36 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,平均孔径则相应由 13.4 nm 降至 11.4 nm 和 6.6 nm 。活化和改性均能显著增加比表面积,可能是由于醋酸钾在活化过程中分解产生大量的 CO_2 ,以及改性溶液中酸溶解样品中大量的 CaCO_3 ,使得生物炭片层开裂,暴露出更多更小孔径的介孔。

图4(a)为SBC、CSBC、Al/Ce-CSBC和F-Al/Ce-CSBC的XRD图谱。其中SBC中含有明显的 SiO_2 和 CaCO_3 的衍射峰,CSBC中 SiO_2 和 CaCO_3 的峰强明显下降,表明该矿物组分的部分消溶,可能是醋酸钾活化促进了 SiO_2 和 CaCO_3 在高温的消溶/蚀刻反应,进而形成较小的孔隙和较大的比表面积。改性后的Al/Ce-CSBC中 CaCO_3 的衍射峰则完全消失,可能是改性过程引入的金属盐水解产生强酸,使得残留的 CaCO_3 被进一步完全溶解,形成更小的孔隙和更大的比表面积,这与前述关于Ca元素及孔隙的变化相一致。相对于SBC,CSBC和Al/Ce-CSBC中的 SiO_2 的峰强均有不同程度的降低,表明活化和改性对 SiO_2 也有一定的消溶作用。由Al/Ce-CSBC的XRD图谱可知,改性污泥生物炭有 SiO_2 及少量的 Al_2SiO_5 晶体,前者是污泥自有残留,后者应为溶出的硅与改性引入的铝反应的产物,此外并没有出现铝和铈的其他晶体结构,表明改性金属主要以无定形负载于污泥生物炭的表面。除了二氧化硅晶体峰强度有略微降低,吸附氟后材料(F-Al/Ce-CSBC)的XRD图谱与吸附前基本一致,表明材料中的晶体结构稳定,推测其不参与对氟的吸附过程,无定形双金属羟基/氧化物应是主要吸附活性组分。由XPS图谱(图4(b))可知,SBC在 346.89 eV 处有较强的Ca2p信号,在CSBC相对减少,在Al/Ce-CSBC及F-Al/Ce-CSBC则完全消失,趋势与XRD一致,再次验证了碳酸钙的逐步溶解至完全消失的过程。Al/Ce-CSBC的XPS图谱中 74.97 eV 和 885.72 eV 处的峰分别对应Al2p和Ce3d,表明铝和铈的成功负载,这与EDS和XRD的结果一致。

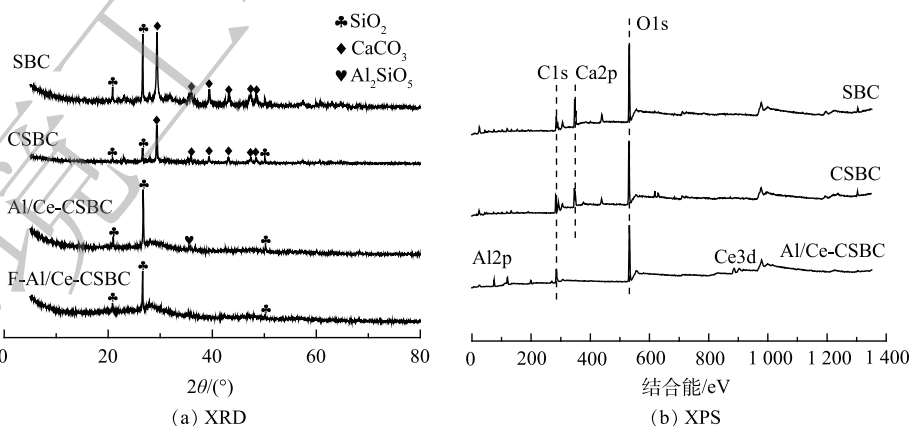


图4 SBC、CSBC、Al/Ce-CSBC及F-Al/Ce-CSBC的XRD和XPS图谱

Fig. 4 XRD and XPS patterns of SBC, CSBC, Al/Ce-CSBC and F-Al/Ce-CSBC

图5较直观地显示了上述活化和改性过程的物性变化,即活化过程促进污泥生物炭中二氧化硅和碳酸钙晶体部分消溶,同时醋酸钾发生气化反应,产生造孔作用^[21],使得CSBC的比表面积

增大(表2);改性过程铝铈被成功负载,碳酸钙完全消失,形成更多的细小孔径,造孔作用更明显,比表面积增加更显著,而少量二氧化硅溶解后与铝(III)形成硅酸铝晶体。

不同合成阶段和金属改性的材料对F的吸附容量如图6所示,原始污泥生物炭SBC的吸附容量为 $5.42 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,经醋酸钾活化后得CSBC的吸附容量则下降至 $2.90 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,可能是SBC经活化后,部分有利于除氟的矿物(主要是含Ca矿物)溶解流失所致。CSBC再经金属改性后的吸附容量均有提升,但不同金属/金属组合改性提升程度不同,单一的Ce和Al改性使材料吸附容量分别提升了44%和157%,而Al-Ce联合改性则提升了228%,高于2种单一金属改性材料提升量之和,这表明铝铈双金属改性发挥了协同作用。

2.2 pH对吸附的影响

pH对Al/Ce-CSBC材料的吸附影响如图7所示,在氟离子初始质量浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,在酸性范围内,吸附容量随着pH的增加逐渐升高,在 $\text{pH}=6.0$ 时达到最高值 $9.43 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,随后随着pH的增加而逐渐降低,pH升至9.0以上,则急剧下降,其除氟率也有类似规律。Al/Ce-CSBC在溶液 $\text{pH}=4.0\sim 9.0$ 内均有75%以上的除氟率,这是由于生物炭的分散作用,将更多的活性位点充分暴露,使得其有更宽的pH适用范围^[22]。同时考察了该体系吸附前后的pH变化,其结果见图8(a)。当 $\text{pH}<6.0$ 时,吸附平衡后的pH有所升高,反之则有所降低,表明Al/Ce-CSBC吸附材料具有一定的pH缓冲作用,FENG等^[14]研究其他氧化铝材料也有类似结果,认为该缓冲作用由铝盐的两性性质引起,具体表现为固态金属氧化物表面水解羟基化和质子化作用,详见后文机理分析部分。图8(b)为不同pH下Al/Ce-CSBC的Zeta电位变化。由图可见,该材料的零电位点(pH_{PZC})高达9.5,表明吸附剂在一定的碱性范围仍带正电荷,可能是因为Al/Ce-CSBC的比表面积较大,具有较好分散性,使得其表面正电荷得到较好维持和保护^[22]。在 $\text{pH}<7.0$ 时溶液中含有大量的 H^+ ,使得吸附剂表面发生质子化,体系Zeta电位为正值,能够与溶液中的F发生静电吸附,但过低的pH可能造成吸附剂表面负载的金属氧化物溶解,并有HF的生成,使吸附剂的吸附容量下降。在 $\text{pH}>7.0$ 时,溶液中的 OH^- 会与F竞争吸附位点,使吸附容量有所下降。在 $\text{pH}=10.0$ 时,吸附容量和除氟率下降更明显,其原因除了前述的竞争吸附,还由于吸附剂表面此时逆转为荷负电,对溶液中的F产生强烈的静电排斥作用。

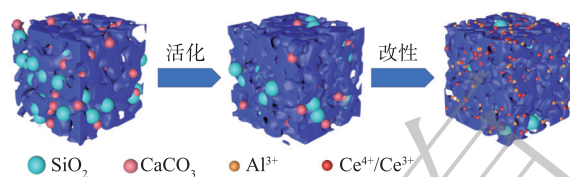


图5 污泥生物炭活化改性示意图

Fig. 5 Schematic diagram of activation and modification process of sludge biochar

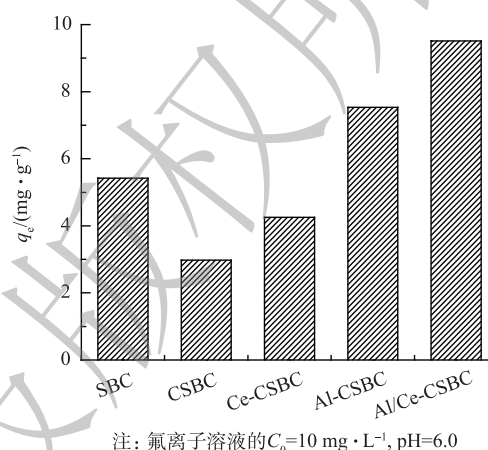


图6 不同吸附材料对F-的吸附容量

Fig. 6 Adsorption capacity of different adsorption materials

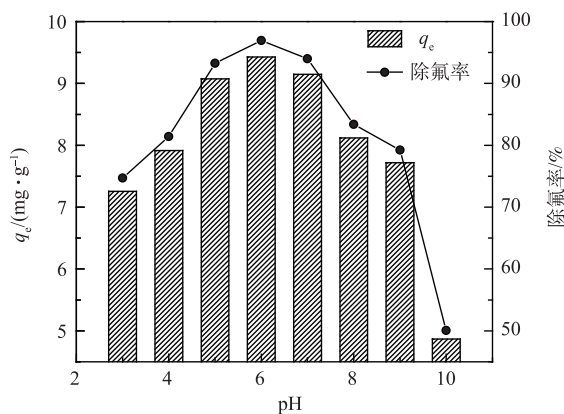


图7 pH对Al/Ce-CSBC材料吸附性能的影响

Fig. 7 Effect of pH on adsorption performance of Al/Ce-

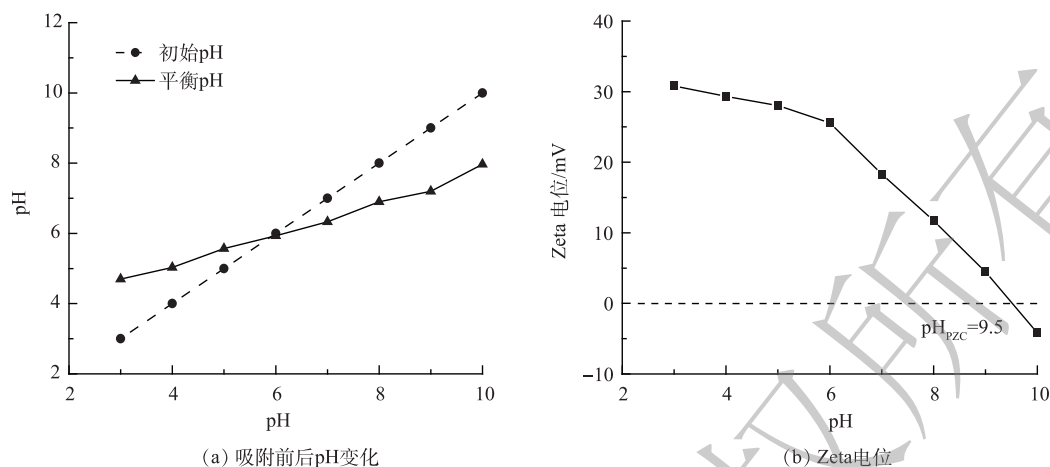


图8 吸附前后pH的变化及pH对Al/Ce-CSBC吸附剂Zeta电位的影响

Fig. 8 Change in pH before and after adsorption and the effect of pH on the zeta potential of Al/Ce-CSBC

2.3 吸附动力学

在氟离子初始质量浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Al/Ce-CSBC 的吸附容量随吸附时间的变化情况如图9所示。在前期吸附速率较快, 10 min 内吸附容量达到了 $8.30 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; 随后缓慢增加, 在 5 h 时接近平衡状态。

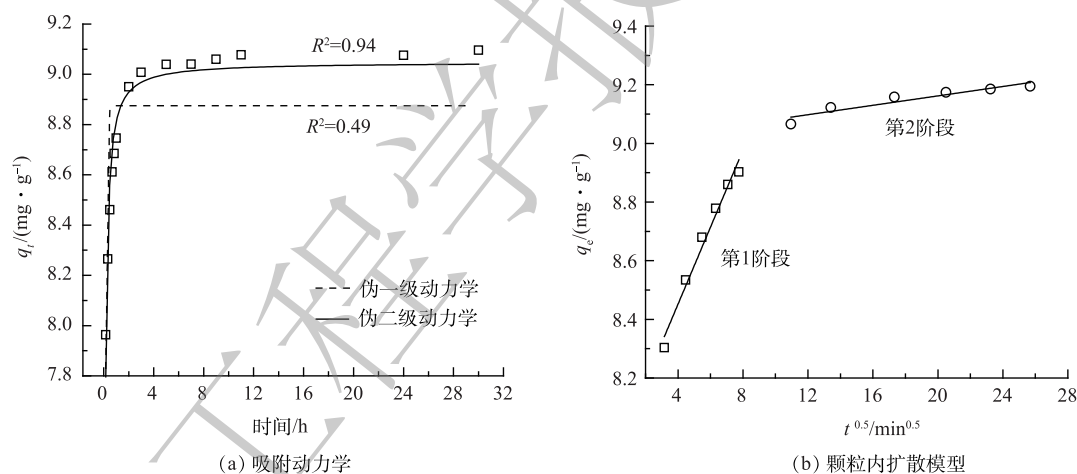


图9 吸附动力学拟合

Fig. 9 Adsorption kinetics fitting

对吸附动力学数据的拟合结果表明, 伪二级模型 ($R^2=0.94$) 比伪一级模型 ($R^2=0.49$) 更适合描述 Al/Ce-CSBC 对氟离子的吸附, 表明氟化物在 Al/Ce-CSBC 上的吸附以化学吸附为主。颗粒内扩散模型如图9(b)所示。吸附反应可分为2个阶段, 第1阶段, F通过界面膜扩散从液相水体转移到 Al/Ce-CSBC 的表面, 并与表面大量的吸附位点结合产生快速吸附, 这一阶段膜扩散是控制吸附速率的限制步骤; 第2阶段, 由于大量的 F 占据了吸附剂表面的吸附位点, 部分 F 将渗透到吸附剂内部的孔径中, 因此又被称为孔扩散阶段, 第2阶段速率有所降低, 该图没有通过原点表明颗粒内扩散不是唯一限速步骤^[23]。

2.4 吸附等温线分析

在常温且 $\text{pH}=6.0$ 的条件下, Al/Ce-CSBC 的吸附容量随氟离子初始质量浓度变化情况如图10所示。2种模型均能较好描述吸附过程, 但 Freundlich 模型 ($R^2=0.97$) 较 Langmuir 模型 ($R^2=0.92$) 拟合

程度更好，表明氟化物在 Al/Ce-CSBC 上的吸附以多层吸附为主，且 Al/Ce-CSBC 表面上的活性位点不均匀， $1/n=0.29$ ($0 < 1/n < 1$) 也表明吸附等温线类型是理想类型^[24]。Langmuir 模型中最大吸附容量 $41.47 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ，其与实际最大吸附容量 $45.66 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 相近。

2.5 吸附机理

图 11(a) 为 Al/Ce-CSBC 材料的 XPS 全谱图，通过吸附前后的比较发现，吸附后的 F-Al/Ce-CSBC 在 684.15 eV 处新增了 F1s 的峰，表明氟离子被成功吸附在 Al/Ce-CSBC 吸附剂表面。为了研究其吸附机理，进一步分析了 Al/Ce-CSBC 吸附氟前后的 XPS 精细光谱 (图 11(b)~(d))。

由图 11(b) 的 O1s 图谱中可见，吸附前 531.28 eV 和 532.54 eV 处的特征峰分别对应 $\text{M}-\text{O}$ 和 $-\text{OH}$ ，吸附后分别移至 530.01 eV 和 531.39 eV ，其中羟基氧占总氧的相对比率由吸附前的 55.24% 降至 41.52% ，金属氧化物中 $\text{M}-\text{O}$ 的含量由吸附前的 44.76% 升至 58.48% ，表明 $-\text{OH}$ 参与了与氟离子的交换。这与其他研究^[25-26] 结果一致。由图 11(c) 的 Al2p 图谱可见， 74.46 和 75.17 eV 处峰分别对应 $\text{Al}-\text{O}$ 和 $\text{Al}-\text{OH}$ ，均归属于负载于材料表面的无定形铝氧化物结构，吸附后峰位置分别移至 73.10 eV 和 73.69 eV 。这表明铝羟基/氧化物参

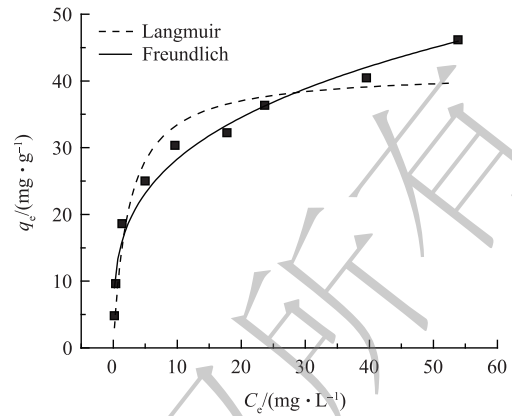


图 10 吸附等温线拟合

Fig. 10 Adsorption isotherm fitting

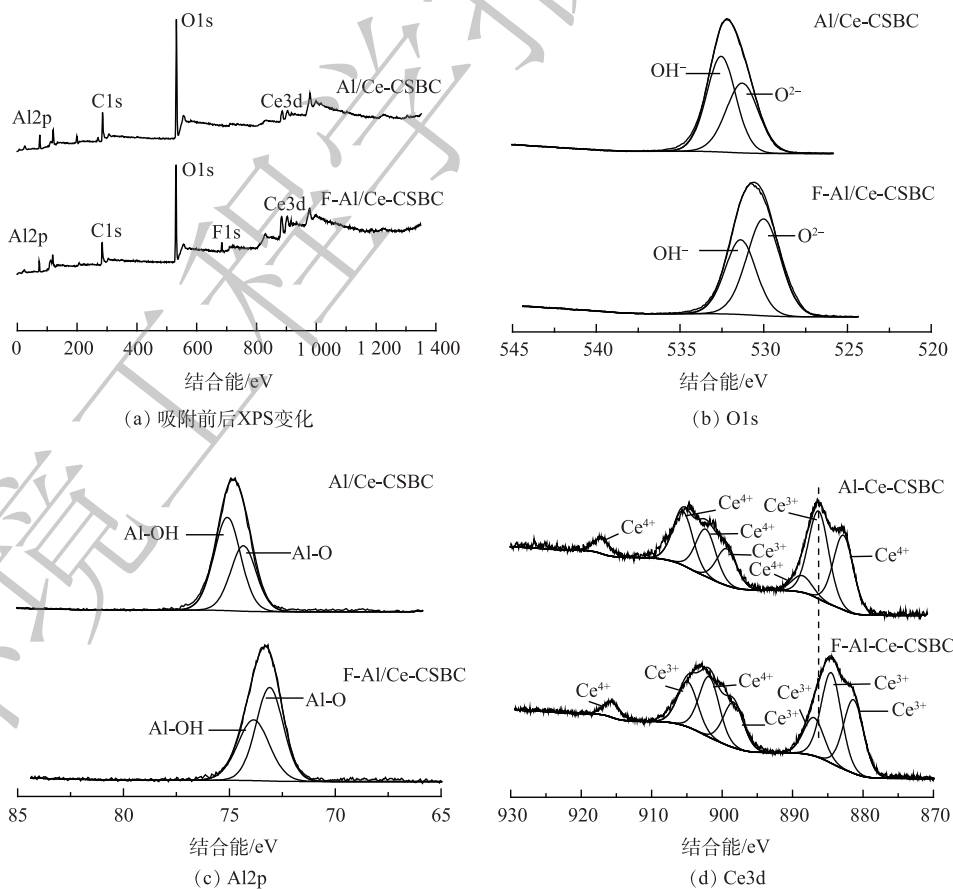


图 11 吸附前后 Al/Ce-CSBC 的 XPS 分析

Fig. 11 XPS spectra of Al/Ce-CSBC before and after adsorption

与了氟离子的吸附^[27-28]。吸附前后 Ce 元素 XPS 结果如图 11(d) 所示。Al/Ce-CSBC 的 Ce3d_{5/2} 的 4 个代表性峰位于 882.78、886.30、888.64 及 899.35 eV, Ce3d_{3/2} 的 3 个代表性峰位于 902.32、905.56 及 917.10 eV, 以上 7 个峰吸附后分别移至 881.34、884.50、886.98、898.37、901.83、904.88 及 915.65 eV, 可清楚地观察到向低能方向位移。经计算 Ce⁴⁺丰度由吸附前的 36.51% 下降到 22.28%, 说明 F—Ce 络合物的形成及电子转移^[16,29]。

基于上述对氟化物吸附过程 pH 的变化、等温线模型、动力学模型以及 XPS 表征分析结果, 认为 Al/Ce-CSBC 对氟化物的吸附为物理吸附和化学吸附, 其中化学吸附包括离子交换和表面络合占主导作用。改性过程中形成大量带正电荷的金属羟基/氧化物, 且以无定形形式非均匀分散于污泥生物炭的表面, 产生大量有效吸附位点并处于相对受保护的高分散体系中, 使其表现出较高的零电荷点^[22]和酸碱缓冲特性^[14]。在碱性条件下产生大量的表面羟基和 O₂⁻, 并带负电荷(式(1)~式(2)); 酸性条件下则质子化并带正电荷(式(3))。



在酸性条件下吸附剂表面的 Zeta 电位较高, 对溶液中氟离子产生较强静电吸引, 进一步引起式(4)反应, 产物以金属氟化络合物形式结合在吸附剂表面, 表现很高的吸附量和吸附能力, 但是酸性过低时, 氟主要以氟化氢形式存在, 兼吸附剂表面金属的溶出, 使得吸附容量下降; 随着溶液 pH 的增加, 吸附剂表面的 Zeta 电位降低, 静电吸引减弱, 超过零电点后吸附剂表面荷负电产生静电排斥, 此时吸附以离子交换为主(式(5))。



2.6 与其他除氟吸附剂的比较

通过与其他文献报道的吸附剂除氟性能的比较(表 3), 本研究使用的 Al/Ce-CSBC 有明显的相对优势。Al/Ce-CSBC 最大吸附容量为 41.47 mg·g⁻¹, 高于其他材料的吸附量, 包括传统活性氧化铝(16.30 mg·g⁻¹)、双金属和三金属复合材料(27~32 mg·g⁻¹)、其他改性生物炭材料(18~28 mg·g⁻¹)以及铝铁改性污泥生物炭材料(30 mg·g⁻¹)。就酸碱适用性而言, Al/Ce-CSBC 在较广的范围(pH=4.0~9.0)内均有 75% 以上的去除率, 其他材料(除了三元金属复合材料)则类似传统的活性氧化铝, 只能在较窄的酸性范围才有较高的除氟率。因此, 铝铈改性污泥生物炭在较广的酸碱范围有较好的强化除氟作用, 并可实现污泥的低碳固定和以废治废, 在实际废水处理中有潜在应用价值。

3 结论

1) 以市政污泥为原料, 通过热解-活化-双金属改性成功制备了铝铈负载污泥生物炭 Al/Ce-

表 3 不同吸附剂的氟离子吸附性能对比

Table 3 Comparison of fluorine ion adsorption performance of different adsorbents

吸附剂	最适pH	q _m /(mg·g ⁻¹)	文献
活性氧化铝	5.0~7.0	16.30	[30]
氢氧化铝基吸附剂	7.7	25.80	[31]
Fe-La复合材料	3.8~7.1	27.42	[32]
Y-Zr-Al复合材料	7.0	31.00	[17]
Mg-Al-La三金属氧化物	4.0~10.0	31.72	[15]
Tea-Al-Fe茶渣	4.0~8.0	18.52	[33]
La改性柚子皮生物炭	6.5	19.86	[34]
ALCS-Fe-Al磁性复合材料	3.0~6.0	30.49	[14]
Al/Ce-CSBC	4.0~9.0	41.47	本文

CSBC, 活化和改性均可通过造孔和促消溶作用增加材料比表面积和分散性, 使负载的无定形金属羟基/氧化物保持吸附活性, 材料具较高的等电点和酸碱缓冲性;

2) Al/Ce-CSBC 对氟的最大吸附容量达到 $41.74 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 $\text{pH}=4.0\sim 9.0$ 内均有较高的除氟率。其吸附动力学符合伪二级模型, 吸附等温线符合 Freundlich 模型, 为多层不均质吸附和化学吸附, 其吸附机制包括静电吸附、表面络合和离子交换。

3) Al/Ce-CSBC 可发挥铝铈双金属协同吸附作用, 且在较广的酸碱范围有较好的强化除氟作用。该吸附材料制备简单、廉价, 有望实现以废治废和污泥的低碳固定, 有潜在的应用价值。

参 考 文 献

- [1] HUANG L, YANG Z H, ZHANG Z X, et al. Enhanced surface hydroxyl groups by using hydrogen peroxide on hollow tubular alumina for removing fluoride[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 297: 110051.
- [2] WAN K L, HUANG L, YAN J, et al. Removal of fluoride from industrial wastewater by using different adsorbents: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 773: 145535.
- [3] XU L Y, CHEN G J, PENG C Y, et al. Adsorptive removal of fluoride from drinking water using porous starch loaded with common metal ions[J]. *Carbohydr Polym*, 2017, 160: 82-89.
- [4] HE J S, SIAH T S, PUAL CHEN J. Performance of an optimized Zr-based nanoparticle-embedded PSF blend hollow fiber membrane in treatment of fluoride contaminated water[J]. *Water Research*, 2014, 56: 88-97.
- [5] RAJKUMAR S, MURUGESH S, SIVASANKAR V, et al. Low-cost fluoride adsorbents prepared from a renewable biowaste: Syntheses, characterization and modeling studies[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2019, 12(8): 3004-3017.
- [6] 李程文. 流化床结晶法处理高浓度含氟废水[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- [7] CUI H, LI Q, QIAN Y, et al. Defluoridation of water via electrically controlled anion exchange by polyaniline modified electrode reactor[J]. *Water Research*, 2011, 45(17): 5736-5744.
- [8] NDOUN M C, ELLIOTT H A, PREISENDANZ H E, et al. Adsorption of pharmaceuticals from aqueous solutions using biochar derived from cotton gin waste and guayule bagasse[J]. *Biochar*, 2021, 3(1): 89-104.
- [9] WANG Y F, KANG J M, JIANG S M, et al. A composite of Ni-Fe-Zn layered double hydroxides/biochar for atrazine removal from aqueous solution[J]. *Biochar*, 2020, 2(4): 455-464.
- [10] 汤家喜, 朱永乐, 李梦雪, 等. 不同生物炭对水中氟离子的吸附特征研究[J]. *生态环境学报*, 2020, 29(11): 2270-2278.
- [11] 邱会华, 林婉琪. 荷叶基生物炭的制备及对水中氟离子的吸附研究[J]. *广东石油化工学院学报*, 2018, 28(3): 34-38.
- [12] 张涛, 吴秋雨, 董岁明, 等. 载铁生物炭的制备及其对高氟水的处理研究[J]. *应用化工*, 2018, 47(4): 656-659.
- [13] 徐凌云, 奚建军, 陈贵杰, 等. 酒糟生物炭负载铝对饮用水中氟的去除[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(10): 5624-5630.
- [14] FENG J, BAI H, XUE Y D, et al. Recycling of iron and aluminum from drinking water treatment sludge for synthesis of a magnetic composite material (ALCS-Fe-Al) to remove fluoride from drinking water[J]. *Groundwater for Sustainable Development*, 2020, 11: 100456.
- [15] WANG A H, ZHOU K G, LIU X, et al. Granular tri-metal oxide adsorbent for fluoride uptake: Adsorption kinetic and equilibrium studies[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 505: 947-955.
- [16] NEHRA S, RAGHAV S, KUMAR D. Biomaterial functionalized cerium nanocomposite for removal of fluoride using central composite design optimization study[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 258: 113773.
- [17] JIANG H L, LI X Q, TIAN L, et al. Defluoridation investigation of Yttrium by laminated Y-Zr-Al tri-metal nanocomposite and analysis of the fluoride sorption mechanism[J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 648: 1342-1353.
- [18] 李赞. 城市污泥焚烧技术研究进展[J]. *东北电力大学学报*, 2022, 42(3): 46-56.
- [19] 郭可心, 田佳一, 孙煜臻, 等. 磁性污泥基生物炭对Pb-(2+)的吸附性能[J]. *环境工程学报*, 2022, 16(5): 1416-1428.
- [20] 谢昆, 尹静, 陈星. 中国城市污水处理工程污泥处置技术研究进展[J]. *工业水处理*, 2020, 40(7): 18-23.
- [21] ZHANG J, SHAO J, JIN Q, et al. Sludge-based biochar activation to enhance Pb(II) adsorption[J]. *Fuel*, 2019, 252: 101-108.
- [22] LIAO J, XIONG T, DING L, et al. Design of a renewable hydroxyapatite-biocarbon composite for the removal of uranium(VI) with high-efficiency adsorption performance[J]. *Biochar*, 2022, 4(1): 29.
- [23] PENG G F, JIANG S Q, WANG Y X, et al. Synthesis of Mn/Al double oxygen biochar from dewatered sludge for enhancing phosphate removal[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 251: 119725.
- [24] ZHENG D Y, WU M, ZHENG E Y, et al. Parallel adsorption of low concentrated ciprofloxacin by a CoFe-LDH modified sludge biochar[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(5): 108381.
- [25] HE L Y, LV L X, PILLAI S C, et al. Efficient degradation of diclofenac sodium by periodate activation using Fe/Cu bimetallic modified sewage sludge biochar/UV system[J]. *Science of the Total Environment*, 2021,

- 783: 146974.
- [26] MA J, ZHOU B Q, ZHANG H, et al. Fe/S modified sludge-based biochar for tetracycline removal from water[J]. *Powder Technology*, 2020, 364: 889-900.
- [27] EKKA B, DHAKA R S, PATEL R K, et al. Fluoride removal in waters using ionic liquid-functionalized alumina as a novel adsorbent[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 151: 303-318.
- [28] NEHRA S, DHILLON A, KUMAR D. Freeze-dried synthesized bifunctional biopolymer nanocomposite for efficient fluoride removal and antibacterial activity[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, 94: 52-63.
- [29] ZHU T Y, ZHU T H, GAO J, et al. Enhanced adsorption of fluoride by cerium immobilized cross-linked chitosan composite[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2017, 194: 80-88.
- [30] KU Y, CHIOU H M. The Adsorption of fluoride ion from aqueous solution by activated alumina[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2002, 133(1): 349-361.
- [31] MULUGETA E, ZEUGE F, CHANDRAVANSI B S. Development of a household water defluoridation process using aluminium hydroxide based adsorbent[J]. *Water Environment Research*, 2015, 87(6): 524-532.
- [32] WANG J, WU L Y, LI J, et al. Simultaneous and efficient removal of fluoride and phosphate by Fe-La composite: Adsorption kinetics and mechanism[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 753: 422-432.
- [33] CAI H M, CHEN G J, PENG C Y, et al. Removal of fluoride from drinking water using tea waste loaded with Al/Fe oxides: A novel, safe and efficient biosorbent[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 328: 34-44.
- [34] WANG J G, CHEN N, FENG C P, et al. Performance and mechanism of fluoride adsorption from groundwater by lanthanum-modified pomelo peel biochar[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(16): 15326-15335.
- (责任编辑: 曲娜)

Enhanced fluoride removal from simulated wastewater by aluminum-cerium loaded sludge biochar

LI Shushu, SONG Mingshan, TONG Lin, MIAO Ying, YE Changqing*

School of Public Health, Nantong University, Nantong 226019, China

*Corresponding author, E-mail: cqye@ntu.edu.cn

Abstract In this study, sewage sludge was taken as raw material, and a novel Al/Ce loaded sludge biochar composite (Al/Ce-CSBC) was prepared by pyrolysis, activation and co-precipitation. Its morphology, specific surface area and structure were characterized by various advanced instrumental analysis techniques. Batch adsorption experiments were conducted in simulated wastewater, the effects of pH, initial fluoride concentration and adsorption time on fluoride adsorption by Al/Ce-CSBC were investigated, and finally the fluoride removal mechanism was explored. The results showed that both activation and modification could increase the specific surface area of sludge biochar. Al/Ce-CSBC had rich slit mesopores, and its specific surface area and pH_{PZC} were $176.36 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and 9.5, respectively. Amorphous aluminum/cerium oxide loading on the material surface was the main active component for adsorption, and also played a bimetallic synergistic role, which could maintain a high adsorption capacity within pH range of 4.0~9.0. The adsorption kinetics conformed to the pseudo-second order model, the adsorption isotherm conformed to the Freundlich model. The maximum adsorption capacity of Al/Ce-CSBC could reach $41.74 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, which was significantly over the conventional biochar adsorption materials. The adsorption mechanism mainly included electrostatic adsorption, ion exchange and surface complexation. This work can provide an important reference for the resource utilization of sludge.

Keywords sludge; biochar; aluminum cerium loading; defluoridation; adsorption