

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2026.07.014

生物炭和石墨烯强化中空纤维超滤处理含铅废水

裴亮^{1,2,3}, 张晓慧⁴, 杨帆¹, 多佳¹, 徐鑫慧⁴, 赵建国⁴

(1. 中国科学院新疆生态与地理研究所, 新疆 乌鲁木齐 830011; 2. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101; 3. 中国科学院大学资源与环境学院, 北京 100049; 4. 山西大同大学煤基生态碳汇技术教育部工程研究中心, 山西 大同 037009)

摘要: 针对矿区含铅废水处理效率低的问题,采用果壳生物炭协同氧化石墨烯强化超滤(SB-GO-UF)处理矿区含铅废水,考察了该工艺对COD、NH₃-N、浊度和Pb²⁺的去除效果。结果表明,在水温为21.0~29.0℃、pH为5.0~5.2的条件下,组合工艺对COD、NH₃-N、浊度和Pb²⁺的去除效果较好,平均去除率分别为91.2%、96.1%、97.6%和95.3%,其中对Pb²⁺的去除率比单独超滤工艺和传统工艺(曝气法)分别高15%~28%和18%~33%,出水COD平均浓度为17 mg/L、NH₃-N基本在1.0 mg/L以下、浊度<1.0 NTU、Pb²⁺<0.40 mg/L,其水质优于《煤炭工业污染物排放标准》(GB 20426—2006)。采用清水、弱酸和弱碱进行反冲洗时,可使膜通量分别恢复至新膜通量的63%、88%、83%,综合考虑膜损伤,该体系采用弱碱进行反冲洗的效果较好。

关键词: 果壳生物炭; 氧化石墨烯; 超滤; 含铅废水

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2026)07-0093-06

Treatment of Lead-containing Wastewater by Biochar and Graphene-enhanced Hollow Fiber Ultrafiltration

PEI Liang^{1,2,3}, ZHANG Xiaohui⁴, YANG Fan¹, DUO Jia¹, XU Xinhui⁴, ZHAO Jianguo⁴

(1. Xinjiang Institute of Ecology and Geography, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, China; 2. Institute of Geographical Sciences and Resources, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 3. College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. Engineering Research Center of Coal-based Ecological Carbon Sequestration Technology of the Ministry of Education, Shanxi Datong University, Datong 037009, China)

Abstract: In response to the low treatment efficiency of lead-containing wastewater in mining areas, a combined process using shell biochar combined with graphene oxide-enhanced ultrafiltration (SB-GO-UF) was employed to treat lead-containing wastewater from mining areas. The removal effects of this process on COD, NH₃-N, turbidity and Pb²⁺ were investigated. The results showed that under the conditions of water temperature 21.0~29.0℃ and pH 5.0~5.2, the combined process achieved good removal efficiencies for COD, NH₃-N, turbidity and Pb²⁺, with average removal rates of 91.2%, 96.1%,

基金项目: 智力援疆创新拓展人才计划“小组团”援疆团队与柔性援疆专家人才项目(E535020301); 中国科学院新疆生态与地理研究所自主部署项目(E2500201)

通信作者: 张晓慧 E-mail: pellys_0311@163.com

97.6% and 95.3%, respectively. The removal rate of Pb^{2+} was 15%–28% higher than that of the standalone ultrafiltration process and 18%–33% higher than those of the conventional process (aeration method). The average effluent concentrations were 17 mg/L for COD, below 1.0 mg/L for $\text{NH}_3\text{-N}$, less than 1.0 NTU for turbidity, and below 0.40 mg/L for Pb^{2+} . The effluent quality met the standards of the *Emission Standard for Pollutants from Coal Industry* (GB 20426-2006). When backwashing with clean water, weak acid and weak alkali, the membrane flux could be restored to 63%, 88% and 83% of the new membrane flux. Considering membrane damage, weak alkali backwashing was more effective for this system.

Keywords: shell biochar; graphene oxide; ultrafiltration; lead-containing wastewater

矿区微污染水,尤其是特殊物质较多水体的水质变化导致传统水处理方法的效果较差。超滤膜(UF)由于截留分子质量大、操作压力小和运行成本低等优点在水处理领域得到了广泛应用,但是在矿区场景中单独超滤膜对某些分子质量小或溶解性有机和无机物质难以有效去除,此时需要与其他方法进行结合^[1-2]。生物炭表面含有多种带负电荷表面官能团,这些官能团可以通过配位作用与污染水中重金属离子形成特定的配合物,能够把重金属离子固定在生物炭表面,从而达到去除污染水中重金属离子的目的,为重金属污染水体治理提供了有效的新途径^[3-4]。废果壳具有疏松多孔且含有丰富植物纤维等特点,因此可以作为制备生物炭的原材料。以废果壳渣为原料制备生物炭并辅以新型石墨烯吸附材料复合改性可使其吸附性能最大化,同时对废果壳渣和石墨废弃物资源化利用具有重要意义^[5]。多孔性物质生物炭和天然石墨具有较大的比表面积和较强的吸附能力,在化工产品制备和废水处理领域被广泛应用。近期从改变生物炭特性角度出发而研制的生物炭负载氧化石墨烯(SB-GO),其炭粒之间形成了特定的立体交错网状结构,且比表面积大,不但有较强的吸附作用,同时可以更好地去除粒径大于孔隙尺寸的物质^[6-10]。

笔者利用废果壳渣和天然石墨制备SB-GO复合材料,与聚醚砜(PES)外压超滤膜组件联合使用,进行矿区污染水治理试验。由于研究区域的 Pb^{2+} 超标严重,因此主要分析SB-GO-UF系统对COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、浊度和 Pb^{2+} 等的去除效果。同时,着重考察这一工艺的运行情况和投加SB-GO对UF处理效果和膜污染的影响,并分析SB-GO-UF组合工艺、单独UF工艺和常规水处理工艺的处理效果,旨在为

矿区特殊物质较多微污染水的深度处理提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验装置和方法

SB-GO-UF组合工艺试验装置如图1所示。SB-GO复合材料反应器为圆柱体容器(直径为30 cm,高为80 cm)。长方体UF反应器尺寸为120 cm×46 cm×67 cm,有效容积为310 L,膜组件采用聚醚砜(PES)中空纤维超滤膜,截留分子质量为100 ku,膜孔径为0.13 μm ,外径为0.3 mm,膜的有效表面积为12.5 m^2 。膜组件为外压式(污水在膜体外部利用压力抽吸进入膜体,再从膜体内部流出干净水)。当膜体通量降低到接近0时,开始用泵1和3进行反冲洗,或通过定时自动控制反洗(约每3 h反洗1次,每次2~6 min)。整套装置由可编程逻辑控制器(PLC)自动控制系统。膜组件在正常运转状态下的操作压力为25 kPa,最大操作压力为68 kPa,系统最大设计出水量为10 m^3/d 。

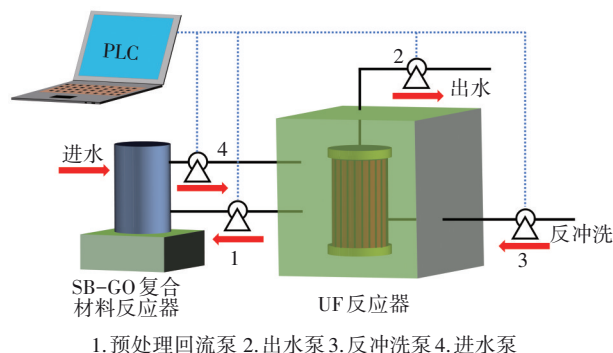


图1 试验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of experimental device

原水来自辽宁某金属矿区,其经过1 mm筛网后直接进入反应系统。通过条件试验得出,果壳生物炭和氧化石墨烯的最佳体积比为10:1~30:1,因此,

设置果壳生物炭和氧化石墨烯的体积比为20:1,在300℃下热解为SB-GO复合材料,调节均匀后放入SB-GO柱,搅拌(自动搅拌器)并调节pH,最佳转速为150~180 r/min。在SB-GO反应器中,由泵1和泵4进行循环调节,使污水和SB-GO充分接触,初步反应20~40 min后导入UF反应器,进行SB-GO强化UF反应,试验过程中未进行人为排污。测试SB-UF组合工艺时预处理柱中仅加入SB,测试单独UF工艺时原水不经过预处理柱而直接进入UF反应器,常规曝气工艺仅检测曝气后的水。

1.2 测试项目及方法

原水COD为326~572 mg/L、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 为34.9~79.0 mg/L、浊度为48~177 NTU、SS为48~177 mg/L、 Pb^{2+} 为23~31 mg/L、温度为10~31℃、pH为6~9、DO为1~6 mg/L,对应检测方法分别为重铬酸盐法、纳氏试剂法、浊度仪、重量法、分光光度法、温度计、玻璃电极法和便携式溶解氧仪。

2 结果与分析

2.1 温度和pH对去除COD及 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的影响

温度和pH对COD及 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率的影响见图2。由图2(a)可知,当温度为10.0~21.0℃时,随着温度的升高,COD和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率逐渐增加;当温度为21.0~32.2℃时, $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率变化不显著,且COD去除率在21.0~29.0℃内也保持平稳。这是因为污染物分子的热运动随温度的升高而加剧,低温时吸附剂的吸附速率通常低于高温条件,在未达到吸附饱和且在固定时间范围内(20~40 min)吸附速率越大则污染物去除率越高。而当温度超过一定值后,在接触时间范围内可以实现吸附饱和,此时吸附和脱附过程达到平衡,因此污染物去除率随温度的升高变化不明显。当温度>29.0℃时,COD去除率明显下降,这是由于小分子吸附过程对温度比较敏感。由图2(b)可知,当pH为3.1~5.0时,COD和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率随pH的升高而增加;当pH>5.2时则明显下降;当pH为5.0~5.2时保持稳定。由于SB-GO表面带有羟基和羧基等含氧官能团,当pH初步升高时,有利于羟基和羧基的解离,使得SB-GO表面的负电荷增加,这对吸附带正电荷的 NH_4^+ 具有促进作用,当 NH_4^+ 吸附在SB-GO表面后,可以促进污水中含羧基或羟基有机物的吸附,即 NH_4^+ 作为SB-GO和有机物之间的连接体。水溶液中 NH_4^+ 和 NH_4OH 可以随pH的变化而相互转化,当pH升高

到一定值后,电中性 NH_4OH 逐渐增多,此时 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和SB-GO之间的静电作用减弱,进而促使水中有机物解吸。综上所述,确定最佳水温为21.0~29.0℃、pH为5.0~5.2。

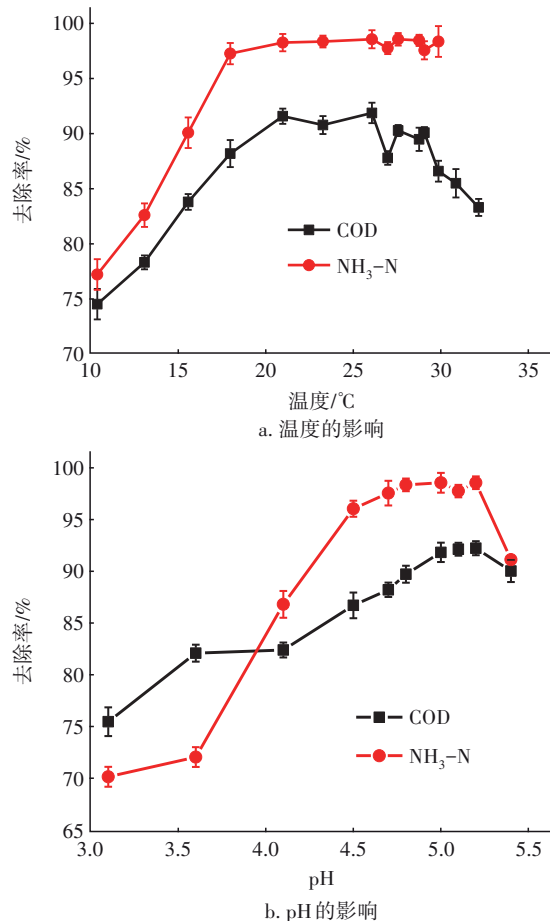
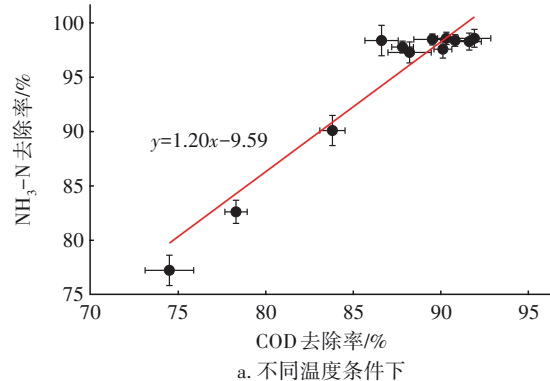


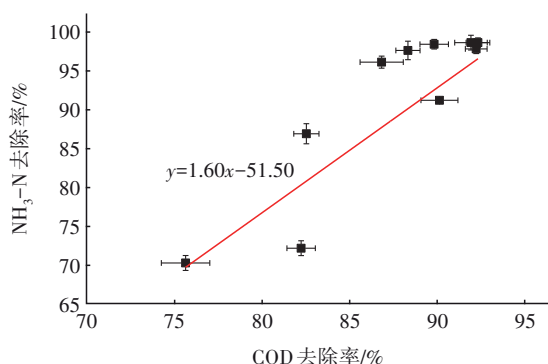
图2 温度和pH对COD及 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率的影响

Fig.2 Effect of temperature and pH on COD and $\text{NH}_3\text{-N}$ removal rates

将不同温度和pH下的COD去除率对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率作图并计算皮尔逊相关性(r 值)和 p 值,结果见图3。可知,不同条件下COD去除率和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率均呈现明显的线性相关性,拟合参数见表1。



a. 不同温度条件下



b. 不同 pH 条件下

图 3 不同温度和 pH 条件下 COD 去除率和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率的关系Fig.3 Relationship between COD and $\text{NH}_3\text{-N}$ removal rates under different temperatures and pH

表 1 拟合方程及相关参数

Tab.1 Fitting equations and related parameters

项目		拟合方程斜率	R^2	皮尔逊相关性(r值)	Sig.(p值, 双尾)
COD/	温度	1.20	0.877 4	0.942 6	0.000 00
$\text{NH}_3\text{-N}$	pH	1.60	0.639 4	0.824 3	0.000 42

注: 当 $0.5 < r < 1$ 时, 表明两变量正向强相关; 当 $p < 0.01$ 时, 表明相关性在 0.01 水平上呈现显著性。

2.2 对 COD 的去除效果

不同工艺对 COD 的去除效果如图 4 所示。可知, 在最佳温度和 pH 条件下, SB-GO-UF 工艺对 COD 的去除率为 89.8%~92.8%, 平均去除率为 91.2%。相比 SB-UF 工艺、单独 UF 工艺和传统工艺, SB-GO-UF 工艺的去除效果更好。单独 UF 工艺对水中有机物的去除效率不高, 所以不能单独作为该废水深度净化的主体工艺。UF 的除污机理为筛分截留, 故仅能去除分子质量较大的污染物。尽管 UF 膜对小分子亲水性物质的截留率很低, 但它会使膜通量明显下降, 因此当用 UF 净化废水时需要增加预处理工艺以去除水中大部分有机物。SB-GO 适合作为 UF 膜的预处理工艺是因为 SB-GO 为两种多孔疏松、富含纤维的物质组合而成的高性能复合材料, 其具有更大的比表面积、韧性和强大的吸附力^[10]; 且氧化石墨烯具有部分无定形结构, 边缘和表面缺陷处含有丰富的亲水性含氧官能团, 主要包括羟基、羧基和环氧基等, 这些含氧官能团可以通过 $\pi\text{-}\pi$ 相互作用、静电作用、氢键、疏水相互作用和其他非共价相互作用促进氧化石墨烯和重金属之间的吸附, 并且 SB-GO 微粒之间具有相当于颗粒炭

过渡孔的孔隙, 水流从孔隙之间流过增加了 SB-GO 的吸附能力, 从而对大分子有机物可以进行物理截留, 而且 SB-GO 和 UF 表面形成了截留层和浓差极化层, 也具有一定的厚度, 可以起到多层截留作用^[7-10]。在历时几个月的试验中, 进水 COD 波动较大, 但出水 COD 稳定在 17 mg/L 左右, 优于《煤炭工业污染物排放标准》(GB 20426—2006)。

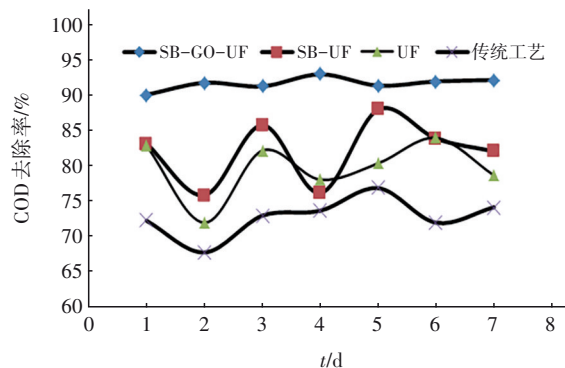
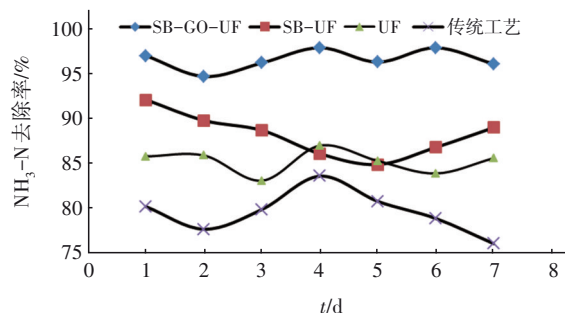


图 4 不同工艺对 COD 的去除效果

Fig.4 Removal effect of different processes on COD

2.3 对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除效果

不同工艺对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除效果如图 5 所示。

图 5 不同工艺对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除效果Fig.5 Removal effect of different processes on $\text{NH}_3\text{-N}$

从图 5 可以看出, 在最佳基础条件下, SB-GO-UF 工艺对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 具有较好的去除效果, 出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 为 0.4~1.1 mg/L, 去除率为 94.7%~97.4% (平均为 96.1%), 比单独 UF 工艺高 10%~13% 左右, 比传统工艺高 14%~20% 左右, 比 SB-UF 工艺高 5%~12% 左右。同时发现, 单独 UF 工艺和 SB-UF 工艺差距不大, 说明果壳生物炭对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的预处理效果一般, 增加了氧化石墨烯后预处理效果明显提高。这是由于氧化石墨烯表面的含氧官能团具有明显作用。此外, 还有可能是因为随系统运行时间的增加, 氧化石墨烯的层状多孔结构为微生物和氨氮进行反应提供了温床, 可以起到一定的微生物降解效

果,从而提高整个系统对氨氮的去除效果^[3]。从温度和pH影响试验也可以看出,对氨氮的去除有很明显的温度和pH范围,这也与微生物的效果存在相关性。在最佳条件范围内,系统出水氨氮浓度优于《煤炭工业污染物排放标准》(GB 20426—2006)。

2.4 对浊度的去除效果

不同工艺对浊度的去除效果如图6所示。系统进水浊度较高且波动较大,开始运行时,膜面凝胶层尚未形成,故膜对小分子胶体物质的截留作用欠佳,导致膜出水浊度随进水浊度的变化而波动较大^[3-5]。随着运行时间的延长,膜面形成凝胶层,膜的实际过滤孔径变小,增强了膜对微小胶体物质的截留作用,从而使膜的出水浊度保持在1.0 NTU以下,优于《煤炭工业污染物排放标准》(GB 20426—2006)。除SB-GO-UF对浊度的去除效果极好以外,单独UF工艺和SB-UF组合工艺对浊度的去除效果也很好,均明显高于传统工艺。单独UF工艺和SB-UF组合工艺对浊度的去除率差异不明显,这说明对浊度的去除主要通过膜的截留作用,投加SB并不能显著提高UF对浊度的去除率^[3]。SB-GO-UF的比表面积大,对浊度相关物质的吸附非常充分,对浊度的去除效果好情理之中,浊度平均去除率为97.6%。除传统工艺外,其他几种UF组合工艺的处理效果都可以使出水浊度满足相关水质标准。

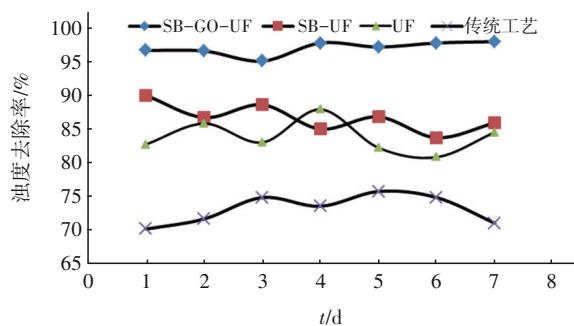


图6 不同工艺对浊度的去除效果

Fig.6 Removal effect of different processes on turbidity

2.5 对Pb²⁺的去除效果

试验中发现,SB和GO本身对去除Pb²⁺有明显的影响。不同工艺对Pb²⁺的去除效果如图7所示。在上述最佳条件(温度、pH)下,SB-GO-UF工艺对Pb²⁺具有较好的去除效果,出水Pb²⁺为0.05~0.40 mg/L,去除率为94.2%~96.9%(平均为95.3%),比单独UF工艺高15%~28%左右,比传统工艺高18%~

33%左右,比SB-UF工艺高6%~12%。同时还可以发现,单独UF工艺和传统工艺差异不大,说明UF对Pb²⁺的预处理效果一般,增加了氧化石墨烯后预处理效果明显提高。因为生物炭表面含有多种带负电荷的表面官能团,这些官能团可以通过配位作用与废水中重金属离子形成特定的配合物,能够将重金属离子固定在生物炭表面;同时氧化石墨烯边缘及表面缺陷处引入的带负电含氧官能团正好与负电荷的生物炭补位结合,可作为吸附位点与重金属离子络合,大大提高了对重金属离子的去除效率^[5-6]。在最佳条件下,系统出水Pb²⁺浓度优于《煤炭工业污染物排放标准》(GB 20426—2006)。

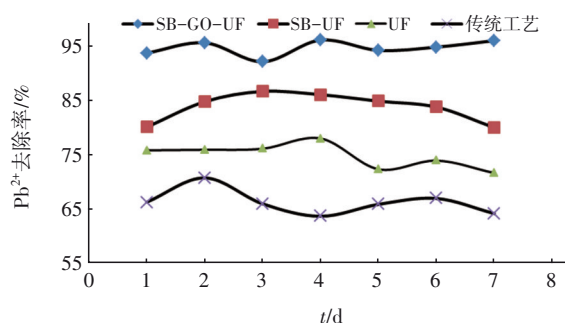


图7 不同工艺对Pb²⁺的去除效果

Fig.7 Removal effect of different processes on Pb²⁺

2.6 对细菌、SS和大肠菌群的去效果

原水中氯含量较高,经常超过1.2 mg/L。因此,原水中细菌总数很少,经过SB-GO消氯后,细菌总数增加。这是因为SB-GO表面提供了细菌生长的温床。UF膜的孔径为0.12 μm,而最小细菌的尺寸约为0.2 μm,与SB-GO和水中其他污染物吸附后直径在0.4 μm以上,因此,UF膜能100%去除细菌。出水中也一直未检测出悬浮物(SS)和大肠菌群,说明UF膜能将它们完全截留下来。

2.7 膜污染与膜清洗

SB-GO-UF工艺经过一段时间的运行后,膜的渗透压增加使得通量逐渐下降,表明膜已堵塞严重,即发生了膜污染。在本研究中,采用清水、弱酸和弱碱进行反冲洗。其中,清水洗是用清水从透水侧进行反冲洗至基本无污染物流出;弱酸洗是指用0.8%~1.2%的HCl或柠檬酸溶液浸泡25 min,然后再进行清水反冲洗;弱碱洗是指用清水反冲洗后用0.8%~1.2%的NaOH溶液浸泡25 min,然后再进行清水反冲洗。三种清洗方法可使膜通量分别恢复至新膜通量的63%、88%、83%。可见,采用弱酸洗

膜效果最好但对膜损害较大,清水洗的通量恢复效果较差,因此,采用弱碱洗较好。定期对膜进行清洗可以有效去除膜污染、增大通量、降低能耗,从而提高污水处理效率。

3 结论

① 在水温为21.0~29.0℃、pH为5.0~5.2条件下,SB-GO-UF工艺对COD、NH₃-N、浊度和Pb²⁺的去除效果较好,平均去除率分别为91.2%、96.1%、97.6%、95.3%,对Pb²⁺的去除率比单独超滤工艺和传统工艺(曝气法)分别高15%~28%和18%~33%,出水COD平均浓度为17 mg/L、NH₃-N基本在1.0 mg/L以下、浊度<1.0 NTU、Pb²⁺<0.40 mg/L,出水水质优于《煤炭工业污染物排放标准》(GB 20426—2006)。

② 采用清水、弱酸和弱碱进行反冲洗时,可使膜通量分别恢复至新膜通量的63%、88%、83%,可以看出采用弱酸清洗的效果最好但对膜损害较大,清水洗的通量恢复效果较差,因此采用弱碱进行反冲洗较好。

参考文献:

- [1] QIAO J Y, TANG J, XUE Q. Study on Pb release by several new lixivants in weathered crust elution-deposited rare earth ore leaching process: behavior and mechanism [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 190:110138.
- [2] ZHENG T H, YANG J, HUANG P F, et al. Comparison of trace element pollution, sequential extraction, and risk level in different depths of tailings with different accumulation age from a rare earth mine in Jiangxi Province, China [J]. Journal of Soils & Sediments, 2018, 18(3): 992-1002.
- [3] ZHAO L, NAN H Y, KAN Y, et al. Infiltration behavior of heavy metals in runoff through soil amended with biochar as bulking agent [J]. Environmental Pollution, 2019, 254:113114.
- [4] LIU H L, XU F, XIE Y L, et al. Effect of modified coconut shell biochar on availability of heavy metals and biochemical characteristics of soil in multiple heavy metals contaminated soil [J]. Science of the Total Environment, 2018, 645: 702-709.
- [5] WANG B, GAO B, FANG J. Recent advances in engineered biochar productions and applications [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2017, 47(19/24): 2158-2207.
- [6] WANG L, WANG Y J, MA F, et al. Mechanisms and reutilization of modified biochar used for removal of heavy metals from wastewater: a review [J]. Science of the Total Environment, 2019, 668: 1298-1309.
- [7] LIU Z W, LU C B, YANG S, et al. Release characteristics of manganese in soil under ion-absorbed rare earth mining conditions [J]. Soil & Sediment Contamination, 2020, 29(5/8): 703-720.
- [8] 裴亮, 肖靖安, 马凌, 等. 阶梯湿地基质不同粒径对净化农业生活废水的影响 [J]. 水处理技术, 2022, 48(2): 114-118.
PEI L, XIAO J A, MA L, et al. Effects of different particle sizes of stepped wetland matrix on the purification of agricultural domestic wastewater [J]. Technology of Water Treatment, 2022, 48(2): 114-118 (in Chinese).
- [9] 裴亮, 廖晓勇, 马栋. 组合液膜对土壤淋洗液中砷(As)的提取效果 [J]. 环境化学, 2018, 37(9): 2002-2007.
PEI L, LIAO X Y, MA D. Recovery of arsenic from soil leachate by composite liquid membrane [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(9): 2002-2007 (in Chinese).
- [10] LING L L, LIU W J, ZHANG S, et al. Magnesium oxide embedded nitrogen self-doped biochar composites: fast and high-efficiency adsorption of heavy metals in an aqueous solution [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(17): 10081-10089.

作者简介:裴亮(1982—),男,江苏南京人,博士,研究员,主要研究方向为水资源的高效利用。

E-mail:peiliang@igsrr.ac.cn

收稿日期:2025-08-20

修回日期:2025-11-15

(编辑:任莹莹)