

尖晶石型铁酸锰/生物炭活化 PMS 强化污泥脱水性能研究

由 昆^{1*}, 赵景瑞¹, 高晨启¹, 王晓丹²

(1. 沈阳建筑大学市政与环境工程学院, 辽宁 沈阳 110168;

2. 中国节能环保集团有限公司, 北京 100082)

摘要:为强化 MnFe₂O₄/BC 活化 PMS 效率,提高污泥脱水性能,通过单因素实验和多因素实验探究了 MnFe₂O₄/BC 的最佳制备条件,考察了 MnFe₂O₄/BC 的制备影响因素对 PMS 活化性能的影响。pH、水浴时间、锰铁摩尔比 3 个制备因素对 MnFe₂O₄ 的合成具有显著影响。结果表明,在生物炭投加质量为 9 mg、水浴温度为 95℃、锰铁摩尔比为 1:2.86、溶液 pH 为 12.98、水浴时间为 2.14 h 条件下,污泥含水率由 98% 降至 46.3%,污泥比阻为 2.28×10¹² kg/m³,总有机碳质量浓度为 484.63 kg/m³。MnFe₂O₄ 产量和晶体纯度的提高及分散性的增强导致 MnFe₂O₄ 具有更多的活性点位,进而活化 PMS 产生更多 SO₄⁻·和·OH,增强了 MnFe₂O₄/BC/PMS 体系的氧化性,使污泥破解的更完全。

关键词:尖晶石型铁酸锰;过一硫酸盐;高级氧化;污泥脱水

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)06-0148-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.06.026

Study on performance of spinel manganese ferrite/biochar activated PMS in enhancing sludge dewatering

YOU Kun^{1*}, ZHAO Jing-rui¹, GAO Chen-qi¹, WANG Xiao-dan²

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China;

2. China Energy Conservation and Environmental Protection Group Co., Ltd., Beijing 100082, China)

Abstract:In order to enhance the efficiency of MnFe₂O₄/BC in activating PMS and improve the performance of activated PMS in removing water from sludge, the optimal preparation conditions for MnFe₂O₄/BC are explored through single factor and multi-factor experiments, and the influences of the preparation factors of MnFe₂O₄/BC on the activation performance of PMS are clarified. It is found that three preparation factors including pH, water bath time and manganese-iron ratio have a significant impact on the synthesis of MnFe₂O₄. The moisture content of sludge declines from 98% to 46.3%, and specific resistance and total organic carbon content of sludge become 2.28×10¹² kg/m³ and 484.63 kg/m³, respectively under the conditions that biochar dosage is 9 mg, water bath temperature is 95℃, manganese-iron ratio is 1:2.86, solution pH is 12.98, and water bath time is 2.14 h. The improvements in production, crystal purity and dispersion of MnFe₂O₄ make it have more active sites, which in turn activate PMS to produce more SO₄⁻· and ·OH, enhancing the oxidization ability of MnFe₂O₄/BC/PMS system and making the sludge decomposition more complete.

Key words: spinel manganese ferrite; peroxymonosulfate; advanced oxidation; sludge dewatering

预计 2025 年我国城镇污泥年产量将突破 9 000 万 t,污泥处理处置的任务紧迫且繁重^[1]。2022 年发布的《污泥无害化处理和资源化利用实施方案》中提出有序推进污泥焚烧处理。为满足污泥焚烧要求,急需对污泥进行脱水。污泥脱水技术包括物理、化学或生物调理。化学调理因其操作简便、效率高、不需外加能源而被广泛应用^[2-3],基于硫酸根自由基(SO₄⁻·)的高级氧化技术已成为破解剩余污泥的新兴技术,能克服传统芬顿(Fenton)体系中羟基自由基(·OH)活性低、存在时间短等缺点^[4]。过硫酸盐经过渡金属、光、热、碳基材料等活化后,可产生

大量 SO₄⁻·。其中,过渡金属由于不需要外加能量而成为主流的研究方向^[5]。邱潇洁^[6]对铁锰双金属氧化物和铁氧化物活化过一硫酸盐(Peroxymonosulfate, PMS)去除双酚 A 的效果进行对比,去除效率分别为 98.6%和 28.7%。说明锰铁双金属离子具有较高活化 PMS 的性能。

本文以自然界中广泛存在且无毒的铁、锰、生物炭(BC)为原料,采用共沉淀法制备了铁酸锰生物炭复合催化剂(MnFe₂O₄/BC)。以污泥脱水性能为响应值,探究了 BC 投加质量、水浴温度、锰铁摩尔比、溶液 pH、水浴时间对 MnFe₂O₄/BC 合成的影响和作

收稿日期:2024-09-18;修回日期:2025-04-12

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2018ZX07601001-3)

作者简介:由昆(1978-),女,硕士,正高级实验师,研究方向为污水处理理论与技术,通讯联系人,466755432@qq.com。

用机制。通过 Plackett-Burman 和响应曲面实验确定影响因素的主次关系和最佳制备条件,明确 $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{BC}$ 活化 PMS 污泥脱水机理。

1 实验部分

1.1 试剂与设备

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 和 HCl , 国药集团化学试剂有限公司生产; $\text{KHSO}_5 \cdot 0.5\text{KHSO}_4 \cdot 0.5\text{K}_2\text{SO}_4$, 上海麦克林生化科技有限公司生产; 所有试剂均为分析纯。

电子天平, EL104 型, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司生产; 数显恒温磁力搅拌水浴锅, HH-S4 型, 常州国宇仪器制造有限公司生产; 循环水式多用真空泵, SHZ-CB 型, 巩义市予华仪器有限责任公司生产; 电热恒温鼓风干燥箱, BGZ-70 型, 上海博讯实业有限公司医疗设备厂生产; 精密 pH 计, PHS-3C 型, 上海仪电科学仪器股份有限公司生产; 磁力加热搅拌器, 85-2 型, 江苏省金坛市大地自动化仪器厂生产; 总有机碳分析仪, TOC-5000 型, 上海元析仪器有限公司生产; 污泥比阻 (SRF) 装置。

1.2 $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{BC}$ 的制备

在 500°C 条件下, 首先称取一定量煅烧 2 h 的 BC (3~40 mg) 加入到 100 mL 锰铁混合溶液中, 然后用 NaOH/HCl 调节混合溶液 pH 后, 将其放入预热完成的数显恒温磁力搅拌水浴锅中 ($40 \sim 100^\circ\text{C}$) 并反应 0.5~4 h 后, 再将生成的沉淀进行多次抽滤冲洗至 pH 为 7 左右。最后将沉淀物于 105°C 干燥 12 h, 得到样品为 $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{BC}$ 。

1.3 Plackett-Burman 试验

利用 Design-expert 软件设计 Plackett-Burman 试验, 以锰铁摩尔比、生物炭投加质量、反应时间、溶液 pH、水浴温度为评价因素, 分别以污泥泥饼含水率 (W_c) 和总有机碳含量 (TOC) 为响应值筛选出主效应因子。试验因素和水平取值表和实验结果如表 1 和表 2 所示。

表 1 Plackett-Burman 试验设计的因素水平表

因素	水平	
	-1	+1
锰铁摩尔比	0.2	2
生物炭质量/g	3	40
pH	5	14
时间/h	0.5	4
温度/ $^\circ\text{C}$	60	100

表 2 Plackett-Burman 试验设计及结果

试验号	因素					$W_c/\%$	$TOC/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
	锰铁摩尔比	生物炭质量	pH	时间	温度		
1	-1	-1	1	-1	1	93.5	192.64
2	1	1	1	-1	-1	96.2	197.83
3	1	1	-1	-1	-1	97.5	199.92
4	1	-1	1	1	-1	94.0	193.91
5	-1	-1	-1	-1	-1	97.2	199.24
6	-1	1	1	-1	1	93.5	191.82
7	1	-1	1	1	1	94.0	193.00
8	-1	1	1	1	-1	93.0	189.54
9	-1	1	-1	1	1	95.0	197.22
10	-1	-1	-1	1	-1	95.0	197.19
11	1	-1	-1	-1	1	97.0	201.43
12	1	1	-1	1	1	96.0	198.04

1.4 响应曲面法优化 $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{BC}$ 实验

根据 PB 实验筛选出主效应因子, 以 pH、时间、锰铁摩尔比为响应面设计的自变量, 污泥的 W_c 和 TOC 为响应值, 利用 Design Expert 13.0.6 软件进行 3 因素 3 水平的响应面分析试验, 优化 $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{BC}$ 制备条件的工艺参数, 响应面试验方案及试验结果如表 3 所示。

表 3 响应面试验方案及试验结果

编号	因素			$W_c/\%$	$TOC/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
	pH	时间/h	锰铁摩尔比		
1	12	1	0.4	48.5	385.2
2	14	1	0.4	49.4	430.6
3	12	3	0.4	52.8	413.7
4	14	3	0.4	52.3	462.9
5	12	2	0.3	49.0	429.1
6	14	2	0.3	46.6	485.6
7	12	2	0.5	52.6	413.6
8	14	2	0.5	46.0	455.4
9	13	1	0.3	46.3	429.1
10	13	3	0.3	54.9	458.7
11	13	1	0.5	55.3	411.2
12	13	3	0.5	59.4	432.9
13	13	2	0.4	46.2	480.2
14	13	2	0.4	52.8	482.9
15	13	2	0.4	54.9	481.6
16	13	2	0.4	46.1	484.1
17	13	2	0.4	46.4	483.5

1.5 污泥脱水性能测定

向 100 mL 污泥中添加 393 mg/g DS (干污泥) 的氧化剂 PMS 和 100 mg/g DS 的活化剂 $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{BC}$, 在原污泥 pH、室温条件下, 转速 200 r/min 下搅拌 15 min。污泥样品性质如表 4 所示。

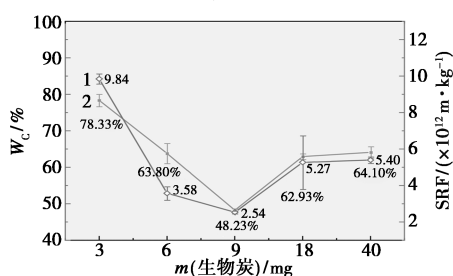
表 4 污泥样品基本性质

pH	W _c /%	SRF/ (10 ¹² kg·m ⁻³)	TOC/ (mg·L ⁻¹)	质量浓度/ (mg·L ⁻¹)
6.8±0.3	98±0.5%	1.1±0.1	49.49±0.02	8000

2 MnFe₂O₄/BC 制备影响因素分析

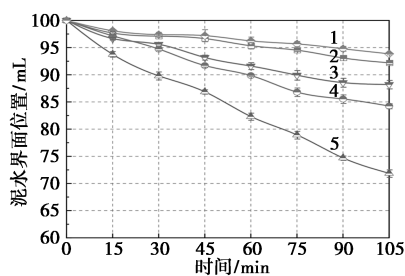
2.1 生物炭投加质量对 MnFe₂O₄/BC 制备的影响

在水浴温度为 95℃、pH 为 13、反应时间为 2 h、铁锰摩尔比为 1:2.5 的条件下,考察 BC 投加质量对污泥脱水性能的影响,结果如图 1 所示。



1—含水率;2—SRF

(a) 生物炭投加质量对污泥脱水性能影响



1—3 mg; 2—6 mg; 3—9 mg; 4—18 mg; 5—40 mg

(b) 生物炭投加质量对污泥沉降性能影响

图 1 生物炭投加质量对 MnFe₂O₄/BC 制备的影响

从图 1 中可以看出,随着 BC 投加质量的增加,污泥脱水性能呈现先大幅上升后下降的趋势。当 BC 投加质量由 3 mg 到 9 mg 的变化过程中,W_c、SRF、泥水界面分别由原来的 78%、9.84 × 10¹² kg/m³、92.2 mL 下降到 48.2%、2.54 × 10¹² kg/m³、71.9 mL,此时脱水效能达到峰值。继续增加 BC 的投加量,W_c、SRF、泥水界面上升到 64.10%、5.40 × 10¹² kg/m³、93.9 mL。

MnFe₂O₄/BC 活化 PMS 破解污泥机的机理如图 2 所示。由于 MnFe₂O₄ 具有丰富的活性位点和较强的活化特性^[7],BC 具有较大的比表面积,能够抑制金属氧化物纳米颗粒的团聚,提高 MnFe₂O₄ 活性位点的利用率^[8],可使锰铁离子活化 PMS 的效率更高,见式(1)~(5)^[9]。但 BC 质量过高会阻塞 MnFe₂O₄ 的活性位点^[10],从而降低活化 PMS 的效

率,导致污泥脱水性能下降。因此,确定生物炭的最佳投加质量为 9 mg。

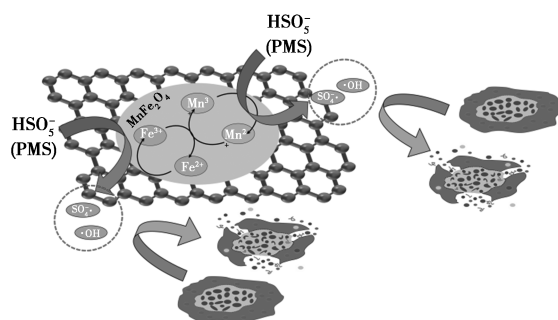
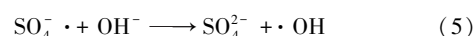
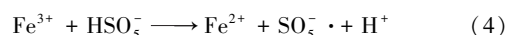
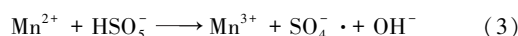
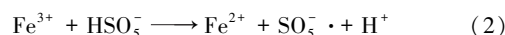
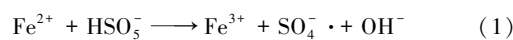
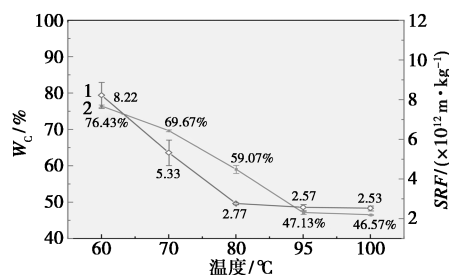


图 2 MnFe₂O₄/BC 活化 PMS 破解污泥机的机理



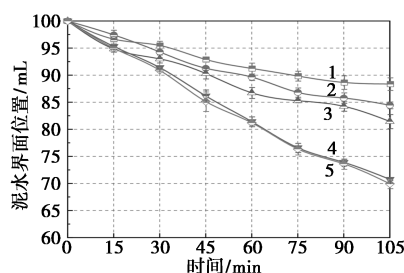
2.2 水浴温度对 MnFe₂O₄/BC 制备的影响研究

在生物炭投加质量为 9 mg、pH 为 13、反应时间为 2 h、铁锰摩尔比为 1:2.5 的条件下,考察水浴温度对污泥脱水性能的影响,结果如图 3 所示。



1—含水率;2—SRF

(a) 水浴温度对污泥脱水性能影响



1—60℃; 2—70℃; 3—80℃; 4—95℃; 5—100℃

(b) 水浴温度对污泥沉降性能影响

图 3 水浴温度对 MnFe₂O₄/BC 制备的影响

从图 3 中可以看出,污泥脱水性能在 60~100℃ 之间呈先上升后趋于平缓的趋势。当反应温度从 60℃ 升至 95℃,W_c、SRF、泥水界面从 76.4%、8.22 × 10¹² kg/m³、88.4 mL 降低到 47.1%、2.57 × 10¹² kg/m³、70.8 mL。温度继续上升到 100℃ 时,W_c、

SRF、泥水界面达到最小,分别为 46.6% 和 $2.53 \times 10^{12} \text{ kg/m}^3$ 和 69.6 mL。

MnFe_2O_4 生成过程主要经历了共沉淀的溶解化学反应阶段、成核阶段、晶体生成阶段以及晶体颗粒间的聚结和团聚 4 个反应阶段^[11-12],如图 4 所示。即先形成晶核,随后逐渐长大^[13]。这是因为较高的温度促进了 MnFe_2O_4 晶核的增长。随着水浴温度的升高,结晶化程度越来越完全,晶体结构越来越完整,材料的结构和性质越稳定^[14]。完整的 MnFe_2O_4 晶体可以较好地活化 PMS 进而提高污泥的脱水性能。相比于制备温度为 95℃ 的条件,100℃ 时 W_c 、SRF、泥水界面只降低了 0.5%、 $0.04 \times 10^{12} \text{ kg/m}^3$ 和 0.8 mL。因此,制备尖晶石型铁酸锰的最佳温度选取 95℃。

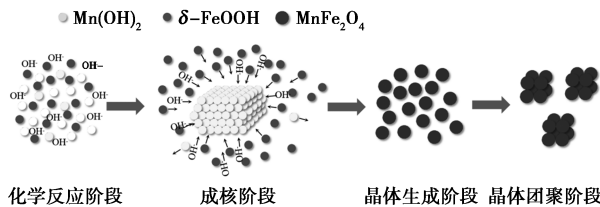
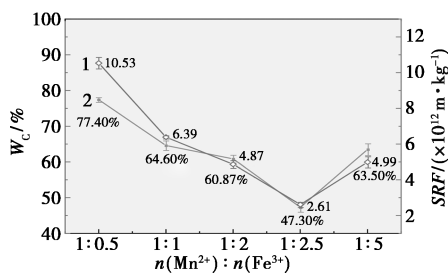


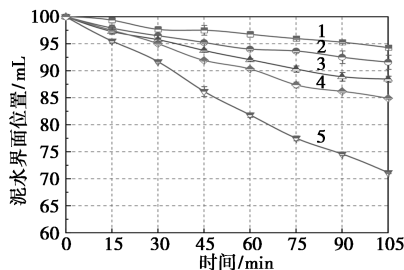
图 4 MnFe_2O_4 生成四个阶段

2.3 锰铁摩尔比对 $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{BC}$ 的制备的影响研究

在水浴温度为 95℃、pH 为 13、反应时间为 2 h、生物炭投加质量为 9 mg 的条件下,考察锰铁摩尔比对污泥脱水性能的影响,结果如图 5 所示。



(a) 锰铁摩尔比对污泥脱水性能影响

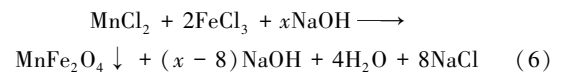


1— $n(\text{Mn}^{2+}) : n(\text{Fe}^{3+}) = 1:0.5$; 2— $n(\text{Mn}^{2+}) : n(\text{Fe}^{3+}) = 1:1$;
3— $n(\text{Mn}^{2+}) : n(\text{Fe}^{3+}) = 1:2$; 4— $n(\text{Mn}^{2+}) : n(\text{Fe}^{3+}) = 1:2.5$;
5— $n(\text{Mn}^{2+}) : n(\text{Fe}^{3+}) = 1:5$
(b) 锰铁摩尔比对污泥沉降性能影响

图 5 锰铁摩尔比对 $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{BC}$ 制备的影响

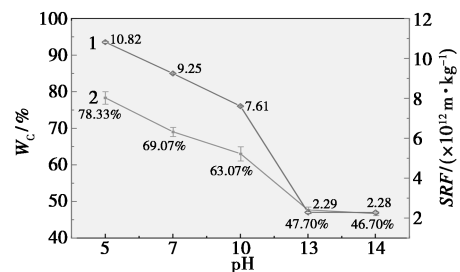
从图 5 中可以看出,随着锰铁摩尔比的增加,污泥脱水性能呈现先上升后下降的趋势。当锰铁摩尔比从 1:0.5 增加到 1:2.5, W_c 、SRF、泥水界面分别由原来的 77.4%、 $10.53 \times 10^{12} \text{ kg/m}^3$ 、94.3 mL 下降到 47.3% 和 $2.61 \times 10^{12} \text{ kg/m}^3$ 、71.2 mL,此时脱水效果最佳。进一步增加锰铁摩尔比, W_c 、SRF、泥水界面上升到 63.5%、 $4.99 \times 10^{12} \text{ kg/m}^3$ 、84.9 mL,脱水效果降低。

这是因为在制备过程中铁离子会比锰离子形成更多的沉淀,导致 Fe^{3+} 损耗较多^[15]。根据式(6)可知,锰铁摩尔比为 1:2 或更低的条件下无法生成足够的铁锰尖晶石材料。而当锰铁摩尔比较大时,过多的铁离子会堵塞活性炭的微孔结构^[16],致使活性炭的载体作用减弱,进而影响 $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{BC}$ 活化 PMS 的效率。因此,在锰铁摩尔比为 1:2.5 时污泥脱水效果最佳。

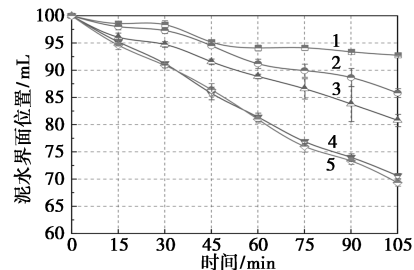


2.4 pH 对 $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{BC}$ 的制备的影响研究

在水浴温度为 95℃、锰铁摩尔比为 1:2.5、反应时间为 2 h、生物炭投加质量为 9 mg 的条件下,pH 对污泥脱水性能的影响如图 6 所示。



(a) pH 对污泥脱水性能影响



1—pH=5; 2—pH=7; 3—pH=10; 4—pH=13; 5—pH=14
(b) pH 对污泥沉降性能影响

图 6 pH 对 $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{BC}$ 制备的影响

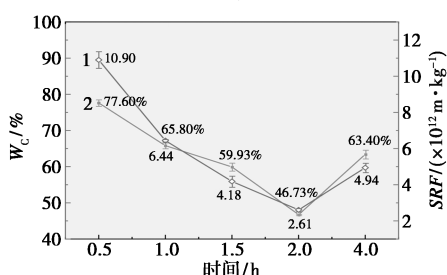
从图 6 中可以看出,污泥脱水性能在 pH 5~14 之间呈现前期快速上升后期趋于平缓。当反应 pH 从 5 升至 13, W_c 、SRF、泥水界面从 78.3%、 $10.82 \times 10^{12} \text{ kg/m}^3$ 、92.8 mL 降低到 47.7%、 $2.28 \times$

10¹² kg/m³、70.6 mL。

这是因为 pH 较低时,OH⁻ 离子不足,无法产生足够的 MnFe₂O₄ 晶体^[16],导致活化 PMS 效果下降,污泥脱水性能下降。相比于 pH 13 的条件,pH 14 时,W_c 和 SRF 只降低了 0.1% 和 0.01×10¹² kg/m³,泥水界面下降 1.3 mL。因此,选取 pH 为 13 作为制备尖晶石型铁酸锰的反应条件。

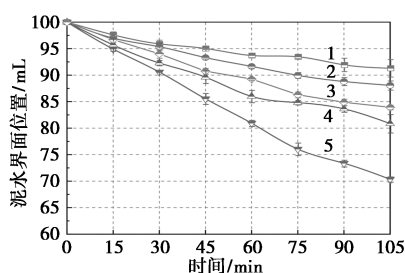
2.5 水浴时间对 MnFe₂O₄/BC 的制备的影响研究

在水浴温度为 95℃、pH 为 13、铁锰摩尔比为 1:2.5、生物炭投加量为 9 mg 的条件下,考察反应时间对污泥脱水性能的影响,结果如图 7 所示。



1—含率;2—SRF

(a) 水浴时间对污泥脱水性能影响



1—0.5 h;2—1 h;3—1.5 h;4—2 h;5—4 h

(b) 水浴时间对污泥沉降性能影响

图 7 水浴时间对 MnFe₂O₄/BC 制备的影响

从图 7 中可以看出,污泥脱水性能在 0.5~4 h 之间呈先大幅上升后迅速下降的趋势。当反应时间从 0.5 h 升至 2 h,W_c、SRF、泥水界面从 77.6%、10.9×10¹² kg/m³、91.3 mL 降低到 46.7%、2.61×10¹² kg/m³、70.3 mL。此时脱水效果最佳。当反应时间继续增加,W_c、SRF、泥水界面上升到 63.4%、4.94×10¹² kg/m³、83.9 mL。

在 0.5~2 h 的反应过程中,产物的结晶度不断提高,随着反应时间的延长,产物的晶形逐渐完善。然而,反应时间过长时,晶核吸附发生团聚,形成粗大颗粒^[12]。这种团聚效应会导致 MnFe₂O₄ 比表面积下降,活性点位减少,进而影响其活化 PMS 的效率。因此,MnFe₂O₄ 的最佳水浴时间为 2 h。

3 MnFe₂O₄/BC 制备影响因素筛选与优化

3.1 Plackett-Burman 法筛选 MnFe₂O₄/BC 制备影响因素

建立了以 W_c 和 TOC 为评价指标的回归模型,结果如表 5 所示。从表 5 中可以看出,2 个回归方程的 F 值分别为 23.18 和 15.35;P 值分别为 0.000 7 和 0.002 3,均小于 0.001,表明回归模型极其显著。2 个回归方程 R² 分别为 95.08% 和 92.75%,说明该试验模型与实际试验拟合较好,此外,模型信噪比分别为 14.281 4 和 11.63,信噪比高于 4.0,说明模型与试验值拟合度较好^[17]。

根据效应值的大小可知,影响 W_c 的因素依次为 pH>时间>锰铁比>温度>生物炭,影响 TOC 的因素依次为 pH>时间>锰铁比>生物炭>温度,锰铁比、pH 和时间 3 个因素对污泥脱水的影响均达到了显著水平(P<0.05)。

表 5 Plackett-Burman 试验方差分析

方差来源	W _c					TOC						
	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性	
模型	26.36	5	5.27	23.18	0.0007	***	120.00	5	24.00	15.35	0.0023	***
锰铁比	4.69	1	4.69	20.60	0.0039	**	10.38	1	10.38	6.64	0.0420	*
生物炭	0.0208	1	0.0208	0.0916	0.7724		4.97	1	4.97	3.18	0.1250	
pH	15.19	1	15.19	66.76	0.0002	***	90.64	1	90.64	57.98	0.0003	***
时间	5.20	1	5.20	22.86	0.0031	**	13.36	1	13.36	8.54	0.0265	*
温度	1.27	1	1.27	5.57	0.0563		0.6533	1	0.6533	0.4179	0.5419	
残差	1.36	6	0.2275				9.38	6	1.56			
总变异	27.73	11					129.38	11				

R² = 95.08%

Adeq Precision = 14.2814

R² = 92.75%

Adeq Precision = 11.6328

注:P≤0.001 表示极其显著(***);P≤0.01 表示非常显著(**);P≤0.05 表示影响显著(*)。

3.2 响应面优化 MnFe₂O₄/BC 制备条件研究

3.2.1 响应面法优化 MnFe₂O₄/BC 制备条件的工艺参数

W_c、TOC 回归模型方差分析结果分别如表 6、表 7 所示。由表 6 和表 7 可知,模型的 P 值都小于 0.0001,说明该拟合方程具有较好的回归效果和极强的显著性。回归系数 R² 分别为 0.997 9 和 0.997 4,说明有 99.79% 和 99.74% 结果可由此模型解释。校正系数 R_{adj}² 分别为 0.995 3 和 0.995 5,变异系数 C. V. 分别为 0.5101% 和 0.4849%,均小于 10%,说明该模型回归方程有较高的可信度。信噪比 Adeg Precision 分别为 60.749 7 和 67.009 9,均大于 4,说明模型与试验值拟合度较好。

表 6 W_c 回归模型方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	221.32	9	24.59	374.61	<0.0001	***
pH	66.70	1	66.70	1016.12	<0.0001	***
时间	23.80	1	23.80	362.64	<0.0001	***
锰铁摩尔比	13.26	1	13.26	202.02	<0.0001	***
pH、时间	0.0400	1	0.0400	0.6094	0.4606	
pH、锰铁摩尔比	0.3025	1	0.3025	4.61	0.0689	
时间、锰铁摩尔比	0.0900	1	0.0900	1.37	0.2799	
pH ²	30.52	1	30.52	465.01	<0.0001	***
时间 ²	69.66	1	69.66	1061.22	<0.0001	***
锰铁摩尔比 ²	7.03	1	7.03	107.15	<0.0001	***
残差	0.4595	7	0.0656			
失拟项	0.3475	3	0.1158	4.14	0.1019	
纯误差	0.1120	4	0.0280			
总变异	221.78	16				
R ² = 0.9979 R _{Adj} ² = 0.9953 R _{pre} ² = 0.9741						
Adeg Precision = 60.7497 C. V. % = 0.5101%						

注: P ≤ 0.001 表示极其显著 (***) ; P ≤ 0.01 表示非常显著 (**); P ≤ 0.05 表示影响显著 (*)。

表 7 TOC 回归模型方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	16631.02	9	1847.89	555.05	<0.0001	***
pH	4651.30	1	4651.30	1397.12	<0.0001	***
时间	1570.80	1	1570.80	471.82	<0.0001	***
锰铁摩尔比	999.05	1	999.05	300.08	<0.0001	***
pH、时间	3.61	1	3.61	1.08	0.3324	
pH、锰铁摩尔比	54.02	1	54.02	16.23	0.0050	**
时间、锰铁摩尔比	15.60	1	15.60	4.69	0.0671	
pH ²	2267.25	1	2267.25	681.02	<0.0001	***

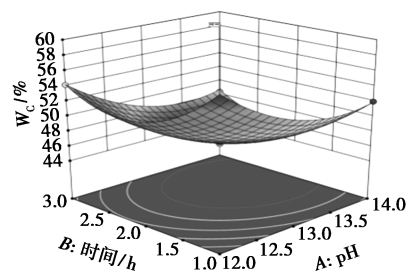
时间 ²	5503.93	1	5503.93	1653.22	<0.0001	***
锰铁摩尔比 ²	748.16	1	748.16	224.73	<0.0001	***
残差	23.30	7	3.33			
失拟项	13.49	3	4.50	1.83	0.2812	
纯误差	9.81	4	2.45			
总变异	16654.32	16				
R ² = 0.9974 R _{Adj} ² = 0.9955 R _{pre} ² = 0.9904						
Adeg Precision = 67.0099 C. V. % = 0.4849%						

注: P ≤ 0.001 表示极其显著 (***) ; P ≤ 0.01 表示非常显著 (**); P ≤ 0.05 表示影响显著 (*)。

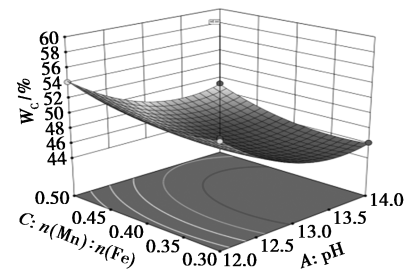
交互项 pH、锰铁摩尔比对试验结果 W_c 和 TOC 影响较大, P 分别为 0.06 和 0.005, 交互项 pH、时间和时间、锰铁摩尔比的交互作用对结果影响程度并不显著, 对结果影响程度较小。

3.2.2 因子交互作用和最佳工艺参数分析

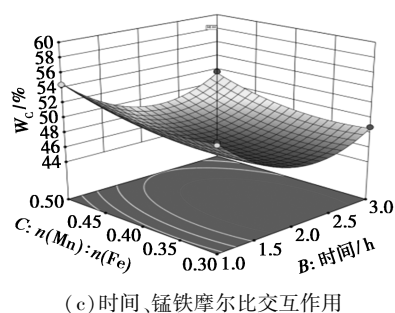
依据回归方程, 利用 Design-expert 软件绘出响应面分析图, 各因素的交互作用对 W_c 影响的响应曲面如图 8 所示。从图 8(a) 中可以看出, W_c 随着 pH 的增加呈快速下降后保持平稳的趋势, 随着时间的增加, W_c 呈先下降后缓慢升高的趋势。从图 8(b) 中可以看出, W_c 随着 pH 的增加呈快速下降后保持平稳的趋势, 随着锰铁摩尔比的增加, W_c 呈先下降后缓慢升高的趋势。从图 8(c) 中可以看出, W_c 随着时间的下降快速下降后缓慢升高, 随着锰铁摩尔比的增加, W_c 也是先下降后升高, 但速率较为平缓, 整个响应面图较为平缓。



(a) pH、时间交互作用



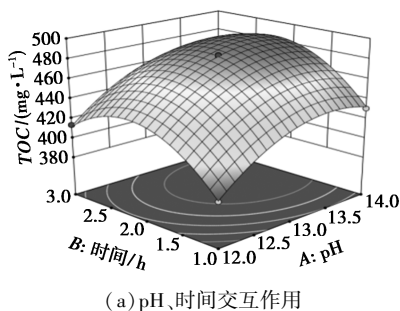
(b) pH、锰铁摩尔比交互作用



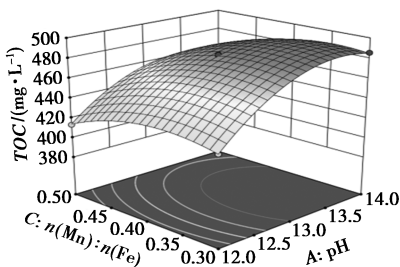
(c) 时间、锰铁摩尔比交互作用

图 8 各因素的交互作用对 W_c 影响的响应曲面

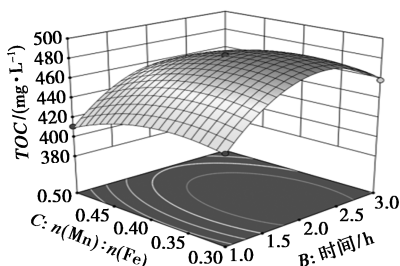
各因素的交互作用对 TOC 影响的响应曲面如图 9 所示。从图 9(a) 中可以看出, TOC 随着 pH 的增加呈快速上升后保持平稳的趋势, 随着时间的增加, TOC 呈现快速升高后缓慢下降的趋势。从图 9(b) 中可以看出, TOC 随着 pH 的增加呈快速上升后保持平稳的趋势, 随着锰铁摩尔比的增加, TOC 呈先上升后下降的趋势。从图 9(c) 中可以看出, TOC 随着时间的增加快速升高后缓慢下降, 随着锰铁摩尔比的增加, TOC 变化规律也是升高后降低。



(a) pH、时间交互作用



(b) pH、锰铁摩尔比交互作用



(c) 时间、锰铁摩尔比交互作用

图 9 各因素的交互作用对 TOC 影响的响应曲面

为了让 W_c 最小且 TOC 达到最大, 利用有效回

归模型进行条件优化, 结果如表 8 所示。由表 8 可知, 优化后得到各因素的参数值为 pH(A) 为 12.98、时间(B) 为 2.14 h、锰铁摩尔比(C) 为 1:2.68、生物炭的投加量为 9 mg、水浴温度为 95℃, 此时, 实测 W_c 为 46.3%, TOC 为 484.63 mg/L, 与预测值基本一致, 证明模型可靠。

表 8 最佳工艺参数下的预测值和实测值分析

参数	$W_c/\%$		$TOC/$ ($mg \cdot L^{-1}$)		$SRF/$ ($kg \cdot m^{-3}$)	泥水界面/ mL
	预测值	实测值	预测值	实测值	实测值	实测值
数值	45.99	46.3±	485.47	484.63±	2.28×	69.6
		0.2		2.12	10 ¹²	

4 结论

(1) W_c 的影响因素主次关系为 pH>水浴时间>锰铁摩尔比>生物炭>温度, 单因素分析模型的回归系数 R^2 为 0.950 8; 影响因素交互关系为 pH、锰铁摩尔比>时间、锰铁摩尔比>pH、时间, 响应面多因素分析模型的回归系数 R^2 为 0.997 9。

(2) TOC 的影响因素主次关系为 pH>时间>锰铁摩尔比>生物炭>温度, 单因素分析模型的回归系数 R^2 为 0.927 5; 影响因素交互关系为 pH、锰铁摩尔比>时间、锰铁摩尔比>pH、时间, 响应曲面多因素分析模型的回归系数 R^2 为 0.997 4。在生物炭投加质量为 9 mg、水浴温度为 95℃, 锰铁摩尔比为 1:2.86、溶液 pH 为 12.98、水浴时间为 2.14 h 条件下, W_c 和 TOC 的实测值和预测值相差仅为 0.31% 和 0.84 mg/L, 分别为 46.3% 和 484.63 mg/L。 SRF 和泥水界面分别为 $2.28 \times 10^{12} kg/m^3$ 和 69.6 mL。

(3) 在最佳温度、pH 和水浴时间的条件下, 可以产生晶体较为完整且纯度较高的 $MnFe_2O_4$ 晶体。在最佳锰铁摩尔比、BC 投加质量和 pH 的条件下可以产生足量的 $MnFe_2O_4$ 晶体, $MnFe_2O_4$ 分散均匀, 使更多的活性点位暴露出来。因此, $MnFe_2O_4$ 可以活化更多的 PMS 产生足够多的 $SO_4 \cdot^-$ 和 $\cdot OH$ 以提高体系的氧化性使 W_c 达到要求。

参考文献

- [1] 韩景超, 张振洲, 李金波, 等. 我国污泥处理处置行业政策及标准发展现状研究及建议[J]. 环境与发展, 2024, 36(3): 1-6.
- [2] 王艳, 李梦圆, 张东明, 等. Fenton 联合调理对污泥脱水性能的影响[J]. 能源工程, 2024, 44(5): 94-98.

(下转第 163 页)

- rived biochar composite; Unveiling the enhancement of biochar [J]. *Sep Purif Technol*, 2024, 342: 127077.
- [19] Sun X, Wang X, Xu D, *et al.* Co₃O₄ decoration on iron-contained biochar composite fabricated by co-pyrolysis of red mud and spent coffee ground: A synergistic hybrid for Rhodamine B degradation via peroxymonosulfate activation [J]. *J Environ*, 2023, 11 (5): 110706.
- [20] Tian Z, Chen Q, Ren S, *et al.* Effects of cobalt salts on biomass conversion to functional carbon-based catalysts for peroxymonosulfate activation [J]. *Chem Eng J*, 2023, 469: 143856.
- [21] Yang Q, Yang Y, Zhang Y, *et al.* Highly efficient activation of peroxymonosulfate by biomass juncus derived carbon decorated with cobalt nanoparticles for the degradation of ofloxacin [J]. *Chemosphere*, 2023, 311 (1): 137020.
- [22] Wang X, Xiao Z, Zhao Z, *et al.* Construction of iron/cobalt disulfides nanoparticles anchored on biomass-derived hierarchically porous carbon for hybrid supercapacitors with ultrahigh energy density [J]. *J Alloys Compd*, 2023, 935 (1): 168074.
- [23] Lu R, Sam D, Wang W, *et al.* Boron, nitrogen co-doped biomass-derived carbon aerogel embedded nickel-cobalt-iron nanoparticles as a promising electrocatalyst for oxygen evolution reaction [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 613: 126–135.
- [24] Wang Q, Li Y, Yu Z, *et al.* Highly porous carbon derived from hydrothermal-pyrolysis synergistic carbonization of biomass for enhanced CO₂ capture [J]. *Colloid Surface A*, 2023, 673: 131787.
- [25] Zhao B, David O, Zhang J, *et al.* Effect of pyrolysis temperature, heating rate, and residence time on rapeseed stem derived biochar [J]. *J Clean*, 2018, 174: 977–987.
- [26] Nandana E, Dwivedi A, Nidheesh P V. Role of biochar in superoxide-dominated dye degradation in catalyst-activated peroxymonosulfate process [J]. *Chemosphere*, 2024, 356: 141945.
- [27] Xie H, Luo G, Niu Y, *et al.* Synthesis and utilization of Co₃O₄ doped carbon nanofiber for fabrication of hemoglobin-based electrochemical sensor [J]. *Mater Sci Eng C*, 2020, 107: 110209.
- [28] Qiu T, Yang J, Bai X, *et al.* The preparation of synthetic graphite materials with hierarchical pores from lignite by one-step impregnation and their characterization as dye absorbents [J]. *RSC Adv*, 2019, 9(22): 12737–12746.
- [29] Li S, Yao Y, Zhang Y, *et al.* High-loading cobalt-doped manganese tetroxide on carbon cloth as an electrode material for high-performance zinc ion hybrid capacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2023, 458: 142491.
- [30] Qin Y, Li X, Wang L, *et al.* Valuable cobalt/biochar with enriched surface oxygen-containing groups prepared from bio-waste shrimp shell for efficient peroxymonosulfate activation [J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 281: 119901.
- [31] Ma G, Gao S, Tang G, *et al.* Development of starch-based amorphous CoO_x self-supporting carbon aerogel electrocatalyst for hydrogen evolution [J]. *Carbohydr Polym*, 2023, 314: 120942.
- [32] Huang Y, Huang Y, Huang C, *et al.* Efficient decolorization of azo dye Reactive Black B involving aromatic fragment degradation in buffered Co²⁺/PMS oxidative processes with a ppb level dosage of Co²⁺-catalyst [J]. *J Hazard Mater*, 2009, 170(2/3): 1110–1118.
- [33] Neta P, Huie R, Alberta B. Rate Constants for Reactions of Inorganic Radicals in Aqueous Solution [J]. *J Phys Chem Ref Data*, 1988, 17(3): 1027–1284.
- [34] Da O, Chen Y, Yan J, *et al.* Activation mechanism of peroxymonosulfate by biochar for catalytic degradation of 1,4-dioxane: Important role of biochar defect structures [J]. *Chem Eng J*, 2019, 370: 614–624.
- [35] Wang Q, Lu X, Cao Y, *et al.* Degradation of Bisphenol S by heat activated persulfate: Kinetics study, transformation pathways and influences of co-existing chemicals [J]. *Chem Eng J*, 2017, 328: 236–245.
- [36] Sun X, Xu D, Dai P, Liu X, *et al.* Efficient degradation of methyl orange in water via both radical and non-radical pathways using Fe-Co bimetal-doped MCM-41 as peroxymonosulfate activator [J]. *Chem Eng J*, 2020, 402: 125881.
- [37] Yang L, Chen W, Sheng C, *et al.* Fe/N-codoped carbocatalysts loaded on carbon cloth (CC) for activating peroxymonosulfate (PMS) to degrade methyl orange dyes [J]. *Appl Surf Sci*, 2021, 549: 149300.
- [38] Govindan K, Suresh A. K., Sakthivel T, *et al.* Effect of peroxomonosulfate, peroxodisulfate and hydrogen peroxide on graphene oxide photocatalytic performances in methyl orange dye degradation [J]. *Chemosphere*, 2019, 237: 124479. ■
-
- (上接第 154 页)
- [3] 薛协平. ZVI/PMS/WSP 复合调理污泥深度脱水的性能和机理研究 [D]. 天津: 河北工业大学, 2021.
- [4] 高昭伟, 曹成超, 李耀山, 等. 高钙型低品位铜矿酸性浸出动力学研究 [J]. *矿冶工程*, 2021, 41(6): 170–173.
- [5] 李广英, 杜敏洁, 谈成英, 等. 锰铁氧体活化 PMS 降解双酚 A 的过程机制 [J]. *环境工程学报*, 2021, 15(9): 2952–2962.
- [6] 邱潇洁. 锰铁氧体/过硫酸盐体系降解双酚 A 及其强化机制研究 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2020.
- [7] Fu H, Ma S, Zhao P, *et al.* Activation of peroxymonosulfate by graphitized hierarchical porous biochar and MnFe₂O₄ magnetic nanoarchitecture for organic pollutants degradation: Structure dependence and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360: 157–170.
- [8] Chen Y, Xu F, Li H, *et al.* Simple hydrothermal synthesis of magnetic MnFe₂O₄-sludge biochar composites for removal of aqueous Pb²⁺ [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021, 156: 105173.
- [9] Zhao C, Shao B, Yan M, *et al.* Activation of peroxymonosulfate by biochar-based catalysts and applications in the degradation of organic contaminants: A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 416: 128829.
- [10] Lai C, Huang F, Zeng G, *et al.* Fabrication of novel magnetic Mn-Fe₂O₄/bio-char composite and heterogeneous photo-Fenton degradation of tetracycline in near neutral pH [J]. *Chemosphere*, 2019, 224: 910–921.
- [11] 张伟. 尖晶石型铁酸锰材料制备及性能研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2010.
- [12] 张艳平. 水溶液结晶体系中的原位拉曼光谱变化研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.
- [13] 钱逸泰. 结晶化学导论第三版 [M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2005.
- [14] 任璐璐. 活性炭负载铁锰氧化物活化过一硫酸盐降解橙黄 II 染料废水研究 [D]. 成都: 成都理工大学, 2019.
- [15] Wu F, Wang J, Zhou L, *et al.* Insight into the enhanced organic pollutants via photo-Fenton of Fe₃O₄/MnO₂ nanoreactor [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2025, 172: 113718.
- [16] 王嘉琪. 电催化协同 MnFe₂O₄@ NiGO 活化过一硫酸盐处理渗滤液膜浓缩液 [D]. 郑州: 郑州大学, 2021.
- [17] 褚冲, 姚尚杰, 黄钧, 等. 中心组合设计优化野葛糖化工艺 [J]. *中国酿造*, 2016, 35(9): 145–149. ■