

污泥基陶土对水中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 离子的吸附性能研究

黄怡然, 王金辉, 涂凌波, 王冰洁, 朱建林*

(宁波大学 建筑工程与环境学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 利用污水厂污泥、河道淤泥、粉煤灰和加拿大一枝黄花等废弃物为主要原料, 制备出一种污泥基陶土(SBPC), 研究了其对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 4 种重金属混合溶液的吸附效果, 并以 Cr^{3+} 为例研究其吸附机理. 结果表明, 在低浓度重金属混合溶液中, SBPC 对 Cr、Pb 的去除率可达 90% 以上, 而对 Cd、Ni 的去除率低于 15%; 在单一重金属铬溶液中, SBPC 对 Cr^{3+} 的最大吸附量为 $4.32 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 其吸附等温线符合 Freundlich 模型; 吸附机理主要包括表面沉降、阳离子置换、取代反应、 Cr^{3+} 水解以及静电吸附.

关键词: 污泥; 陶土; 加拿大一枝黄花; 重金属; 吸附

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2017) 02-0100-06

废水重金属处理、污泥处理以及加拿大一枝黄花控制是我国目前迫切需要解决的环境生态问题. 重金属具有毒性强、风险高、不可生物降解等特点, 是废水处理中的重点和难点之一. 城市污水厂污泥产生量大, 成分复杂, 含有大量有机物和致病菌等有害物质, 易腐败、有恶臭、易污染土壤和地下水. 加拿大一枝黄花(*Solidago canadensis* L.) 是一种世界性入侵外来杂草, 侵入我国已有 70 多年的历史, 目前正在我国境内尤其是东部地区迅速扩散, 尚没有控制其蔓延的有效方法^[1].

去除水中重金属的方法主要有吸附、沉淀、离子交换、电混凝以及膜过滤等^[2], 其中吸附法是最简单有效的方法之一. 因此, 有大量研究旨在探寻各类重金属吸附剂, 如生物炭、改性活性炭、改性沸石、壳聚糖和不溶性腐殖酸等^[3-7]. 但用污泥和一枝黄花等为主要原料烧制陶土并用于吸附水中重金属的研究鲜有报道.

本文试图以污水厂污泥、河道淤泥、粉煤灰和加拿大一枝黄花等废弃物为主要原料, 制备新型污泥基陶土(SBPC), 研究 SBPC 吸附水中重金属

Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 的能力, 并以 Cr^{3+} 为例研究其对重金属的吸附机理, 以期通过“以废制废”, 为废水重金属和污泥的处理以及加拿大一枝黄花的控制和利用提供可能的技术途径.

1 材料与方法

1.1 原料及制备

陶土配方的基本原则: 尽可能多地消耗污水厂污泥, 提高陶土强度及比表面积, 改善陶土对重金属的吸附性能与吸水性能. 通过前期研究, 确定相对比较合适的污泥、粉煤灰和淤泥的配比为 6:10:9. 在此基础上, 采用一枝黄花作为造孔剂提高比表面积, 希望通过添加碳酸钙来提高对重金属的吸附能力. 前期研究已发现, 如果以污泥、粉煤灰和淤泥重量之和为基质总量(100%), 当一枝黄花和碳酸钙单独掺入量分别为基质总量的 9% 和 5% 时, 陶土强度和吸水性可达较好状态; 而当掺入量分别达到 15% 和 8% 以上时, 陶土结构松散, 易破碎, 不能成形. 由此我们确定各试验所用一枝黄花和碳酸钙配比见表 1. 各试验重复 3 次, 其对

收稿日期: 2016-09-13.

宁波大学学报(理工版) 网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2014ZX07305001-007).

第一作者: 黄怡然 (1992-), 女, 福建武夷山人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 水污染控制. E-mail: hyr92_zjgs@163.com

*通信作者: 朱建林 (1963-), 男, 湖南常德人, 教授, 主要研究方向: 水污染控制等. E-mail: zhujianlin@nbu.edu.cn

表1 污泥基陶土各原料干重配比

吸附剂	基质总量/%	一枝黄花/%	碳酸钙/%
SBPC 1	100	9.0	0.0
SBPC 2	100	9.0	2.5
SBPC 3	100	9.0	5.0
SBPC 4	100	9.0	7.5
SBPC 5	100	0.0	5.0
SBPC 6	100	4.5	5.0
SBPC 7	100	13.5	5.0

注:一枝黄花和碳酸钙的配比均指相对于污泥、粉煤灰和淤泥总量为100%时的配比。

重金属的吸附效果取均值。

污水厂污泥取自宁波市某污水厂,经压缩、脱水后储存备用,含水率82%。淤泥取自宁波市某河道底泥,含水率41.2%。粉煤灰取自宁波市某发电厂。在校园周边收集一枝黄花(SCL)枯秆,置于室外风干7d,用高速万能粉碎机(QE-250,浙江屹立)粉碎后过80目筛,保存备用。实验中碳酸钙为建筑用轻质碳酸钙。将原料按表1比例混合均匀后成球,105℃烘干3h后放入箱式电阻炉(SRJX-10-13A,上海索域)中,以6.5℃·min⁻¹升温至950℃焙烧10min,冷却后取出,粉碎,筛出0.5~1.0mm颗粒,用去离子水洗净,烘干,置于干燥器中备用。将污泥基陶土标记为SBPC X, X为不同配方编号。

配制重金属吸附底液所用的硝酸铅、硝酸镉四水合物、硝酸镍六水合物以及硝酸铬九水合物均为实验用分析纯。

1.2 吸附剂性质测定

选择吸附效果最好的一组样品对其进行基本性质的检测。利用高频红外碳硫分析仪(CS844)和氧氮分析仪(EMGA)分别测定SBPC中C、N元素含量。采用全自动比表面积及孔隙率分析仪(ASAP)在N₂氛围中测定比表面积。将SBPC分别以1:50的固液比加入去离子水中,搅拌,静置5min后用pH计测定pH值。用Zeta电位仪测定表面ζ电位。

1.3 混合重金属吸附

混合重金属吸附目的是研究SBPC在 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 混合重金属盐溶液中的吸附效果。分别取0.25g硝酸铅、硝酸镉四水合物、硝酸镍六水合物和硝酸铬九水合物溶于去离子水中,稀释配制得重金属混合溶液,其中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、

Cr^{3+} 浓度均为0.015 mmol·L⁻¹,即分别为3.10、1.80、1.00和0.65 mg·L⁻¹。取0.1g SBPC于50 mL重金属溶液中,置(24±0.5)℃摇床振荡24h,取出后通过0.22 μm孔径尼龙膜过滤,利用ICP-OES (PQ9000, Analytik Jena)检测滤出液中4种重金属含量。

1.4 铬吸附

配制浓度为0.01~2.50 mmol·L⁻¹的硝酸铬溶液。取0.1g吸附效果较好的SBPC于100 mL锥形瓶中,分别加50 mL 0.01~2.50 mmol·L⁻¹硝酸铬溶液。另外,取50 mL 0.01~2.50 mmol·L⁻¹硝酸铬溶液放入100 mL锥形瓶作为空白对照。用保鲜膜密封好后放入(24±0.5)℃摇床中震荡24h,取出锥形瓶,静置5min,经0.22 μm针筒尼龙过滤膜过滤,取10 mL滤出液至试管中,部分样品先用超纯水稀释后再检测溶液中 Cr^{3+} 含量。用pH计测定吸附后溶液的pH值。将SBPC用去离子水清洗后烘干以备后续实验分析。

吸附等温线分别用Langmuir和Freundlich(式(1)和(2))模型拟合:

$$Q_e = \frac{Q_m c_e}{K_L + c_e}, \quad (1)$$

$$Q_e = K_F c_e^n, \quad (2)$$

式中: c_e 为平衡浓度, mmol·L⁻¹; Q_e 和 Q_m 分别为平衡吸附量和最大吸附量, mg·g⁻¹; K_L 和 K_F 分别是Langmuir和Freundlich模型参数, mmol·L⁻¹和(mg·g⁻¹)·(mmol·L⁻¹)⁻ⁿ, n为Freundlich常数。

Cr^{3+} 浓度利用ICP-OES于205.552 nm测定。吸附数据通过Origin Pro 8.0软件拟合。

1.5 吸附后SBPC特征

选择吸附效果较好的SBPC,用S-4800扫描电镜(SEM)观察吸附前后表面结构和形态;用X射线衍射(XRD)分析吸附前后的结晶结构;用傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析吸附前后吸附剂表面官能团变化。

2 结果与讨论

2.1 SBPC 3的性质

高温焙烧后,污泥陶土中主要成分是硅、铁、铝、钙等无机物^[8]。研究表明,吸附剂的pH、比表面积和表面电势是影响其性能的重要因素^[9]。实验中选择吸附效果较好的一组SBPC 3进行基本性质

表2 SBPC 3 的基本性质

吸附剂	元素成分		pH	N ₂ 比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	Zeta 电位/mV	筒压强/MPa	平均吸水率/%
	C/%	N/%					
SBPC 3	0.036	<0.02	8.31	0.2	-28.9	0.42	65

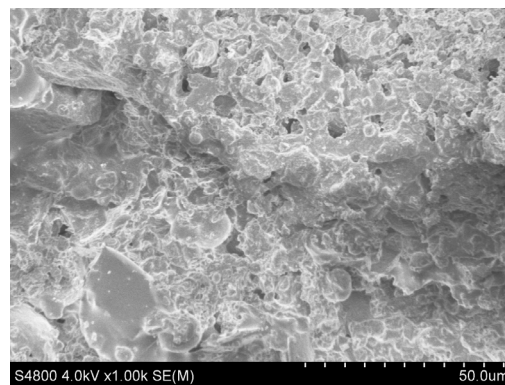
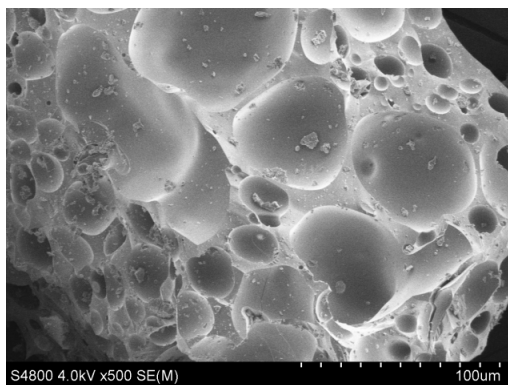
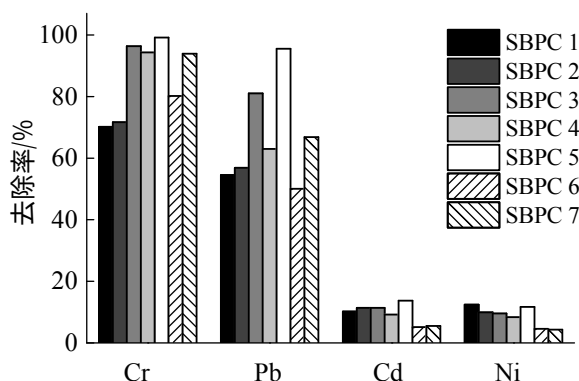


图1 不同放大倍数 SBPC 3 的扫描电镜图

测定, 结果见表2. 从表2可知, SBPC 3 的 pH 较高, 呈碱性; 表面带负电荷, 说明其表面可能含有丰富的弱酸根离子, 具有吸附正价金属离子的潜力. 从 SBPC 3 的扫描电镜图(图1)可以观察到陶土表面凹凸不平, 具有许多孔隙和凹槽结构, 其比表面积为 $0.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 虽远低于一般吸附剂, 但高于一般水处理用填料, 说明其可能是一种良好的水处理填料.

2.2 混合重金属吸附

SBPC 对 Cr、Pb 的去除效果较好, 尤其是对 Cr, 部分配方(如 SBPC 3~5 和 SBPC 7)可达 90% 以上. 而 SBPC 对 Cd 和 Ni 吸附效果不理想, 去除率低于 15%, 如图2所示.

图2 不同一枝黄花和 CaCO₃ 掺量的 SBPC 对 4 种重金属的去除率

从图2可知, SBPC 对以上4种重金属去除效果差异明显, 说明重金属种类对去除效果具有重要影响. 此外, 不同配方的 SBPC 对 Cr、Pb 的去除

效果影响较大, 在 SBPC 原料中单独添加 CaCO₃ 时比单独添加植物粉末更好, 如 SBPC 1 和 SBPC 5. 在 SBPC 原料中同时添加 CaCO₃ 和植物粉末时, 若植物粉末添加量固定, CaCO₃ 添加量增大, 去除效果更好, 如 SBPC 2~4. CaCO₃ 和植物粉末协同作用时, 最佳配比为 SBPC 3. 郭晓潞等^[10]研究表明, 高钙粉煤灰聚合物固化或稳定重金属后, 有无定形的地聚合物凝胶及类沸石矿物 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 生成, 重金属阳离子部分置换了 Na^+ 或 Ca^{2+} , 被键合在地聚合物的网状结构中. 贺婧等^[11]发现石灰性土壤对重金属铅和铜的最大吸附量随着土壤碳酸钙含量的增加而增加, 而且土壤中碳酸钙含量越高, 被吸附重金属的解吸率越小, 说明土壤中的碳酸钙含量对于固持外源重金属具有重要意义. 因此, 本实验结果与已有研究相符, Ca^{2+} 的存在有利于重金属的吸附.

从图2还可看出, 重金属混合溶液中 SBPC 的去除能力是 $\text{Cr} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Ni}$. 有研究表明^[12], 沸石填料对重金属的吸附能力 $\text{Cr} > \text{Pb}$, 可见 SBPC 对 Cr 和 Pb 的去除能力大致与沸石填料一致. 然而根据鲍林标度元素电负性表, Cr、Pb、Cd、Ni 的电负性分别为 1.66、2.33、1.69、1.93, 与去除效率并不一致, 说明这些吸附剂吸附重金属的机理比较复杂, 而静电作用并非其主要机理.

2.3 铬吸附性质

选取吸附效果较好的 SBPC 3, 进一步研究其

在不同初始 Cr^{3+} 浓度的吸附特性, 结果如图 3 所示。从图 3 可知, 在低浓度铬溶液中, SBPC 3 能将水中铬离子基本去除; 而随着初始铬溶液浓度的增大, 其去除率显著下降, 但吸附量逐渐提高; 当初始铬溶液浓度达到 $1.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, 吸附能力趋于平缓, 说明吸附可能达到饱和状态, 吸附最大容量为 $4.32 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 表明特定化合物沉淀可能是吸附的主要机理^[13]。有研究表明^[14], 重金属 Cr^{3+} 能与表面含氧官能团阴离子结合形成表面沉降, 特别是当 Cr^{3+} 水解时, 吸附效果更好, 因为水解产物 $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ 与吸附剂的亲和性优于 Cr^{3+} 与吸附剂的亲和性。

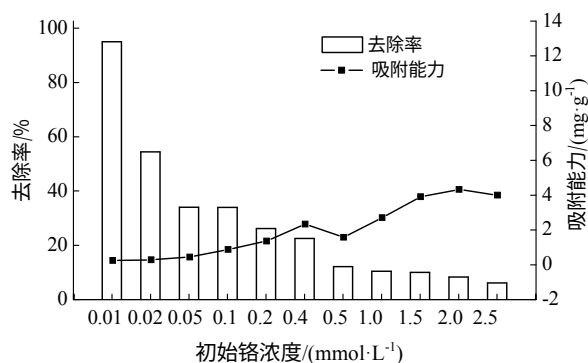


图3 不同初始 Cr^{3+} 浓度下 SBPC 3 去除率及吸附能力

对比吸附前后溶液 pH 值也能说明 SBPC 3 吸附的主要机理可能是表面特定沉降, 如图 4 所示。当初始 Cr^{3+} 浓度较低时, 吸附后 pH 值明显上升, 溶液呈碱性, 因为 Cr^{3+} 浓度低, 不足以消耗 SBPC 3 释放出的碳酸根、磷酸根等阴离子官能团。这些酸根离子水解呈弱碱性, 故溶液 pH 显著上升。随着初始 Cr^{3+} 浓度增加, 这些阴离子官能团被消耗完全, 溶液中 pH 与吸附前相比改变不多。当初始浓度达 $1.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 与吸附能力同时进入平稳期, 进一

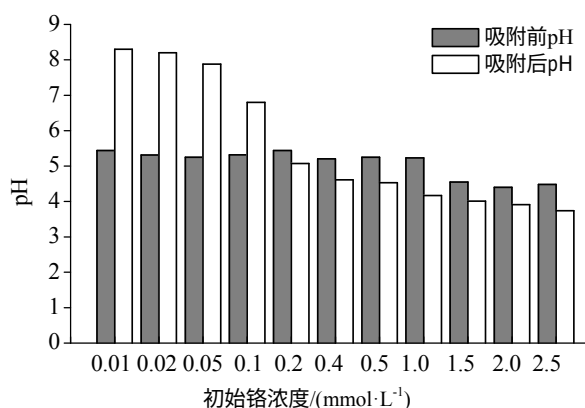


图4 不同初始 Cr^{3+} 浓度下 SBPC 3 吸附前后溶液的 pH 值

步证实表面沉降是 SBPC 3 吸附 Cr^{3+} 的主要机理。

用 Langmuir 和 Freundlich 模型分别拟合 SBPC 3 的吸附结果, 其吸附等温线如图 5 所示, 吸附模型参数见表 3。模型拟合的相关系数 R^2_{adj} 分别为 0.930 和 0.945, 说明 Freundlich 模型更适用于描述 SBPC 3 吸附特性。

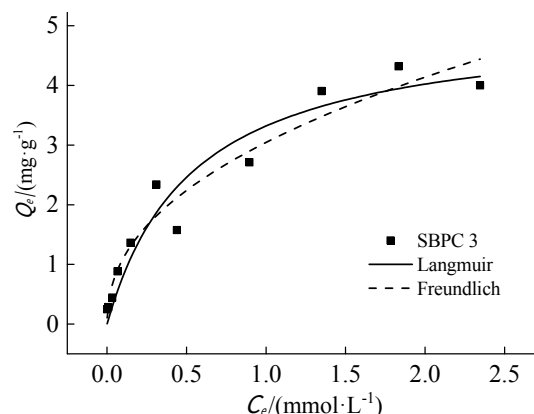


图5 SBPC 3 的铬吸附等温线

表3 SBPC 3 的铬吸附模型参数

吸附剂	模型	参数 1	参数 2	R^2_{adj}
SBPC 3	Langmuir	$Q_m=5.100$	$K_L=0.536$	0.930
	Freundlich	$K_F=3.045$	$n=0.442$	0.945

2.4 吸附后特性和吸附机理

由图 1 和图 6 可知, 吸附前吸附剂表面比较光滑, 具有大量孔隙结构; 而吸附后表面出现一些细小颗粒堆积在表面微孔中, 使表面变得粗糙不平。这些颗粒物质形成原因便是重金属铬的主要吸附机理, 即在吸附剂表面发生难溶性物质沉淀。

对吸附前后的样品进行 XRD 检测, 结果如图 7 所示。从图 7 可以看出, 图谱并没有明显变化, 说明 Cr^{3+} 沉淀可能是无固定形状的化合物沉淀, 未改变吸附剂本身的晶格结构。与标准 XRD 图谱对比可以发现, 吸附前的吸附剂中具有 CaCO_3 成分, 故吸附时可能发生离子置换反应, 碳酸根离子被释放, 并与重金属阳离子结合形成难溶性化合物并在 SBPC 3 表面沉降。从图 7 还可发现, SBPC 3 的晶格结构较多, 这可能也是减弱其吸附能力的原因之一, 表面难溶晶体矿物会降低吸附速度。

SBPC 3 吸附前后及不同初始 Cr^{3+} 浓度下的红外光谱如图 8 所示。从图 8 可知, 吸附前后表面有机官能团发生变化, 随着吸附底物浓度改变, 相关官能团也发生变化并且强度更大。

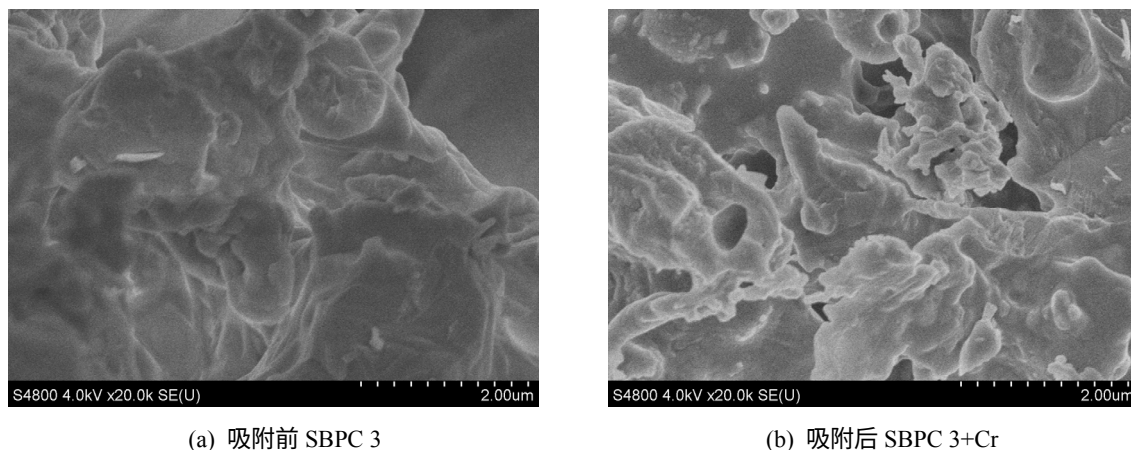


图6 SBPC 3 吸附前后 SEM 图

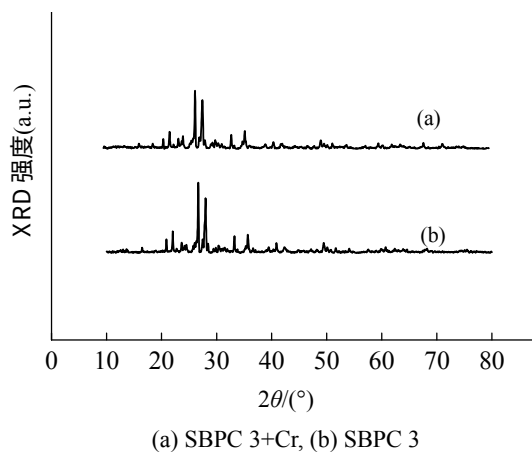
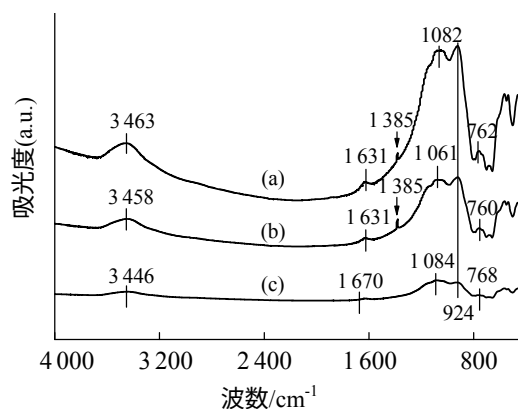


图7 SBPC 3 吸附前后 XRD 图谱

SBPC 3 在 3446 cm^{-1} 处的 -OH 伸缩振动移动到 3458 cm^{-1} 和 3463 cm^{-1} . 可能发生 H^+ 与金属离子的置换反应. SBPC 3 在 1670 cm^{-1} 处的 C=O 伸缩振动移动到 1631 cm^{-1} . SBPC 3 吸附后在 1385 cm^{-1} 处出现峰值, 表明存在无机硝酸盐, 可能是由于金属铬沉淀引起的网捕作用, 将硝酸铬絮凝而同时沉积于吸附剂表面^[16]. SBPC 3 在 1084 cm^{-1} 处 C-O 伸缩振动移动到 1061 cm^{-1} 和 1082 cm^{-1} ; 在 768 cm^{-1} 处 C-H 平面变形移动到 760 cm^{-1} 和 762 cm^{-1} . 因此, 吸附前后峰值发生改变的 -OH、C=O、C-O 和 C-H 有机官能团可能参与吸附反应过程.

综上所述, SBPC 3 对 Cr^{3+} 的吸附机理主要可归纳为以下几方面: (1) 吸附剂表面负电势与正价铬离子结合, 发生静电吸附; (2) 含氧官能团阴离子与铬离子结合形成难溶化合物沉降; (3) 铬离子与 Ca^{2+} 、 H^+ 等阳离子发生置换和取代; (4) 铬离子水解反应, 生成氢氧化铬沉淀或者氢氧化铬化合物进

(a) SBPC 3+2 mmol·L⁻¹Cr, (b) SBPC 3+1 mmol·L⁻¹Cr, (c) SBPC 3图8 SBPC 3 吸附前后及不同初始 Cr^{3+} 浓度红外光谱

而被 SBPC 3 吸附.

3 结论

(1) 制备出的污泥基陶土对 Cr、Pb 的去除效果较好, 而对 Cd、Ni 的去除效果较差. 与已有研究结果^[16]相比, SBPC 对 Cr^{3+} 的吸附能力有大幅度提高, 最大吸附量从 $1.5\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 提高到 $4.32\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

(2) SBPC 3 吸附等温线更符合 Freundlich 模型. 其吸附机理主要为: 吸附剂表面负电势与正价铬离子结合, 发生静电吸附; 含氧官能团阴离子与铬离子结合形成难溶化合物沉降; 铬离子与 Ca^{2+} 、 H^+ 等阳离子发生置换和取代; 铬离子水解反应, 生成氢氧化铬沉淀或者氢氧化铬化合物进而被吸附剂吸附.

参考文献:

[1] 陈志伟, 杨京平, 王荣洲, 等. 浙江省加拿大一枝黄花

- 的空间分布格局及其与人类活动的关系[J]. 生态学报, 2009, 29(1):120-129.
- [2] 李强, 陈明, 崔富昌, 等. 生物吸附剂 ZL5-2 对 Cr(VI) 的吸附机理[J]. 环境科学, 2006, 27(2):343-346.
- [3] INYANG M, GAO B, YAO Y, et al. Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass[J]. Bioresource Technology, 2012, 110:50-56.
- [4] CHEN T, ZHOU Z Y, HAN R, et al. Adsorption of cadmium by biochar derived from municipal sewage sludge: Impact factors and adsorption mechanism[J]. Chemosphere, 2015, 134:286-293.
- [5] 王震宇, 刘国成, XING M, 等. 不同热解温度生物炭对 Cd(II) 的吸附特性[J]. 环境科学, 2014, 35(12): 4735-4744.
- [6] 王雨. 改性活性炭对水中重金属离子的吸附研究[D]. 苏州: 苏州科技学院, 2014.
- [7] 方金鹏. 复合吸附剂吸附水中六价铬的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2008.
- [8] 李仁波. 污泥陶粒的制备及其在废水处理中的应用研究[D]. 济南: 山东大学, 2008.
- [9] 任新. 净水厂工艺废水中污泥制备吸附剂及对水中 Cr^{6+} 的吸附特性[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- [10] 郭晓璐, 施惠生. 高钙粉煤灰地聚合物固化/稳定重金属离子研究[J]. 建筑材料学报, 2012, 15(6):752-754.
- [11] 贺婧. 不同碳酸钙含量石灰性土壤对外源污染物的吸附解吸[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2012.
- [12] 易文涛. 沸石填料人工湿地去除雨水径流重金属污染的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- [13] YANG Z H, XIONG S, WANG B, et al. Cr(III) adsorption by sugarcane pulp residue and biochar[J]. Journal of Central South University, 2013, 20:1319-1325.
- [14] PAN J J, JIANG J, XU R K. Adsorption of Cr(III) from acidic solutions by crop straw derived biochars[J]. Environmental Sciences, 2013, 25(10):1957-1965.
- [15] MILLER F, WILKINS C. Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions[J]. Analytical Chemistry, 1952, 24:1253-1294.
- [16] ROZADA F, OTERO M, MORAN A, et al. Adsorption of heavy metals onto sewage sludge-derived materials[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(14):6332-6338.

Adsorption of Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} and Cr^{3+} by municipal sludge based pottery clay in aqueous solution

HUANG Yi-ran, WANG Jin-hui, TU Ling-bo, WANG Bing-jie, ZHU Jian-lin*

(Faculty of Architectural, Civil Engineering and Environment, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: By employing municipal sludge, river silt, coal soots and *Solidago canadensis* L. as raw materials, a new kind of sludge based pottery clay (SBPC) is prepared, and the adsorption properties of SBPC on Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} and Cr^{3+} in aqueous solution are investigated. The results show that the removal efficiency on Pb and Cd can be achieved by more than 90%, while that on Cd and Ni is under 15% in the mixed heavy metals solution. The maximum adsorption capacity on Cr^{3+} is $4.32 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ in the single solution of Cr^{3+} , and the adsorption isotherm on Cr^{3+} is consistent with the Freundlich model. The sorption mechanism mainly involves surface precipitation, cation exchange and substitution reaction, Cr^{3+} hydrolysis and electrostatic adsorption.

Key words: municipal sludge; pottery clay; *Solidago canadensis* L.; heavy metals; adsorption

(责任编辑 史小丽)