

污泥衍生吸附剂去除水溶液中 镉、镍离子的研究

翟云波 魏先勋 曾光明 张德见 楚凯锋
(湖南大学环境科学与工程系, 湖南 长沙 410082)

摘要:利用城市污水厂污泥化学活化法热解产生的高性能吸附剂,在间歇吸附器内对水溶液中的 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 离子进行吸附性能研究。考察了溶液的 pH 值、接触时间、吸附剂的投加量及吸附质初始浓度对吸附效果的影响,并利用等温吸附实验作出吸附等温线,吸附等温线可以利用 Freundlich 和 Langmuir 模型描述。实验结果表明,吸附达到平衡时的接触时间是 60 min, pH 值最佳范围是 5.5~6.0, Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 的吸附容量分别达到 16 mg/g 和 9 mg/g, 吸附性能优越,证明该种吸附剂可以作为去除水中相关金属离子的良好吸附剂。

关键词:污泥衍生吸附剂; 吸附; 镍; 镉

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)10-0036-04

Study on removing Cd^{2+} , Ni^{2+} out of aqueous solution by adsorbents derived from sewage sludge

ZHAI Yun-bo, WEI Xian-xun, ZENG Guang-ming, ZHANG De-jian, CHU Kai-feng
(Department of Environmental Science & Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: High efficient adsorbents derived from sewage sludge were produced through chemical pyrolysis, and its adsorbing efficiency to cadmium and nickel ions was tested in a batch adsorption reactor. The effects of pH value, contact time, initial concentration of the adsorbate and adsorbent's amount on the adsorption efficiency were also studied. The absorption isotherm was drawn, and well fit the models of both Freundlich and Langmuir equations. The results indicated that equilibrium was reached within the contact time of 60 min, the optimum pH value range was 5.5-6.0, and the adsorptive capacity for Cd^{2+} and Ni^{2+} calculated from Langmuir isotherm was 16 mg/g and 9 mg/g respectively, whose performance was superior, which showed the adsorbents could remove related metal ions from the aqueous solution.

Key words: sewage sludge adsorbent; adsorption; nickel; cadmium

电镀废水和冶炼废水中因含重金属会对环境造成严重危害^[1-2], 重金属废水的处理方法通常包括化学沉淀法、离子交换法、氧化还原法、电解法、逆流漂洗-蒸发浓缩法、电渗析、反渗透、膜分离法等^[3]。目前重金属离子废水大多通过传统的化学沉淀法进行处理, 但该方法主要存在着由于废水中配合基的存在影响金属氢氧化物沉淀, 可能导致剩余金属

浓度超标, 并且由于金属氢氧化物沉淀的存在导致污泥处置变得更加困难。近年来发展起来的吸附法被认为是一种更加有效的方法, 主要优点在于能够满足排放标准、金属可以回收利用、产生的剩余污泥少。该法所采用的吸附剂一般为活性炭、活性炭纤维等, 吸附能力比较大, 但活性炭和活性炭纤维的价格较贵。因此近年来, 可用于替代活性炭吸附剂的

收稿日期: 2003-07-14

基金项目: 国家 863 高技术资助项目(2001AA644020)、国家杰出青年科学基金项目(50225926)、高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20020532017)和 2000 年教育部高等学校优秀青年教师教学科研奖励计划资助项目

作者简介: 翟云波(1975-), 男, 博士生; 魏克勋(1946-), 男, 教授, 博导, 主要研究方向为大气污染控制及固体废物综合利用, 0731-8821003, weixianxun@163.net。

低价高效吸附剂的研究比较多,主要包括泥炭、电厂粉煤灰、沸石、黏土等材料^[4]。

城市污水厂生化法处理废水会产生大量的剩余污泥,污泥的主要成分是大量的生物质固体,有机质非常丰富,经过化学法热解处理后,可以转化成良好的吸附材料^[5]。本研究目的是利用城市污水厂生化法处理废水的剩余污泥,通过化学药剂活化法处理产生吸附剂,吸附剂经过盐酸浸泡后,用于处理水溶液中低浓度的 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 。

1 实验材料与方法

1.1 污泥衍生吸附剂材料

笔者采用的污泥来源于长沙市第二污水处理厂生化法处理产生的脱水剩余污泥,含有约 5% 质量分数的水分、35% 的无机组分和 60% 的有机组分,其中无机组分主要是一些金属或非金属的氧化物和盐类物质,有机组分主要是生物法处理产生的死亡生物质固体。将脱水剩余污泥在烘箱内恒温干燥一定时间,然后研磨、筛分成粒径 1~3 mm;筛分后的干污泥样品采用一定浓度的氯化锌溶液活化,控制活化温度和活化药剂的用量,然后烘干,再放入管式电阻炉中氮气作为保护气体,控制温度在 650~850℃ 进行炭化活化一定的时间,氮气中冷却后取出吸附剂;利用 HCl 质量分数 15%~18% 的稀盐酸浸泡 24 h,过滤后的吸附剂用去离子水清洗 3~4 遍,烘干后放在干燥器内保存备用。上述吸附剂的有关性能指标如表 1 所示。

表 1 吸附剂性能指标

碘值/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	亚甲基兰 脱色力/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	比表 面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	微孔 面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	总孔容/ $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	中孔容/ $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	微孔容/ $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$
336	35	550	303	0.39	0.05	0.25

1.2 金属离子标准储备液配置

实验所用的 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 是利用 NiCl_2 和 CdCl_2 盐类化合物,按标准^[6] 分别配成质量浓度为 1 000 mg/L 的标准储备液,实验溶液通过储备液用去离子水稀释得到。实验溶液的 pH 值利用 HCl 或 NaOH 进行调整。所用的试剂均为分析纯。

1.3 实验方法

吸附实验采用静态方法室温下进行。准确量取 100 mL 某浓度的含镉水样于 250 mL 碘量瓶中,加入污泥衍生吸附剂若干克,在恒温振荡器上以 150

r/min 速率振荡,定时取样抽滤,测定滤液中 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 的浓度。分析方法采用原子吸收分光光度法测定。每个实验都多次进行。

2 结果与讨论

2.1 静态吸附影响因素

2.1.1 水样 pH 值对吸附效率的影响

投加污泥衍生吸附剂后水样 pH 值对镉、镍离子的去除率的影响见图 1。从图 1 可见,随着 pH 值的升高,镉、镍离子的去除率都随之升高。在较低的 pH 值条件下,只存在吸附作用,而在高 pH 值条件下,镉和镍离子的去除则是吸附与沉淀协同作用的结果。为了考察 pH 值对单纯吸附作用的影响,分别取镉和镍离子溶液 pH 值小于本实验生成沉淀的临界 pH 值^[7-8] (分别为 8.5 和 8.0),在该 pH 值范围内,pH 值对吸附效率的影响结果见图 2。对于镉离子来说,吸附效率随着 pH 值的增大而增大,可见 pH 值减小对吸附不利。pH 值减小,溶液中 H^+ 浓度增大, H^+ 与 Cd^{2+} 的竞争吸附导致 Cd^{2+} 的吸附效率下降。对于 Ni^{2+} 来说,在 pH 值小于 5.5 时, Ni^{2+} 的去除率不到 30%,在 pH 值在 5.5~8.0 时,镍离子的去除效果突然增加很快。这主要是因为 pH 值达到 8.0 时,有 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀出现,当 pH 值达到 9 时,镍离子的去除效率可以达到 89% 以上,综合考虑作吸附处理时,宜控制 pH 值为 6。图 1、图 2 表明,溶液的 pH 值是影响污泥衍生吸附剂对 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 吸附性能的主要因素。

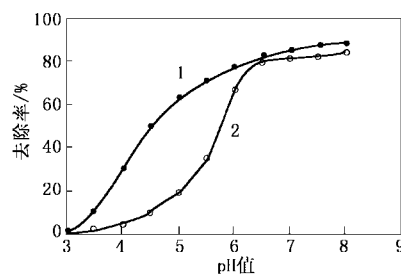


图 1 水样 pH 值对去除效率的影响
 $c_0 = 20 \text{ mg/L}$, 吸附剂用量 0.5 g, 25℃
1— Cd^{2+} ; 2— Ni^{2+}

图 1 水样 pH 值对去除效率的影响

2.1.2 吸附剂的用量对吸附效率的影响

从图 3 可以看出,控制在一定的条件下,随着污泥衍生吸附剂用量的增加,吸附的去除效率增加,这符合通常的吸附规律。在本实验条件下,原水质量浓度为 25 mg/L 的含镉、镍废水,当污泥衍生吸附剂的用量分别为 10 g/L 和 20 g/L 时,去除效率分别达

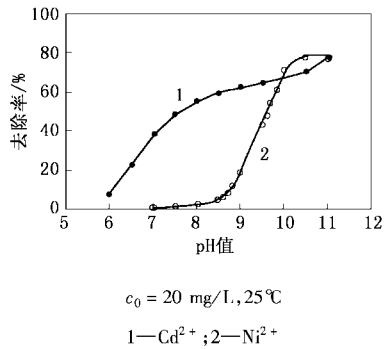


图 2 未加吸附剂时 pH 值对吸附效率的影响

到 80% 和 60%。这也是在实际应用过程中,要达到很好去除效率所需要的污泥衍生吸附剂的最小用量。

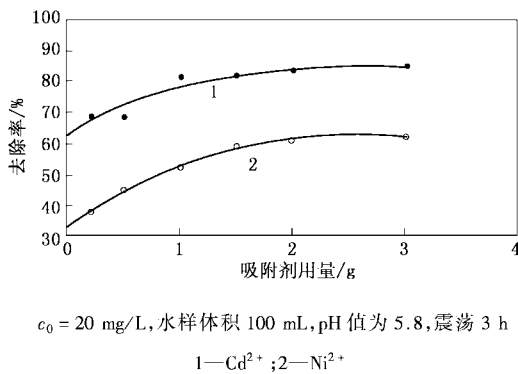


图 3 吸附剂用量与去除效率的关系

2.1.3 振荡时间对吸附效果的影响

从图 4 可知,随着振荡时间的延长,污泥衍生吸附剂对水中的镉和镍离子的去除率趋于增大,并且初期吸附速率很快,当振荡时间达到 60 min 时,镉和镍离子的去除变化不明显,只有大约 2% 的增加,证明此时镉与镍离子的吸附已经达到了平衡,所以对于利用污泥衍生吸附剂吸附镉和镍离子的平衡时间应该为 60 min 为最佳。

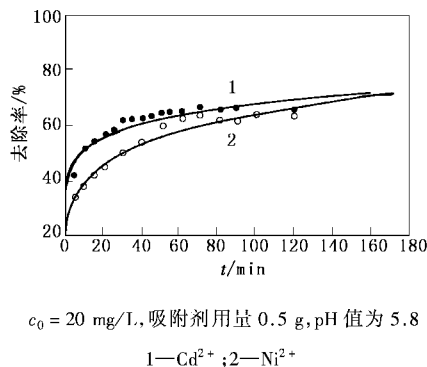


图 4 平衡时间与吸附效果的关系

2.1.4 吸附质浓度对吸附效果的影响

进一步的实验研究表明,利用污泥衍生吸附剂吸附水溶液中的镉和镍离子去除效率随着溶液原始浓度的增加而降低(如图 5 所示),这种结果与其他大多数吸附剂的吸附过程相似。并且随着离子浓度的增加,吸附效率下降明显,镍离子比镉离子更加剧烈,说明离子浓度的增加对镍离子的影响更加剧烈。为了保证镉和镍离子的去除效率不小于 70%,镉和镍离子的初始质量浓度分别不应该超过 40 mg/L 和 30 mg/L。

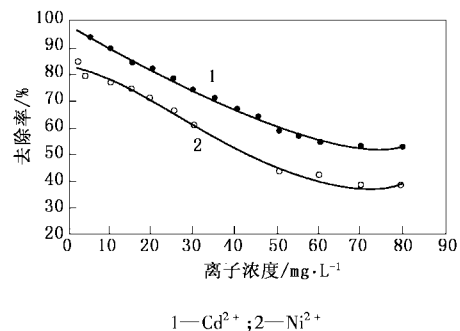


图 5 金属初始浓度与去除率的关系

2.2 吸附等温线

图 6 所示的等温线属于 L2 型,可以用与 Langmuir 和 Freundlich 模型进行模拟。本实验的吸附等温线是在温度 25°C 下完成的。Langmuir 和 Freundlich 等温线的表达式分别如下所示:

Langmuir 方程 $Q = q_m K_L c / (1 + K_L c)$ (1)

Freundlich 方程 $Q = K_f c^{1/n}$ (2)

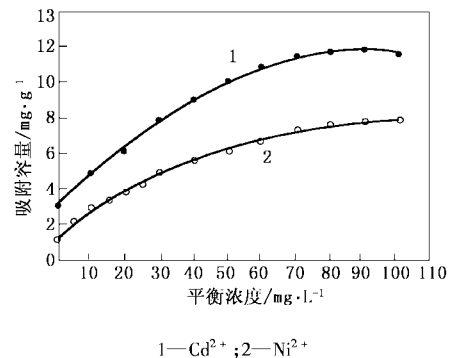


图 6 离子吸附等温线

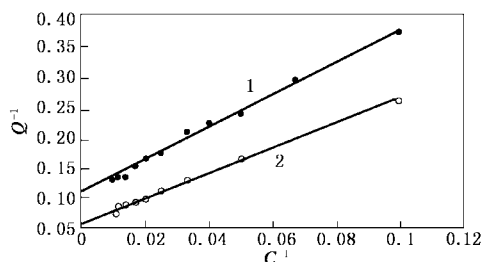
将上述方程线性化得到下面的方程:

Langmuir 方程 $c/q = 1/K_L q_m + c/q_m$ (3)

Freundlich 方程 $\lg(q) = \lg(K_f) + n_f \lg(c)$ (4)

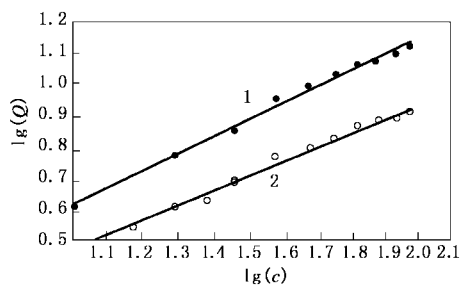
q 为吸附量(mg/g); c 为溶液平衡浓度(mg/L); K_L 和 q_m 是 Langmuir 常数, K_f 和 n_f 是 Freundlich 常数见表 2。把图 6 的数据分别按(1)和(2)式作线性

拟合回归,分别作出 $1/q$ 与 $1/c$ 及 $\lg(q)$ 与 $\lg(c)$ 图,如图 7、图 8 所示。图 7 所得结果为直线,经线性回归计算 Langmuir 常数;图 8 所得结果仍为一直线,由直线的截距和斜率可分别算出 Freundlich 常数,回归计算结果如表 2 所示。所以,污泥衍生吸附剂对镉和镍离子的吸附的方程可以分别表示为:Langmuir 方程镉离子 $c/Q = 0.06 + 1.96c$,镍离子 $c/Q = 0.11 + 2.53c$;Freundlich 方程镉离子 $\lg(Q) = 0.52\lg(c) + 0.10$,镍离子 $\lg(Q) = 0.45\lg(c) + 0.02$ 。



1— Cd^{2+} ($q_m = 9.09, K_L = 0.043$); 2— Ni^{2+} ($q_m = 16.7, K_L = 0.031$)

图 7 Langmuir 吸附等温线



1— Cd^{2+} ($K_f = 1.26, n_f = 0.52$); 2— Ni^{2+} ($K_f = 1.05, n_f = 0.45$)

图 8 Freundlich 吸附等温线

表 2 25℃镉和镍离子吸附的 Langmuir 和 Freundlich 常数

金属离子	Langmuir 常数			Freundlich 常数		
	$K_L / \text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	$q_m / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	相关指数 R^2	K_f	n_f	相关指数 R^2
Cd^{2+}	0.031	16.7	0.989	1.26	0.52	0.993
Ni^{2+}	0.043	9.09	0.998	1.05	0.45	0.991

根据 Hall 和其他的学者的研究^[9-11], Langmuir 吸附等温线的适宜性可以通过平衡参数 R 来描述, R 的定义如下:

$$R = \frac{1}{1 + K_L c_0}$$

式中: K_L 为 Langmuir 常数, L/mg ; c_0 为初始浓度, mg/L ; R 为平衡参数(可以反映吸附等温线的类型)。

表 3 R 值适宜性判断表

R 值	等温线类型
$R > 1$	不适宜
$R = 1$	线性关系
$0 < R < 1$	适宜描述
$R < 0$	不可能

从图 7、表 3 的线性回归结果及 R 的判断可见, 镉和镍离子在污泥衍生吸附剂上的吸附符合 Langmuir 方程,说明这 2 种离子在污泥衍生吸附剂上的吸附呈单分子层形式。从图 8 还可知, Freundlich 方程亦可以很好地描述镉和镍离子在污泥衍生吸附剂上的吸附规律,且 n_f 在 0.5 附近,说明吸附性能良好,吸附易于进行。

3 结论

污泥衍生吸附剂对于镍和镉离子有很好的吸附性能;在相同的条件下,对于镉离子的去除能力和效果优于镍离子。对于镉和镍离子来说,溶液的 pH 值、吸附剂的用量、溶液的初始离子浓度、吸附时间是决定吸附去除效率的影响因素。

控制达到吸附最佳效果的条件为: pH 值为 5.5~6.0,达到平衡的时间为 1 h,溶液的初始浓度为 40 mg/L 和 30 mg/L,吸附剂的投加量不少于 10 g/L 和 20 g/L。对吸附等温线进行回归分析,发现 Langmuir 方程和 Freundlich 方程都能很好地描述 2 种离子在污泥衍生吸附剂上的吸附。

参考文献

- [1] 陈艳芳,唐玉斌,陈君.[J].抚顺石油学院学报,2000,20(3): 26-29.
- [2] 周群.[J].化学工程师,1997,5:41-42.
- [3] Quek S Y, Wase D A J, Forster C F.[J]. Water SA, 1998, 24(3): 251-256.
- [4] Chih-Huang Weng.[J]. Journal of Environmental Engineering, 2002, (8):716-722.
- [5] Jeyaseelan S, Lu G Q.[J]. Water Sci Tec, 1996, 34:499-505.
- [6] 中华人民共和国废水水质分析标准[M].北京:国家标准出版社,2001,49-52.
- [7] Mustafa. S, Haq I.[J]. Envir Technol Lett, 1988, 9:1379-1386.
- [8] Tang Yubin, Chen Fangyan, Zhang Honglin. [J]. Adsorption Science and Technology, 1998, 16(8):595-606.
- [9] Weber T W, Chakravorti R K P.[J]. AIChE Journal, 1974, 20:228.
- [10] Hu Jin ling, Lin Bin, Wang Yan hua, et al. [J]. Journal of Shenyang Institute of Chemical Technology, 1999, 13(2):131-138.
- [11] 陈季华,奚旦立,杨大通.废水处理工艺设计及实例分析[M].北京:高等教育出版社,1990.120-122. ■