

剩余污泥吸附 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 试验

李雨霏^{1,2}, 王英伟², 马小凡³, 孙文田³

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090, liyufei3359@163.com;

2. 东北林业大学 林学院, 哈尔滨 150040; 3. 吉林大学 资源与环境学院, 长春 130026)

摘要: 为研究剩余污泥的有效利用, 通过实验室静态吸附试验, 研究剩余污泥对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 溶液的吸附特性及影响因素. 结果表明, 吸附过程中 pH 值、污泥量、吸附时间和初始溶液质量浓度对吸附效率均有影响, pH 值是吸附过程的最重要因素, 增加投泥量和提高 pH 值可以明显提高吸附量, 而温度对污泥吸附的影响并不显著. 吸附热力学数据表明, 污泥对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附较好地符合 Langmuir 和 Freundlich 模型, 最大吸附容量分别为 32.4 mg/g 和 30.2 mg/g. 剩余污泥能够作为重金属离子的吸附剂.

关键词: 剩余污泥; 资源利用; 重金属废水; 吸附; Cu^{2+} ; Cd^{2+}

中图分类号: X7 文献标志码: A 文章编号: 0367-6234(2010)08-1282-05

Experimental study on adsorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} by residual sludge

LI Yu-fei^{1,2}, WANG Ying-wei², MA Xiao-fan³, SUN Wen-tian³

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, liyufei3359@163.com; 2. College of Forestry, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China; 3. College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130026, China)

Abstract: For effective utilization of residual sludge, biosorption experiments of Cu^{2+} and Cd^{2+} were carried out using waste activated sludge from municipal sewage treatment plant as adsorption material, and the effects of pH value, temperature, reaction time, sludge quantity and initial solution concentration on the adsorption efficiency were studied through static state experiment. Results indicate that temperature has no significant effect on the adsorption, while pH value is the most important factor in the adsorption process and the increase of sludge quantity will enhance the adsorption capacity greatly. Besides, the adsorption process of Cu^{2+} and Cd^{2+} is in accordance with Langmuir isotherm and Freundlich model, and the maximum adsorption amounts at room temperature (20 ± 2 °C) are 32.4 mg/g and 30.2 mg/g respectively. It is indicated that the residual sludge can be used as an effective biosorbent for the removal of heavy metals.

Key words: residual sludge; resource utilization; wastewater containing heavy metal; adsorption; Cu^{2+} ; Cd^{2+}

近几年来许多研究者在探讨廉价高效的吸附剂来处理低质量浓度的重金属废水^[1-2], 剩余污泥是生物法处理污水产生的固体废弃物, 其性质不稳定、易腐败, 处理处置需耗费大量的资金, 利用活性污泥系统中的污泥吸附水中的重金属离子已有大量报道^[3-6], 此类污泥含水率高, 要想达到工业应用还需考虑污泥固定化、固液分离等问题. 另有研究者将产生的的高含水率的剩余污泥经过

一系列预处理后制备成活性炭或污泥灰, 再用作低质量浓度金属的吸附剂, 显然前处理费用过大^[7-9].

生活污水厂的剩余污泥性质比较接近, 其吸附过程具有更大的可重复性. 本研究选用生活污水厂产生的需要直接填埋处置的污泥泥饼作为吸附剂, 此种污泥含水率较低, 呈半固体状, 其物理化学性质已较稳定, 可适应连续流系统, 为后期实现剩余污泥吸附重金属的工业化又前进了一步. 本试验考察了污泥的吸附容量以及 pH、温度、投

泥量以及吸附时间对吸附率的影响,为实现工业化提供技术参数。

1 实验

1.1 剩余污泥来源与性质

剩余污泥取自处理生活污水的某污水厂二沉池,经过浓缩、消化后加入了聚丙烯酰胺作为脱水剂,用压滤机进行机械脱水后取回放入冰箱中待用。污泥的主要物理化学性质见表 1。

表 1 污泥的基本特性

pH	含水率/ %	挥发份/ %	重金属含量/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)				
			Cu	Cr	Pb	Zn	Cd
6.9	87.5	73.3	451	48	-	336	-

- 表示测量值低于原子吸收分光光度计检出限。

1.2 实验仪器与方法

主要仪器有沈阳分析仪器研究所生产的 WYX-9004 原子吸收分光光度计、HZQ-F160 全温振荡培养箱、PHS-3C 数字酸度计和 TDL-5 型离心机。

1.3 吸附试验方法

配制成 1 g/L 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 母液,分别取一定质量浓度的重金属溶液 ρ_0 置于 250 ml 三角瓶中,加入一定量的污泥,用 0.1 mol/L 的 NaOH 或 HNO_3 溶液调至所需 pH 值,在室温中振荡(100 r/min)吸附规定时间,离心后通过耐酸滤过漏斗,用火焰原子吸收分光光度法测定上清液中金属离子质量浓度 ρ ,吸附率为 $R = (1 - \rho/\rho_0) \times 100\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 吸附时间对吸附率的影响

污泥投加量为 1 g/L、调节溶液初始 pH = 5,在室温下(20 °C 左右)进行不同吸附时间的静态实验。实验结果显示,对初始质量浓度为 20 mg/L 的 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 溶液,吸附率在 2 h 左右基本上就达到了吸附平衡,以后吸附率随时间变化很小。对于中等(60 mg/L)和较高(100 mg/L)质量浓度的溶液,吸附率在 1 h 左右基本上就达到了吸附平衡。

从吸附率随时间的变化曲线趋势来看,同一时间剩余污泥对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附速度无明显差别,对 Cu^{2+} 的吸附效率略大于对 Cd^{2+} 的吸附效率,但对二者的吸附速度明显比其他的生物吸附剂要慢很多^[2-5],其原因可能是机械脱水后减缩了污泥的间隙水,减少了污泥的空隙率,从而减小了污泥用来吸附的比表面积;另外聚丙烯酰胺在

絮凝过程中与污泥胞外聚合物上的官能团如羧基、磷酸基、羟基、氨基和巯基等发生电中和或吸附架桥等作用,而这些基团具有吸附活性,占据了吸附位,因此使吸附作用减缓。

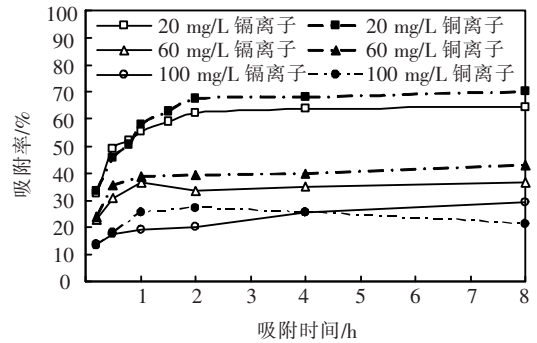


图 1 时间对剩余污泥吸附 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的影响

2.2 溶液初始质量浓度对吸附率的影响

实验条件如前,结果如图 2,对初始质量浓度在 20 ~ 120 mg/L 的溶液,吸附达到平衡时,污泥对 Cu^{2+} 溶液的吸附容量从 14.4 mg/L 增加到 32.5 mg/L,对 Cd^{2+} 溶液的吸附容量从 11.9 mg/L 增加到 32 mg/L,而吸附率则呈现下降趋势,此变化规律与其他研究者一致^[5-6]。其原因是 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 溶液质量浓度较高时溶液质量浓度梯度大,产生了较强的驱动力,促使 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 向污泥表面移动,从而增大了吸附剂对吸附质的吸附能力^[12]。

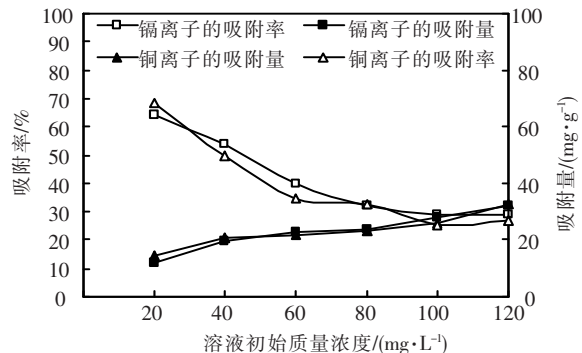


图 2 初始质量浓度对剩余污泥吸附 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的影响

2.3 污泥投加量对吸附率的影响

实验条件如前,污泥量变化对吸附率影响结果如图 3。随着污泥投加量的增加,污泥对某一质量浓度金属离子的吸附率明显增加,对 20 mg/L 的溶液来说,5 g/L 的投泥量对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附率分别能达到 96.7% 和 98.9%,对于中等(60 mg/L)和较高(100 mg/L)质量浓度的溶液, Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 溶液吸附率也可以增加到 80% ~ 95%,可见增加污泥投加量可以明显提高重金属的去除率。由于剩余污泥本身是需要进行处理的废物,在实践中增加污泥量并不会提高成本,却会

使吸附率提高到理想的范围. 但提高污泥投加量的同时, 会使污泥解吸时解吸剂用量增加, 因此, 实际应用中, 应在溶液质量浓度范围内, 酌情考虑污泥投加量.

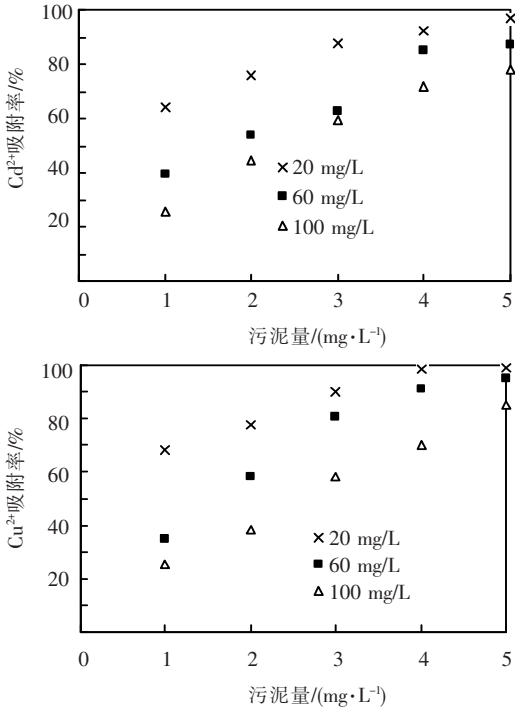


图 3 剩余污泥量对吸附 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的影响

2.4 温度对吸附率的影响

不同的生物吸附剂吸附不同的金属离子, 温度对吸附率的影响也不同. 在不同温度下对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 溶液进行吸附试验, 考虑实际操作中均在自然温度下, 试验温度选择自然温度范围, 达到吸附平衡时结果如图 4. 可以看出, 温度对这两种金属离子的吸附影响很小, 且无明显规律, 因此, 可以认为实际应用中在自然温度下操作即可.

2.5 吸附等温特征

对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 溶液作热力学实验, 达到平衡后用 Langmuir 和 Freundlich 型吸附模式对实验数据进行拟合, 得到的等温吸附参数见表 2, 其等温吸附曲线见图 5. 从表 2 数据可以看出, 污泥 - Cu^{2+} 溶液和污泥 - Cd^{2+} 溶液体系与 L 型和 F 型吸附模式符合程度都较好, 且与 L 型模型的符合程度均优于与 F 型模型. 污泥对铜镉吸附能力和 K 值都差别不大, 表现出较小的选择性, 最大吸附容量分别为 32.4 mg/g 和 30.2 mg/g.

从表 2 吸附热力学方程拟合系数可以看出, 污泥 - Cu^{2+} 溶液和污泥 - Cd^{2+} 与 L 型和 F 型吸附模式符合程度都较好, 且与 L 型模型的符合程度均优于与 F 型模型. 在 Langmuir 方程中, Q_{\max} 为剩余污泥吸附重金属的最大吸附量, 反映了吸

附剂的吸附能力. 实验数据表明, 污泥对铜的吸附能力大于对镉的吸附, 最大吸附容量分别为 32.4 mg/g 和 30.2 mg/g. Freundlich 方程为经验公式, 其中 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 的特征常数 $n > 1$, 说明 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 金属同污泥之间存在多种作用方式, k 表示吸附剂对吸附质的吸附强度. $k_{\text{Cu}} > k_{\text{Cd}}$ 说明剩余污泥对 Cu^{2+} 的吸附强度大于对 Cd^{2+} 的吸附强度^[13].

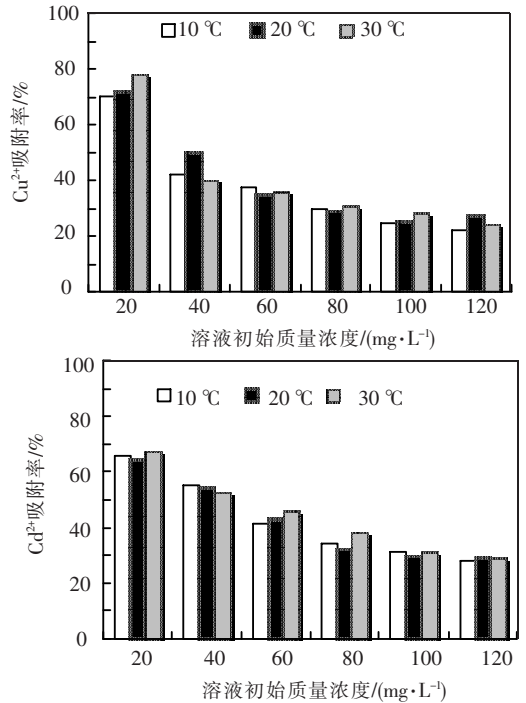


图 4 温度对剩余污泥吸附 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的影响

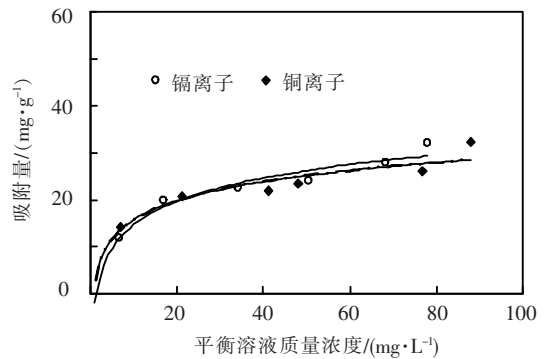


图 5 剩余污泥对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的等温吸附曲线

表 2 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 吸附的 Freundlich 与 Langmuir 模型常数

离子	Langmuir			Freundlich		
	Q_{\max}	K	R	n	k	r
Cu^{2+}	32.362 5	0.050 2	0.995 5	3.648 3	8.480 1	0.960 6
Cd^{2+}	30.211 5	0.098 1	0.977 1	3.066 5	6.905 6	0.937 2

2.6 溶液初始 pH 值对污泥吸附 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的影响

大多研究者认为 pH 值对吸附的影响是最主

要因素^[11,13-14],而且对不同种类的污泥影响不同^[4],其他试验条件如前,对初始质量浓度为 20, 60, 100 mg/L 的溶液,调节初始 pH 值为 3, 4, 5, 6 平衡时吸附率变化如图 6. 当 pH 增加到一定值后,溶液中部分 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 与 OH^- 结合并以 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 沉淀的形式被去除,实验中为了避免吸附去除与沉淀去除的混淆,未考虑 $\text{pH} > 6.0$ 后的吸附性能.

由图 6 可以看出,污泥在不同质量浓度的溶液中,随着 pH 值增大吸附率稳步增大, Cd^{2+} 在低 pH 值时吸附率很低,几乎在 10% 以下,后随 pH 值增长吸附率稳步上升,对初始质量浓度为 20 mg/L 的 Cd^{2+} 溶液在 pH 值为 6 时吸附率可达到 85.1%. 而对初始质量浓度为 20 mg/L 的 Cu^{2+} 溶液在 pH 值为 3 时吸附率可达到 22.8%,随 pH 值增加吸附率增长速度快于其他体系,pH 值为 6 时,吸附率可达到 95.3%. 而初始质量浓度为 60, 100 mg/L 的 Cu^{2+} 溶液在 pH 值为 3~5 时吸附率增长缓慢,pH 值为 5~6 时吸附率快速增长.

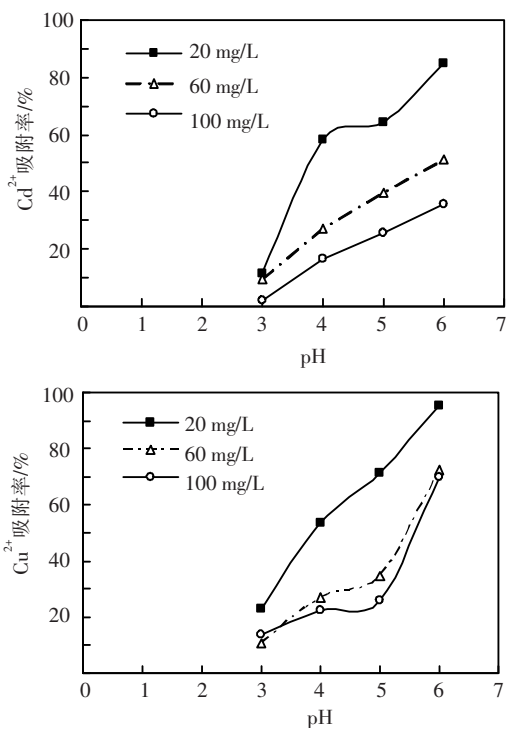


图6 溶液初始 pH 值对污泥吸附率影响

原因可能是一方面 pH 值变化同时改变微生物表面的结构和溶液重金属离子的存在状态,普遍认为,pH 值低时,水中的 H_3O^+ 会占据吸附剂表面的结合点位, H^+ 质量浓度减小时,则有利于金属离子吸附在微生物表面的活性基团上^[15-17]. 另外,由于 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的溶度积小于 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 的溶度积,当 pH 值增加时,在试验质量浓度范围内 Cu^{2+} 比 Cd^{2+} 更易形成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀,而与吸附

的 Cu^{2+} 一起得以去除,从而使 Cu^{2+} 表观吸附率增加.

3 结 论

1) 处理生活污水的脱水剩余污泥对低质量浓度 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 均有程度不同的吸附,1 g/L 的污泥对 20 mg/L 的 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 溶液吸附率分别达到 68.2% 和 64.1%,对 60, 100 mg/L Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的溶液吸附率大约为 20%~40%,且污泥对两种离子在吸附性能上差别不是很大.

2) pH 值、污泥投量和时间是影响吸附率的主要因素,温度对吸附无显著影响. 20 mg/L 的 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 溶液吸附 2 h 左右达到吸附平衡;60, 100 mg/L Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的溶液吸附率 1 h 左右即达到吸附平衡;pH 值是吸附过程的最重要因素,随 pH 增加吸附率增大.

3) 增加污泥投加量可以明显提高重金属的去除率,5 g/L 的投泥量对 20 mg/L 的 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 吸附率分别能达到 96.7% 和 98.9%,对于中等 (60 mg/L) 和较高 (100 mg/L) 质量浓度的溶液,吸附率也可以增加到 80%~95%.

4) 20 °C 时, Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附热力学数据与 Langmuir 和 Freundlich 型吸附模式符合程度都较好,最大吸附容量分别为 32.4 mg/g 和 30.2 mg/g.

参考文献:

- [1] WANG Shaobin, TERDKIATBURANA T, TADE M O. Single and co-adsorption of heavy metals and humic acid on fly ash [J]. Separation and Purification Technology, 2008, 58: 353-358.
- [2] WANG Jianlong, CHEN Can. Biosorbents for heavy metals removal and their future [J]. Biotechnology Advances, 2009, 27: 195-226.
- [3] 蒋成爱,吴启堂,林毅,等. 剩余活性污泥生物吸附重金属的动态试验 [J]. 华南农业大学学报:自然科学版,2003,24(1):20-23.
- [4] ÖZBELGE T A, ÖZBELGE H Ö, TURSUN M. Effects of hydraulic residence time on metal uptake by activated sludge [J]. Chemical Engineering and Processing, 2005, 44: 23-32.
- [5] LAURENT J, CASELLAS M, DAGOT C. Heavy metals uptake by sonicated activated sludge: Relation with floc surface properties [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162: 652-660.
- [6] PAGNANELLI F, MAINELLI S, BORNORONI L, et al. Mechanisms of heavy-metal removal by activated sludge [J]. Chemosphere, 2009, 75: 1028-1034.

- [7] 夏畅斌,刘春华,曾经,等. 污泥制备活性炭对 Pb(II) 和 Ni(II) 的吸附和回收利用[J]. 材料保护, 2006,39(12):58-60.
- [8] 尹奇德,夏畅斌,何湘柱. 污泥灰对 Cd(II) 和 Ni(II) 的吸附作用研究[J]. 材料保护,2008,41(6):80-82.
- [9] MOON C J, LEE J H. Use of curdlan and activated carbon composed adsorbents for heavy metal removal [J]. Process Biochemistry, 2005, 3/4(40):1279-1283.
- [10] RASZKA A, CHORVATOVA M, WANNER J. The role and significance of extracellular polymers in activated sludge. Part I: Literature review [J]. Acta hydrochim Hydrobiol, 2006, 3/4:411-424.
- [11] KILIC M, KESKIN M E, MAZLUM S, *et al.* Hg(II) and Pb(II) adsorption on activated sludge biomass: Effective biosorption mechanism [J]. International Journal of Mineral Processing,2008, 87:1-8.
- [12] 姚磊,叶正芳,王中友,等. 好氧颗粒污泥对 Pb^{2+} 的吸附特性研究[J]. 科学通报,2007,52(20):2434-2438.
- [13] ADRIANA A, MARIA M, MADOLORS B, *et al.* Isotherm model analysis for the adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II) [J]. Journal of Colloid and Interface Science,2000,232:64-70.
- [14] HAN Rumping, ZOU Weihua, ZHANG Zongpei, *et al.* Removal of copper(II) and lead(II) from aqueous solution by manganese oxide coated sand: I. Characterization and kinetic study [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 1(137):384-395.
- [15] VOLESKY B, MAY H. Cadmium biosorption by *Saccharomyces cerevisiae* [J]. Biotechnology and Bioengineering,1993,41:826-829.
- [16] 赵玲,尹平河, YU Qiming, 等. 海洋赤潮生物元甲藻对重金属的富集机理[J]. 环境科学,2001,4(22):42-45.
- [17] PEHLIVAN E, YANIK B H, AHMETLI G, *et al.* Equilibrium isotherm studies for the uptake of cadmium and lead ions onto sugar beet pulp [J]. Biore-source Technology,2008, 99:3520-3527.

(编辑 刘彤)

(上接第1249页)

- [5] LALLE M, POZIO E, BRUSCHI F, *et al.* Genetic heterogeneity at the β -Giardin locus among human and animal isolates of *Giardia duodenalis* and identification of potentially zoonotic subgenotypes [J]. International Journal for Parasitology,2005,35:207-213.
- [6] WICKRAMANAYAKE G B, RUBIN A J, SPROUL O J. Inactivation of *Giardia lamblia* cysts with ozone [J]. Applied and Environmental Microbiology,1984, 9: 671-672.
- [7] HAYES S L, RICE E W, WARE M W, *et al.* Low pressure ultraviolet studies for inactivation of *Giardia muris* cysts [J]. Journal of Applied Microbiology, 2003, 94(1):54-59.
- [8] HUANG J L, WANG L, REN N Q. Disinfection effect of chlorine dioxide on bacteria in water [J]. Water Research, 1997, 31(3):607-613.
- [9] WINIECKA-KRUSNELL J, LINDER E. Cysticidal effect of chlorine dioxide on *Giardia intestinalis* cysts [J]. Acta Tropica,1998, 70(3):369-372.
- [10] MCGUIGAN K G, MENDEZ-HERMIDA F, CASTRO-HERMIDA J A. Batch solar disinfection inactivates oocysts of *Cryptosporidium parvum* and cysts of *Giardia muris* in drinking water [J]. Journal of Applied Microbiology, 2006, 101(2):453-463.
- [11] JOAQUIN Q, CARIDAD S A, CATALINA A. Efficacy of two peroxygen-based disinfectants for inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2006, 71(5):2479-2483.
- [12] REINOSO R, BECARES E, SMITH H V. Effect of various environmental factors on the viability of *Cryptosporidium parvum* oocysts [J]. Journal of Applied Microbiology, 2008,104:980-986.
- [13] LI J W, XIN Z T, WANG X W, *et al.* Mechanisms of inactivation of hepatitis A virus in water by chlorine dioxide [J]. Water Research,2004, 38:1514-1519.
- [14] FALABI J A, GERBA C P, KARPISCAK M M. *Giardia* and *Cryptosporidium* removal from waste-water by a duckweed (*Lemna gibba* L) covered pond [J]. Letters in Applied Microbiology, 2002, 34(5):384-387.
- [15] 高乃云,陈国光. 贾第虫和隐孢子虫与饮用水浑浊度的关系[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2008,40(6):985-989.

(编辑 魏希柱)