

不同填埋污泥对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 吸附特性差异研究

朱维琴^{1,2} 张志² 加紫薇² 廖力² 郭丹² 赵由才^{1*}

(1. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室,上海 200092; 2. 杭州师范大学生命与环境科学学院 杭州 310036)

摘要:比较研究了直接填埋污泥 A 和固化填埋污泥 B 对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 吸附、解吸规律及吸附动力学行为. 结果表明,污泥 A 及污泥 B 对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附等温线均与 Freundlich 和 Henry 方程具有较好的拟合性,且污泥 A 和污泥 B 分别对 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 具有较强的吸附固定能力,10~20 g·L⁻¹ 的污泥 A 对初始浓度为 128 mg·L⁻¹ 的 Cu^{2+} 及 5 g·L⁻¹ 的污泥 B 对初始浓度为 128 mg·L⁻¹ 的 Zn^{2+} 的吸附率均可达 95%. 随着外源 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 浓度的增大,2 种污泥对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的解吸率均逐渐减小,且以污泥 A 对 Cu^{2+} 的解吸率和污泥 B 对 Zn^{2+} 的解吸率相对最小. 2 种污泥对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附均符合一级动力学方程,且污泥 A 和污泥 B 分别对 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附速率相对较高. 红外光谱特征分析表明,脂肪酸或芳香酸中的 COO^- 和硅酸盐中的 Si-O 是污泥 A 吸附 Cu^{2+} 的主要活性基团,而脂肪醇中的一 OH 和金属氧化物中的 Me-O 是污泥 B 吸附 Zn^{2+} 的主要活性基团.

关键词:污泥; 填埋; 固化; 吸附; Cu^{2+} ; Zn^{2+}

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)07-1575-08

Comparative Studies on the Characteristics for Cu^{2+} or Zn^{2+} Adsorption onto Different Landfilled Sludge

ZHU Wei-qin^{1,2}, ZHANG Zhi², JIA Zhi-wei², LIAO Li², GUO Dan², ZHAO You-cai¹

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. College of Life and Environmental Science, Hangzhou Normal University, Hangzhou 310036, China)

Abstract: In this paper, it was comparatively studied about the adsorption or desorption behaviour for Cu^{2+} or Zn^{2+} ion onto different landfilled sludge. The results showed that Cu^{2+} or Zn^{2+} adsorption isotherm could significantly conform to Freundlich and Henry equations both for the directly landfilled sludge (SSA) and the solidifying landfilled sludge (SSB). Moreover, much higher adsorption capacities were found for Cu^{2+} on SSA but for Zn^{2+} on SSB, and the removal efficiency could reach 95% for Cu^{2+} by SSA with dosage being 10-20 g/L or Zn^{2+} by SSB with dosage being 5 g/L when the initial Cu^{2+} or Zn^{2+} concentration was 128 mg/L. However, the desorption ratio of Cu^{2+} , Zn^{2+} decreased with their increasing adsorption amount, with the same initial concentration, it was much more difficult for Cu^{2+} to release from SSA while for Zn^{2+} to release from SSB. Relatively, first-order dynamic equation was the optimal model to describe the kinetics of Cu^{2+} , Zn^{2+} adsorption by the two sludges, the rates for Cu^{2+} adsorbed onto SSA and for Zn^{2+} adsorbed onto SSB were much higher at the same adsorption time. FTIR analysis showed that, the site for Cu^{2+} adsorption onto SSA is the Si-O group from silicate and carboxy groups from aromatic acids or fatty acids which making stable complex compound with Cu^{2+} , while it was specific adsorption by Me-O group from metal oxide and hydroxyl group or carboxy groups from fatty acids for Zn^{2+} adsorption onto SSB.

Key words: sewage sludge; landfill; solidification; adsorption; Cu^{2+} ; Zn^{2+}

随着我国城市化进程的加快,城市污水处理率逐年提高,污水处理厂的污泥产量也急剧增加,如何对污泥进行安全处理,使其无害化、资源化日益引起人们的关注.目前,国内污泥的处理处置方式主要是填埋、堆肥、焚烧、发酵和农用,其中,填埋法处理量大、费用低、运行简单,但缺点是占地面积大^[1].由于污泥含水率高、力学性质差,未经处理的污泥无法直接进入填埋场^[2],通常通过向污泥中添加固化材料降低污泥的含水率后再进行填埋处置^[3-5].目前,国内外学者就污泥固化材料选用、污泥固化强度等方面的研究报道较多^[6,7].然而,如何对填埋后污泥进行有效资源化利用,及时腾出空间重新填埋新鲜污泥,使污泥填埋场空间得到循环利用,降低填埋成

本,值得进行深入研究.

Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Hg^{2+} 等重金属离子是废水排放中需要严格控制的环境污染物,其主要来源于电镀、矿石处理、冶炼、皮革、电子等工业领域.传统治理重金属污染废水的方法主要包括:化学沉淀法、电解法、离子交换法、膜分离法、活性炭吸附法等^[8,9],然而,这些治理方法存在操作费用高、高能耗、污泥产生量大等缺点,因此,急需寻找经济、高效去除废水中重金属离子的方法.相对而言,吸附法

收稿日期:2009-09-15; 修订日期:2010-01-11

基金项目:教育部科学技术重大项目(305005)

作者简介:朱维琴(1975~)女,博士,副教授,主要研究方向为废弃物资源化利用, E-mail: zhwq-2000@tom.com

* 通讯联系人, E-mail: zhaoyoucai@tongji.edu.cn

去除重金属离子的应用范围相对广泛,然而吸附法中常用的吸附剂如氧化铁和活性炭等的生产成本亦相对较高^[10,11]。近年来,有关开发利用低廉的固体废物如活性污泥^[12]、飞灰^[13]、稻壳^[14]等作为吸附材料的研究报道很多,在污泥吸附剂研发方面,采用 $ZnCl_2$ 活化法、微波热解法、复合金属氧化物(MnO_2 和 MgO)改性法、水泥固化法等就脱水污泥开发吸附剂的报道甚多^[15],亦有研究表明可以利用固化后污泥吸收造纸黑液并制作路面砖等^[16]。但是目前有关填埋后污泥特别是固化填埋后污泥用作吸附剂的研究尚鲜见报道。本试验主要研究不同填埋污泥对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附解吸特性差异及其可能机制,以期为寻求污泥合理处置途径、资源化方向及污泥填埋空间的高效循环利用等提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 供试材料

直接填埋污泥 A 和固化污泥 B 均取自上海市老港填埋场,两者分别为上海市白龙港污水处理厂的原生污泥经直接填埋和经 M_1 固化剂(上海同济建设有限公司与同济大学共同研制的新型镁系胶凝固化剂)固化后再填埋所得,填埋单元封场 1a 后采取泥面下 20~30 cm 处的污泥,装入塑料袋带回实验室后,将 2 种污泥在阴凉处风干、碾碎、过筛(2 mm)后用于试验。直接填埋污泥 A 的基本理化性状:pH 为 7.22,EC 为 $1.19 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$,有机质 22.2%,全 N 2.32%,全 P 1.48%,全 K 0.76%,阳离子交换量为 $0.43 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,全 Cu $1068.5 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,全 Zn $2024.8 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,全 Pb $61.6 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,全 Cd $12.9 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$;直接填埋污泥 A 中主要金属氧化物含量为: MgO 2.73%, Al_2O_3 14.9%, SiO_2 46.4%, CaO 7.0%, TiO_2 0.84%, MnO 0.09%, Fe_2O_3 8.39%, SrO 0.04%。固化污泥 B 的基本理化性状:pH 为 9.18,EC 为 $1.79 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$,有机质 19.2%,全 N 1.101%,全 P 0.71%,全 K 1.17%,阳离子交换量为 $0.17 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,全 Cu $66.3 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,全 Zn $711.8 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,全 Pb $51.8 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,全 Cd $0.86 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$;固化填埋污泥 B 中主要金属氧化物含量为: MgO 17.7%, Al_2O_3 6.58%, SiO_2 22.3%, CaO 26.9%, TiO_2 0.36%, MnO 0.04%, Fe_2O_3 2.89%, SrO 0.03%。

1.2 研究方法

污泥性质及金属氧化物含量测定分别采用常规方法^[17]和 X 射线荧光光谱分析法^[18]。

1.2.1 等温吸附试验

称取过 2 mm 筛的风干污泥于 50 mL 聚丙烯离心管中,按照固液比 1:25 分别加入不同浓度的 Cu^{2+} 溶液或 Zn^{2+} 溶液(介质为 pH 5.0 的 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_3$ 溶液),使固相中 Cu^{2+} (Zn^{2+}) 加入量分别为 0、100、200、400、800、1600、2400、3200 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。悬液在恒温(25°C)振荡器中以 200 r/min 间歇振荡 24 h,在 2500 r/min 下离心 15 min,过滤,用原子吸收分光光度计测定滤液中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 浓度。 $Cu(\text{NO}_3)_2$ 为 Cu^{2+} 源, Zn^{2+} 源为 $Zn(\text{NO}_3)_2$ 。重复 3 次。

1.2.2 污泥浓度影响试验

称取一定质量过 2 mm 筛的风干污泥 A、B 于 50 mL 聚丙烯离心管中,分别按污泥浓度 0、2.5、5、10、20、40 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 加入初始浓度为 $128 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 或 Zn^{2+} 溶液(介质为 pH = 5.0 的 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_3$ 溶液),同上述振荡、离心、过滤及测定。重复 3 次。

1.2.3 解吸试验

在以上含残余固相的离心管中分别按固液比 1:25 加入 pH 为 5.0 的 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_3$ 溶液,然后同上述振荡、离心、过滤及上清液中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 浓度的测定。重复 3 次。

1.2.4 吸附动力学试验

称取一定质量过 2 mm 筛的风干污泥 A、B 于 50 mL 聚丙烯离心管中,按固液比 1:25 分别加入初始浓度为 $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 溶液,置恒温振荡器中以 200 r/min (25°C) 分别振荡 5、10、20 和 40 min 及 1、2、4 h,同上述方法离心、过滤及上清液中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 浓度的测定。重复 3 次。

1.2.5 红外光谱分析

取前述 $800 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 处理样品 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 吸附前后(吸附时间为 24 h)的污泥约 2 mg,按 1:100 的比例与 KBr 混合研磨后压片,使用 Nicolet Magna 750 型 FTIR 光谱仪进行分析。测定波数范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$,扫描 32 次,分辨率为 4 cm^{-1} 。采用 KBr 压片法进行红外光谱特征分析。

1.2.6 计算方法

吸附量 $Y = V(c_0 - c_e) / m$,单位 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。式中, V 为离心管中液体体积, c_0 为 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 初始浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), c_e 为离心管上清液中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), m 为污泥质量(g)。解吸量 $X = Vc_e / m$,单位 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。式中, V 为离心管中液体体积(35

mL), c_e 为离心管上清液中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) m 为土质量 (g). 解吸率表示为解吸量占吸附量的百分数.

数据处理用 DPS (V 8.01) 进行处理及拟合^[19].

2 结果与讨论

2.1 不同污泥对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的等温吸附特性

2.1.1 对 Cu^{2+} 的等温吸附特性

填埋污泥 A、B 对 Cu^{2+} 的等温吸附线如图 1 所示, 初始 Cu^{2+} 浓度较低情况下, 污泥 A、B 对 Cu^{2+} 的吸附量差别不大, 但随着初始 Cu^{2+} 浓度的增高, 污泥 A 对 Cu^{2+} 的吸附量明显高于污泥 B 对 Cu^{2+} 的吸附量. 采用 Langmuir、Freundlich 和 Henry 方程就污泥 A、B 对 Cu^{2+} 的吸附量数据进行拟合, 有关等温式及其拟合参数如表 1. 污泥 A、B 对 Cu^{2+} 的吸附等温式与 Henry 方程 (相关系数 R 分别为 0.995 1、0.971 3) 和 Freundlich 方程 (相关系数 R 分别为 0.997 9、0.967 6) 均有很好的拟合性, 相关程度均达到极显著水平, 而 Langmuir 方程与污泥 A、B 对

Cu^{2+} 的吸附等温式拟合结果较差, 这可能与 Cu^{2+} 加入量还没有达到很高水平有关, 因为报道表明, 不同污泥对 Cu^{2+} 的最大吸附容量在 $3.0 \sim 30 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间^[20]. 另由表 1 可见, 污泥 A、B 对 Cu^{2+} 吸附的 Henry 等温方程中, 其平衡常数 K_h 分别为 374.48、56.81, 而平衡常数 K 值的大小, 代表吸附剂与金属离子的结合强度, K 值越大, 则结合强度越强^[21], 说明污泥 A 与 Cu^{2+} 具有相对更强的结合能力. 另外, Freundlich 方程为经验公式, K_f 表示吸附剂对吸附质的吸附强度, 污泥 A、B 对 Cu^{2+} 吸附的 Freundlich 等温方程中, 其 K_f 分别为 47.92、16.11, 可见, 污泥 A 对 Cu^{2+} 吸附强度要大于污泥 B 对 Cu^{2+} 的吸附强度.

进一步研究污泥浓度对吸附后平衡液中 Cu^{2+} 浓度的影响如图 2 所示, 随污泥 A、B 浓度增加, 初始浓度为 $128 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 浓度在吸附平衡后均呈降低趋势, 其中污泥 A 浓度为 $10 \sim 20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时对 Cu^{2+} 的吸附率可高达 95%, 而污泥 B 浓度为 $10 \sim 20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时对 Cu^{2+} 的吸附率仅为 70% 左右, 故对初始浓度为 $128 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 废水而言, $10 \sim 20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的污泥 A 可对其有效吸附去除.

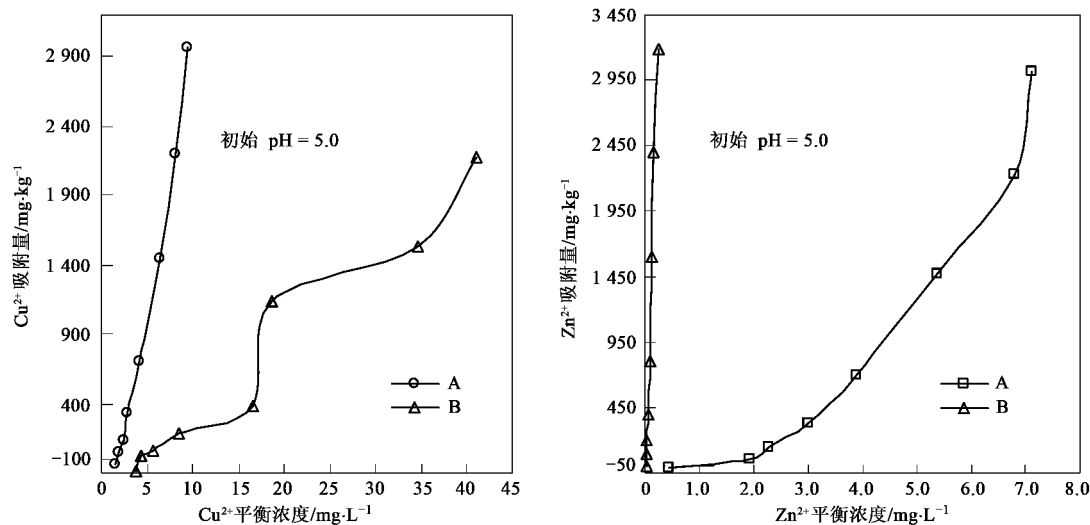


图 1 不同污泥对 Cu^{2+} 或 Zn^{2+} 的吸附等温线

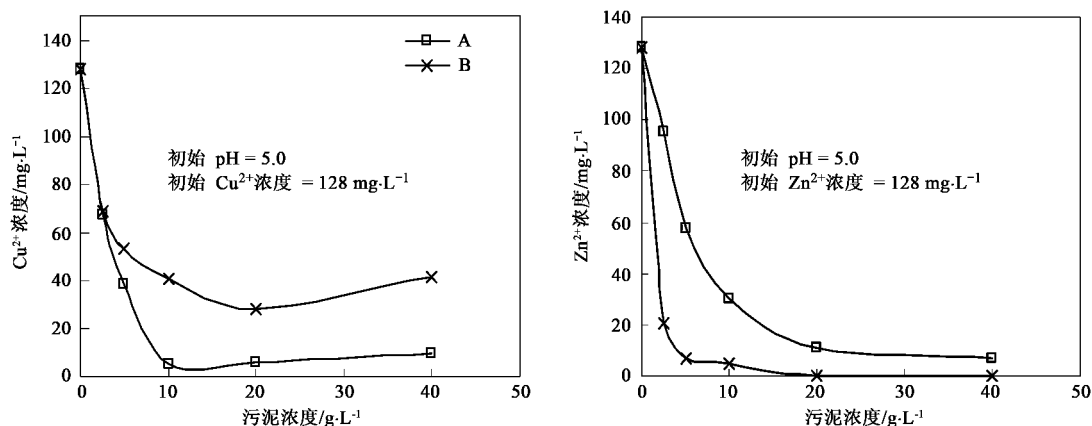
Fig. 1 Adsorption isotherm curve of Cu^{2+} or Zn^{2+} on different sewage sludge

表 1 不同污泥对 Cu^{2+} 等温方程拟合参数¹⁾

Table 1 Adsorption of Cu^{2+} on different sewage sludge

污泥	Henry 方程 $G = A + K_h c_e$			Freundlich 方程 $G = K_f c_e^{1/N}$			Langmuir 方程 $G = G^0 c_e / (A + c_e)$		
	A	K_h	R	K_f	N	R	G^0	A	R
A	-759.91	374.48	0.995 1 **	47.92	0.55	0.997 9 **	158.73	-2.68	0.263 8
B	-266.77	56.81	0.971 3 **	16.11	0.76	0.967 6 **	1428.57	72.71	0.330 2

1) G 表示吸附量, G^0 表示最大饱和吸附量, c_e 表示平衡液中 Cu^{2+} 浓度, $n = 8$, $R_{0.05} = 0.707$, $R_{0.01} = 0.834$, 下同

图2 污泥含量对不同污泥吸附平衡液中 Cu^{2+} 或 Zn^{2+} 浓度的影响Fig. 2 Changes of equilibrium Cu^{2+} or Zn^{2+} concentration affected by different sewage sludge dosage

2.1.2 对 Zn^{2+} 的等温吸附特性

填埋污泥 A、B 对 Zn^{2+} 的等温吸附线如图 1 所示, 填埋污泥 A、B 对 Zn^{2+} 的吸附量均随着 Zn^{2+} 平衡浓度的增大而增大, 采用 Langmuir、Freundlich 和 Henry 方程就污泥 A、B 对 Zn^{2+} 的吸附量数据进行拟合, 结果如表 2, 污泥 A、B 对 Zn^{2+} 的吸附等温线与 Henry 方程 (相关系数 R 分别为 0.975 7, 0.945 2) 和 Freundlich 方程 (相关系数 R 分别为 0.996 4, 0.915 8) 均有很好的拟合性, 相关程度均达到极显著水平, 且污泥 A 对 Zn^{2+} 的吸附等温线与 Langmuir 方程 (相关系数 R 分为 0.929 9) 亦具有较好的拟合性, 相关程度达到极显著水平, 说明污泥

A 对 Zn^{2+} 的吸附已基本达到饱和平衡状态. 另由表 2 可见, 污泥 A、B 对 Zn^{2+} 吸附的 Henry 等温方程中, 其 K_h 分别为 527.75、10 563.38, 污泥 A、B 对 Zn^{2+} 吸附的 Freundlich 等温方程中, 其 K_f 分别为 32.85、12 216.50, 说明污泥 B 对 Zn^{2+} 的吸附固定能力明显高于污泥 A. 另由图 2 中污泥浓度对吸附后平衡液中 Zn^{2+} 浓度的影响可见, 当初始 Zn^{2+} 浓度为 $128 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的污泥 A 对其吸附率可达 95%, 而污泥 B 在浓度 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 对其吸附率可分别达到 95% 和 100%, 可见污泥 B 对 Zn^{2+} 的吸附去除效果明显优于污泥 A.

表 2 不同污泥对 Zn^{2+} 等温吸附拟合Table 2 Adsorption of Zn^{2+} on different sewage sludge

污泥	Henry 方程 $G = A + K_h c_e$			Freundlich 方程 $G = K_f c_e^b$			Langmuir 方程 $G = G^0 c_e / (A + c_e)$		
	A	K_h	R	K_f	b	R	G^0	A	R
A	-1 157.75	527.75	0.975 7**	32.85	2.21	0.996 4**	59.52	-2.67	0.929 9**
B	32.62	10 563.38	0.945 2**	12 216.50	1.09	0.915 8*	3.09	-0.09	0.666 0

2.2 不同污泥对 Cu^{2+} 及 Zn^{2+} 的解吸特性及其与吸附作用的关系

解吸量或解吸率作为吸附强度指标, 可用来指示胶体表面活性吸附位点与金属离子结合的牢固程度^[22]. 从表 3 可以看出, 随处理浓度的增大, 污泥 A 对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的解吸率和污泥 B 对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的解吸率均减小; 且相同处理浓度下, 均以污泥 A 对 Cu^{2+} 的解吸率和污泥 B 对 Zn^{2+} 的解吸率最低. 而另由表 3 可见, 污泥 A 对 Cu^{2+} 的吸附率明显高于污泥

B; 污泥 B 对 Zn^{2+} 的吸附率明显高于污泥 A, 故污泥 A 中吸附态 Cu^{2+} 和污泥 B 中吸附态 Zn^{2+} 的难以解吸的原因可能是污泥 A 和污泥 B 分别对 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 具有较强的吸附固定能力, 这与表 1 及表 2 中的拟合结果一致. 一般来说, 静电吸附态重金属可被碱金属溶液解吸且解吸速率较快, 而专性吸附态或络合态重金属不易被解吸, 所以污泥 A 和污泥 B 对 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 除具有一般静电吸附作用外, 可能尚具有较强的络合或专性吸附作用^[23].

表 3 不同污泥对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附率与解吸率
Table 3 Desorption and adsorption of Cu^{2+} 、 Zn^{2+} on different sewage sludge

浓度梯度 / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Cu^{2+}				Zn^{2+}			
	污泥 A		污泥 B		污泥 A		污泥 B	
	吸附率 / %	解吸率 / %	吸附率 / %	解吸率 / %	吸附率 / %	解吸率 / %	吸附率 / %	解吸率 / %
0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
100	50.7	37.8	26.3	63.3	51.5	37.4	99.2	0.1
200	70.5	16.4	28.6	40.8	71.5	18.3	99.6	0.1
400	82.9	8.5	46.5	18.1	81.2	10.3	99.6	0.1
800	87.3	4.5	48.2	16.6	87.8	6.6	99.7	0.1
1 000	90.2	2.4	70.8	9.7	91.6	3.6	99.8	0.0
2 400	91.5	1.9	64.0	10.5	92.9	3.1	99.8	0.0
3 200	92.6	1.7	67.9	8.7	94.4	2.2	99.8	0.0

2.3 不同污泥对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 吸附动力学

2.3.1 对 Cu^{2+} 的吸附动力学

不同污泥对 Cu^{2+} 的吸附动力学曲线如图 3 所示. 在吸附初期, 污泥 A 对 Cu^{2+} 的吸附可在 5 min 左右快速完成反应过程, 且与外源 Cu^{2+} 浓度大小无关, 故污泥 A 对 Cu^{2+} 的吸附可能主要以快速稳定吸附为主. 污泥 B 对初始浓度为 $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Cu^{2+} 的吸附量呈净解吸趋势, 而对初始浓度为 $32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Cu^{2+} 的整个吸附过程表现为缓慢吸附现象, 可见污泥 B 对 Cu^{2+} 的吸附是一个慢反应过程, 且受外源 Cu^{2+} 的离子强度影响较大, 故污泥 B 对 Cu^{2+} 的吸附可能为不稳定的离子交换吸附为主. 对动力学方程模型的评价指标一般采用决定系数 (R^2), 拟合程度

好的方程应具有较高的相关系数 (R)^[24]. 不同污泥对 Cu^{2+} 的吸附动力学过程拟合结果如表 4 所示, 污泥 A、B 对 Cu^{2+} 的吸附均以一级动力学方程的拟合相关系数最大, 且与外源 Cu^{2+} 浓度无关, 所以一级动力学方程是描述污泥 A、B 吸附 Cu^{2+} 的最优模型. 由表 4 中最优一级动力学方程求导出某时间点瞬时吸附量的变化:

$$D_y/D_i = V = -b/(t+c)$$

式中 b 、 c 为一级动力学方程的常数, V 为吸附速率, 由此式和图 3 的吸附动力学曲线可见, 污泥 A 对 Cu^{2+} 的吸附速率在瞬时达到最大, 且相同吸附时间下, 污泥 A 对 Cu^{2+} 的吸附速率明显快于污泥 B.

2.3.2 对 Zn^{2+} 的吸附动力学行为

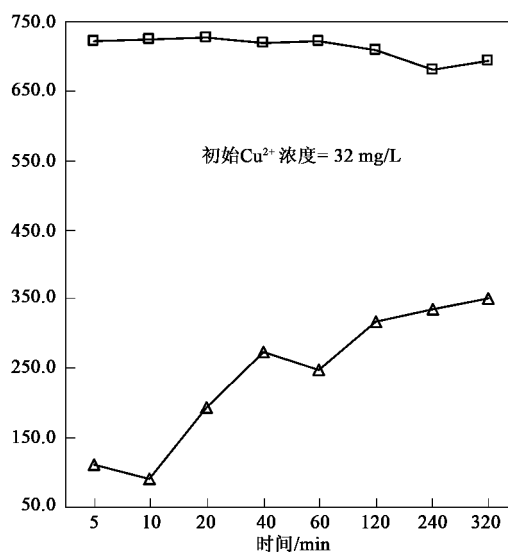
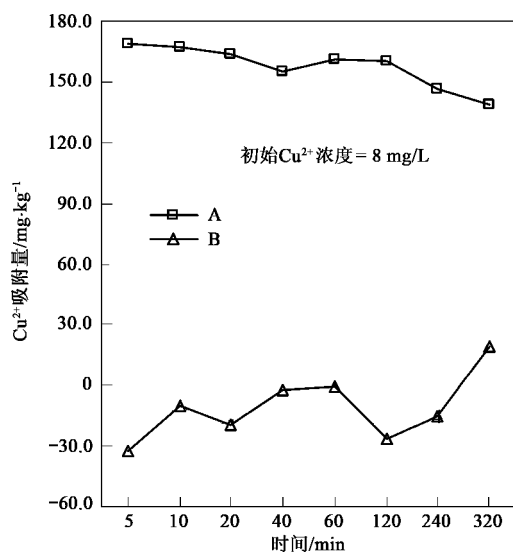


图 3 不同污泥对 Cu^{2+} 的吸附动力学

Fig. 3 Dynamic curve of Cu^{2+} adsorption on different sewage sludge

不同污泥对 Zn^{2+} 的吸附动力学曲线如图 4 所示, 污泥 A、B 吸附 Zn^{2+} 的吸附均可在 5 ~ 20 min 左右达到平衡, 吸附量在 90% 以上, 且与外源 Zn^{2+} 浓度无关, 此后, 随着时间的延长, 污泥 A 对 Zn^{2+} 的吸

附量呈明显下降趋势, 而污泥 B 对 Zn^{2+} 的吸附量却无明显变化, 可见, 污泥 B 中吸附态 Zn^{2+} 相对更为稳定. 就污泥 A、B 对 Zn^{2+} 的吸附动力学过程用常见的动力学方程进行拟合, 结果如表 4 所示, 从各方程

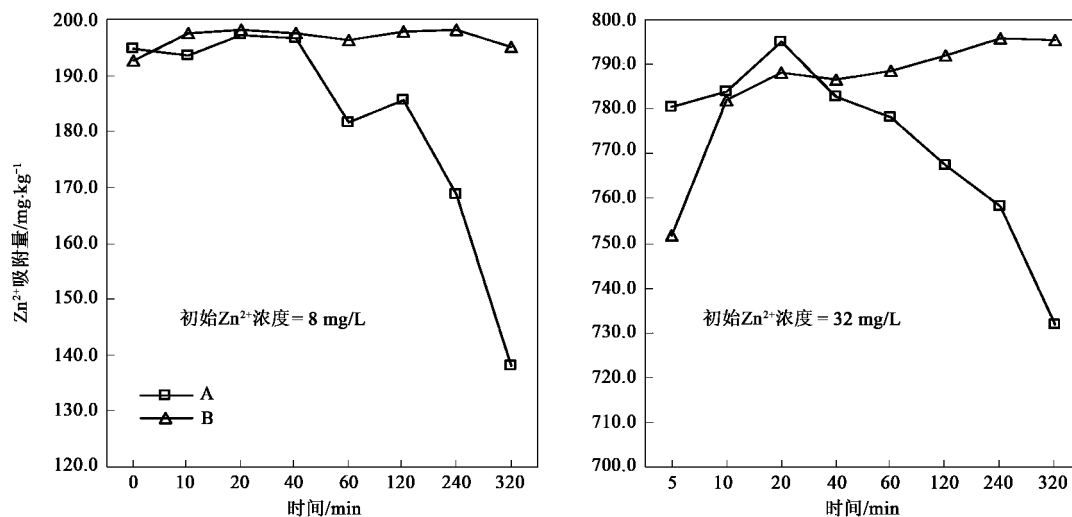
表 4 不同污泥对 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 吸附的 4 种动力学方程相关系数¹⁾Table 4 Correlative coefficients of four kinetics equations for Cu^{2+} and Zn^{2+} by different sewage sludge

吸附剂	浓度 $/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Elovich 方程 $Y = a + b \ln t$		Langmuir 动力学方程 $t/Y = t/Y_{\max} + 1/k$		一级动力学方程 $Y = a - b \ln(t + c)$		双常数方程 $\ln Y = a + b \ln t$	
		Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn
		A	8	-0.903 6**	-0.823 3*	-0.649 3	-0.454 3	0.939 3**	0.980 0*
	32	-0.493 0	-0.822 9*	-0.502 4	-0.438 9	0.884 0**	0.968 5**	-0.816 1*	-0.821 9*
B	8	0.563 8	0.301 03	-0.073 5	0.674 7	0.650 7	0.816 3*	ND	0.302 8
	32	0.950 9**	0.805 9*	0.825 3*	0.963 3**	0.952 5**	0.994 8**	0.903 9**	0.801 9*

1) Y 表示吸附量, Y_{\max} 表示最大饱和吸附量, t 表示振荡时间 (min), a, b, k 表示模型参数, R 值越大, 该模型越优, $n = 8$, $R_{0.05} = 0.707$, $R_{0.01} = 0.834$

的相关系数大小来看, 污泥 A、B 对 Zn^{2+} 的吸附动力学过程均可用一级动力学方程得到最优描述, 结合图 4 动力学曲线进一步研究发现, 在吸附反应初期 (5 ~ 30 min), 污泥 A 和污泥 B 对 Zn^{2+} 的吸附速率相当, 且均在瞬时达到最大吸附速率, 此后, 污泥 A

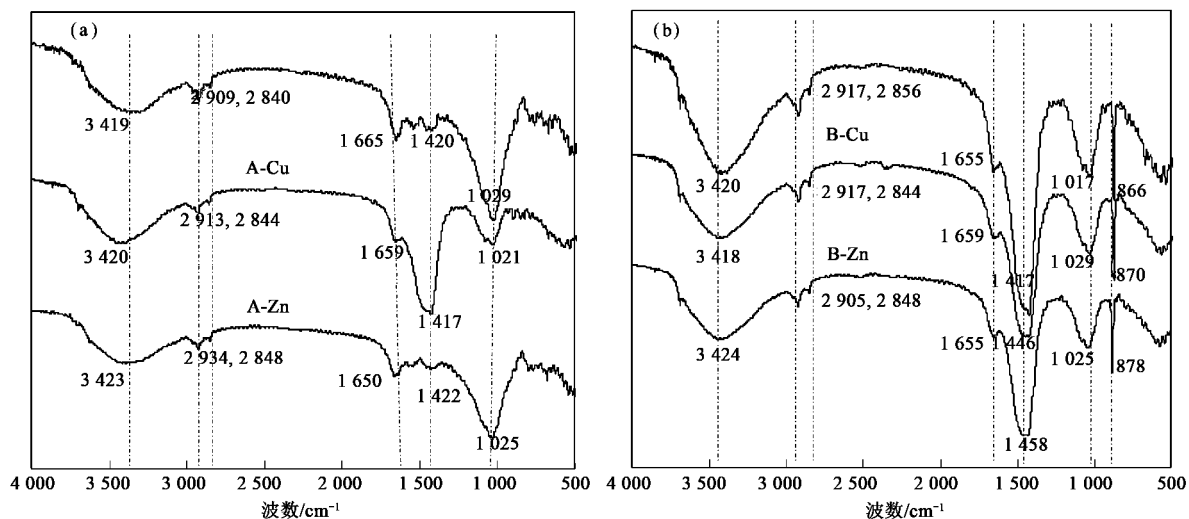
对 Zn^{2+} 的吸附速率快速下降, 这种吸附速率上的下降原因可能在于: 吸附后期, 随着吸附量的增加, 金属离子产生的斥力增强, 金属离子进一步解吸进入水溶液, 故吸附速率降低, 而污泥 B 对 Zn^{2+} 的吸附强度较大 (表 2) 故而不解吸。

图 4 不同污泥对 Zn^{2+} 的吸附动力学Fig. 4 Dynamic curve of Zn^{2+} adsorption on different sewage sludge

2.4 红外谱图分析

为了探明 2 种污泥对 Cu^{2+} 或 Zn^{2+} 吸附官能团上的差异, 就污泥吸附 Cu^{2+} 或 Zn^{2+} 前后的红外光谱特征进行了研究, 结果如图 5, 污泥 A 和污泥 B 原样的红外光谱图均分别在波数为 $3\,500 \sim 3\,300 \text{ cm}^{-1}$ (宽、强峰)、 $3\,000 \sim 2\,800 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,670 \sim 1\,650 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,450 \sim 1\,400 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,080 \sim 1\,020 \text{ cm}^{-1}$ 范围内有明显的吸收峰, 根据 Kaisert 等和顾志忙等^[25, 26] 的图谱解析, $3\,500 \sim 3\,300 \text{ cm}^{-1}$ (宽、强峰) 为 $-\text{OH}$ 的 $\text{O}-\text{H}$ 振动 ($-\text{NH}$ 的 $\text{N}-\text{H}$ 振动被覆盖)、 $3\,000 \sim 2\,800 \text{ cm}^{-1}$ 为脂肪族 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 中的 $\text{C}-\text{H}$ 振动或不饱和烃中的 $\text{C}=\text{C}$ 振动、 $1\,670 \sim 1\,650 \text{ cm}^{-1}$ 为羧酸盐中 COO^- 的反对称伸缩振动、 $1\,450 \sim 1\,400 \text{ cm}^{-1}$ 为羧基

上的 $\text{C}-\text{O}$ 不对称伸缩振动或脂肪烃上的 $\text{C}-\text{H}$ 变形振动、 $1\,080 \sim 1\,020 \text{ cm}^{-1}$ 为醇、酚类上的 $\text{C}-\text{O}$ 不对称伸缩振动或 $\text{Si}-\text{O}$ 伸缩振动. 其中, 污泥 A 的最强吸收峰出现在 $1\,080 \sim 1\,020 \text{ cm}^{-1}$, 说明污泥 A 中存在较多的酚、醇基或 $\text{Si}-\text{O}$, 而污泥 B 的最强吸收峰出现在 $1\,450 \sim 1\,400 \text{ cm}^{-1}$ 处, 且污泥 B 在 870 cm^{-1} ($\text{C}-\text{H}$ 弯曲或 $\text{C}-\text{O}$ 和 $\text{Me}-\text{O}$ 伸缩振动) 附近亦存在强吸收峰, 表明污泥 B 中存在较多的羧基、醇基及较多的 $\text{Me}-\text{O}$ 或碳酸根. 此外, 图 5 中 2 种污泥在吸附 Cu^{2+} 或 Zn^{2+} 后峰位置和峰强均发生了一定的变化, 这说明 Cu^{2+} 或 Zn^{2+} 与污泥表面分布的官能团存在相互作用, 使官能团上功能原子的化学键力发生了变化并致使振动吸收峰发生位置和波数上的移动。

图5 污泥吸附 Cu^{2+} 或 Zn^{2+} 前后红外光谱图Fig. 5 Infrared spectra of sewage sludge which freely or completely absorbed Cu^{2+} or Zn^{2+}

污泥 A 吸附 Cu^{2+} 后,在 3419 cm^{-1} 处和 2840 cm^{-1} 、 2909 cm^{-1} 吸收峰的位置并未发生明显位移,说明 $-\text{OH}$ 对吸附作用的影响不大. 但是其在 1665 cm^{-1} 和 1029 cm^{-1} 吸收峰处发生波数的位移,分别向低波数区移动了 6 cm^{-1} 和 8 cm^{-1} ,说明污泥 A 中的 COO^- 和 $\text{Si}-\text{O}$ 均参与了对 Cu^{2+} 的吸附,这与污泥 A 中较高的有机质及 SiO_2 含量具有一致性. 此外,污泥 A 在吸附 Cu^{2+} 后,其在 1420 cm^{-1} 处的吸收峰强度则明显增大,峰强而尖锐,这可能是因为污泥 A 中的 COO^- 络合 Cu^{2+} 后导致基团极性增大, $\text{C}-\text{O}$ 不对称伸缩振动增强所致,由此可见, COO^- 可能是污泥 A 吸附 Cu^{2+} 的主要活性基团. 污泥 A 吸附 Zn^{2+} 后,其在 3419 、 1420 、 1029 cm^{-1} 处的吸收峰的位置及峰强均未发生明显变化,但是,其在 2909 cm^{-1} 和 1665 cm^{-1} 处的吸收峰却发生了明显的波数变化,分别向高波数区和低波数区移动了 25 cm^{-1} 和 15 cm^{-1} ,说明污泥 A 吸附 Zn^{2+} 的活性官能团亦主要是脂肪酸或芳香酸电离后的 COO^- .

污泥 B 在吸附 Cu^{2+} 前后,其最强吸收峰的位置均在 $1450 \sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 的波数范围内,且其在 2856 、 1417 、 1017 cm^{-1} 吸收峰分别向低波数区和高波数区移动了 12 、 29 和 12 cm^{-1} ,所以脂肪醇上的 $-\text{OH}$ 和硅酸盐中的 $\text{Si}-\text{O}$ 是污泥 B 吸附 Cu^{2+} 的主要活性基团. 污泥 B 在吸附 Zn^{2+} 前后,均以 1417 cm^{-1} 波数范围内的吸收峰为最强峰,且其 870 cm^{-1} 处吸收峰尖而窄,且其在 2917 cm^{-1} 吸收峰向低波数区移动了 12 cm^{-1} ,其在 1417 和 866 cm^{-1} 的吸收峰波数则分别向高波数区移动了 41 cm^{-1} 和 12

cm^{-1} ,说明污泥 B 中 $-\text{OH}$ 及金属氧化物中 $\text{Me}-\text{O}$ 是污泥 B 吸附 Zn^{2+} 的主要活性基团,结合污泥 B 中较高的 CaO 和 MgO 含量这一现象, $\text{Ca}-\text{O}$ 和 $\text{Mg}-\text{O}$ 可能是污泥 B 吸附 Zn^{2+} 的位点之一.

3 结论

(1) 填埋污泥 A、B 对 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附量及吸附率随平衡液 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 浓度的增大而增大,且均符合 Henry 方程和 Freundlich 方程. 相同条件下,直接填埋污泥 A 和固化填埋污泥 B 分别对 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 具有相对较强的吸附能力,且 $10 \sim 20\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的污泥 A 和 $5\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的污泥 B 可分别对初始浓度为 $128\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 有效吸附去除.

(2) 随着外源 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 浓度的增大,2 种污泥对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的解吸率均逐渐减小,且相同条件下以直接填埋污泥 A 对 Cu^{2+} 的解吸率和固化填埋污泥 B 对 Zn^{2+} 的解吸率相对较小.

(3) 直接填埋污泥 A 和固化填埋污泥 B 对 Cu^{2+} 的吸附分别为快速反应过程和慢反应过程,均可用一级动力学方程进行描述. 相同时间下,污泥 A 对 Cu^{2+} 的吸附速率明显高于污泥 B. 污泥 A 和污泥 B 对 Zn^{2+} 的吸附速率均可在瞬时达到最大且均符合一级反应动力学方程,在吸附反应后期,污泥 B 对 Zn^{2+} 的吸附速率明显高于污泥 A.

(4) FTIR 特征分析表明,直接填埋污泥 A 对 Cu^{2+} 的强吸附能力可能是与脂肪链上的 COO^- 和硅酸盐中的 $\text{Si}-\text{O}$ 形成了稳定络合物;固化填埋污泥 B 对 Zn^{2+} 的强吸附能力可能是污泥 B 中脂肪

醇中的—OH 和金属氧化物中的 Me—O 对 Zn^{2+} 的专性吸附所致.

参考文献:

- [1] 赵丽君, 张大群, 陈宝柱. 污泥处理与处置技术的进展[J]. 中国给水排水, 2001, 17(6): 23-25.
- [2] 杨国清. 固体废物处理工程[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [3] 朱伟, 李磊, 林城. 生物与化学作用对污泥固化体渗透性的影响[J]. 岩土力学, 2006, 27(6): 933-938.
- [4] 郑修军, 朱伟, 李磊, 等. 污泥固化材料优选试验研究[J]. 岩土力学, 2008, 29(增刊): 571-574.
- [5] 曹永华, 闫澍旺, 杨昌民. 污泥固化的试验研究[J]. 天津大学学报, 2006, 39(2): 199-203.
- [6] 曹永华, 闫澍旺, 赵乐军. 固化污泥的工程性质及微观结构特征[J]. 岩土力学, 2006, 27(5): 740-744.
- [7] 朱伟, 林城, 李磊, 等. 以膨润土为辅助添加剂固化/稳定化污泥的试验研究[J]. 环境科学, 2007, 28(5): 1020-1025.
- [8] 张剑波, 冯金敏. 离子吸附技术在废水处理中的应用和发展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2000, 1(1): 46-50.
- [9] 孟祥和, 胡国飞. 重金属废水处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [10] Benjamin M M, Slatten R S, Bailey R P, *et al.* Sorption and filtration of metals using iron oxide coated sand[J]. Water Res, 1996, 30: 2609-2620.
- [11] Vaglisindi F G A, Benjamin M M. Redox reactions of arsenic in As-spiked lakewater and their effects on As adsorption[J]. J Water Supply Res Technol, 2001, 50: 173-186.
- [12] Stasinakis A S, Thomaidis N S, Mamais D. Chromium species behaviour in the activated sludge process[J]. Chemosphere, 2003, 52: 1059-1067.
- [13] Bayat B. Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes. I. The case of nickel(II), copper(II) and zinc(II) [J]. J Hazard Mater, 2002, 95: 251-273.
- [14] Teker M, Imamoglu M, Saltaba O. Adsorption of copper and cadmium ions by activated carbon from rice hulls [J]. Turk J Chem, 1999, 23: 185-191.
- [15] 方平, 岑超平, 陈定盛, 等. 用污水厂脱水污泥制备含炭吸附剂[J]. 化工环保, 2008, 28(3): 278-281.
- [16] 王艳军, 苏会东, 瞿显明. 污泥固化吸收造纸黑液制作路面砖[J]. 沈阳工业学院学报, 2004, 23(2): 86-88.
- [17] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2005.
- [18] 韦进宝, 吴峰. 环境监测手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [19] 唐启义, 冯明光. DPS 数据处理系统-实验设计、统计分析 & 数据挖掘[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [20] Oteroa M, Rozada F, Moran A, *et al.* Removal of heavy metals from aqueous solution by sewage sludge based sorbents: competitive effects[J]. Desalination, 2009, 239: 46-57.
- [21] 孙铁珩, 周启星, 李培军. 污染生态学[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [22] 陈盈, 颜丽, 关连珠, 等. 不同来源腐殖酸对铜吸附量和吸附机制的研究[J]. 土壤通报, 2006, 37(3): 479-481.
- [23] 王丹丽, 关子川, 王恩德. 腐殖质对重金属离子的吸附作用[J]. 黄金, 2003, 24(1): 47-49.
- [24] 董元彦, 罗厚庭, 李学垣. 红壤、黄棕壤吸附磷酸根后对 Cu^{2+} 次级吸附的影响[J]. 华中农业大学学报, 1994, 13(5): 466-472.
- [25] Kaiser K, Zech W. Natural organic matter sorption on different mineral surfaces studies by FIRT spectroscopy [J]. Sci Soils, 1997, 2: 71-74.
- [26] 顾志忙, 王晓蓉. 傅里叶变换红外光谱和核磁共振法对土壤中腐殖酸的表征[J]. 分析化学, 2000, 28(3): 314-317.