

◆ 环境科学 ◆

市政污泥陶粒对 Cd^{2+} 吸附特性的影响*陈冠海¹, 宋书巧^{2**}, 曾海琪¹

(1. 南宁师范大学地理科学与规划学院, 广西南宁 530001; 2. 南宁师范大学环境与生命科学学院, 广西南宁 530001)

摘要:为拓展市政污泥资源化利用和无害化处理途径,本研究以市政污泥、黏土和膨润土为原料,采用高温烧结技术制备市政污泥陶粒,以含 Cd^{2+} 废水为污染物,考察市政污泥陶粒添加量、溶液初始 pH 值、吸附时长及 Cd^{2+} 初始浓度对陶粒吸附性能的影响,研究其吸附动力学与等温吸附特性,并借助 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)等表征手段,揭示其吸附机理。结果表明:①烧结后,市政污泥陶粒表面粗糙、孔隙结构及官能团丰富;②石英(SiO_2)、莫来石($Al_6Si_2O_{13}$)、钙长石($CaAl_2Si_2O_8$)和赤铁矿(Fe_2O_3)是市政污泥陶粒的主要晶相,吸附 Cd^{2+} 后矿物成分不变;③在特定条件(陶粒添加量 50 g、 Cd^{2+} 初始浓度 300 mg/L、吸附时间 120 min、pH 值 6)下, Cd^{2+} 去除率高,表明陶粒具备高效吸附 Cd^{2+} 的能力;④市政污泥陶粒对 Cd^{2+} 的吸附包含物理吸附和化学吸附两种吸附方式,相较于准二级动力学模型,更符合准一级动力学模型,市政污泥陶粒对 Cd^{2+} 的吸附既存在单层吸附,又存在多层吸附,吸附机制较复杂。研究结果可为市政污泥的资源化利用以及对 Cd^{2+} 污染物的处理提供科学依据和技术支持。

关键词:市政污泥陶粒;含镉废水;吸附动力学;吸附等温线;吸附机理

中图分类号:TQ424,X703 文献标识码:A 文章编号:1005-9164(2024)03-0513-10

DOI:10.13656/j.cnki.gxkx.20230411.001

水体重金属污染是严重威胁生态环境和人类健康的重要问题之一^[1]。镉作为 I 类致癌物,具有较强的生物蓄积性,其迁移能力强、半衰期长^[2]。镉主要来源于采矿、电镀、颜料、电池等行业以及冶炼排放的废渣、废气等,镉的排放会污染水体和陆地生态系统^[3,4]。目前,镉的危害已经引起全社会的关注。一

般采用化学沉淀法^[5]、吸附法^[6-9]、离子交换法^[10]、膜分离法^[11]、生物法^[12,13]等处理含镉废水。吸附法由于操作简单、吸附剂易得等原因常被用于处理含镉废水。陶粒是一种常被应用于重金属污染土壤和水体修复的吸附剂,是以黏土、泥岩、污泥等富含 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 的材料为主要原料,经过加工成粒或

收稿日期:2023-02-15

修回日期:2023-03-30

* 广西科技重大专项(AA18118013-4)资助。

【第一作者简介】

陈冠海(1997—),男,在读硕士研究生,主要从事环境污染与防治研究,E-mail:1822927301@qq.com。

【**通信作者简介】

宋书巧(1964—),女,博士,教授,主要从事环境污染与防治研究,E-mail:sshuq@163.com。

【引用本文】

陈冠海,宋书巧,曾海琪,等.市政污泥陶粒对 Cd^{2+} 吸附特性的影响[J].广西科学,2024,31(3):513-522.

CHEN G H, SONG S Q, ZENG H Q, et al. Effect of Municipal Sludge Ceramsite on Cd^{2+} Adsorption Characteristics [J]. Guangxi Sciences, 2024, 31(3): 513-522.

粉磨成球,再经过烧结制成的人造轻骨料。它是一种外部具有隔水保气坚硬釉层、内部具有封闭式微孔结构的多孔陶质粒状物^[14],其粒径一般为5—20 mm,堆积密度一般为300—900 kg/m³,具有廉价易得、官能团较多、吸附性能良好、可以重复利用等特点^[15-17]。

市政污泥是一种在污水处理过程中产生的沉积物,成分非常复杂且不均匀,由有机残体、无机残体和胶体组成,含有大量的微生物、病原体和重金属等^[18,19]。市政污泥的处理和资源化利用一直是研究的重点^[20]。目前,市政污泥资源化利用的途径主要有堆肥处置、制成建筑材料、制成活性炭或化工原料,以及从市政污泥中回收再利用金属元素、磷元素、热力等^[21]。利用市政污泥制备陶粒,不仅可以减少黏土的使用,还可以很好地利用市政污泥中有机物燃烧时产生的热量,因污泥中碳含量较高,热解后生成的多孔物质具有良好的吸附性^[22],污泥中的碳也可以在烧结过程中为陶粒的膨胀提供充足的碳质。但由于市政污泥中的SiO₂、Al₂O₃含量偏低,Fe₂O₃含量偏高,直接用污泥烧制陶粒会造成陶粒强度低、烧结温度升高等问题,不宜直接烧制成陶粒,通常需要与其他材料混合制备。通过混合材料制备的市政污泥陶粒可以有效吸附水中的重金属离子。赵媛媛等^[23]研究发现当溶液pH值为5时,陶粒对Pb和Cd的最大吸附量可分别达13.48和17.88 mg/g。高仙等^[24]研究发现当溶液pH值为6时,陶粒对初始浓度为20—110 mg/L的Cd²⁺去除效果明显。溶液中Cd²⁺的初始浓度越大,完全吸附所需的时间越长,用市政污泥陶粒处理含Pb、Cr的废水,去除率均达95%以上^[25-27]。

目前关于市政污泥陶粒的研究多集中于其对重金属的去除率上,而对其吸附机理方面的研究比较薄弱,尤其是在市政污泥陶粒对Cd²⁺的吸附特性和吸附机理方面。因此,本研究以含镉废水为处理对象,拟探究市政污泥陶粒添加量、溶液初始pH值、吸附时长及Cd²⁺初始浓度对市政污泥陶粒处理含镉废水的影响,并对处理后的陶粒进行表征分析,研究其吸附行为和吸附机理,拟为市政污泥资源化利用和含镉废水的处理提供理论依据和数据支撑。

1 材料与方法

1.1 材料

市政污泥取自广西华鸿明阳污水处理有限公司,为黑色絮凝状,含水率为75.8%,黏土为景德镇红

陶,膨润土为325目钠基膨润土。根据《冶金产品分析方法 X射线荧光光谱法通则》(GB/T 16597—2019)采样,用X射线荧光光谱仪分析污泥、膨润土和黏土的主要化学组成,结果如表1所示。

表1 市政污泥、膨润土和黏土的主要化学组成

Table 1 The main chemical composition of municipal sludge, bentonite and clay		Unit: %						
化学组成 Chemical composition	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	
市政污泥 Municipal sludge	17.100	4.070	1.210	46.000	7.490	1.250	0.867	
膨润土 Bentonite	71.600	6.050	2.670	1.040	13.500	2.420	2.320	
黏土 Clay	59.600	0.313	0.945	0.566	28.200	0.198	3.890	

1.2 仪器与设备

DHG-9240A型鼓风干燥箱(上海一恒科技有限公司),OTF-1200X-II型管式炉(合肥科晶材料技术有限公司),ZSX Primus II型X射线荧光光谱仪(日本理学株式会社),SK2003A型原子荧光光度计(北京金索坤技术开发有限公司),F732-VJ型冷原子吸收测汞仪(上海双旭电子有限公司),TAS-990F型原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司),Optima800型电感耦合等离子体光谱仪(美国珀金埃尔默股份有限公司),TAS-990F型火焰原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司),ASAP 2460型全自动比表面及孔隙度分析仪[BET,麦克默瑞提克(上海)仪器有限公司],TESCAN MIRA LMS发射扫描电子显微镜[SEM,泰思肯(中国)有限公司],Dmax-2500型X射线衍射仪(XRD,日本理学株式会社)。氯化镉(CdCl₂)、盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH)、氯化钠(NaCl)等试剂均为分析纯,实验用水为去离子水。

1.3 方法

1.3.1 市政污泥陶粒的制备

将市政污泥与黏土烘干,研磨成粉状(100目)后,按膨润土:污泥:黏土=5:2:3的比例混合,加入适量蒸馏水,制成5—10 mm的生料球,于105℃下烘干至恒重,再将生料球放入管式炉中按预热温度400℃、预热时间20 min、烧结温度1100℃、烧结时间15 min的条件烧制,在管式炉中自然冷却至室温后取出,即为所制得的市政污泥陶粒,粒径约为5—10 mm,后续实验统一采用粒径为(6±1) mm的

市政污泥陶粒。

1.3.2 吸附实验

实验用水为去离子水,用 CdCl_2 配制 1 g/L 的 Cd^{2+} 标准储备液,用 NaCl 配制 500 mL 0.01 mol/L 的 NaCl 作为溶液背景电解质,后续实验所需 Cd^{2+} 溶液通过稀释储备液制得。用浓度约为 37% 的 HCl 配制 1 L 0.1 mol/L 的 HCl 溶液,称取 4 g NaOH 固体配制 1 L 0.1 mol/L NaOH 溶液,用于调节溶液 pH 值。采用火焰原子吸收分光光度计测定 Cd^{2+} 的含量,计算 Cd^{2+} 的去除率。每组实验均设置 3 个重复,取平均值计算。

① 市政污泥陶粒添加量对吸附效果的影响

分别称取 5、10、20、30、40、50 g 市政污泥陶粒样品置于 6 个 250 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 300 mg/L 的 Cd^{2+} 溶液,调节溶液 pH 值为 6,置于 25 °C、150 r/min 的恒温振荡箱中振荡 2 h。

② 溶液初始 pH 值对吸附效果的影响

称取市政污泥陶粒样品 30 g 置于 250 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 300 mg/L 的 Cd^{2+} 溶液,调节溶液 pH 值分别为 2、3、4、5、6,置于 25 °C、150 r/min 恒温振荡箱中振荡 2 h。

③ Cd^{2+} 初始浓度对吸附效果的影响

称取市政污泥陶粒样品 30 g 置于 250 mL 锥形瓶中,设置 Cd^{2+} 浓度分别为 20、50、100、200、300 mg/L,调节溶液 pH 值为 6,置于 25 °C、150 r/min 恒温振荡箱中振荡 2 h。

④ 吸附动力学实验

称取市政污泥陶粒样品 30 g 置于 250 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 300 mg/L 的 Cd^{2+} 溶液,调节溶液 pH 值为 6,置于 25 °C、150 r/min 恒温振荡箱中分别振荡 10、20、30、40、50、60、80、100、120、180、240、300 min。

⑤ 等温吸附实验

称取市政污泥陶粒样品 5 g 置于 250 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 浓度分别为 20、50、100、200、300 mg/L 的 Cd^{2+} 溶液,调节溶液 pH 值为 6,置于 25 °C、150 r/min 恒温振荡箱中振荡 2 h。

1.3.3 陶粒重金属含量测定和表征分析

市政污泥陶粒重金属含量浸出方法参照《固体废物浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ 299—2007),分析方法参照《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)、《固体废物 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法》(GB/T 15555.1—1995)。

采用原子荧光光度计测定陶粒浸出液中的 As,采用冷原子吸收测汞仪测定 Hg,采用原子吸收分光光度计测定 Cr、Cu、Pb、Ni、Zn、Cd。

使用发射扫描电子显微镜分析生料球、市政污泥陶粒和吸附 Cd^{2+} 后的市政污泥陶粒表面及内部微观结构,采用全自动比表面及孔隙度分析仪测定烧结后市政污泥陶粒的比表面积、孔容积和孔径,使用 X 射线衍射仪测定吸附 Cd^{2+} 前后市政污泥陶粒的矿物组成成分。

1.3.4 分析方法

① 吸附量计算

市政污泥陶粒对 Cd^{2+} 的吸附量 (Q) 和吸附率 (W) 通过式(1)和式(2)计算:

$$Q = \frac{(C_0 - C_t)}{M}, \quad (1)$$

$$W = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100\%, \quad (2)$$

式中, C_0 为溶液中 Cd^{2+} 的初始浓度 (mg/L); C_t 为陶粒吸附后溶液中 Cd^{2+} 的浓度 (mg/L); M 为吸附材料投加量 (g/L)。

② 吸附动力学模型

吸附动力学模型主要用于评估吸附剂的性能并研究吸附传质的机理^[28]。吸附动力学实验是依据时间与吸附量的关系,利用适合的吸附动力学模型方程对实验数据进行拟合,得到平衡吸附量与吸附速率常数。为了更好地描述市政污泥陶粒对 Cd^{2+} 的吸附行为,探讨其吸附机理,通过式(3)的准一级动力学模型、式(4)的准二级动力学方程和式(5)的颗粒内扩散模型对实验数据进行分析:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t, \quad (3)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}, \quad (4)$$

$$Q_t = K_d t^{\frac{1}{2}} + C, \quad (5)$$

式中, Q_t (mg/g) 和 Q_e (mg/g) 分别为 t 时刻和吸附平衡时的吸附量, k_1 [$\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$], k_2 [$\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$] 为吸附速率常数, K_d [$\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{h})^{1/2}$] 为粒子内扩散模型的速率常数, C (mg/g) 为与边界层厚度相关常数。

③ 等温吸附模型

吸附剂对水中污染物的吸附行为一般用 Langmuir 等温方程和 Freundlich 等温方程进行模型拟合,其中 Langmuir 等温方程适用于单分子层吸附、物理吸附和化学吸附, Freundlich 等温方程适用于中

等覆盖度的物理吸附和化学吸附。采用式(6)的Langmuir方程和式(7)的Freundlich方程来拟合吸附等温曲线:

$$Q_e = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}, \quad (6)$$

$$Q_e = K_f C_e^n, \quad (7)$$

式中, Q_e 为吸附平衡时的吸附量(mg/g), C_e 为溶液平衡浓度(mg/L), Q_{\max} 为最大吸附量(mg/g), K_L (L/g)和 K_f (mg/g)分别为Langmuir方程和Freundlich方程的吸附常数, n 为吸附强度。

2 结果与分析

2.1 市政污泥陶粒的基本性质

2.1.1 市政污泥陶粒重金属浸出毒性分析

市政污泥陶粒浸出毒性结果详见表2。浸出液中8种常见的有毒重金属浓度均低于《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007)中规定的浸出液最高允许浓度,说明市政污泥中的重金属能够有效地固定在陶粒结构中且性能稳定,不会对环境和水体造成二次污染。

2.1.2 市政污泥陶粒表面形貌和比表面积分析

生料球和市政污泥陶粒的SEM图像结果如图1所示。烧结前的生料球粗糙,无明显可见的孔隙结

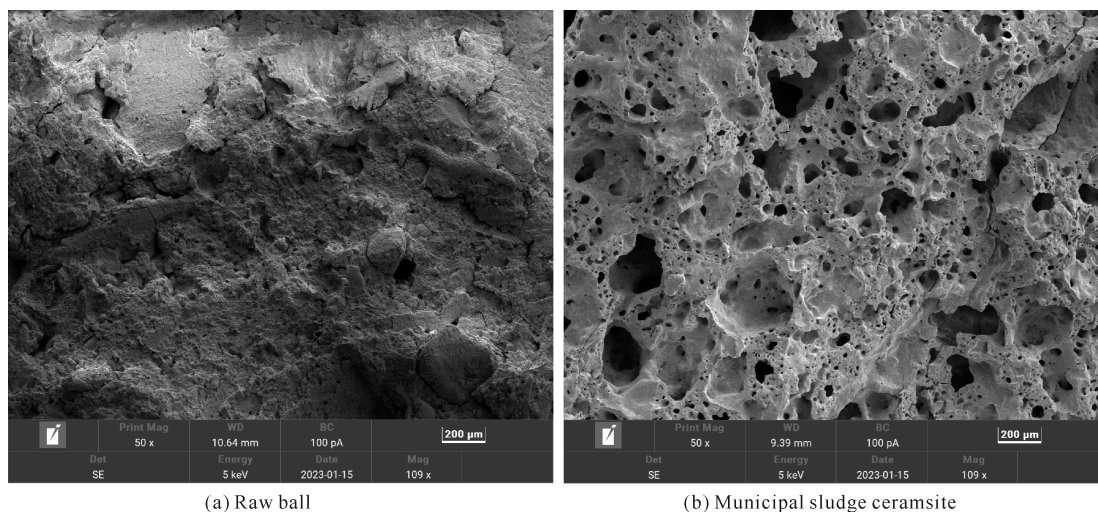
表2 市政污泥陶粒重金属浸出毒性结果

Table 2 Toxicity of heavy metal leaching from municipal sludge ceramicsite

监测因子 Monitoring factor	监测结果/(mg/L) Monitoring result/(mg/L)	国家标准 限值/(mg/L) National standard limits/(mg/L)
Total arsenic	ND	≤5.00
Total mercury	ND	≤0.10
Total chromium	ND	≤15.00
Total copper	ND	≤100.00
Total lead	ND	≤5.00
Total nickel	0.070	≤5.00
Total zinc	0.043	≤100.00
Total cadmium	ND	≤1.00

Note: when the measurement result is below the detection limit of the method, it is indicated as "ND".

构;而烧结后的市政污泥陶粒内部含有丰富的孔隙结构,陶粒内部呈蜂窝状,孔隙横竖交错,孔径大小不一致,孔隙的内表面凹凸不平。BET测定结果表明市政污泥陶粒的比表面积为0.912 m²/g、孔容积为0.002 cm³/g、平均孔径为9.786 nm。对照国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)规定的纳米孔孔径范围可知,市政污泥陶粒的孔径为中孔孔径(2-50 nm)。



(a) Raw ball

(b) Municipal sludge ceramicsite

图1 生料球和市政污泥陶粒的SEM图像

Fig. 1 SEM images of raw ball and municipal sludge ceramicsite

2.1.3 XRD测定结果分析

市政污泥陶粒的矿物物象组成结果如图2所示。市政污泥陶粒的主要晶体结构为石英(SiO₂),当衍射角 2θ 分别为22.15°、27.18°、37.12°、52.10°、60.97°和63.89°时,出现SiO₂的衍射峰;当衍射角 2θ 分别为18.56°、28.87°和50.64°时,出现钙长石

(CaAl₂Si₂O₈)的衍射峰;当衍射角 2θ 分别为35.83°、36.13°和31.18°时,出现莫来石(Al₆Si₂O₁₃)、石英(SiO₂)和赤铁矿(Fe₂O₃)的衍射峰,说明该陶粒的主要矿物成分有SiO₂、CaAl₂Si₂O₈、Al₆Si₂O₁₃和Fe₂O₃。

2.2 市政污泥陶粒吸附实验

2.2.1 市政污泥陶粒添加量对吸附效果的影响

市政污泥陶粒添加量对其吸附 Cd^{2+} 效果的影响如图 3 所示。随着市政污泥陶粒添加量的增加,市政污泥陶粒对 Cd^{2+} 的吸附量逐渐降低,从 43.93 mg/g 降至 5.94 mg/g。相反地,市政污泥陶粒对 Cd^{2+} 的去除率随着市政污泥陶粒添加量的增加呈现出先增加后逐渐平稳的趋势,最高去除率达到 99.04%。当市政污泥陶粒添加量为 30 g 时,陶粒的吸附效果较好且已能满足后续吸附实验。

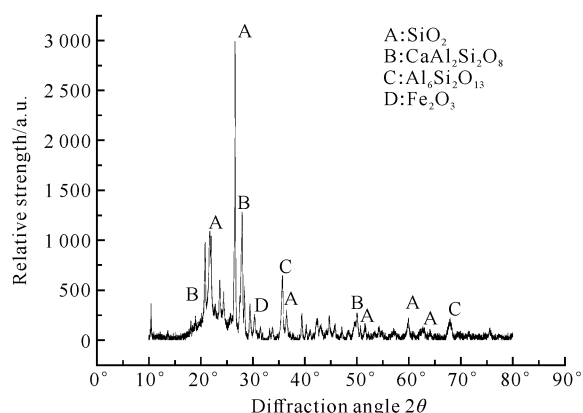


图 2 市政污泥陶粒的 XRD 图像

Fig. 2 XRD image of municipal sludge ceramsite

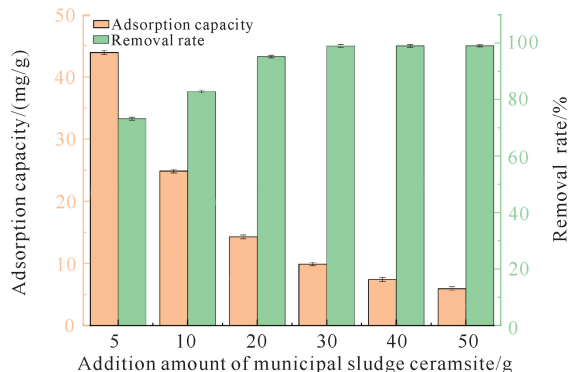


图 3 市政污泥陶粒添加量对其吸附 Cd^{2+} 效果的影响

Fig. 3 Effect of addition amount of municipal sludge ceramsite on the adsorption of Cd^{2+} by municipal sludge ceramsite

2.2.2 溶液初始 pH 值对吸附效果的影响

溶液初始 pH 值对市政污泥陶粒吸附 Cd^{2+} 效果的影响如图 4 所示。市政污泥陶粒对 Cd^{2+} 的去除率随着溶液初始 pH 值的升高变化不大。当 pH 值为 2 时,去除率为 89.99%;当 pH 值为 6 时,去除率达到最高,为 90.12%,可能是当 pH 值 < 7 时,陶粒表面的吸附位点发生去质子化,增大了 Cd^{2+} 与吸附位点之间的电荷吸附作用,因此去除效果明显。

2.2.3 Cd^{2+} 初始浓度对吸附效果的影响

Cd^{2+} 初始浓度对市政污泥陶粒吸附 Cd^{2+} 效果的影响如图 5 所示。市政污泥陶粒对 Cd^{2+} 的去除率最高可达 95.41%,随着 Cd^{2+} 初始浓度的增加,市政污泥陶粒对 Cd^{2+} 的去除率降低,而吸附量逐渐升高。这是因为当溶液中陶粒的量一定、 Cd^{2+} 浓度较低时,陶粒表面活性位点的数量多于 Cd^{2+} 的数量,此时去除率高、吸附量低;而随着溶液中 Cd^{2+} 浓度的增大,陶粒表面活性位点被 Cd^{2+} 占据直至吸附平衡,此时去除率低、吸附量高。

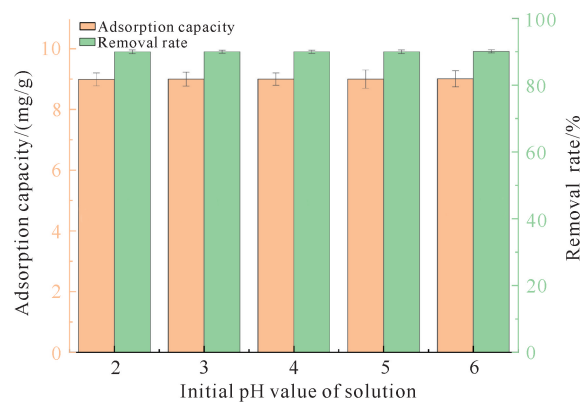


图 4 溶液初始 pH 值对市政污泥陶粒吸附 Cd^{2+} 效果的影响
Fig. 4 Effect of initial pH value of solution on adsorption effect of Cd^{2+} by municipal sludge ceramsite

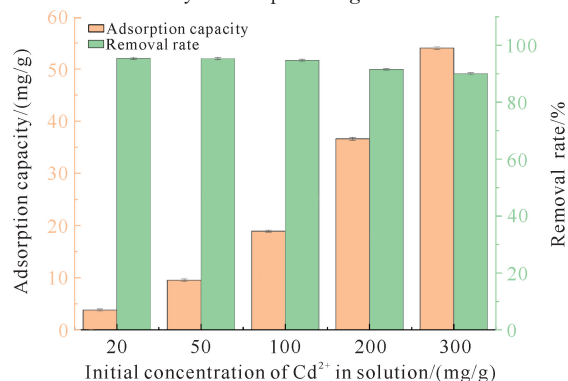


图 5 Cd^{2+} 初始浓度对市政污泥陶粒吸附 Cd^{2+} 效果的影响
Fig. 5 Effect of initial concentration of Cd^{2+} on the adsorption effect of Cd^{2+} by municipal sludge ceramsite

2.2.4 吸附动力学

① 吸附时间对吸附效果的影响

吸附时间对市政污泥陶粒吸附 Cd^{2+} 效果的影响如图 6 所示。随着吸附时间的增加,市政污泥陶粒对 Cd^{2+} 的吸附量和去除率呈上升趋势,当吸附时间为 120 min,吸附量和去除率增加缓慢,接近平衡状态。考虑到能源和成本问题,确定吸附时间为 120 min 时,市政污泥陶粒能有效吸附 Cd^{2+} 。

② 吸附动力学模型曲线

市政污泥陶粒对 Cd^{2+} 的吸附动力学模型拟合曲

线如图7所示。市政污泥陶粒的准一级和准二级动力学模型的 R^2 分别为 0.961 21、0.921 30, 皆大于 0.900 00, 说明市政污泥陶粒的吸附可能同时存在物理吸附和化学吸附过程^[29]。相对来说, 市政污泥陶

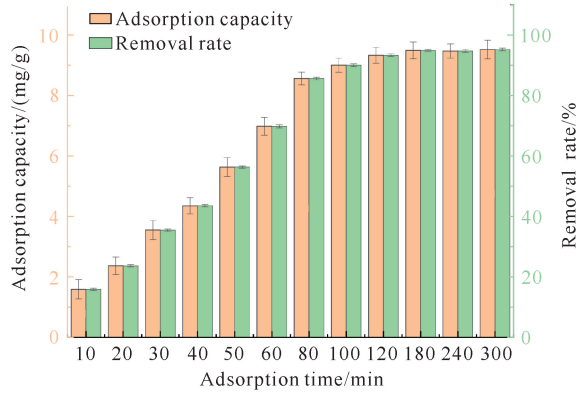


图6 吸附时间对市政污泥陶粒吸附 Cd^{2+} 效果的影响

Fig. 6 Effect of adsorption time on adsorption effect of Cd^{2+} by municipal sludge ceramsite

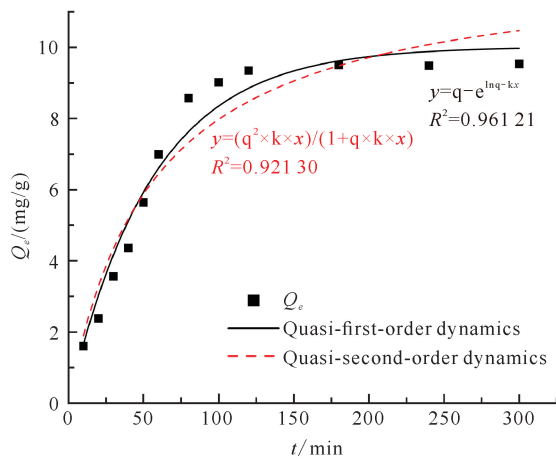
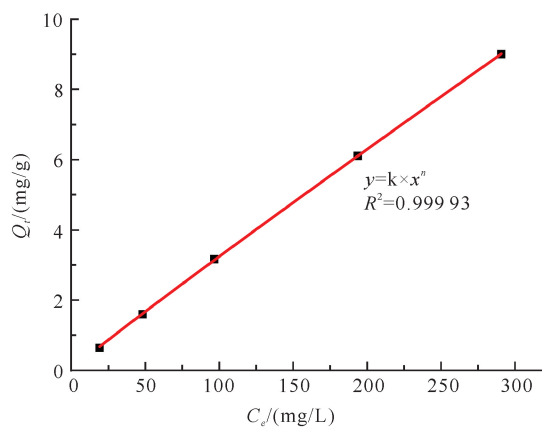


图7 市政污泥陶粒吸附 Cd^{2+} 的动力学模型拟合曲线

Fig. 7 Fitting curve of kinetic model of Cd^{2+} adsorption by municipal sludge ceramsite



(a) Freundlich isothermal equation

粒的吸附过程较符合准一级动力学模型, 即主要以物理吸附为主。

市政污泥陶粒吸附 Cd^{2+} 的颗粒内扩散模型拟合曲线如图8所示。颗粒内扩散模型假设吸附主要分为两个阶段: 第一, 吸附质由材料外表面向孔隙中活性位点扩散, 即内扩散过程; 第二, 吸附质被活性位点吸附, 该阶段可能涉及化学反应, 该模型能直观地反映吸附剂在吸附的各个阶段的吸附速率大小, Cd^{2+} 在陶粒上的快速吸附阶段发生在 2 h 内, 而初始快速吸附阶段则发生在 1 h 内。初始快速吸附可归因于溶液扩散、表面静电吸引和离子交换等过程。市政污泥陶粒 2 h 吸附容量达到 9.33 mg/g, 占其总吸附量的 93.29%, 表明其具有良好的吸附性能。

2.2.5 吸附等温线

市政污泥陶粒吸附 Cd^{2+} 的等温模型拟合曲线如图9所示。市政污泥陶粒吸附 Cd^{2+} 的 Freundlich 等

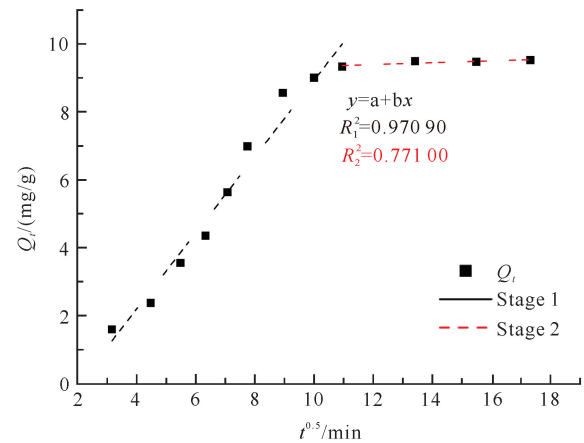
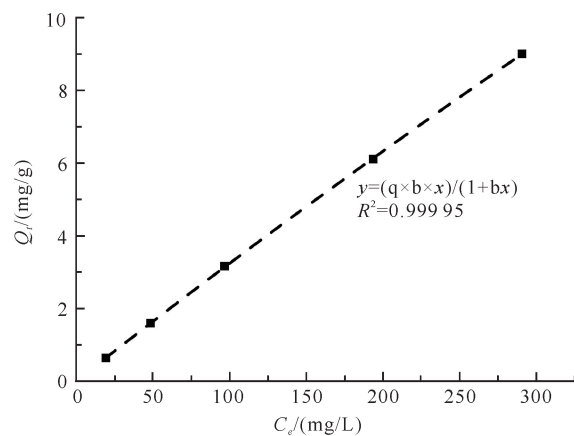


图8 市政污泥陶粒吸附 Cd^{2+} 的颗粒内扩散模型拟合曲线

Fig. 8 Fitting curve of intra-particle diffusion model for Cd^{2+} adsorption by municipal sludge ceramsite



(b) Langmuir isothermal equation

图9 市政污泥陶粒吸附 Cd^{2+} 的等温模型拟合曲线

Fig. 9 Fitting curve of isothermal model of Cd^{2+} adsorption by municipal sludge ceramsite

温方程和 Langmuir 等温方程的 R^2 均达到 0.999 00 以上,说明市政污泥陶粒既符合 Freundlich 等温吸附模型又符合 Langmuir 等温吸附模型,即市政污泥陶粒对 Cd^{2+} 的吸附既存在单层吸附又存在多层吸附,吸附机制较复杂。

2.3 市政污泥陶粒对 Cd^{2+} 的吸附机理

2.3.1 市政污泥陶粒吸附 Cd^{2+} 的 SEM 表征

吸附 Cd^{2+} 前的陶粒具有大小不一的孔隙结构,表明陶粒具有良好的吸附能力[图 1(b)];而吸附 Cd^{2+} 后的陶粒孔隙变少,孔隙内被物质填满,表明此时陶粒在处理含镉废水的过程中负载了大量的 Cd^{2+} (图 10)。

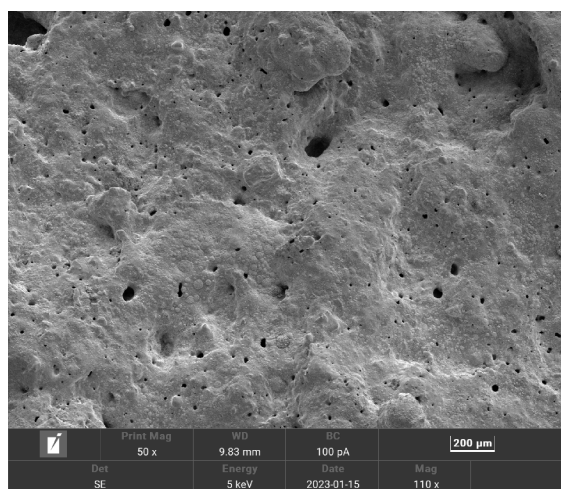


图 10 市政污泥陶粒吸附 Cd^{2+} 的 SEM 图像

Fig. 10 SEM image of municipal sludge ceramsite adsorption of Cd^{2+}

2.3.2 市政污泥陶粒吸附 Cd^{2+} 的 XRD 表征

市政污泥陶粒吸附 Cd^{2+} 后的矿物组分不变,但吸附后的陶粒在衍射角 2θ 分别为 21.13° 、 24.42° 、 44.82° 时发现存在含镉氧化物的衍射峰(图 11),说

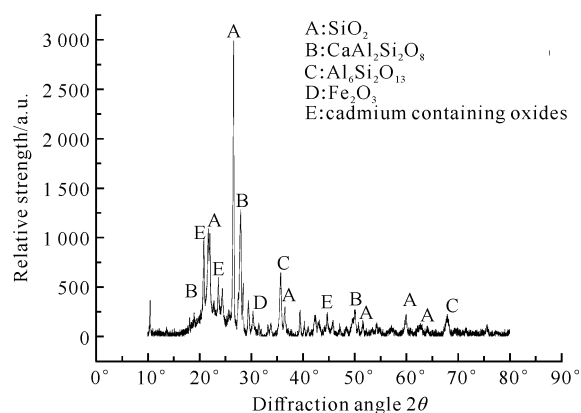


图 11 市政污泥陶粒吸附 Cd^{2+} 的 XRD 图像

Fig. 11 XRD image of municipal sludge ceramsite adsorption of Cd^{2+}

明陶粒吸附 Cd^{2+} 后存在新的含镉物相,表明陶粒与 Cd^{2+} 发生了化学吸附。

3 讨论

市政污泥作为城市污水处理厂处理污水过程中的产物,本身含有许多种类的污染物,因此在将市政污泥陶粒作为污水处理的填料时,其安全性成为人们重点关注的问题。Xu 等^[30]的研究表明采用高温烧结的方式能将重金属成分固定在陶粒结构中,降低重金属的浸出从而避免其向环境中析出,可有效解决市政污泥中的重金属问题。此外,国内外部分学者发现市政污泥陶粒对重金属的固定效果要优于污泥生物炭^[31-33]。本研究表明浸出液中 8 种常见的有毒重金属浓度均远远低于国家标准的限值,甚至部分重金属未能检出,表明陶粒结构对市政污泥中的重金属具有很好的稳定和固定作用。上述结果的原因可能是在陶粒制备过程中,其中一部分重金属(如 Cd、Hg 等)在高温烧制过程中发生汽化反应而逸出,而另外一部分重金属(如 Cu、As、Cr、Pb 等)与原料中的化学成分发生化学反应,熔融或生成含有重金属物质的化合物被固定在陶粒骨架中,因此很难被析出,这一研究结果与国内外部分学者的研究结果^[31-33]相似。

本研究的 SEM 图像结果显示,生料球在烧制前,其表面粗糙,内部并未有肉眼可见的孔隙结构;而烧制成市政污泥陶粒后,陶粒内部具有丰富的孔隙结构(图 1)。这是因为生料球在高温烧制时,由 SiO_2 、 Al_2O_3 等组成的骨架结构熔化后形成的玻璃液相具备一定的黏度和表面张力,同时生料球中的化学成分在高温时反应产生气体,使陶粒内部发生膨胀,此时玻璃液相便包裹和束缚住这些气体,使陶粒结构不会因为气体逸散而被破坏,最终形成拥有丰富孔隙和致密结构的市政污泥陶粒。市政污泥陶粒在吸附 Cd^{2+} 后,孔隙明显变少,说明 Cd^{2+} 被吸附在市政污泥陶粒的孔隙中。崔节虎等^[34]的研究也证实了高温烧制成的陶粒内部具有多孔结构,可为重金属吸附提供优越的反应场所。通过对比市政污泥陶粒吸附 Cd^{2+} 前后的 XRD 表征图像可知,陶粒在烧结时所产生的矿物成分十分稳定;但在吸附 Cd^{2+} 后,这些矿物成分并未发生改变,而是另外生成含镉氧化物,这与高仙等^[35]的研究结果一致。罗书舟等^[36]的研究也证实了陶粒在烧结后会形成化学性质稳定的矿物物象,使得陶粒的机械强度增强,同时陶粒内的 Al 和 Fe 等元素可作为活性位点,从而提高陶粒的吸附效果。

本研究发现当市政污泥陶粒添加量增加时,陶粒表面的吸附位点增加,而吸附量降低,可能是由于溶液中的 Cd^{2+} 数量有限,陶粒的吸附位点未达到饱和^[37];而去除率呈现出先增加后逐渐平稳的趋势,可能是因为当溶液中 Cd^{2+} 初始浓度一定时,加大陶粒的添加量会使溶液中的不饱和吸附位点增多,此时去除率升高,而当继续添加陶粒时,由于溶液中剩余的 Cd^{2+} 减少,去除率缓慢增加直至达到吸附平衡^[38]。杨永民等^[39]将陶粒浸泡在 FeCl_3 溶液后发现随着陶粒添加量的增加,陶粒的单位吸附量减少,去除率增加,这与本研究结果相似。Wang 等^[40]的研究发现溶液初始 pH 值会影响重金属的存在形态和吸附剂表面的电荷情况,从而直接影响吸附剂对水中重金属的吸附。杨雅芃等^[37]的研究表明当 pH 值 < 8.0 时,镉在水中的存在形态以 Cd^{2+} 为主;当 pH 值为 $8.0 - 10.0$ 时,生成部分水解产物 CdOH^+ 和沉淀 $\text{Cd}(\text{OH})_2$;当 pH 值为 $10.0 - 14.0$ 时, Cd^{2+} 形成的水解产物较复杂,但主要以沉淀形式存在。因此,在 pH 值 < 8.0 的环境中,水中 Cd^{2+} 的去除几乎由材料的吸附作用完成,而不是水解形成难溶产物的沉淀。本研究中市政污泥陶粒对 Cd^{2+} 的去除率随 pH 值的升高变化不大,可能是因为在溶液 pH 值 < 7 时,市政污泥陶粒吸附 Cd^{2+} 时的吸附位点受溶液 pH 值的影响效果不大。当溶液 pH 值为 6 时,去除率为 90.12%,因此推荐在自然 pH 值(即 pH 值为 6)下进行吸附实验。当市政污泥陶粒吸附 Cd^{2+} 的时间为 120 min 时达到平衡状态,这是因为吸附开始时水中的 Cd^{2+} 由水体转移至陶粒表面,此时吸附反应主要在陶粒外表面完成,且此时的吸附作用主要为物理吸附,吸附速度较快。随着吸附时间的增加, Cd^{2+} 逐渐进入陶粒内部的孔隙结构中并开始发生扩散,从而占据了陶粒的吸附位点,导致陶粒对 Cd^{2+} 的去除率和吸附量在反应初期随吸附时间的延长而迅速增加。当吸附位点基本被占据且反应达到平衡状态时, Cd^{2+} 在陶粒内部的传质速度逐渐变慢,且陶粒的吸附位点也逐渐减少。因此陶粒对 Cd^{2+} 的去除率和吸附量在达到平衡后变化较小,基本保持稳定状态。

4 结论

本研究以市政污泥陶粒为研究对象,探究不同吸附条件下市政污泥陶粒对 Cd^{2+} 的去除效果,及其对 Cd^{2+} 的吸附机理,可为废水处理技术的应用提供重要依据。结果表明:市政污泥陶粒对 Cd^{2+} 的最佳吸

附条件为陶粒添加量 50 g、 Cd^{2+} 初始浓度 300 mg/L、pH 值 6、吸附时间 120 min,此时 Cd^{2+} 去除率高;吸附过程符合准一级动力学模型,且符合 Langmuir 与 Freundlich 等温吸附模型,体现复杂的多层吸附特性;SEM 与 XRD 分析直观展示了吸附后陶粒形貌变化与化学吸附的迹象,证实了陶粒通过物理与化学双重机制有效地吸附 Cd^{2+} 。后续研究还应深化对 Cd^{2+} 吸附机理的探讨,强化材料工程与优化制备工艺,以提升陶粒的性能与应用潜力,促进水环境治理技术的发展。

参考文献

- [1] LAN J R, DONG Y Q, SUN Y, et al. A novel method for solidification/stabilization of $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Hg}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, and $\text{Zn}(\text{II})$ by activated electrolytic manganese slag [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 409: 124933.
- [2] TENG D Y, ZHANG B B, XU G M, et al. Efficient removal of $\text{Cd}(\text{II})$ from aqueous solution by pinecone biochar: sorption performance and governing mechanisms [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 265(Pt A): 115001.
- [3] LIU P Y, RAO D, ZOU L Y, et al. Capacity and potential mechanisms of $\text{Cd}(\text{II})$ adsorption from aqueous solution by blue algae-derived biochars [J]. *The Science of the Total Environment*, 2021, 767: 145447.
- [4] KHAN Z H, GAO M L, QIU W W, et al. Mechanisms for cadmium adsorption by magnetic biochar composites in an aqueous solution [J]. *Chemosphere*, 2020, 246: 125701.
- [5] 付忠田, 黄戊生, 郑琳子. 化学沉淀法处理葫芦岛锌厂含镉废水的研究[J]. *环境保护与循环经济*, 2010, 30(10): 44-46.
- [6] 张福凯, 徐龙君, 张丁月. 脱灰煤基活性炭吸附处理含镉废水[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(2): 559-562.
- [7] 冯秀娟, 成先雄. 改性稀土渣处理含镉废水的研究[J]. *中国有色冶金*, 2008, 37(1): 45-47.
- [8] 王正芳, 郑正, 罗兴章, 等. 互花米草厌氧发酵渣活性炭处理含镉废水的研究[J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29(12): 2383-2389.
- [9] 邓书平. 啤酒酵母吸附处理含镉废水[J]. *矿冶*, 2010, 19(4): 102-104.
- [10] 车荣睿. 离子交换法在治理含镉废水中的应用[J]. *离子交换与吸附*, 1993, 9(3): 276-282.
- [11] 方瑶瑶. 表面活性剂胶团强化超滤去除水中的镉离子[D]. 长沙: 湖南大学, 2006.
- [12] 张瑜, 张小龙, 包樱, 等. 利用厌氧菌可溶性代谢物处理

- 含镉废水的条件研究[J]. 四川环境, 2008, 27(4): 27-30.
- [13] 张超兰, 韦必帽, 刘敏, 等. 含镉废水人工湿地处理系统中基质微生物数量和酶活性研究[J]. 水资源保护, 2010, 26(4): 57-61.
- [14] 杨时元. 陶粒原料性能及其找寻方向的探讨[J]. 建材地质, 1997(4): 14-19.
- [15] ZHAO Y L, ZHANG R Y, LIU H B, et al. Green preparation of magnetic biochar for the effective accumulation of Pb(II): performance and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 375: 122011.
- [16] LI H B, DONG X L, DA SILVA E B, et al. Mechanisms of metal sorption by biochars: biochar characteristics and modifications [J]. *Chemosphere*, 2017, 178: 466-478.
- [17] 蒋丽. 粉煤灰烧结陶粒制备及其强化废水中磷酸盐去除的试验研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2012.
- [18] 易进翔, 王佩, 薛飞, 等. 市政污泥固化土填埋处置中的压缩特性研究[J]. 应用基础与工程科学学报, 2016, 24(1): 139-147.
- [19] BAHREINI G, ELBESHBIHY E, JIMENEZ J, et al. Integrated fermentation and anaerobic digestion of primary sludges for simultaneous resource and energy recovery: impact of volatile fatty acids recovery [J]. *Waste Management*, 2020, 118: 341-349.
- [20] COLIN V L, VILLEGAS L B, ABATE C M. Indigenous microorganisms as potential bioremediators for environments contaminated with heavy metals [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2012, 69: 28-37.
- [21] 李姝娟, 李洪远. 国内外污泥堆肥化技术研究[J]. 再生资源与循环经济, 2011, 4(6): 42-44.
- [22] 朱明璇, 李梅, 刘承芳, 等. 污泥处理处置技术研究综述[J]. 山东建筑大学学报, 2018, 33(6): 63-68.
- [23] 赵媛媛, 刘丹妮, 戴友芝, 等. 给水厂残泥免烧陶粒对 Pb 与 Cd 的吸附特征[J]. 环境科学研究, 2019, 32(7): 1250-1258.
- [24] 高仙, 马非, 田栋, 等. 黏土基陶粒吸附处理 Cd^{2+} 废水[J]. 工业水处理, 2011, 31(3): 49-52.
- [25] 吴小凤, 邹晓彪, 李林锋. 不同填料垂直流人工湿地系统的净化能力研究[J]. 江西农业大学学报, 2012, 34(2): 414-418.
- [26] CHEN Y, SHI J, RONG H, et al. Adsorption mechanism of lead ions on porous ceramsite prepared by co-combustion ash of sewage sludge and biomass [J]. *The Science of the Total Environment*, 2020, 702: 135017.
- [27] NIU J R, DING P J, JIA X X, et al. Study of the properties and mechanism of deep reduction and efficient adsorption of Cr(IV) by low-cost Fe_3O_4 -modified ceramsite [J]. *The Science of the Total Environment*, 2019, 688: 994-1004.
- [28] WU J W, WANG T, WANG J W, et al. A novel modified method for the efficient removal of Pb and Cd from wastewater by biochar: enhanced the ion exchange and precipitation capacity [J]. *The Science of the Total Environment*, 2021, 754: 142150.
- [29] 史月月, 单锐, 袁浩然. 改性稻壳生物炭对水溶液中甲基橙的吸附效果与机制[J]. 环境科学, 2019, 40(6): 2783-2792.
- [30] XU G R, ZOU J L, LI G B. Stabilization/solidification of heavy metals in sludge ceramsite and leachability affected by oxide substances [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(15): 5902-5907.
- [31] SØRENSEN M A, STACKPOOLE M M, FRENKEL A I, et al. Aging of iron (hydr)oxides by heat treatment and effects on heavy metal binding [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(18): 3991-4000.
- [32] XIAO Z H, YUAN X Z, LI H, et al. Chemical speciation, mobility and phyto-accessibility of heavy metals in fly ash and slag from combustion of pelletized municipal sewage sludge [J]. *The Science of the Total Environment*, 2015, 536: 774-783.
- [33] WANG H X, XU J L, SHENG L X. Preparation of straw biochar and application of constructed wetland in China: a review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 273: 123131.
- [34] 崔节虎, 陈进进, 魏春雷, 等. 赤泥陶粒制备及对土壤中 Cd^{2+} 原位修复效果研究[J]. 非金属矿, 2019, 42(5): 82-86.
- [35] 高仙, 马非, 田栋, 等. 黏土基陶粒的制备及其对 Cd^{2+} 的吸附性能研究[J]. 材料导报(纳米与新材料专辑), 2010, 24(2): 488-491.
- [36] 罗书舟, 王东田. 净水污泥柠檬酸钠改性焙烧制备陶粒吸附剂及其对废水中氨氮吸附性能的研究[J]. 安全与环境工程, 2021, 28(5): 230-239.
- [37] 杨雅芃, 张超兰, 陈俊先, 等. KOH 活化制备蚕沙基生物炭及其对镉的吸附特性[J]. 环境工程学报, 2021, 15(11): 3504-3514.
- [38] 王芳, 罗琳, 易建龙, 等. 赤泥质陶粒吸附模拟酸性废水中铜离子的行为[J]. 环境工程学报, 2016, 10(5): 2440-2446.
- [39] 杨永民, 乔瑞龙, 谢晓庚, 等. 陶粒的 FeCl_3 负载改性及对重金属的吸附行为[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2019, 47(5): 63-72.

[40] WANG J L, GUO X. Adsorption kinetic models; physical meanings, applications, and solving methods [J].

Journal of Hazardous Materials, 2020, 390: 122156.

Effect of Municipal Sludge Ceramsite on Cd^{2+} Adsorption Characteristics

CHEN Guanhai¹, SONG Shuqiao^{2* * *}, ZENG Haiqi¹

(1. School of Geographic Science and Planning, Nanning Normal University, Nanning, Guangxi, 530001, China; 2. School of Environment and Life Sciences, Nanning Normal University, Nanning, Guangxi, 530001, China)

Abstract: In order to expand the means for the resource utilization and innocent treatment of municipal sludge, this study employed high temperature sintering to prepare municipal sludge ceramsite with municipal sludge, clay, and bentonite as raw materials. Taking the wastewater containing Cd^{2+} as a pollutant, this study examined the influences of the addition of municipal sludge ceramsite, the initial pH value of solution, the adsorption time, and the initial concentration of Cd^{2+} on the adsorption property of ceramsite. At the same time, the adsorption kinetics and isothermal adsorption characteristics were studied, and the unique adsorption mechanism was revealed by X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and other characterization methods. The results showed that: ① After sintering, the municipal sludge ceramsite presented a rough surface, a pore structure, and abundant functional groups; ② Quartz (SiO_2), mullite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), calcium feldspar ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), and hematite (Fe_2O_3) were the main crystalline phases of municipal sludge ceramsite, and the mineral composition was unchanged after adsorption of Cd^{2+} ; ③ Under certain conditions (addition of 50 g ceramsite, the initial Cd^{2+} concentration of 300 mg/L, the adsorption time of 120 min, and pH value of 6), the removal rate of Cd^{2+} was high, indicating the high ability of ceramsite to adsorb Cd^{2+} ; ④ The municipal sludge ceramsite adsorbed Cd^{2+} in two manners: physical adsorption and chemisorption. The adsorption conformed more to the quasi-first-order kinetic model than to the quasi-second-order kinetic model. The municipal sludge ceramsite adsorbed Cd^{2+} via a complex mechanism involving both single-layer and multi-layer adsorption. The results can provide a scientific basis and technical support for the resource utilization of municipal sludge and the treatment of Cd^{2+} and pollutants.

Key words: municipal sludge ceramsite; cadmium-containing wastewater; adsorption kinetics; adsorption isotherm; adsorption mechanism

责任编辑:唐淑芬



微信公众号投稿更便捷

联系电话:0771-2503923

邮箱:gxxk@gxas.cn

投稿系统网址:http://gxxk.ijournal.cn/gxxk/ch