张双圣,刘汉湖,张双全,等. 2011. 污泥吸附剂的制备及其对含 Pb^{2+} 模拟废水的吸附特性研究[J]. 环境科学学报,31(7):1403-1412
Zhang S S, Liu H H, Zhang S Q, *et al*. 2011. Lead adsorption properties of a sludge adsorbent prepared from sludge and coal [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 31(7): 1403-1412

污泥吸附剂的制备及其对含 Pb^{2+} 模拟废水的吸附特性研究

张双圣[1,2],刘汉湖[1,2,*],张双全[3],罗鹏[3],邱超[1,2]

1. 中国矿业大学 江苏省资源环境信息工程重点实验室,徐州 221116
2. 中国矿业大学环境与测绘学院,徐州 221116
3. 中国矿业大学化工学院,徐州 221116

收稿日期:2010-09-27 **修回日期**:2010-10-19 **录用日期**:2010-10-21

摘要:以污水处理站脱水污泥和煤为原料,通过共热解法制备污泥吸附剂,并将其用于吸附含 Pb^{2+} 的模拟废水. 同时,考察了污泥吸附剂制备过程中热解温度、配比、热解时间、粒径对碘吸附值及产率的影响,以及吸附时间、温度、pH 值、污泥吸附剂投加量对吸附效果的影响,并对其吸附动力学和热力学特性进行了探讨. 结果表明,制备污泥吸附剂的最佳条件为热解温度 900 ℃,煤在混合样中的比例为 20%,热解时间保持 60 min,粒径为 10 ~ 20 目. 所制备的污泥吸附剂的碘吸附值为 321.62 $mg\cdot g^{-1}$,产率为 44.85%,比表面积为 189.23 $m^2\cdot g^{-1}$. 污泥吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附量均随着吸附时间、温度、pH、投加量的增加而增大,并逐渐趋于平衡. 污泥吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附动力学比较符合伪二级吸附动力学方程、二阶段吸附动力学方程,颗粒内扩散过程是吸附速率的控制步骤,但不是唯一的速率控制步骤. Langmuir 等温方程比 Freundlich 等温方程更适合于描述此吸附行为.

关键词:污泥; 煤; 热解; 污泥吸附剂; Pb^{2+}; 吸附动力学; 吸附热力学

文章编号:0253-2468(2011)07-1403-10 **中图分类号**:X703.1 **文献标识码**:A

Lead adsorption properties of a sludge adsorbent prepared from sludge and coal

ZHANG Shuangsheng[1,2], LIU Hanhu[1,2,*], ZHANG Shuangquan[3], LUO Peng[3], QIU Chao[1,2]

1. China University of Mining and Technology, Jiangsu Key Laboratory of Resources and Environmental Information Engineering, Xuzhou 221116
2. School of Environment Science and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116
3. School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116

Received 27 September 2010; **received** in revised form 19 October 2010; **accepted** 21 October 2010

Abstract: A sludge adsorbent was prepared by pyrolysis from wastewater treatment plant sludge and coal. The adsorbent was used to adsorb Pb^{2+} from simulated wastewater. The influences of pyrolysis temperature, mass ratio of coal with sludge, pyrolysis time and diameter of particles on iodine adsorption value and yield were studied, as well as adsorption time, temperature, pH values and the adsorbent amount on adsorption effect. The optimum conditions for the preparation of sludge adsorbent were a pyrolysis temperature of 900℃, mass ratio of coal of 20%, pyrolysis time of 60 min, and diameter of particles 10 ~ 20 mesh. The iodine absorption value of sludge adsorbent is 321.62 $mg\cdot g^{-1}$, the yield is 44.85%, and the specific surface area is 189.23 $m^2\cdot g^{-1}$. The adsorption of Pb^{2+} increases with the adsorption time, temperature, pH value and adsorbent amount, until equilibrium is reached. The adsorption kinetics of Pb^{2+} in the sludge adsorbent accords with the pseudo-second-order kinetics equation and the two-step adsorption kinetics rate equation. The adsorption rate is not only controlled by intra-particle diffusion but also by extra-particle diffusion. Compared with the Freundlich isotherm equation, the Langmuir isotherm equation is more appropriate to describe the adsorption behavior.

Keywords: sludge; coal; pyrolysis; sludge adsorbent; Pb^{2+}; adsorption kinetics; adsorption thermodynamics

1 引言(Introduction)

铅是一种对人体具有很强毒性的重金属,可以通过人的呼吸系统、消化系统或者皮肤直接进入人体,并在体内积累,进而对人体造成损害,具体表现为:影响智力和骨骼发育,造成消化不良和内分泌

基金项目:江苏省级科技创新与成果转化(自然科学基金)专项引导资金项目(No. BK2009097)
Supported by the Special Funds for Scientific and Technological Innovations and the Research Achievements´ Conversion of Jiangsu Province (No. BK2009097)

作者简介:张双圣(1983—),男,E-mail: zhang_shuangsheng@163.com; * 通讯作者(责任作者),E-mail: hanhucumt@sina.com
Biography: ZHANG Shuangsheng (1983—), male, E-mail: zhang_shuangsheng@163.com; * **Corresponding author**, E-mail: hanhucumt@sina.com

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

失调,导致贫血、高血压和心律失常,破坏肾功能和免疫功能等. 目前,针对含铅废水处理的方法不断涌现,其中,吸附法是处理含铅废水的常用方法,活性炭是常用的吸附剂,但由于活性炭原材料主要是不可再生或昂贵资源,且再生费用较高,其广泛应用在一定程度上受到了限制. 因此,低廉吸附剂的开发已经成为目前的研究热点.

污泥是污水处理过程中产生的副产物,研究发现,污泥中含有大量的有机物、重金属及各种致病微生物,且具有容量大、易腐败、有恶臭的特点,如果处理不好,将会造成大范围的二次污染(张树国等,2004). 经过多年对污泥处理处置方案的研究,目前已经有了污泥卫生填埋、土地利用和焚烧等传统处理方法,也有制肥、制作建筑材料、制造混凝土轻质骨粒等新的处理方法(张贺飞等,2010),但污泥的根本出路在于资源化利用(田宁宁等,2000).

污泥中含有一定量的碳质有机物,因此,可将其作为主要原料制备吸附剂. 许多学者侧重于以污泥为原料采用物理活化法或者化学活化法制备活性炭,虽然吸附性能有所提高,但产量很低,而且这两种方法均存在一定的缺陷,如物理活化法活化所需温度高、时间长、能耗高,化学活化法存在活化剂成本高、腐蚀设备、污染环境等问题(范艳青等,2002).

污泥本身挥发分较高,直接将其热解炭化便可制备出以中孔为主的吸附剂. 为提高吸附剂的微孔比例,提高产量,本文以污水处理站脱水污泥为主要原料,添加少量低煤化程度的煤,在高温下热解制备污泥吸附剂,研究制备工艺条件对吸附性能的影响. 同时,运用 BET 法、FTIR 对污泥吸附剂的结构进行表征,并对其吸附 Pb^{2+} 的特性进行实验研究,以期为污泥的资源化利用及开发新型废水吸附剂提供依据.

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 实验材料

实验所用污泥取自中国矿业大学南湖校区污水处理站,含水率约为 86%;煤为神华不粘结煤,污泥与煤的工业分析见表 1.

表 1 试样工业分析(空气干燥基)

Table 1 Industrial analysis of samples (air dried)

试样	水分	灰分	挥发分	固定碳
污泥	10.49%	27.31%	51.65%	10.55%
神华煤	9.00%	6.33%	30.99%	53.68%

2.2 实验仪器

马弗炉,PHS-3CA 型精密酸度计,FA1004 型电子天平,HYG-Ⅱa 型迴转式恒温调速摇瓶柜,TAS-990(AFG) 原子吸收分光光度计,DHG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱,Autosorb-1-MP 型气体吸附仪(美国 Quantachrome 公司),Thermo Nicolet 380 型红外光谱仪.

2.3 实验方法

2.3.1 污泥吸附剂的制备 首先将神华煤粉碎至 200 目以下,按不同比例(以空气干燥基计)添加到脱水污泥中,搅拌均匀;在室温下静置 24 h 后放入到鼓风干燥机中,在 105 ℃下干燥 12 h;然后粉碎至不同粒径,称取 10 g 放入 100 mL 带盖坩埚中,不同温度下在马弗炉中热解一定时间;热解产物粉碎至 100 目以下,最终得到粉末状的污泥吸附剂产品,并按下式计算产率(Φ).

$$\Phi = 1 - \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中,m_0为混合样干燥基质量(g),m 为混合样热解后质量(g).

2.3.2 污泥吸附剂性能表征 碘吸附值的测定依据《煤质颗粒活性炭试验方法-碘吸附值的测定》(GB/T 7702.7—1997);FT-IR 由 Thermo Nicolet 380 型红外光谱仪测定;比表面积及孔径分布用美国 Quantachrome 公司的 Autosorb-1-MP 型气体吸附仪测定.

2.3.3 含 Pb^{2+} 模拟废水吸附试验 取 50 mL 不同初始浓度(35 mg·L^{-1}、45 mg·L^{-1})的含 Pb^{2+} 模拟废水,用 0.01 mol·L^{-1} NaOH 或 HNO_3 溶液调节 pH 值,置于 100 mL 具塞锥形瓶中,加入一定量的污泥吸附剂. 在不同温度(273、283、293、303、313 K)、振荡频率为 150 r·min^{-1} 的条件下振荡一定时间,吸附后的溶液用 0.45 μm 滤膜过滤,原子吸收法测量 Pb^{2+} 剩余浓度 C_t,并按照公式(2)和(3)计算污泥吸附剂对 Pb^{2+} 的去除率 η 及污泥吸附剂的吸附量 q_t(mg·g^{-1}).

$$\eta = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (3)$$

式中,C_0为吸附前废水中 Pb^{2+} 初始浓度(mg·L^{-1});C_t为 t 时刻废水中 Pb^{2+} 浓度(mg·L^{-1});V 为废水体积(L);m 为污泥吸附剂的质量(g);η 为 t 时刻污泥

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

吸附剂对 Pb^{2+} 的去除率; q_t 为 t 时刻污泥吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附量($mg \cdot g^{-1}$) .

3　结果 (Results)

3.1　污泥吸附剂的制备

3.1.1　热解温度对污泥吸附剂碘吸附值及产率的影响　在混合样中神华煤比例为 30%,热解时间保持 40 min,粒径为 10 ~ 20 目的条件下考察热解温度对污泥吸附剂碘吸附值及产率的影响,结果如图 1 所示. 从图 1a 可以看出,在热解温度范围内,碘吸附值随着温度的升高先增大后减小,然后又有一个上升的过程; 污泥吸附剂的产率却是随着温度的升高而逐渐减小. 450 ℃时碘吸附值出现 1 个峰值,达到 396.84 $mg \cdot g^{-1}$,650 ℃时出现谷值(143.33 $mg \cdot g^{-1}$) ,之后随着温度的升高,碘吸附值逐渐增大,900 ℃时达到 281.77 $mg \cdot g^{-1}$,比谷值提高了 96.59%,但较峰值降低了 29.00%. 热解产物的产率在 350 ~ 500 ℃的热解温度范围内降低了 11.97%,而在 500 ~ 900 ℃的温度范围内降低了 12.44%,这表明在 350 ~ 500 ℃之间有机物的挥发反应是非常剧烈的.

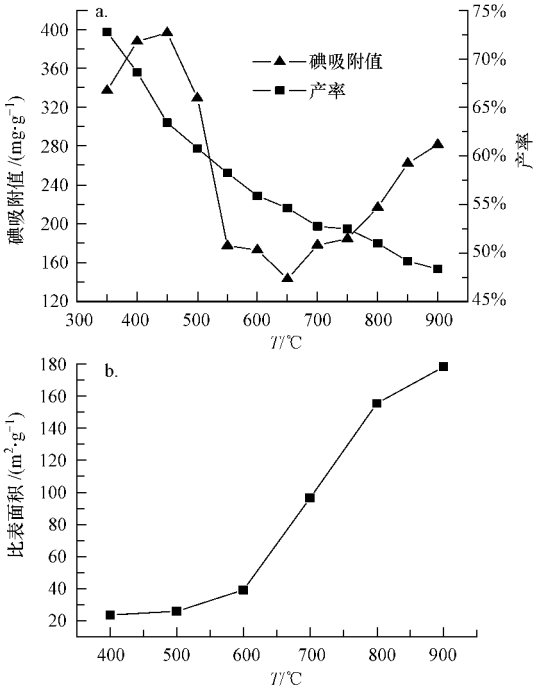


图 1　热解温度对碘吸附值、产率(a)及比表面积(b)的影响

Fig. 1　Effect ofpyrolysis temperature on iodine adsorption value, productivity(a) and specific surface area(b)

热解温度对吸附剂比表面积的影响见图 1b. 从图 1b 可以看出,随着热解温度的升高,污泥吸附剂的比表面积不断增大,这就与图 1a 中 400 ℃的碘吸附值高于 900 ℃的对应值的实验结果相矛盾(比表面积最小,碘吸附值却最大) ,推断在较低热解温度时,热解产物表面产生了氧化性或还原性的活性基团.

400 ℃与 900 ℃时污泥吸附剂的红外光谱图见图 2. 两个热解温度下,在 1000 ~ 1200 cm^{-1} 出现 C—O 的伸缩振动峰,1500 ~ 1600 cm^{-1} 处出现 N ═O 峰,1620 ~ 1680 cm^{-1} 处出现 C ═C 峰,2700 ~ 3000 cm^{-1} 处出现 C—H 峰、3445 cm^{-1} 附近出现 O—H 峰. 在 400 ℃下 1400 cm^{-1} 附近处出现羧酸盐的吸收峰,而 900 ℃下此峰消失,这是由于官能团的热稳定顺序为—OH > C ═O > —COOH > $—OCH_3$,羰基在 400 ℃左右裂解,而—OH 热稳定性大,900 ℃也不易全部脱落. 因此,与 900 ℃相比,400 ℃时吸附剂表面存在更大量的羟基. 由于羟基具有还原性,可与碘发生氧化还原反应,而吸附及氧化还原反应的同时作用,使得滤液中 I_2 含量降低,从而使硫代硫酸钠用量的减少,导致 400 ℃左右时碘吸附值升高.

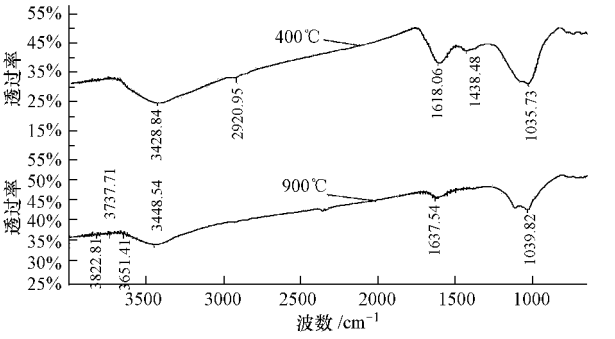


图 2　400 ℃与 900 ℃时污泥吸附剂的 FTIR 图谱

Fig. 2　FTIR spectra of sludge adsorbent calcined at 400 ℃ and 900 ℃

3.1.2　煤在混合样中所占比例对污泥吸附剂碘吸附值及产率的影响　在热解温度为 900 ℃,热解时间保持 40 min,粒径为 10 ~ 20 目的条件下,混合样中煤所占比例(以下简称配比) 对碘吸附值、产率、比表面积及孔径的影响见图 3. 由图 3a 可知,污泥吸附剂的碘吸附值及产率随着煤样配比的增大而增大. 这主要是由于污泥与煤的结构及性质不同造成的: 污泥的主要成分为糖类、蛋白质和脂肪等有机物; 煤是以芳香和氢化芳香结构为基本结构单元,在基本结构单元中平均包含三或四个芳香环或氢化芳香环,其中含有一定量的 O、N、S 杂原子,各单元之间通过醚或脂肪链连接形成大分子结构. 在

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

热解过程中混合样发生大分子的键断裂、异构化、裂解残留物的缩聚等反应，其中，污泥中有机物含量高(表 1)，而且键能较弱，热解过程中易于分解，在 900 ℃高温条件下，会不断生成中孔，甚至大孔；而煤中芳香族化合物键能强，且含碳量高，相同温度下易于形成微孔. 因此，随着混合样中煤比例的增加，比表面积不断增大(图 3b、3c)，相应的碘吸附值及产率增大.

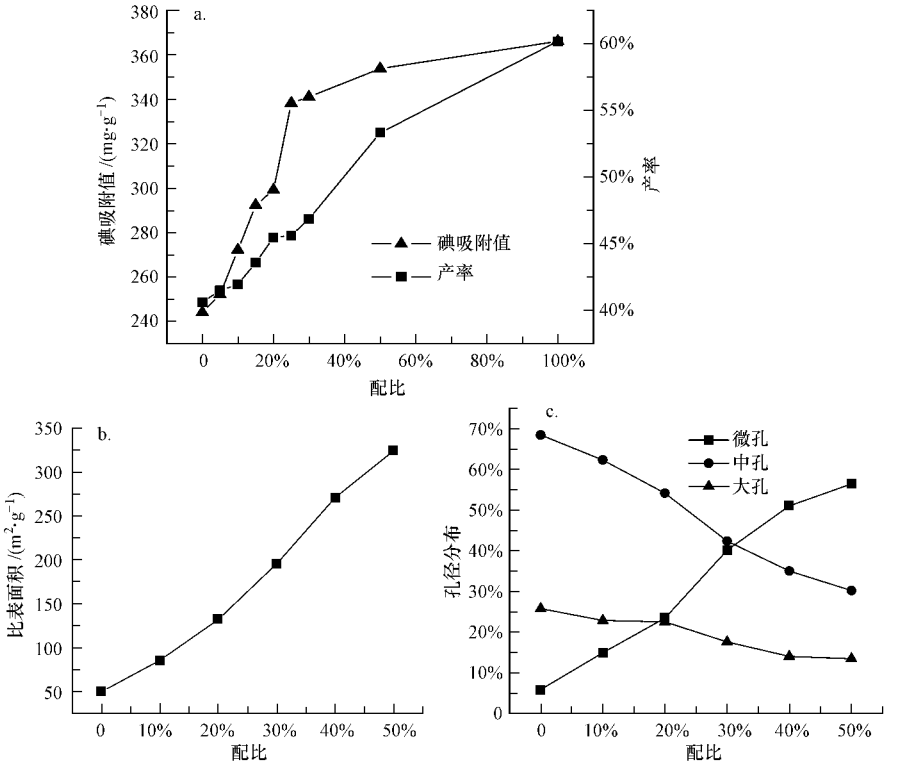


图 3 试样中煤所占比例对碘吸附值和产率(a)、比表面积(b)、孔径分布(c)的影响

Fig. 3 Effect of the proportion of coal in the sample on iodine adsorption value and productivity (a), specific surface area(b), pore size distribution (c)

3.1.3 **热解时间对污泥吸附剂碘吸附值及产率的影响** 在热解温度为 900 ℃，煤样配比为 30%，粒径为 10 ~ 20 目的条件下，热解时间对污泥吸附剂碘吸附值及产率的影响见图 4. 由图 4 可知，随着热解时间的增长，污泥吸附剂的碘吸附值随着热解时间的延长而增大，在 90 min 时达到最大值 440.72 $m^2 \cdot g^{-1}$，之后有一个下降的趋势，污泥吸附剂的产率随着热解时间的延长由热解初期的 49.05% 逐渐下降到热解结束时的 38.06%. 这主要是由于混合样在热解过程中不断发生有机质的裂解、裂解产物轻质部分的挥发、裂解残余物的缩聚、挥发产物在溢出过程中的分解及化合、缩聚产物的进一步分解、再聚合过程等. 在这一系列的连续过程中，挥发分不断减少，造成产率下降，固定碳含量增加，发达的孔径不断生成，碘吸附值不断增大. 超过 90 min 后，可能是由于热解持续时间过长，导致已经生成的孔径被穿透破坏，使得微孔、中孔变成大孔，吸附性能降低，碘吸附值下降.

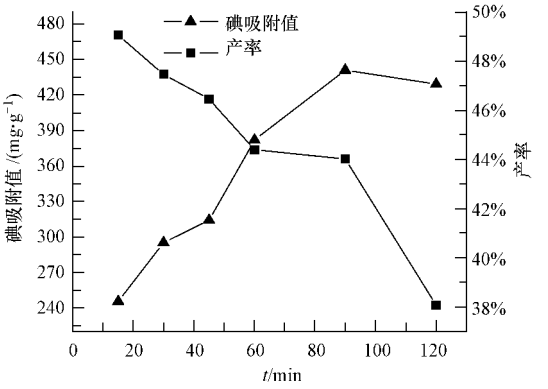


图 4 热解时间对碘吸附值及产率的影响

Fig. 4 Effect of pyrolysis time on iodine adsorption value and productivity

3.1.4 **粒径对污泥吸附剂碘吸附值及产率的影响** 在热解温度为 900 ℃，配比为 30%，热解时间保

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

持 40 min 的条件下,混合样粒径对污泥吸附剂碘吸附值及产率的影响见图 5. 由图 5 可知,随着混合样粒径的减小,污泥吸附剂的碘吸附值与产率表现出相反的变化趋势,在 60 ~ 80 目处碘吸附值出现峰值,产率却出现谷值,但总体来讲碘吸附值的变化幅度并不大,最大值与最小值仅相差 47 $mg \cdot g^{-1}$. 这主要是由于粒径的变化会使传热传质对热解过程产生影响(庞雁原等,1994). 不同粒径的混合物其内部经历的温度-时间历程不同,随着粒径的增大,混合样在热传递过程中出现"滞后"现象,影响粒径中心处的温度-时间历程,同时粒径增大,挥发分的析出阻力增大. 对于 60 ~ 80 目以下的混合样却出现与上述理论相违背的现象,这主要是由于实验中混合样并没有搅动,始终处于堆积状态,随着粒径的减小,混合样颗粒间的距离会越来越小,最后可以等同于一个粒径越来越大的独立实体,造成传热"滞后",挥发分不易析出的现象. 因此,在粒径小于 60 ~ 80 目时,随着粒径的增大,碘吸附值逐渐减小,而产率不断增大.

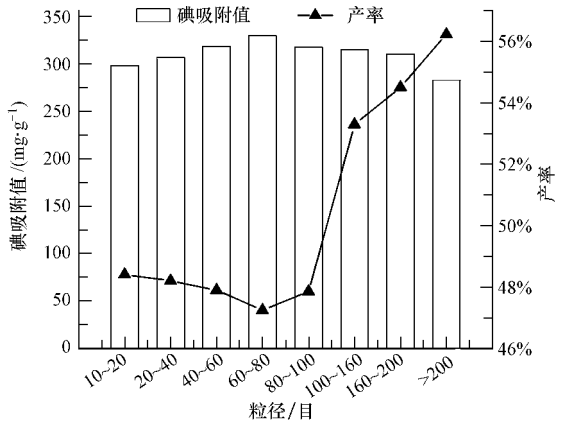


图 5　混合样粒径对污泥吸附剂碘吸附值及产率的影响

Fig. 5　Effect of diameter of particles on iodine adsorption value and productivity

3.1.5　污泥吸附剂最佳制备工艺参数　采用四因素四水平正交试验设计 L16(4^4),四因素是指: 热解温度 A、煤在混合样中所占比重(简称配比) B、热解时间 C、粒径 D; 四水平是指: 热解温度 A_i 分别为 600、700、800、900 ℃,配比 B_i 分别为 0、10%、20%、30%,热解时间 C_i 分别为 30、60、90、120 min,粒径 D_i 分别为 10 ~ 20 目、40 ~ 60 目、80 ~ 100 目、160 ~ 200 目($i = 1,2,3,4$). 按照四因素四水平正交设计 L16(4^4) 及污泥吸附剂的制备工艺,以碘吸附值作为评价指标进行正交试验分析,结果见表 2.

表 2　正交试验结果

Table 2　Results of orthogonal test

试验号	热解温度 A_i/℃	配比 B_i	热解时间 C_i/min	粒径 D_i/目	碘吸附值/($mg \cdot g^{-1}$)
1	600	0	30	10 ~ 20	165.72
2	600	10%	60	40 ~ 60	160.27
3	600	20%	90	80 ~ 100	165.85
4	600	30%	120	160 ~ 200	158.86
5	700	0	60	80 ~ 100	176.78
6	700	10%	30	160 ~ 200	169.82
7	700	20%	120	10 ~ 20	232.02
8	700	30%	90	40 ~ 60	222.15
9	800	0	90	160 ~ 200	180.77
10	800	10%	120	80 ~ 100	222.41
11	800	20%	30	40 ~ 60	180.81
12	800	30%	60	10 ~ 20	237.40
13	900	0	120	40 ~ 60	127.14
14	900	10%	90	10 ~ 20	256.80
15	900	20%	60	160 ~ 200	331.07
16	900	30%	30	80 ~ 100	242.91
K_1	650.70	650.41	759.26	891.94	
K_2	800.77	809.30	905.52	690.37	
K_3	821.39	909.75	825.57	807.96	
K_4	957.93	861.31	740.44	840.52	
k_1	162.68	162.60	189.81	222.99	
k_2	200.19	202.32	226.38	172.59	
k_3	205.35	227.44	206.39	201.99	
k_4	239.48	215.33	185.11	210.13	
极差 R	76.80	64.84	41.27	50.39	
优方案	4	3	2	1	

注: K_1 行数据分别表示温度(A)、配比(B)、热解时间(C)、粒径(D)的第 1 水平碘吸附值之和,K_2、K_3、K_4 含义类似; k_1 行数据分别表示湿度(A)、配比(B)、热解时间(C)、粒径(D)的第 1 水平碘吸附值之和的平均值,如 $k_1(A) = K_1(A)/4$.

由表 2 可知,在考察的范围内各因素各水平的极差 $R_A > R_B > R_D > R_C$,表明在用污泥与煤混合热解制备吸附剂时,热解温度影响最大,配比次之,粒径影响较小,热解时间影响最小. 最好的制备方案是 $A_4B_3C_2D_1$,即热解温度为 900 ℃,配比为 20%,热解时间保持 60 min,粒径选择 10 ~ 20 目.

根据上述污泥吸附剂的最佳制备工艺参数制备污泥吸附剂,其主要吸附参数见表 3.

表 3　污泥吸附剂主要吸附参数

Table 3　The main adsorption characteristics of sludge adsorbent

碘吸附值/($mg \cdot g^{-1}$)	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔径分布		
		微孔	中孔	大孔
321.62	189.23	45.72%	42.11%	12.17%

3.2　污泥吸附剂对含 Pb^{2+} 模拟废水的吸附

利用制得的污泥吸附剂对含 Pb^{2+} 模拟废水进行吸附实验,考察吸附时间、温度、pH 值及污泥吸附

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

剂投加量对吸附效果的影响，并对其吸附动力学和热力学特性进行了探讨.

3.2.1 吸附时间及溶液初始浓度对吸附量和去除率的影响 当温度 $T=303$ K，Pb^{2+} 初始浓度 C_0 分别为 35 mg·L^{-1} 和 45 mg·L^{-1} 时，吸附时间 t 对吸附量 q_t、去除率 η 的影响如图 6 所示.

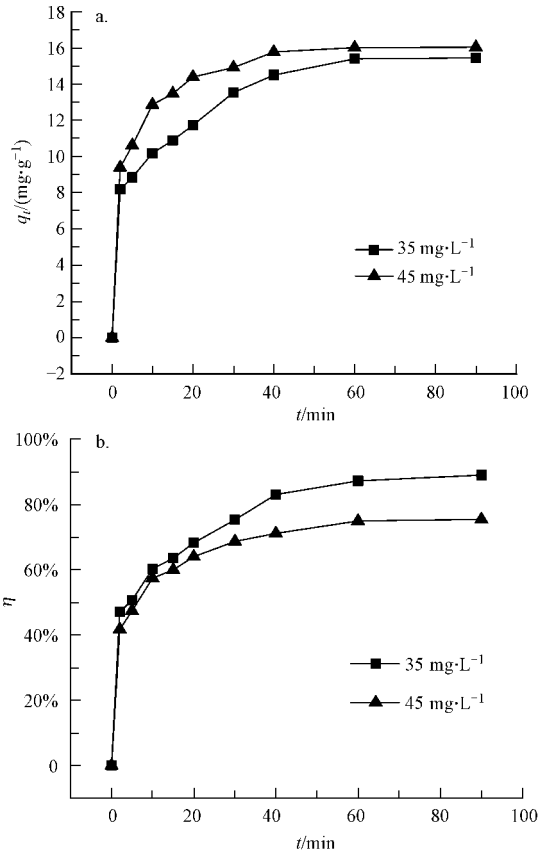


图 6 不同初始浓度时 Pb^{2+} 的 q_t-t（a）曲线和 η-t（b）曲线

Fig. 6 Plot of q_t-t (a) and η-t (b) for Pb^{2+} at different initial concentrations

由图 6 可知，污泥吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附量和去除率均随吸附时间的增加而增大，2 min 时污泥吸附剂对初始浓度为 35 mg·L^{-1} 和 45 mg·L^{-1} 的 Pb^{2+} 的去除率就可分别达到 47.08% 和 41.67%；在吸附时间超过 60 min 后，去除率趋于平衡；90 min 时污泥吸附剂对初始浓度为 35 mg·L^{-1} 和 45 mg·L^{-1} 的 Pb^{2+} 的去除率分别为 89.00% 和 75.43%，分别比 60 min 时的去除率仅提高 1.74% 和 0.48%. 这是因为吸附开始时 Pb^{2+} 浓度较高，其向吸附剂表面、中大孔的扩散速度较快，表现为吸附速率较大；随着吸附的进行，溶液中 Pb^{2+} 浓度降低，扩散速度降低，同时由于吸附剂有效吸附位的减少，造成吸附速率下降，吸附量增加缓慢. 可见实际应用中吸附时间取 1 h 比较合理.

3.2.2 温度对 Pb^{2+} 去除率的影响 在 Pb^{2+} 初始浓度为 35 mg·L^{-1}，吸附时间为 1 h 的条件下，温度对 Pb^{2+} 去除率的影响如图 7 所示. 由图 7 可知，污泥吸附剂对 Pb^{2+} 的去除率 η 随温度的升高而增大，超过 30 ℃后，去除率提高不显著. 主要原因如下（孙卫玲等，2002）：①温度升高使吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附速率增大，吸附量也随之增加；②该吸附过程是一个包括化学吸附的吸热过程，温度升高有利于吸附的进行；③离子交换吸附是吸热反应，温度升高有利于吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附. 30 ℃时 Pb^{2+} 去除率达到 91.90%，比 0 ℃时的去除率提高 20.95%，而较 40 ℃的对应值仅降低 1.37%，因此，污泥吸附剂对 Pb^{2+} 的处理适宜常温操作，尤其在 30 ℃左右效果较佳.

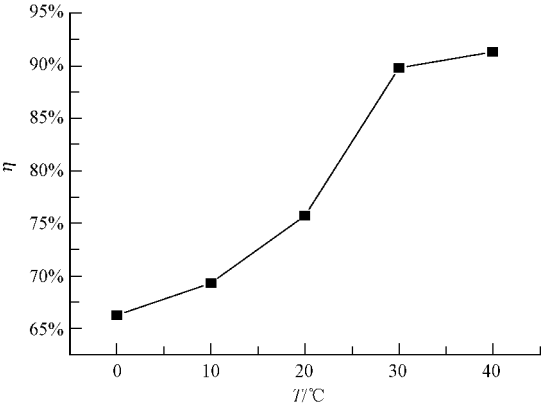


图 7 温度对 Pb^{2+} 去除率的影响

Fig. 7 Effect of temperature on the removal rate of Pb^{2+}

3.2.3 溶液 pH 对 Pb^{2+} 去除率的影响 在 Pb^{2+} 初始浓度为 35 mg·L^{-1}，吸附时间为 1 h，温度为 303 K 的条件下，考察了溶液 pH（在加入污泥吸附剂之前的溶液 pH 值）对 Pb^{2+} 去除率的影响，结果见图 8. 由图 8 可知，污泥吸附剂对 Pb^{2+} 的去除率随 pH 的增大而增大，最后趋于平衡（接近 100%）. 这是因为污泥吸附剂表面含有羟基等基团（如图 2 的解析），其对重金属离子的吸附行为主要是通过发生表面络合反应实现的. 酸性条件下，体系中存在的大量游离的 H^+ 和 H_3O^+ 会与 Pb^{2+} 竞争吸附位置，使得污泥吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附量随酸性的增加而降低；在 pH >7 时，Pb^{2+} 首先会发生水解生成 $Pb(OH)_2$ 沉淀，然后其与 Pb^{2+} 一同被吸附剂吸附；随着 pH 的继续增大，$Pb(OH)_2$ 会不断发生溶解，生成亚铅酸盐 $Pb(OH)_4^{2-}$，此时溶液中几乎不存在 Pb^{2+}，去除率达到最大并趋于平衡.

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

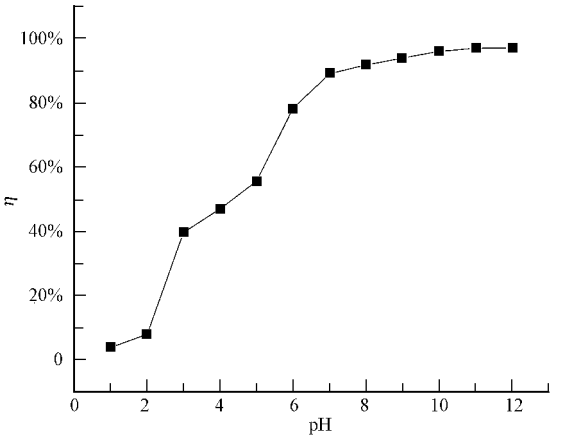


图 8　溶液 pH 对 Pb^{2+} 去除率的影响

Fig. 8　Effect of pH on the removal rate of Pb^{2+}

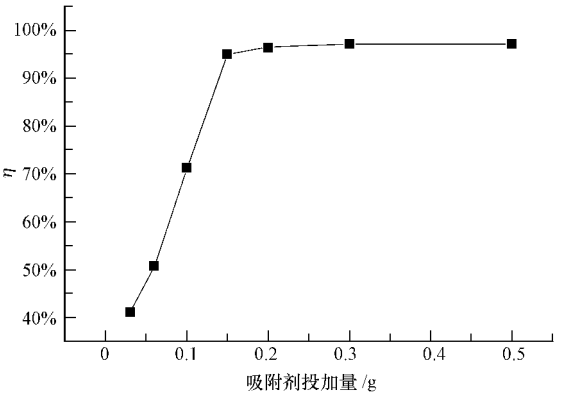


图 9　污泥吸附剂投加量对 Pb^{2+} 去除率的影响

Fig. 9　Effect of dosage of sludge adsorbent on the removal rate of Pb^{2+}

3.2.4　**污泥吸附剂投加量对 Pb^{2+} 去除率的影响**　在 Pb^{2+} 初始浓度为 35 mg·L^{-1}，吸附时间为 1 h，温度为 303 K，pH = 7 的条件下，考察污泥吸附剂投加量对 Pb^{2+} 去除率的影响，结果见图 9. 由图 9 可知，污泥吸附剂对 Pb^{2+} 的去除率随着污泥吸附剂投加量的增加而增大，当投加量为 0.15 g 时，Pb^{2+} 去除率达到 94.98%，以后逐渐趋于平衡，当投加量为 0.5 g 时，Pb^{2+} 的去除率为 97.12%，去除率也仅提高了 2.14%. 这是因为污泥吸附剂投加量的增加会使吸附表面积增大，吸附官能团增多，因而 Pb^{2+} 的去除率提高; 而达到最大去除率后，去除率不再随污泥吸附剂投加量的增加而增大，这主要是因为去除率达到最大时溶液中的 Pb^{2+} 浓度相对降低，造成 Pb^{2+} 扩散至吸附剂表面并被吸附的驱动力减小; 另外，过量的吸附剂聚集使吸附剂的有效表面积增加有限(王开峰等，2010). 从吸附剂投加量的经济性及对 Pb^{2+} 的去除效果等方面考虑，污泥吸附剂的投加量以 0.15 g 为宜.

3.2.5 **吸附动力学**　为全面研究污泥吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附动力学特性，实验采用伪一级吸附模型(Wu *et al.*，2005)、伪二级吸附模型(Yang *et al.*，2005; Yeddou *et al.*，2005)、二阶段吸附模型(Hiroki *et al.*，2003)及颗粒内扩散模型(Ho *et al.*，1998)对吸附数据进行拟合，动力学方程的积分形式如式(4) ~(7)所示.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{4}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^{\,2}} + \frac{t}{q_e} \tag{5}$$

$$q_t = q_e - A_1 e^{-k_{h1} t} - A_2 e^{-k_{h2} t} \tag{6}$$

$$q_t = k_p t^{0.5} + c \tag{7}$$

式中，q_t 和 q_e 分别是 t 时刻和平衡态时的吸附量(mg·g^{-1}); k_1 为伪一级吸附速率常数(min^{-1}); k_2 为伪二级吸附速率常数(g·mg^{-1}·min^{-1}); k_{h1} 和 k_{h2} 分别代表两个不同吸附阶段的吸附动力学速率常数(min^{-1}); A_1 和 A_2 分别代表两个不同吸附阶段的频率因子; k_p 为颗粒内扩散常数(mg·g^{-1}·$min^{-0.5}$)，c 为常数.

按照上述 4 种动力学模型，对图 6a(吸附量-吸附时间)的实验数据进行拟合，拟合结果见图 10 及表 4.

表 4　不同初始浓度下 Pb^{2+} 的动力学参数

Table 4　Kinetic parameters for Pb^{2+} at different initial concentrations

C_0 / (mg·L^{-1})	伪一级动力学方程		伪二级动力学方程		
	k_1 /min^{-1}	R^2	q_e /(mg·g^{-1})	k_2 /min^{-1}	R^2
35	0.03488	0.8901	16.3613	0.01141	0.9953
45	0.06241	0.9148	16.5536	0.02279	0.9994

C_0 / (mg·L^{-1})	二阶段动力学方程				颗粒内扩散方程		
	q_e / (mg·g^{-1})	k_{h1} / /min^{-1}	k_{h2} / /min^{-1}	R^2	k_p / (g·mg^{-1}·$min^{-0.5}$)	c	R^2
35	16.0089	6.4292	0.03907	0.9953	1.0172	7.0872	0.9247
45	16.0075	2.5637	0.07713	0.9971	0.7844	9.8109	0.8594

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

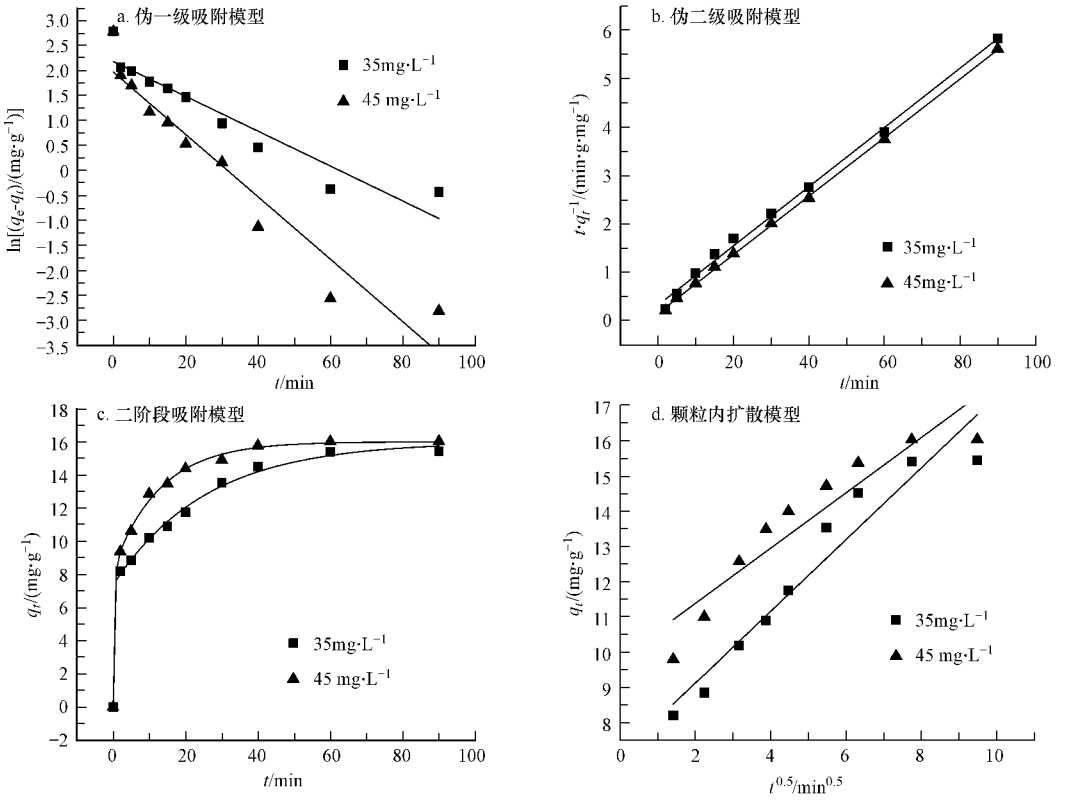


图 10 不同初始浓度时 Pb^{2+} 的 4 种动力学方程拟合曲线

Fig. 10 Four types of kinetic plots for Pb^{2+} at different initial concentrations

比较表 4 中各个方程拟合的可决系数 R^2 可知，4 种动力学方程均能在一定程度上描述污泥吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附行为，其中，伪一级吸附动力学方程的拟合程度较差，R^2 均小于 0.95. 这是因为伪一级吸附动力学方程本身具有局限性，伪一级模型作图前需要知道 q_e 值，但在实际吸附操作过程中，真正达到吸附平衡需要很长时间，在实验过程中不可能准确测得其平衡吸附量，因此，伪一级吸附动力学方程往往只适合于吸附初始阶段的动力学描述.

污泥吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附过程能够很好地符合伪二级吸附动力学方程（$R^2 > 0.99$），说明伪二级吸附动力学方程包含吸附的所有过程，如外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内部扩散等（Chang *et al.*，2004），能够真实地反映出 Pb^{2+} 在污泥吸附剂上的吸附机理.

二阶段吸附动力学方程也能够很好地描述污泥吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附过程（$R^2 > 0.99$），其中，k_{h1} 值远大于 k_{h2} 值，这说明污泥吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附主要集中在第一阶段，第二阶段的吸附速率很小. 这是由于在第一阶段，Pb^{2+} 先是快速地、不定向地吸附在吸附剂表面的活性点位上，使其表面不均匀地挤满了 Pb^{2+}；在第二阶段，这些聚集的 Pb^{2+} 发生定向排列，使得污泥吸附剂表面又产生了一些吸附空位，从而有利于其从溶液中吸附更多的 Pb^{2+}（解建坤等，2007）.

当颗粒内扩散方程中 q_t 与 $t^{0.5}$ 呈现良好的线性关系且通过原点时，则说明物质在颗粒内扩散过程是吸附速率的唯一控制步骤（Mamdouh，1999）. 由表 4 可知，Pb^{2+} 的 q_t 与 $t^{0.5}$ 呈现出较好的线性关系，但 c 均不等于 0，即不通过原点，这表明 Pb^{2+} 在污泥吸附剂上吸附的颗粒内扩散过程是该吸附速率的控制过程，但不是唯一的速率控制步骤，这也说明吸附速率同时还受颗粒外扩散过程控制，这可能是由于污泥吸附剂中灰分脱出时阻碍 Pb^{2+} 在表面的扩散造成的.

3.2.6 **吸附等温线** 分别在 10、20、30℃ 下作吸附等温线，结果见图 11. 由图 11 可知，各温度条件下的吸附等温线均为第 Ⅰ 类吸附等温线，吸附以单分子吸附层的化学吸附为主.

对实验数据分别采用 Langmuir 和 Freunlich 吸附等温式进行处理，其线性形式如式（8）和式（9）所示.

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

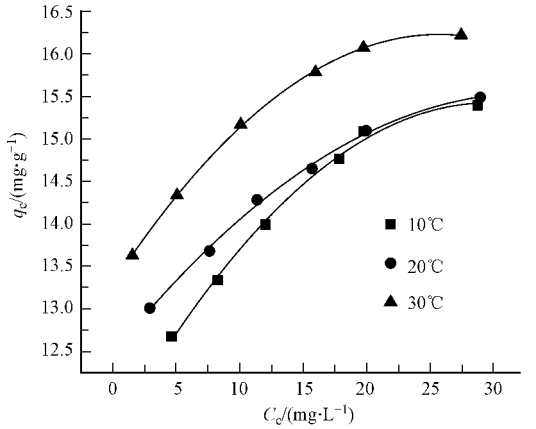


图 11　吸附等温线

Fig. 11　The adsorption isotherm curves

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{kq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (8)$$

$$\ln q_e = \frac{1}{n}\ln C_e + \ln k_F \quad (9)$$

式中，C_e为吸附平衡时溶液的质量浓度(mg·L^{-1})；q_e为平衡吸附量(mg·g^{-1})；q_m为吸附剂的最大吸附量(mg·g^{-1})；k 为 Langmuir 常数(L·mg^{-1})；n 为浓度指数，$n>1$ 表示优惠吸附；k_F为吸附平衡常数. 数据拟合结果见图 12 及表 5.

Langmuir 吸附等温式是单分子层吸附模式，Freundlich 吸附等温式是多分子层不均匀吸附模式. 由图 12 及表 5 可知，Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程均可以很好地描述不同温度下污泥吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附规律，但 Langmuir 方程比 Freundlich 方程更适于描述此过程. 这说明 Pb^{2+} 在污泥吸附剂上的吸附符合单分子层吸附形式，该过程属于物理吸附与化学吸附并存的物理运动过程(徐啸等，2010) . 随着温度的升高，最大吸附量 q_m 与 Langmuir 常数 k 均不断增大，这说明 Pb^{2+} 在污泥吸附剂上的吸附是一个吸热过程，提高温度有利于吸附的进行. 在 Freundlich 方程中，k 和 n 可用来反映吸附剂和吸附质的性质. 由表 5 可知，随着温度的升高，k 值增大，且 $1/n$ 值均小于 0.5，说明 Pb^{2+} 在污泥吸附剂上是向着有利于吸附的方向进行的.

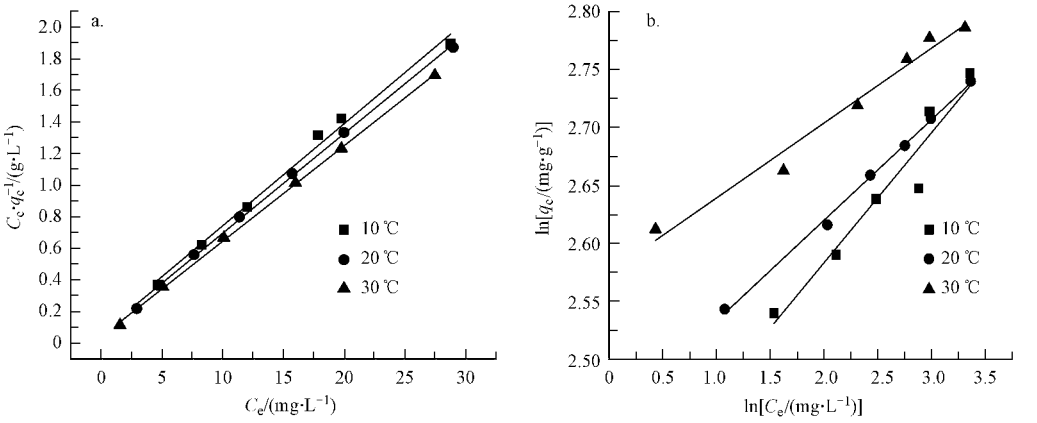


图 12　Langmuir(a)和 Freundlich(b)吸附等温线

Fig. 12　The Langmuir adsorption isotherms(a)　and Freundlich adsorption isotherms(b)

表 5　Pb^{2+} 的吸附等温线参数

Table 5　The parameters of adsorption isotherms for Pb^{2+}

T/℃	Langmuir 吸附等温方程			Freundlich 吸附等温方程		
	q_m/(mg·g^{-1})	n	R^2	n	k_F	R^2
10	15.4727	0.6741	0.9911	8.9206	10.5809	0.9212
20	15.8504	0.9855	0.9984	11.5314	11.5477	0.9967
30	16.5317	1.5486	0.9994	15.4895	13.1274	0.9727

4　结论(Conclusions)

1) 本研究中制备污泥吸附剂的最佳条件为热解温度 900 ℃，煤在混合样中的比重为 20%，热解时间保持 60 min，粒径为 10 ~ 20 目，所制备的污泥吸附剂的碘吸附值可达 321.62 mg·g^{-1}，产率为 44.85%，比表面积为 189.23 m^2·g^{-1}.

2) 污泥吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附量均随着吸附时

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

间、温度、pH、投加量的增加而增大，并逐渐趋于平衡.

3) 污泥吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附动力学比较符合伪二级吸附动力学方程、二阶段吸附动力学方程，颗粒内扩散过程是吸附速率的控制步骤，但不是唯一的速率控制步骤.

4) Pb^{2+} 的二阶段吸附速率常数 k_{h1}、k_{h2} 均随着 Pb^{2+} 初始浓度的增大而增大，且 $k_{h1} > k_{h2}$，说明吸附过程主要发生在第一阶段.

5) Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程均可以很好地描述不同温度下污泥吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附规律，但 Langmuir 方程比 Freundlich 方程更适于描述此过程，Pb^{2+} 在污泥吸附剂上的吸附符合单分子层吸附形式.

责任作者简介：刘汉湖(1965—)，男，教授，博导，主要从事水污染控制工程教学与科研工作. E-mail: hanhucumt@sina.com.

参考文献(References)：

Chang M Y, Juang R S. 2004. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 278(1): 18-25

范艳青，冯晓锐，陈雯，等. 2002. 活性炭制备技术及发展 [J]. 昆明理工大学学报，27(5): 17-20

Fan Y Q, Feng X R, Chen W, *et al*. 2002. The technology and development of active carbon preparation [J]. Journal of Kunming University of Science and Technology, 27(5): 17-20(in Chinese)

Hiroki Nagaoka, Toyoko Imae. 2003. Analytical investigation of two-step adsorption kinetics on surfaces [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 264: 335-342

Ho Y S, McKay G. 1998. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood [J]. Transactions of the Institution of Chemical Engineers, 76: 183-191

Mamdouh M N. 1999. Intraparticle diffusion of basic red and basic yellow dyes on palm fruit bunch [J]. Water Science and Technology, 40(7): 133-139

庞雁原，戴和武，杜铭华. 1994. 影响煤化工转化过程中酚类产生的因素 [J]. 煤炭转化，17(1): 89-93

Pang Y Y, Dai H W, Du M H. 1994. Factors of influencing the phenols production in coal conversion [J]. Coal Conversion, 17(1): 89-93(in Chinese)

孙卫玲，倪晋仁. 2002. 泥沙吸附重金属研究中的若干关键问题 [J]. 泥沙研究，(6): 53-59

Sun W L, Ni J R. 2002. Key issues in heavy-metal sorption by sediments [J]. Journal of Sediment Research, (6): 53-59(in Chinese)

田宁宁，王凯军，杨丽萍，等. 2000. 污水处理厂污泥处置及利用途径研究 [J]. 环境保护，11(2): 18-20

Tian N N, Wang K J, Yang L P, *et al*. 2000. Technology evaluation on disposal and utilization of excess activated sludge [J]. Environmental Protection, 11(2): 18-20(in Chinese)

王开峰，彭娜，涂常青，等. 2010. 非活体生物质对水中活性艳红 X-3B 的吸附研究 [J]. 环境工程学报，4(2): 309-314

Wang K F, Peng N, Tu C Q, *et al*. 2010. Study on adsorption of reactive brilliant red X-3B in water by non-living biomass material [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 4(2): 309-314(in Chinese)

Wu F C, Tseng R L, Hu C C. 2005. Comparisons of pore properties and adsorption performance of KOH-activated and steam activated carbon [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 80: 95-106

解建坤，岳钦艳，于慧，等. 2007. 污泥活性炭对活性艳红 K-2BP 染料的吸附特性研究 [J]. 山东大学学报(理学版)，42(3): 64-70

Xie J K, Yue Q Y, Yu H, *et al*. 2007. Adsorptive properties of sludge activated carbon to Brilliant Red K-2BP [J]. Journal of Shandong University, 42(3): 64-70(in Chinese)

徐啸，刘伯羽，邓正栋. 2010. 活性炭吸附重金属离子的影响因素分析 [J]. 能源环境保护，24(2): 48-50

Xu X, Liu B Y, Deng Z D. 2010. Analysis of decisive parameters in activated carbons adsorption of heavy metals [J]. Energy Environmental Protection, 24(2): 48-50(in Chinese)

Yang X Y, AI Duri Bushra. 2005. Kinetic modeling of liquid phase adsorption of reactive dyes on activated carbon [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 287: 25-34

Yeddou N, Bensmaili A. 2005. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by clay-wood sawdust mixture [J]. Desalination, 185: 499-508

张贺飞，徐燕，曾正中，等. 2010. 国外城市污泥处理处置方式研究及对我国的启示 [J]. 环境工程，28(S1): 434-438

Zhang H F, Xu Y, Zeng Z Z, *et al*. 2010. Municipal sludge treatment way overseas and its enlightenment to China [J]. Environmental Engineering, 28(S1): 434-438(in Chinese)

张树国，吴志超，张善发，等. 2004. 上海市污水处理厂污泥处置对策研究 [J]. 环境工程，22(1): 75-78

Zhang S G, Wu Z C, Zhang S F, *et al*. 2004. Study of countermeasures for sludge disposals of Shanghai wastewater treatment plants [J]. Environmental Engineering, 22(1): 75-78(in Chinese)

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net