

钡改性污泥陶粒对废水中 Cr(VI) 的吸附性能研究

张彦平¹ 程恒卫² 路广平¹ 张 越¹

(1.河北工业大学土木与交通学院,天津 300401;2.中国核电工程有限公司,北京 100840)

摘 要 以污水厂污泥、粉煤灰为主要原料制备污泥陶粒,并采用 BaCl₂ 浸泡、焙烧的方法对其进行改性,制得钡改性污泥陶粒(Ba-SC),考察了其在水中 Cr(VI) 的吸附性能、动力学及吸附等温线,并采用扫描电子显微镜(SEM)对其进行了表征。结果表明:Ba-SC 对 Cr(VI) 的去除效果远高于 SC,且吸附效果受 pH 影响较大,在 pH≥7 时对 Cr(VI) 的去除率可达 90% 以上。SEM 结果显示,负载在污泥陶粒表面的 Ba 可吸附 Cr(VI) 并与之反应形成正交晶型的结晶体。Ba-SC 对 Cr(VI) 的吸附过程符合准二级动力学模型及 Langmuir 等温吸附模型,吸附反应为单分子层化学吸附过程。

关键词 钡改性,污泥陶粒,Cr(VI),吸附

Adsorption property of Cr(VI) in wastewater by Ba-SC

Zhang Yanping¹ Cheng Hengwei² Lu Guangping¹ Zhang Yue¹

(1.School of Civil and Transportation, Hebei University of Technology, Tianjin 300401;

2.China Nuclear Power Engineering Co., Ltd., Beijing 100840)

Abstract The sludge ceramsite was prepared by sewage sludge and fly ash, then modified by BaCl₂, and the barium modified sludge ceramsite (Ba-SC) was obtained. The removal performance of Cr(VI), dynamics and adsorption isotherm treated by Ba-SC were investigated, and the surface morphology was characterized by SEM. The results showed that the Ba-SC had better removal effect of Cr(VI) than SC, and the adsorption effect was greatly influenced by pH value. The Cr(VI) removal rate could over 90% at pH≥7. The SEM results indicated that the barium, which loaded on the sludge ceramsite surface, could adsorb Cr(VI) and reacted with it to form orthogonal crystals. The fitting curves showed that the adsorption process of Cr(VI) by Ba-SC were well described by pseudo-second order model and langmuir isothermal adsorption model, and the process was monomolecular chemical adsorption.

Key words barium modification, sludge ceramsite, Cr(VI), adsorption

铬主要来源于电镀、冶金、制革、印染和化工等行业的废水排放,是一种公认的致癌物质,已被美国环保署(USEPA)列为最具毒性的污染物之一。环境中的铬主要以 Cr(III) 和 Cr(VI) 两种价态存在,与 Cr(III) 相比, Cr(VI) 具有更强的致癌和致突变能力,同时 Cr(VI) 还有很强的氧化能力和迁移能力,对生态环境和人类健康构成严重威胁^[1-2]。目前国内外处理含铬废水的方法主要有化学沉淀、离子交换^[3]、电解还原^[4]、吸附法^[5]和膜法等^[6]。其中吸附法因操作简单、去除效率高而备受关注。目前常用的吸附剂有活性炭、沸石、硅藻土等,这些吸附剂在含铬废水处理中显示了较好的吸附性能。为了进一步提高吸附效果,需对吸附材料进行改性,常用的改性方法主要有表面酸改性^[7]、有机化合物改性^[8]、金属氧化物改性^[9]和氯化锌改性^[10]等。改性可有效改善吸附材料的微孔结构,增加表面活性基团和吸

附位点,改善吸附效果。采用钡改性吸附材料处理含铬废水,不仅可以提高吸附材料对 Cr(VI) 的去除效果,还能避免采用钡盐沉淀法除 Cr(VI) 导致的沉淀过滤装置堵塞等问题^[11],但目前这方面的研究报道较少。因此,本研究采用工业废弃物剩余污泥掺杂粉煤灰、粘土等材料制备污泥陶粒,并采用钡离子对其进行改性,进而考察钡改性污泥陶粒对铬的吸附性能,为吸附法除铬提供一定的理论参考和依据。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

污泥为天津市某污水厂脱水后的剩余污泥,含水率约 80%;粉煤灰取自天津市某发电厂;黏土购自吉林省水曲流球黏土公司(一级品)。所用其他药品均为国产分析纯。

含 Cr(VI) 贮备液由重铬酸钾溶于去离子水配

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51608166)

作者简介:张彦平(1978-),女,副教授,主要研究方向为污泥减量化及资源化研究。

制而成, Cr(VI) 质量浓度为 100mg/L。实验水样由一定量的储备溶液经去离子水稀释配成, 除特殊说明外, Cr(VI) 水样质量浓度为 10mg/L。

仪器: 场发射电子显微镜(Nova Nano SEM 450 型), 美国 FEI 公司; 721 分光光度计, 上海菁华科技仪器有限公司; 精密 pH 计(pHSJ-4A 型), 天津市盛邦科学仪器技术开发有限公司; 节能箱式电炉(SX-G07103 型), 天津市中环实验电炉有限公司; 远红外线恒温干燥箱(YH-3BS 型), 天津市中环实验电炉有限公司; 六联数显电动搅拌器(JJ-4 型), 江苏金坛市金城国胜实验仪器厂。

1.2 实验方法

1.2.1 钡改性污泥陶粒的制备

将污泥、粉煤灰、粘土混合, 并掺加少量粘结剂 R, 其比例为污泥: 粉煤灰: 黏土: 粘结剂 $R=1:2.5:2.5:0.2$, 制成直径约 3mm 的生料球; 自然风干后, 在 105℃ 的烘箱中干燥 0.5h; 冷却至室温后放入马弗炉中于 900℃ 焙烧 15min, 焙烧冷却后即得污泥陶粒(SC); 将 SC 浸泡在浓度为 0.16mol/L 的 BaCl₂ 溶液中 24h, 取出后自然风干; 再置于 105℃ 的烘箱中烘干; 之后于马弗炉中 300℃ 焙烧固定 30min; 冷却至室温, 即得钡改性 SC(Ba-SC)。

1.2.2 除 Cr(VI) 实验

在室温条件下, 将 100mL 初始 Cr(VI) 质量浓度为 10mg/L 的模拟水样放入 250mL 烧杯, 并投加一定量的 Ba-SC(或 SC); 采用六联数显电动搅拌器在转速为 150r/min 下吸附反应 100min; 然后取 10mL 上述反应液, 用 0.45μm 的纤维滤膜过滤, 测定滤液中 Cr(VI) 的浓度。

1.3 分析方法

采用 SEM 观察改性前后及吸附前后 Ba-SC 的微观形貌; 采用二苯碳酰二肼分光光度法^[12]测定 Cr(VI) 浓度, 并采用公式(1)、公式(2)计算 Ba-SC 对 Cr(VI) 的去除率(R_e)和吸附量(q)。

$$R_e = \frac{C_0 - C}{C} \times 100\% \quad (1)$$

$$q = \frac{C_0 - C}{m} \times V \times 1000 \quad (2)$$

式中, C_0 为原水中 Cr(VI) 浓度, mg/L; C 为吸附后水中 Cr(VI) 浓度, mg/L; M 为 Ba-SC 投加量, g; V 为标准溶液体积, L。

2 结果与讨论

2.1 Ba-SC 对 Cr(VI) 的吸附性能研究

实验研究了初始 Cr(VI) 质量浓度为 10mg/L,

吸附时间为 100min, 初始 pH=7 时, SC 和 Ba-SC 对废水中 Cr(VI) 的吸附效果, 并采用 SEM 观察了吸附前后 Ba-SC 的表面形貌特征, 结果见图 1、图 2。

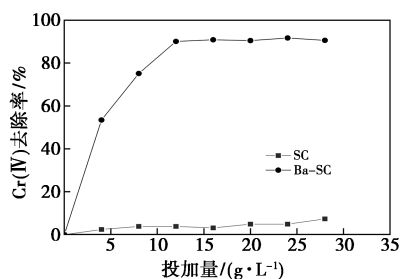


图 1 陶粒投加量对 Cr(VI) 吸附效果的影响曲线

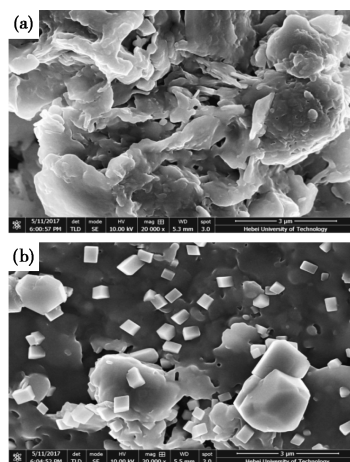


图 2 Ba-SC 表面的 SEM 图

[(a) 吸附前; (b) 吸附后]

由图 1 可见, SC 对 Cr(VI) 几乎没有去除效果, 在整个投加量范围内, 对 Cr(VI) 的去除率均小于 10%。而 Ba-SC 对 Cr(VI) 的去除率远大于 SC, 且随着投加量的增加, 去除率逐渐增加。在投加量为 12g/L 时, SC 和 Ba-SC 对 Cr(VI) 的去除率分别为 3.9% 和 90.1%。图 2 显示, 吸附 Cr(VI) 之后的 Ba-SC 表面出现了明显的结晶体, 且该结晶体大致符合正交晶型的聚集状态, 与铬酸钡正交晶型吻合。因此可以推测, 当采用 BaCl₂ 对 SC 进行浸泡、焙烧后, Ba²⁺ 通过离子置换等反应, 固定在 SC 表面及孔隙内, 形成 Ba-SC。当 Ba-SC 与废水中 Cr(VI) 接触时, Ba-SC 表面及孔隙中负载的钡离子可与 Cr(VI) 发生化学吸附, 并形成 BaCrO₄ 结晶体沉积于陶粒表面; 同时, 该表面结晶反应起“催化作用”, 进一步推动溶液中的 Cr(VI) 向吸附剂表面迁移、吸附, 从而使得 Ba-SC 对 Cr(VI) 的去除效果远远高于 SC。随着投加量的增加, Ba-SC 表面吸附、反应位点增多, 导致废水中更多的 Cr(VI) 吸附于陶粒表面。但当投加量超过 12g/L 时, 由于水中 Cr(VI) 含量已经

很低, Cr(VI) 从液相向污泥陶粒表面迁移能力降低, 此时固液相之间达到吸附平衡。

2.2 废水初始 pH 对 Ba-SC 吸附 Cr(VI) 的影响研究

pH 会影响 Cr(VI) 的主要存在形态, 因而对吸附去除效果影响较大。实验研究了初始 Cr(VI) 质量浓度为 10 mg/L, 吸附时间为 100 min, 陶粒投加量为 12 g/L 时, 废水 pH 对 Cr(VI) 吸附效果的影响, 结果见图 3。由图 3 可知, SC 对 Cr(VI) 的去除效果较差且受 pH 影响较小, 整个 pH 范围内 Cr(VI) 去除率均小于 10%。而 pH 对 Ba-SC 去除 Cr(VI) 影响较大, 在酸性条件下 (pH < 7), Ba-SC 对 Cr(VI) 的去除效果较差, 且除 Cr(VI) 效果随 pH 升高而升高, 当 pH 由 2 升高到 7 时, Ba-SC 对 Cr(VI) 的去除率由 14% 提高到 90.7%; 当 pH > 7 以后, Ba-SC 对 Cr(VI) 的去除率基本稳定, 且均保持在一个较高的水平, 最高可达 91.3%。这与其他文献报道^[13-15]的吸附剂除 Cr(VI) 效果随 pH 升高而降低的研究结果相反。

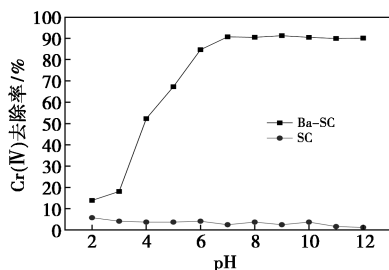


图3 pH 对 Cr(VI) 吸附效果的影响曲线

Cr(VI) 在水中的存在形态有 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 CrO_4^{2-} 、 HCrO_4^- 等, 在 pH=1.0~7.0 范围内, Cr(VI) 主要以 HCrO_4^- 形式存在, 而当 pH > 7.0 时 Cr(VI) 主要以 CrO_4^{2-} 形式存在^[11]。而 Ba-SC 表面负载了钡离子, 在碱性条件下其更容易与溶液中的 CrO_4^{2-} 结合而形成 BaCrO_4 晶体沉积在污泥陶粒表面, 从而从水中去除; 而酸性条件下形成的 BaCrO_4 会因溶解而导致除 Cr(VI) 效果变差, 因此 Ba-SC 在 pH ≥ 7 时的除铬效果要远高于酸性条件。

2.3 Cr(VI) 在 Ba-SC 表面的吸附动力学研究

为研究 Ba-SC 对 Cr(VI) 的吸附动力学, 分别采用 Lagergren 准一级动力学模型[式(3)]和准二级动力学模型[式(4)]对实验数据进行拟合。

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (4)$$

式中, q_e 为在吸附平衡时的吸附量, mg/L; k_1 为准一级动力学的速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级动

力学的速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; t 为吸附时间, min。

当初始 Cr(VI) 浓度为 10 mg/L, Ba-SC 投加量为 12 g/L, pH=7~8, 反应温度为 20℃ 时, 吸附量随吸附时间的实测值以及采用准一级、准二级反应动力学模型拟合的结果见图 4, 相关模型拟合参数见表 1。

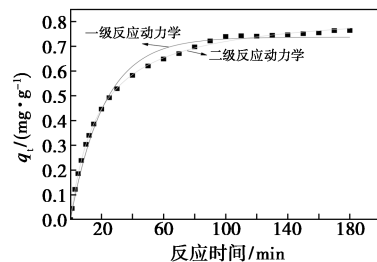


图4 非线性准一级、二级动力学模型拟合曲线

表1 动力学模型拟合参数

准一级动力学模型			准二级动力学模型		
k_1 / min^{-1}	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$k_2 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
0.0459	0.7371	0.9897	0.0657	0.8488	0.9992

图 4 结果显示, Ba-SC 对水中的 Cr(VI) 具有较快的吸附速率, 0~100 min 内 Cr(VI) 的吸附量随吸附时间的延长先快速增加而后缓慢增加, 100 min 时吸附量为 0.74 mg/g; 此后随着时间的进一步延长, 溶液中 Cr(VI) 浓度降低, Ba-SC 表面的吸附位点数减少, 吸附速率逐渐降低, 吸附量增加缓慢, 吸附达到动态平衡阶段, 吸附平衡时 Ba-SC 对 Cr(VI) 的饱和吸附量为 0.76 mg/g。虽然该饱和吸附量与表 1 中准一级动力学模型拟合参数 q_e 值接近, 但准二级动力学模型的相关系数更高, 其 R^2 为 0.9992, 且图 4 结果显示, 与准一级动力学模型相比, 准二级动力学模型能更好地模拟 Cr(VI) 在 Ba-SC 上的吸附行为。因此, Ba-SC 对 Cr(VI) 的吸附去除过程主要受化学吸附的控制^[15-16], 吸附过程遵循准二级动力学模型。该分析结果与图 2 分析结果相一致。

2.4 吸附等温线研究

吸附等温线的变化规律可以揭示吸附剂与吸附质作用的强弱, 通常采用吸附等温方程来描述。当初始 Cr(VI) 质量浓度为 10 mg/L, Ba-SC 投加量为 12 g/L, pH=7~8, 吸附时间为 100 min 时, 分别使用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对 20℃ 下得到的实验数据进行拟合, 其计算公式见式(5)、式(6), 拟合结果见图 5, 相关参数见表 2。

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (5)$$

$$q_e = K C_e^{1/n} \quad (6)$$

式中, q_e 为在吸附平衡时的吸附量, mg/g ; q_m 为饱和吸附量, mg/g ; b 为吸附平衡常数; C_e 为吸附质平衡浓度, mg/L ; K 、 n 为 Freundlich 等温吸附模型常数。

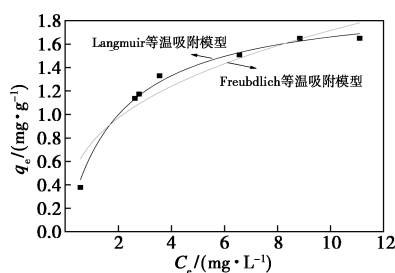


图 5 非线性 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型拟合曲线

表 2 不同温度下等温吸附模型拟合参数

Langmuir 等温吸附模型				Freundlich 等温吸附模型		
$T/^\circ\text{C}$	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	b	R^2	K	n	R^2
20	1.992	0.502	0.990	0.758	2.817	0.888

根据 BDDT 分类法, 可以按照等温线的变化趋势将其分为五大类。由图 5 可见, Ba-SC 对 Cr(VI) 的吸附等温线类型为 I 型, 说明 Ba-SC 表面吸附位的反应活性高, 单分子层的吸附作用力很大, 吸附大多不可逆且为化学吸附过程^[16]。同时, 表 2 结果显示, 实测值与 Langmuir 模型计算值吻合较好, 相关系数 R^2 为 0.990, 大于 Freundlich 模型的相关系数。这表明 Ba-SC 对 Cr(VI) 的吸附为单分子层吸附^[17], 且 Cr(VI) 分子并不是吸附在整个吸附剂的表面, 而是吸附在表面的特定位置, 即 Cr(VI) 被陶粒表面所负载的 Ba 离子的位点俘获而生成沉淀固着。该模型结果与前面分析相一致。

3 结论

(1) 采用 BaCl_2 浸泡、高温焙烧对污 SC 表面进行改性, 制得 Ba-SC。Ba-SC 对 Cr(VI) 的去除效果远高于 SC, 且受 pH 影响较大, 在 $\text{pH} \geq 7$ 时对 Cr(VI) 的去除效果远高于酸性条件, 去除 Cr(VI) 效果大于 90%。

(2) SEM 分析结果显示, 吸附 Cr(VI) 后, Ba-SC 表面呈现正交晶型的 BaCrO_4 结晶体, Ba-SC 去除 Cr(VI) 的过程符合准二级动力学模型, 吸附过程主

要受化学吸附的控制, 吸附实验数据与 Langmuir 等温吸附模型吻合较好, 表明该吸附为单分子层化学吸附过程。

参考文献

- [1] 王晓光. 改性活性炭高效去除废水中 Cr(VI) 的研究[D]. 济南: 山东大学, 硕士学位论文, 2016: 2.
- [2] 张双杰, 杏宝林, 黄光许, 等. 核桃壳水热炭对六价铬的吸附特性[J]. 化工进展, 2016, 35(3): 950-956.
- [3] Julie A Korak, Richard Huggins, Miguel Arias-Paic. Regeneration of pilot-scale ion exchange columns for hexavalent chromium removal[J]. Water Research, 2017, 118: 141-151.
- [4] Zhao Y H, Masanori Kunieda, Nobuaki Obi, et al. Development of electrolyte filtration system for ECM taking into account removal of chromium(VI) ions[J]. Precision Engineering, 2017, 49: 211-219.
- [5] Samson O Owolude, Adedibu C Tella. Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by adsorption on modified groundnut hull[J]. Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences, 2016, 5(4): 377-388.
- [6] Han A J, Zhang Hong W, Sun J L, et al. Investigation into bulk liquid membranes for removal of chromium(VI) from simulated wastewater[J]. Journal of Water Process Engineering, 2017, 17: 63-69.
- [7] 黄玉梅. 改性沸石制备及其对铬吸附特性的研究[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(1): 206-209.
- [8] Cao Y H, Huang J N, Peng X F, et al. Poly(vinylidene fluoride) derived fluorine-doped magnetic carbon nanoadsorbents for enhanced chromium removal[J]. Carbon, 2017, 115: 503-514.
- [9] Li S H, Liu L, Yu Y F, et al. Fe_3O_4 modified mesoporous carbon nanospheres: magnetically separable adsorbent for hexavalent chromium[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 698: 20-26.
- [10] Rangabhashiyam S, Selvaraju N. Adsorptive remediation of hexavalent chromium from synthetic wastewater by a natural and ZnCl_2 activated Sterculia guttata shell[J]. Journal of Molecular Liquids, 2015, 207: 39-49.
- [11] 王谦, 李延长, 孙平, 等. 含铬废水处理技术及研究进展[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(12M): 150-156.
- [12] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法编委会[M]. 水和废水检测分析方法(第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2012: 346-349.
- [13] 陈俊, 张建强, 陆一新, 等. 改性猪粪生物炭对水中 Cr(VI) 的吸附性能[J]. 水处理技术, 2017, 43(4): 31-35.
- [14] 李瑞玲, 张爱江, 宋标. 改性指甲花对 Cr(VI) 的吸附研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(6): 242-243, 246.
- [15] 谢好, 宋卫军. 意米壳生物炭的制备及其对 Cr(VI) 的吸附性能[J]. 2017, 37(5): 525-532.
- [16] 近藤精一, 石川达雄, 安部郁夫. 吸附科学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 32-53.
- [17] 周林, 陈云琳, 等. 混碱改性粉煤灰制备 NaP1 型沸石[J]. 硅酸盐学报, 2013, 32(5): 819-822.

收稿日期: 2018-04-17