

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.21.016

污泥基磁性吸附剂制备及其去除废水中铜的研究

刘欣欣¹, 庞敏², 李会东¹, 王之夏¹, 陈晨¹, 崔凤娇¹

(1. 内蒙古工业大学 土木工程学院, 内蒙古 呼和浩特 010051; 2. 呼和浩特市排水事业管理局 辛辛板污水处理厂, 内蒙古 呼和浩特 010051)

摘要: 为探究污泥基吸附剂材料对铜离子的去除效果,将市政污泥、山竹果皮废弃物、四氧化三铁和碳酸钾按4:1:2.5:0.5的质量比相结合,在400℃条件下炭化1 h后制得高效磁性污泥基吸附剂,进一步化学改性后得到羧基化磁性污泥基吸附剂。将其用于含铜废水的处理,并通过扫描电镜等进行表征。结果表明,对于50 mL铜离子溶液(50 mg/L),温度为25℃、pH为5.0、吸附剂投加量为25 mg是最优吸附条件。准二级动力学模型和Langmuir吸附等温线模型可以很好地描述吸附过程,对铜的最大吸附量为142.65 mg/g。同等条件下,相较于未改性前,羧基化改性磁性污泥基吸附剂的吸附容量提高约10%,平衡时间缩短约120 min。

关键词: 市政污泥; 磁性吸附剂; 羧基化改性; 铜离子

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)21-0099-05

Preparation of Sludge-based Magnetic Adsorbent and Its Removal of Copper from Wastewater

LIU Xin-xin¹, PANG Min², LI Hui-dong¹, WANG Zhi-xia¹, CHEN Chen¹,
CUI Feng-jiao¹

(1. School of Civil Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China; 2. Xinxinban Sewage Treatment Plant, Hohhot Drainage Management Bureau, Hohhot 010051, China)

Abstract: A high-efficiency sludge-based magnetic adsorbent was prepared under the following parameters: mass ratio of municipal sludge, mangosteen peel waste, ferric oxide and potassium carbonate of 4:1:2.5:0.5, and carbonization at 400℃ for 1 h. After further chemical modification, a carboxylated sludge-based magnetic adsorbent was prepared for adsorption of copper-containing wastewater and characterized by scanning electron microscopy, so as to explore the performance of the sludge-based adsorbent materials for the removal of copper ions. For 50 mL of copper ion solution (50 mg/L), the optimal adsorption conditions were as follows: temperature of 25℃, pH of 5.0 and adsorbent dosage of 25 mg. The pseudo-second order kinetic and Langmuir isotherm model could fit the adsorption experiment well, and the maximum adsorption capacity was 142.65 mg/g. Under the same conditions, the adsorptive capacity of the modified carboxylated sludge-based magnetic adsorbent was increased by approximately 10% and the equilibrium time was shortened by approximately 120 min compared with those of the

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42067031); 内蒙古自治区直属高校基本科研业务费资助项目(JY20220300)
通信作者: 李会东 E-mail: lihuidong@imut.edu.cn

unmodified adsorbent.

Key words: municipal sludge; magnetic adsorbent; carboxylated modification; copper ion

社会工业化发展可能会导致水体重金属污染情况的发生。其中铅、铬、汞等非生命活动必需的重金属因在人体中的富集而会产生显著毒性;若锌、铜、锰等人体必需微量元素摄入过多也会引起严重疾病^[1]。因此对于如何高效去除废水中重金属问题的探究刻不容缓。相较于其他方法,吸附法由于操作简单、成本较低的特点,目前仍然是应用较广泛的方法之一^[2]。而制备一种高效易得、价格低廉、环境友好的吸附剂是吸附法的主要研究方向。

市政污泥被认为是水处理过程中的重要副产品,且产量巨大,通常被焚烧或掩埋在垃圾填埋场中。而这样的处理方式很容易导致温室气体排放、地下水污染和资源浪费等问题^[3-4]。从污泥资源化角度来看,高温炭化制备的多孔结构污泥基吸附剂对染料、苯酚及重金属等污染物均具有良好的吸附性,可作为一种新型的高效吸附材料^[5-6]。近年来,有研究显示在污泥中添加有机质含量高的物质^[7-8]或对污泥基吸附剂进行物理化学改性^[9],可以有效提高污泥活性炭的吸附性能。基于此,笔者将废弃山竹果皮添加到市政污泥中,经活化和炭化后制得磁性市政污泥山竹果皮吸附剂(MSM),再经化学改性后得到羧基化磁性市政污泥山竹果皮吸附剂(CMSM),并将其用于去除废水中的铜离子。

1 材料与方法

1.1 试验材料

采用含水率约为80%的泥饼作为市政污泥,取自内蒙古呼和浩特市公主府污水处理厂污泥脱水间。废弃山竹果皮收集于当地水果市场。将泥饼和山竹果皮洗净,在105℃下烘干,磨碎后装袋备用。试验仪器包括箱式电阻炉、恒温振荡培养箱、干燥箱等。试验试剂包括硫酸铜、盐酸、硝酸、氢氧化钠、碳酸钾、亚氨基二乙酸(IDA)、3-缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷(GLYMO)等,均为分析纯。

1.2 吸附剂的制备及改性

MSM的制备:四氧化三铁采用共沉淀法^[10]获得。将市政污泥、山竹果皮粉末、 Fe_3O_4 和 K_2CO_3 按质量比为4:1:2.5:0.5混合后加入10 mL去离子水并搅拌均匀,在105℃下烘干后移入带盖的坩埚中,

在400℃下炭化1 h。将混合物用70~80℃的去离子水和0.1 mol/L的 HNO_3 或 NaOH 溶液洗至中性后粉碎过100目筛,得到MSM。

CMSM的制备:称取3.5 g IDA加入到50 mL去离子水中,调节pH至11。冰浴条件下搅拌30 min后逐滴加入1.5 mL的GLYMO,室温反应1 h。移至恒温加热平台,在65℃下反应6 h。冷却后,用浓盐酸调节pH至6。将2 g MSM分散于无水乙醇和去离子水组成的混合溶液中,超声处理30 min,滴加2.4 mL氨水,搅拌30 min,缓慢滴加50 mL GLYMO-IDA溶液,在80℃下继续反应12 h。用去离子水与无水乙醇反复洗涤,在60℃下真空干燥后研磨过筛,得到CMSM。

1.3 吸附剂的表征

采用扫描电子显微镜(SEM)观察吸附剂表面的形貌特征,采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)测定吸附剂所带的官能团,采用X射线能谱仪(EDS)进行元素定量分析。

1.4 铜离子吸附试验

采用静态吸附试验方法分析CMSM的吸附平衡及吸附容量。量取50 mL铜离子溶液(50 mg/L)置于锥形瓶中,调节pH为5,CMSM与MSM的投加量分别为25和30 mg。室温(25℃)下,在转速为160 r/min的恒温振荡培养箱中进行铜离子吸附试验,反应时间为24 h。吸附完成后,用磁铁分离溶液与吸附剂,使用原子吸收分光光度计测定铜离子浓度。

称取30 mg CMSM用于吸附动力学和吸附等温线试验,其他条件与铜离子吸附试验相同。反应时间为5~1 440 min,采用准一级和准二级动力学方程拟合数据;铜离子浓度为5~500 mg/L,采用Langmuir和Freundlich吸附等温线模型进行分析。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂投加量的影响

吸附剂投加量对 $\text{Cu}(\text{II})$ 吸附容量的影响见图1。可知,铜离子去除率的变化趋势与吸附容量相反。当CMSM投加量为25 mg时,铜离子吸附容量为91.97 mg/g,去除率约为91.94%。进一步增加投加量至30 mg,则吸附容量降至79.48 mg/g,铜离子

去除率升至95.37%,可见铜离子吸附容量的下降幅度相较于去除率的增加幅度更显著。分析原因,在特定的溶液浓度和体积下,铜离子数量有限,只需要少量的吸附点位即可完成吸附。综合考虑吸附效率与经济效益,确定CMSM的投加量为25 mg。同理对于MSM,其投加量宜选择30 mg。相同条件下,CMSM的吸附容量较MSM提高约10%。

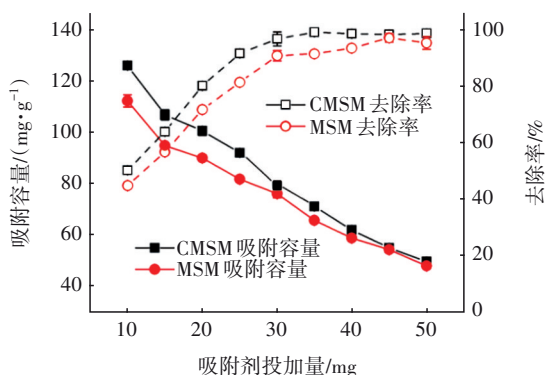


图1 吸附剂投加量对Cu(II)吸附容量的影响

Fig.1 Effect of adsorbents dosage on adsorption capacity of Cu(II)

2.2 温度的影响

温度会影响吸附质溶解度和溶液分子间的相互作用^[11]。温度对Cu(II)吸附容量的影响见图2。可知,在15~35℃下,随着温度的上升,MSM和CMSM对铜离子的吸附容量都略有增加,表明温度对吸附反应过程虽有影响,但影响较小。故而以下试验的温度均控制为25℃。实际废水处理过程中,通过调节温度来提高吸附效率成本较高,而吸附剂去除率随温度变化较小的这一特性为其在实际工业废水吸附过程中的应用提供了可能性。

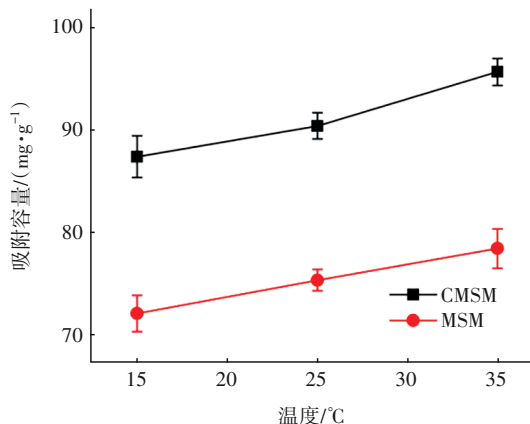


图2 温度对Cu(II)吸附容量的影响

Fig.2 Effect of temperature on adsorption capacity of Cu(II)

2.3 pH的影响

pH是影响吸附剂和被吸附物之间相互作用的重要因素。离子交换过程和静电吸引作用均受pH影响。由于铜离子溶液在pH>5.6时会产生氢氧化铜沉淀,使结果产生较大误差,故将试验的pH控制在2.0~5.0。图3为pH对Cu(II)吸附容量的影响。可知,CMSM和MSM对铜离子的吸附容量随pH的变化趋势基本相同。当pH为2.0~3.0时,溶液中含有大量的H⁺,其会与铜离子竞争吸附点位,从而降低吸附性能。随着pH的增加,即当pH为3.0~4.0时,H⁺浓度有所降低,竞争吸附能力减弱,促进了铜离子的吸附。因此,MSM与CMSM均在pH为5.0时吸附容量达到最大,故确定最优pH为5.0。

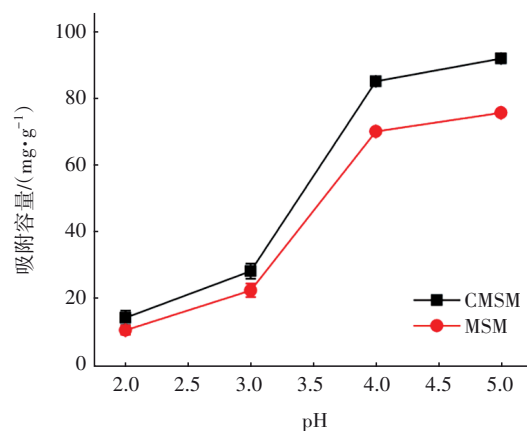


图3 pH对Cu(II)吸附容量的影响

Fig.3 Effect of pH on adsorption capacity of Cu(II)

2.4 反应时间的影响

反应时间对吸附容量的影响如图4所示。

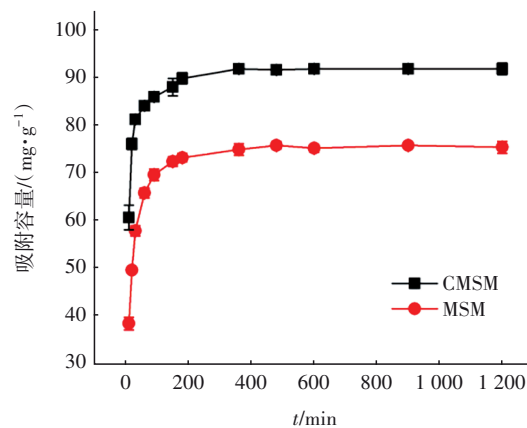


图4 反应时间对Cu(II)吸附容量的影响

Fig.4 Effect of time on adsorption capacity of Cu(II)

由图4可知,在前60 min,MSM和CMSM的吸附速率均较快。MSM在480 min时达到吸附平衡,此

时对铜离子的去除率为 91.19%;相较于 MSM,达到相同的去除率时 CSM 用时更短,为 360 min。之后吸附容量基本不变。

2.5 吸附动力学模型拟合

采用准一级动力学方程和准二级动力学方程对 CSM 吸附过程进行拟合。结果表明,在 25 °C 条件下,准一级动力学和准二级动力学的平衡吸附容量分别为 9.468 和 92.336 mg/g,吸附速率常数分别为 $1.40 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 、 $2.27 \times 10^{-3} \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$,拟合系数分别为 0.853 和 0.999。可见,CSM 对铜离子的吸附过程更加符合准二级动力学模型,且吸附容量的试验值与理论值相近。

2.6 吸附等温线拟合

Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型作为碳基材料吸附性能研究过程应用较广的模型,可有效描述吸附剂与被吸附物质之间的相互作用及其机理,其分别代表等效的单层吸附和可逆的多层吸附过程^[12]。在 25 °C 条件下,CSM 的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型参数见表 1(K_L 为朗缪尔常数, q_m 为最大吸附容量, K_F 和 n 分别为与吸附容量和非均质性因子相关的弗氏常数^[13], R^2 为拟合系数)。可知,相较于 Freundlich 方程,Langmuir 方程的拟合系数较大,说明 Langmuir 吸附等温线模型可以更好地描述 CSM 对铜离子的吸附过程,即为单层吸附过程,其最大吸附容量为 142.65 mg/g。

表 1 吸附等温线模型参数

Tab.1 Parameters of Isothermal adsorption model

Langmuir 模型			Freundlich 模型		
$K_L/(\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$	$q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$K_F/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$1/n$	R^2
0.023 22	142.65	0.977	17.78	2.966	0.857

2.7 SEM 和 EDS 分析

图 5 为市政污泥、MSM 和 CSM 的 SEM 照片。从图 5(a)可知,市政污泥表面结构密实,几乎没有孔隙;经过活化、炭化后得到的 MSM,由于一些有机物在炭化过程中高温分解和活化剂 K_2CO_3 的成孔作用而使 MSM 产生许多不规则的孔隙,且孔洞明显较大且疏松和粗糙,但均以大孔为主,见图 5(b);对于羧基化改性后的吸附剂 CSM,则呈现出较均匀的立方体结构,见图 5(c),其可进一步增加铜离子与吸附剂的接触面积,对吸附容量有明显提升作用。EDS 结果表明,相较于市政污泥和 MSM,CSM 的 C

元素增加明显,Al、Si、Ti、Mg 等杂质含量降低明显,吸附剂的纯度有所提高,对环境更加友好^[3]。

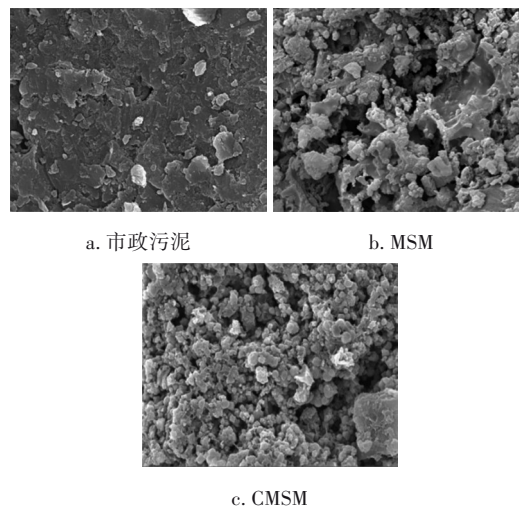


图 5 市政污泥、MSM 和 CSM 的 SEM 照片

Fig.5 SEM photos of municipal sludge, MSM and CSM

2.8 FTIR 分析

CSM 和 MSM 的 FTIR 光谱如图 6 所示。

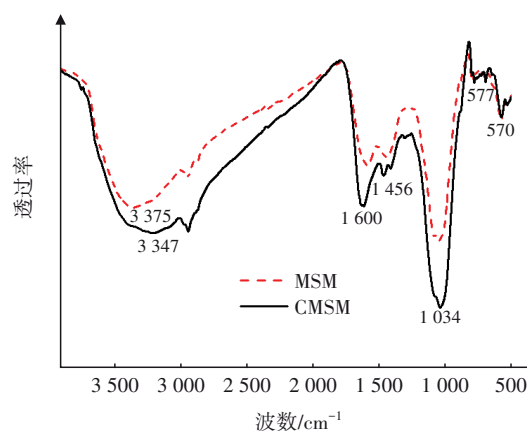


图 6 MSM 和 CSM 的 FTIR 光谱

Fig.6 FTIR micrograph image of MSM and CSM

由图 6 可以看出,MSM 和 CSM 分别在 3375 和 3347 cm^{-1} 处有吸收峰,其主要是由于污泥中醇和酚的羟基等引起的伸缩振动。在 1034 cm^{-1} 附近的吸收峰归属为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 结构,这与污泥中含有 Si 元素有关^[14]。在 577 cm^{-1} 处的峰为 $\text{Fe}-\text{O}$ 键,主要原因是引入了 Fe_3O_4 。CSM 在 1600 cm^{-1} 处出现的较强吸收峰为羧基化改性引入的羧基基团,说明经羧基化改性后成功引入了羧基基团。

3 结论

羧基化磁性污泥基吸附剂(CSM)表面粗糙,EDS 显示其重金属及杂质含量低,可作为一种高效

绿色磁性污泥基吸附剂。CMSM吸附铜离子的过程符合准二级动力学模型和Langmuir吸附等温线模型,在pH为5.0、温度为25℃条件下,吸附平衡时饱和吸附量与最大吸附量分别约为92.336 mg/g与142.65 mg/g。相较于MSM(投加量为30 mg),CMSM(投加量为25 mg)在更少的投加量下即可达到相同的去除率,且平衡反应时间还缩短了约120 min。污泥基磁性吸附剂的制备与改性实现了市政污泥的资源化利用,并且具有潜在的应用前景。

参考文献:

- [1] 刘金燕,刘立华,薛建荣,等. 重金属废水吸附处理的研究进展[J]. 环境化学, 2018, 37(9):2016–2024.
LIU Jinyan, LIU Lihua, XUE Jianrong, *et al.* Research progress on treatment of heavy metal wastewater by adsorption [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(9):2016–2024 (in Chinese).
- [2] BEN-ALI S, JAOUALI I, SOUISSI-NAJAR S, *et al.* Characterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for copper removal [J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 142:3809–3821.
- [3] TANG L, YU J F, PANG Y, *et al.* Sustainable efficient adsorbent: alkali-acid modified magnetic biochar derived from sewage sludge for aqueous organic contaminant removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 336:160–169.
- [4] SAMOLADA M C, ZABANIOTOU A A. Comparative assessment of municipal sewage sludge incineration, gasification and pyrolysis for a sustainable sludge-to-energy management in Greece [J]. Waste Management, 2014, 34(2):411–420.
- [5] WANG Q M, LI J S, POON C S. Recycling of incinerated sewage sludge ash as an adsorbent for heavy metals removal from aqueous solutions [J]. Journal of Environmental Management, 2019, 247:509–517.
- [6] ARAGAW T A. Recovery of iron hydroxides from electro-coagulated sludge for adsorption removals of dye wastewater: adsorption capacity and adsorbent characteristics [J]. Surfaces and Interfaces, 2020, 18: 100439.
- [7] 刘斌,魏金枝,雷金明,等. 秸秆污泥吸附剂的制备及其特性研究[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2019, 24(2): 109–114.
- LIU Bin, WEI Jinzhi, LEI Jinming, *et al.* Straw sludge adsorbent preparation and characteristics of research [J]. Journal of Harbin University of Science and Technology, 2019, 24(2):109–114(in Chinese).
- [8] SHALABY N H, EWAIS E M M, ELSAADANY R M, *et al.* Rice husk templated water treatment sludge as low cost dye and metal adsorbent [J]. Egyptian Journal of Petroleum, 2017, 26(3): 661–668.
- [9] TANG S Q, SHAO N N, ZHENG C M, *et al.* Amino-functionalized sewage sludge-derived biochar as sustainable efficient adsorbent for Cu(II) removal [J]. Waste Management, 2019, 90: 17–28.
- [10] MAHMOUD M E, ABDOU A E H, MOHAMED S M S, *et al.* Engineered staphylococcus aureus via immobilization on magnetic Fe₃O₄-phthalate nanoparticles for biosorption of divalent ions from aqueous solutions [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 4(4):3810–3824.
- [11] PENG W J, LI H Q, LIU Y Y, *et al.* A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites [J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 230: 496–504.
- [12] DUAN C Y, MA T Y, WANG J Y, *et al.* Removal of heavy metals from aqueous solution using carbon-based adsorbents: a review [J]. Journal of Water Process Engineering, 2020, 37: 101339.
- [13] QIN L, FENG L H, LI C, *et al.* Amination/oxidization dual-modification of waste ginkgo shells as bio-adsorbents for copper ion removal [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 228: 112–123.
- [14] 刘蕾,付临汝,杜馨,等. 联合改性污泥吸附剂去除废水中铬(VI) [J]. 环境化学, 2018, 37(12): 2596–2602.
LIU Lei, FU Linru, DU Xin, *et al.* Removal of Cr(VI) from wastewater by sludge-based adsorbents with combined modification [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(12):2596–2602(in Chinese).

作者简介:刘欣欣(1993–),女,内蒙古赤峰人,硕士,研究方向为污泥资源化与工业水处理。

E-mail:1397091008@qq.com

收稿日期:2023-02-15

修回日期:2023-04-17

(编辑:任莹莹)