



给水厂污泥对重金属竞争吸附探究

仇付国,王肖倩,童诗雨,吕华东

(北京建筑大学城市雨水系统与水环境教育部重点实验室,北京 100044)

[摘要] 探究了 pH、反应时间和污泥投加量对给水厂污泥竞争吸附 Pb(Ⅱ)、Hg(Ⅱ)、Cr(VI)、Cd(Ⅱ) 4 种重金属离子的影响。分析实验结果表明,重金属离子自身的相对原子质量、离子半径、电负性及水解常数都将影响其与给水厂污泥间的亲和力[Pb(Ⅱ)>Hg(Ⅱ)>Cd(Ⅱ)>Cr(VI)]。当 Pb(Ⅱ)、Hg(Ⅱ)、Cd(Ⅱ) 处于同一体系时,各离子间存在较强的竞争吸附,Cr(VI) 和 Hg(Ⅱ) 具有相互协同作用;吸附竞争能力较弱的重金属离子的去除率可以通过增加给水厂污泥的投加量来提高。给水厂污泥对重金属离子的吸附机理包括发生共沉淀现象、重金属离子与给水厂污泥的表面官能团发生络合反应、形成分子间范德华力以及给水厂污泥的多孔结构使 Hg(Ⅱ) 发生污泥内扩散。

[关键词] 给水厂污泥;竞争吸附;Pb(Ⅱ);Hg(Ⅱ);Cr(VI);Cd(Ⅱ)

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)09-0072-07

Explore the competitive adsorption of heavy metals by water treatment residual

QIU Fuguo, WANG Xiaoqian, TONG Shiyu, LÜ Huadong

(Key Laboratory of Urban Stormwater System and Water Environment of Ministry of Education,
Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China)

Abstract: The effects of pH, contact time and sludge dosage on the competitive adsorption of Pb(Ⅱ), Hg(Ⅱ), Cr(VI) and Cd(Ⅱ) on water treatment residual (WTR) were studied. The results showed that the atomic weight, radius, electronegativity and hydrolysis constant of heavy metal ions would affect the affinity between heavy metal ions and sludge [Pb(Ⅱ)>Hg(Ⅱ)>Cd(Ⅱ)>Cr(VI)]. When Pb(Ⅱ), Hg(Ⅱ), Cd(Ⅱ) were in the same system, there was strong competitive adsorption among the ions, and Cr(VI) and Hg(Ⅱ) had synergistic effect. The removal rate of heavy metal ions with weak adsorption competitiveness could be improved by increasing the dosage of WTR. The adsorption mechanism of heavy metal ions on WTR included coprecipitation, complexation reaction with surface functional groups of WTR, formation of intermolecular Van Der Waals force and porous structure of WTR, which makes Hg(Ⅱ) diffuse inside the WTR to remove it.

Key words: water treatment residual; competitive adsorption; Pb(Ⅱ); Hg(Ⅱ); Cr(VI); Cd(Ⅱ)

社会工业化进程中,大量工业废水未经处理直接排入自然水体造成严重污染,威胁生态环境的正常运行和人类健康^[1]。工业废水中的 Pb(Ⅱ)、Hg(Ⅱ)、Cd(Ⅱ) 和 Cr(VI) 等重金属离子可在生物体内累积并对人体造成伤害,因此被列为废水排放标准中需严格控制的第一类污染物^[2]。Pb(Ⅱ) 具有较强的环境毒性,并且可经皮肤、呼吸系统和消化道进入人体,对人体的神经系统、造血系统以及肾脏功能等造成

损伤^[3]。Hg(Ⅱ) 在冶金、电子等行业被广泛应用,具有较强的生物毒性,可在生物体内累积并可通过食物链实现生物放大,被美国环保署列为 13 种已知对人类健康和生态功能产生负面影响的污染物之一^[4]。Cd(Ⅱ) 作为被美国环保署列为可能的致癌物质,会对人体的肾脏造成不可逆的危害,影响人体内酶的活性,导致血压升高^[5]。环境中 Cr 的存在形式主要有 Cr(Ⅲ) 和 Cr(VI),Cr(VI) 在环境中的溶解度、流

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(51278024)

动性较强,毒性要远大于Cr(Ⅲ),具有致癌和致畸性,对动植物和生物体形成长期危害^[6]。

目前用于去除重金属离子的方法有化学氧化、光催化、沉淀、吸附、离子交换、膜过滤和电化学等^[7-12],但大多操作复杂,经济成本较高,去除率低。吸附法具有操作简单、吸附效果好和吸附材料的可用范围广等特点被广泛应用于重金属离子的去除,开发低成本、环境友好型吸附剂成为当前的研究热点。给水厂污泥(Water treatment residual, WTR)作为饮用水处理过程中的副产物,具有比表面积大、孔隙发达等特点,使其具有成为良好吸附性能吸附剂的潜力^[13]。给水厂污泥对于磷酸盐、砷酸盐等阴离子和Pb(Ⅱ)、Hg(Ⅱ)等重金属离子具有良好的吸附效果^[14-17]。

关于给水厂污泥的相关研究绝大多数是在受控条件下通过人工配制的单一重金属溶液进行的^[18-19],但是实际工业废水中一般含有多种类型的重金属离子,因此探究给水厂污泥对同时存在多种重金属离子溶液的处理能力是必要的。本实验利用模拟废水进行批量实验,探究给水厂污泥对多金属溶液的吸附能力和吸附机理。利用给水厂污泥处理重金属离子,可以在去除重金属离子的基础上,缓解给水厂污泥处置压力,从而实现环境的可持续发展。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

实验所用给水厂污泥取自北京某大型水厂,该厂处理流程在常规絮凝沉淀的基础上,增加了活性炭吸附深度处理单元。将脱水后自然风干的污泥置于温度恒为105℃的烘箱中烘6.0 h。利用钢筛筛选出不同粒径(2.0~5.0 mm、1.0~2.0 mm、<0.125 mm)的污泥。利用Pb(NO₃)₂、HgCl₂、CdCl₂·5/2H₂O、K₂Cr₂O₇配制质量浓度为1 000 mg/L的金属离子标准储备液。

实验仪器:X射线荧光光谱仪(XRF,ZSX Primus II,日本 Rigaku 理学公司);光电子能谱分析仪(ESCALAB 250Xi, Thermo Fisher 公司);电感耦合等离子体发射仪(iCAP-7200);水浴恒温振荡器(THZ-82);电热鼓风干燥箱(101A-2)。

1.2 实验方法

1.2.1 pH 影响

在二元和三元体系下探究以上4种重金属离子

的竞争吸附,重铬酸钾和硝酸铅的混合体系中会出现沉淀现象,因此不进行Cr(Ⅵ)和Pb(Ⅱ)共存下的吸附竞争模拟实验。

利用标准储备液配制100 mL质量浓度均为100 mg/L的Pb(Ⅱ)、Hg(Ⅱ)、Cr(Ⅵ)和Cd(Ⅱ)的二元重金属离子混合溶液[Pb(Ⅱ)-Hg(Ⅱ)、Cr(Ⅵ)-Hg(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)-Cd(Ⅱ)]置于250 mL锥形瓶中,利用电子天平称取0.2 g粒径为1.0~2.0 mm的WTR投入配制的二元混合溶液中。采用0.1 mol/L盐酸和0.1 mol/L氢氧化钠溶液调节溶液pH分别为2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0,在25℃的恒温水浴振荡器中以130 r/min的转速振荡48 h。间隔相同时间取一次上清液,经0.45 μm的微膜过滤后检测计算重金属离子的吸附量。由Pb(Ⅱ)-Hg(Ⅱ)-Cd(Ⅱ)和Cr(Ⅵ)-Hg(Ⅱ)-Cd(Ⅱ)组成的三元体系的实验方法同上。

1.2.2 时间影响

利用标准储备液配制100 mL质量浓度均为100 mg/L的Pb(Ⅱ)-Hg(Ⅱ)、Cr(Ⅵ)-Hg(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)-Cd(Ⅱ)的二元重金属离子混合溶液置于250 mL锥形瓶中,利用电子天平称取0.2 g粒径为1.0~2.0 mm的WTR投入配制的二元混合溶液中。采用0.1 mol/L的盐酸和0.1 mol/L氢氧化钠调整溶液pH为5.0,在25℃的恒温水浴振荡器中以130 r/min的转速振荡48 h。间隔相同时间取一次上清液,经0.45 μm的微膜过滤后检测计算重金属离子的吸附量。由Pb(Ⅱ)-Hg(Ⅱ)-Cd(Ⅱ)和Cr(Ⅵ)-Hg(Ⅱ)-Cd(Ⅱ)组成的三元体系的实验方法同上。

1.2.3 投加量影响

利用标准储备液于250 mL锥形瓶中配制100 mL Pb(Ⅱ)、Hg(Ⅱ)、Cd(Ⅱ)质量浓度均为100 mg/L的三元重金属离子混合液,利用电子天平分别称取0.1、0.2、0.3、0.4 g给水厂污泥投入混合体系。采用0.1 mol/L的盐酸和0.1 mol/L氢氧化钠调整溶液pH为5.0,在25℃的恒温水浴振荡器中以130 r/min的转速振荡48 h。间隔相同时间取一次上清液,经0.45 μm的微膜过滤后检测计算重金属离子的吸附量和去除率。Cr(Ⅵ)-Hg(Ⅱ)-Cd(Ⅱ)体系的实验方法同上。

2 结果与讨论

2.1 给水厂污泥的元素质量分数分析

采用X射线荧光光谱仪(XRF)测量污泥各元素的质量分数,结果见表1。

表1 给水厂污泥成分分析

Table 1 Primary elements of WTR

元素	C	Al	Si	Fe	N	Ca	S	O	Mg	Na	Cl	K
质量分数/%	32.8	7.21	4.55	4.47	2.07	1.76	0.57	44.6	0.24	0.18	0.14	0.13

由表1可知,WTR中铝、铁的质量分数分别为7.21%和4.47%,这主要是由给水厂投加的混凝剂种类决定的,铁、铝盐混凝剂水解产物和胶体类颗粒沉淀后,主要是以羟基聚合铁、铝的形式存在。硅、钙主要来自于原水中携带的无机颗粒物,由于活性炭滤池反冲洗排泥水和沉淀池排泥一起脱水处理,因此给水厂污泥中碳的质量分数相对较高(质量分数为32.8%)。

使用电子天平称取20.0 g 粒径<0.125 mm 的WTR于锥形瓶中,并加入50 mL去离子水,得到泥水比为1:2.5的混合液。利用pH计测得混合液的pH为7.25,呈弱碱性。

2.2 pH对WTR处理多元重金属系统的影响

在pH为2.0~7.0的条件下,WTR对单一系统中4种重金属的吸附量变化以及对Pb(II)-Hg(II)、Cr(VI)-Hg(II)、Pb(II)-Cd(II)、Pb(II)-Hg(II)-Cd(II)和Cr(VI)-Hg(II)-Cd(II)等多元体系中重金属的吸附量趋势变化见图1。

二元体系中重金属的竞争吸附趋势分别如图1(b)、1(c)、1(d)所示,通过与图1(a)单一体系进行对比分析发现,在pH为2.0~7.0的实验条件下,各重金属在二元体系中的吸附量趋势变化与单一体系中的相似。Pb(II)、Hg(II)和Cd(II)的吸附量随pH的升高而增加,而Cr(VI)的吸附量则与之相反。在Pb(II)-Hg(II)二元体系中,WTR对Pb(II)和Hg(II)的吸附量均小于单一体系的吸附量,当pH=5.0时的单一体系中WTR对Pb(II)、Hg(II)的吸附量分别为57.71、35.03 mg/g,而在二元体系中吸附量各下降了18.87%和42.68%,说明Pb(II)和Hg(II)处于同一体系时存在竞争吸附;当pH<3.0时,Hg(II)的竞争能力强于Pb(II),随着pH的逐渐增大,WTR对Pb(II)的吸附量发生显著变化,超过其对Hg(II)的吸附。Cr(VI)-Hg(II)体系中,Cr(VI)的吸附量变化趋势与单一体系中的相似,吸附量随pH的增大而减小,但较单一体系中的吸附量均出现不同程度的增加;Hg(II)无明显变化。在Pb(II)-Cd(II)体系中,WTR对Cd(II)吸附量远低于Pb(II),说明WTR与Pb(II)的亲合性较强;但Pb(II)和Cd(II)的吸附量相较于单一体系均呈现下降的趋势。

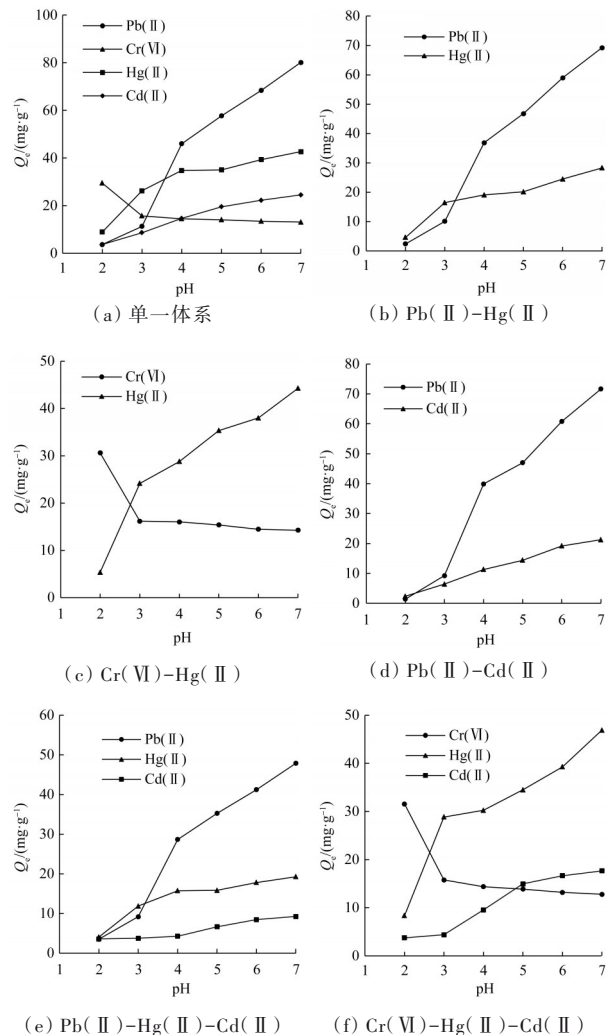


图1 pH对给水厂污泥处理多元重金属体系的影响

Fig. 1 The influence of pH on the treatment system of multiple heavy metals by WTR

不同pH条件下WTR在Pb(II)-Hg(II)-Cd(II)和Cr(VI)-Hg(II)-Cd(II)体系中对各重金属吸附量的趋势变化如图1(e)和图1(f)所示。Pb(II)-Hg(II)-Cd(II)体系中3种重金属的吸附量随pH的升高而增加,当溶液pH较大时,混合阳离子氢氧化物的生成速率将随着pH的升高而加快,因此pH较大时金属阳离子的去除率较高^[20]。相较于单一体系,该体系中Pb(II)、Hg(II)、Cd(II)3种重金属离子的吸附量均下降,分别下降了40.41%、54.61%、64.48%,说明这3种重金属离子间存在较强的

竞争。 Cr(VI) - Hg(II) - Cd(II) 体系中, Hg(II) 和 Cd(II) 对 Cr(VI) 的吸附没有产生实质性的影响。给水厂污泥对 Hg(II) 和 Cd(II) 的去除率在低pH环境中较低,并随着pH的增大而逐渐增大。对比图1(e)和1(f)可以发现WTR对重金属的去除受竞争的影响。低pH时,溶液中的 H^+ 将与重金属离子强烈竞争吸附位点,随着pH的增大,溶液中的 H^+ 对吸附位点的竞争性减弱,同时表面功能的质子化程度降低,因此对重金属离子的吸附量增大^[21],重金属离子在碱性条件下会发生沉淀^[22]。

2.3 时间对WTR处理多元重金属系统的影响

WTR对多元体系中各重金属离子的吸附量随时间的变化趋势见图2。

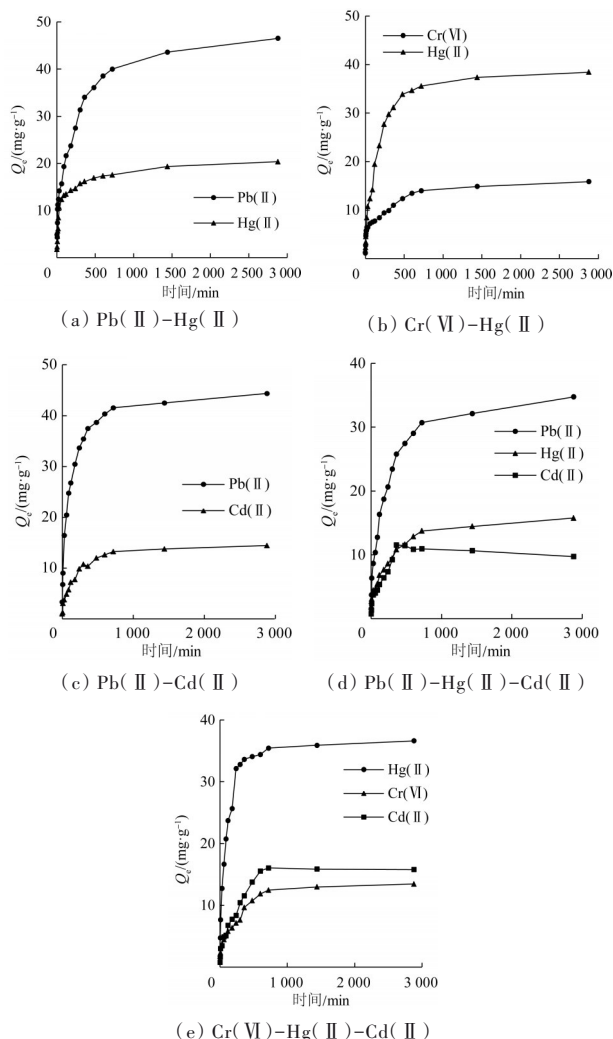


图2 时间对给水厂污泥处理多元重金属体系的影响

Fig. 2 The influence of time on the treatment system of multiple heavy metals by WTR

图2(a)为 Pb(II) - Hg(II) 体系中 Pb(II) 和 Hg(II) 吸附量随时间变化的情况,该混合体系中的两种重金属离子的吸附量随时间的增加而增加,相比于单一体系, Hg(II) 的平衡吸附量明显降低,说明 Pb(II) 对 Hg(II) 的最大吸附量影响较大,二者存在竞争吸附机制。 Hg(II) 在240 min时的吸附量为15.96 mg/g,为最大吸附量的80%,而480 min时 Pb(II) 的吸附量为36.13 mg/g,为最大吸附量的77%,之后反应速率逐渐降低至平衡状态。在 Cr(VI) - Hg(II) 体系中[图2(b)], Cr(VI) 和 Hg(II) 的平衡吸附量较单一体系都有所增加,说明 Cr(VI) 和 Hg(II) 存在协同吸附机制,在 $\text{pH}=5.0$ 的条件下,给水厂污泥表面呈正电性(本实验给水厂污泥等电点 $\text{pH}_{\text{zpc}}=8.3$), Cr(VI) 主要以 HCrO_4^- 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 形式存在,通过静电引力与WTR结合使得WTR表面正电性减弱,同时 HCrO_4^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 与铝污泥表面的羟基($-\text{OH}$)发生配位交换形成更稳定的结构,释放出 OH^- 使溶液pH升高,从图1(a)可以看出,pH升高, Hg^{2+} 吸附量增加。WTR吸附 Hg^{2+} 后使其正电性更强,通过静电引力的作用促进了 HCrO_4^- 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的进一步吸附,因而 Cr(VI) 和 Hg(II) 的吸附具有协同作用, Cr(VI) 的饱和吸附量为15.35 mg/g,并在600 min时的吸附量达到饱和吸附量的85%左右; Hg(II) 的饱和吸附量为35.29 mg/g,并在300 min时达到饱和吸附量的80%左右。 Pb(II) - Cd(II) 混合体系中[图2(c)] Pb(II) 和 Cd(II) 两种重金属离子呈竞争状态, Pb(II) 对 Cd(II) 的吸附量的影响较大。由图2(a)~2(c)可知,WTR对 Pb(II) 、 Cr(VI) 、 Hg(II) 和 Cd(II) 的吸附速率 $\text{Hg(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Cr(VI)}$;吸附能力 $\text{Pb(II)} > \text{Hg(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Cr(VI)}$ 。

图2(d)和2(e)分别为随着时间变化WTR在三元体系 Pb(II) - Hg(II) - Cd(II) 和 Cr(VI) - Hg(II) - Cd(II) 的混合溶液中对各重金属离子的吸附变化趋势图。在 Pb(II) - Hg(II) - Cd(II) 体系中,WTR对 Pb(II) 、 Hg(II) 和 Cd(II) 3种重金属离子的吸附速率在前360 min较快,而360 min后 Cd(II) 的吸附量出现下降现象,这是因为被吸附的 Cd(II) 出现脱附现象重新进入体系。反应初期WTR上的吸附位点较多,并且重金属离子的浓度也较高,WTR和重金属离子的吸附不存在选择性,随着反应的进行,吸附位点不断减少直至饱和,这时由于结合能力不同,溶液中剩余的 Pb(II) 、 Hg(II) 将取代吸附在WTR上

的 Cd(II)。在 Cr(VI)-Hg(II)-Cd(II) 体系中, Cr(VI) 和 Cd(II) 的吸附量较单一体系相近, Hg(II) 在 240 min 后进入平衡状态, 其最大吸附量为 36.59 mg/g; Cr(VI) 于 720 min 后进入平衡状态, 其最大吸附量为 13.51 mg/g, 出现这个现象的原因可能是主导 WTR 吸附这 3 种重金属离子的作用力不同, 其中 Hg(II) 和 Cd(II) 主要是以和 WTR 形成金属络合物的形式, 而 Cr(VI) 的吸附是靠静电-还原作用完成的。

2.4 WTR 投加量对多元重金属系统重金属去除率的影响

WTR 投加量对多元体系 [Pb(II)-Hg(II)-Cd(II) 和 Cr(VI)-Hg(II)-Cd(II)] 中重金属离子去除率的影响见图 3。

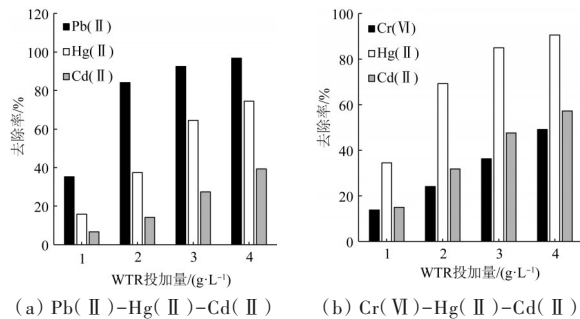


图 3 多元系统中 WTR 投加量对重金属去除率的影响

Fig. 3 The removal rate of heavy metals with different dosage in a multi-component system

由图 3 可知, 重金属离子的去除率与 WTR 投加量呈正相关, 增加投加量可提高竞争力弱的金属离子的去除率。在 Pb(II)-Hg(II)-Cd(II) 体系中, 当 WTR 的投加量提高到 3.0 g/L 时, Pb(II) 的去除率超过 90%, 继续提高吸附剂投加量对提高 Pb(II) 的去除率无明显作用, 但 Hg(II) 和 Cd(II) 的去除率仍不断增加, 导致出现这种情况的原因可能是在吸附剂量较少时, 由于 Pb(II) 的竞争能力较强, 首先被吸附, 随着投加量的不断增加, 体系中 Pb(II) 含量降低, 可用吸附位点增加, 这时竞争能力相对较弱的 Hg(II) 和 Cd(II) 被吸附, 从而使这两种重金属离子的去除率随 WTR 投加量的增加明显增加。在 Cr(VI)-Hg(II)-Cd(II) 体系中出现相似的情况, 其中 Hg(II) 为竞争能力较强的离子。

2.5 给水厂污泥对多元重金属的吸附特征及机理

分配系数 (K_d) 可作为金属潜在迁移率的研究指

标, 其计算公式如式(1)所示, WTR 对重金属离子的吸附性随 K_d 的增加而增强。

$$K_d = \frac{V(C_0 - C_e)}{mC_e} \quad (1)$$

式中: C_0 ——溶液初始质量浓度, mg/L;

V ——溶液体积, L;

m ——吸附剂的质量, g;

C_e ——溶液平衡质量浓度, mg/L。

本实验的分配系数采用初始质量浓度为 100 mg/L 的重金属离子表征, 记作 K_{d100} , 不同体系中重金属离子的分配系数见表 2。

表 2 不同体系中重金属离子的分配系数

Table 2 Distribution coefficients of heavy metal ions in different systems

体系	$K_{d100} / (L \cdot g^{-1})$			
	Pb(II)	Cr(VI)	Hg(II)	Cd(II)
单一	1.34	0.18	0.53	0.21
二元	Pb(II)-Hg(II)	0.85	—	0.23
三元	Cr(VI)-Hg(II)	—	0.15	0.56
	Pb(II)-Cd(II)	0.87	—	0.16
	Pb(II)-Hg(II)-Cd(II)	0.52	—	0.21
	Cr(VI)-Hg(II)-Cd(II)	—	0.17	0.51

由表 2 可知, Pb(II)-Hg(II) 二元体系中 Pb(II) 和 Hg(II) 的 K_{d100} 相较于单一体系分别降低了 36.6% 和 56.6%; Pb(II)-Cd(II) 二元体系中 Pb(II) 和 Cd(II) 的 K_{d100} 相较于单一体系分别降低了 35.1% 和 23.8%, 说明 Pb(II)、Hg(II) 和 Cd(II) 共存时能够产生吸附竞争。Pb(II)-Hg(II)-Cd(II) 体系中 Pb(II)、Hg(II) 和 Cd(II) 的 K_{d100} 相较于单一体系分别降低了 61.2%、60.4% 和 76.2%, 说明该混合体系中 3 种重金属离子之间发生吸附竞争, 其中 Pb(II) 的竞争能力最强, Cd(II) 的竞争能力最弱。Cr(VI)-Hg(II)-Cd(II) 体系中, Cr(VI) 和 Hg(II) 的吸附几乎不受影响, Cd(II) 的 K_{d100} 相较于单一体系下降了 28.6%。出现上述现象主要是因为 Pb(II)、Hg(II) 和 Cd(II) 是在 WTR 表面形成络合物或产生共价键的形式完成吸附, 而 Cr(VI) 在体系中的存在形式为阴离子, 能够与 WTR 表面的正电荷通过静电吸附还原从而完成吸附。根据多元体系中的实验结果, 重金属的吸附竞争能力与单一体系中的一致, 说明影响竞争吸附的因素主要是重金属离子本身的性质。

实验所采用的 4 种重金属离子的基本性质见表 3。

表3 4种重金属离子的基本物化性质

重金属离子	Pb(Ⅱ)	Hg(Ⅱ)	Cd(Ⅱ)	Cr(VI)
相对原子质量	207.20	200.60	112.40	51.99
水解常数负对数 pK_h	7.71	5.90	10.10	3.90
水合半径/nm	0.401	0.421	0.426	0.43
电负性	2.33	2.00	1.69	1.66
离子半径/pm	119	102	95	44

固体颗粒的吸附竞争力与离子半径呈正相关^[23], Cd(Ⅱ)、Hg(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)的离子半径分别为95、102、119 pm, 并且这3种离子具有相同的价态, 因此理论吸附顺序为 Cd(Ⅱ) < Hg(Ⅱ) < Pb(Ⅱ)。Cd(Ⅱ)、Hg(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)的水合离子半径分别为0.426、0.421、0.401 nm, 由于吸附竞争力与水合半径呈负相关, 因此WTR与Pb(Ⅱ)的吸附亲和力较强。除离子半径和离子水合半径外, 电负性也是决定重金属离子与WTR之间竞争吸附性强弱的重要因素, Cr(VI)、Cd(Ⅱ)、Hg(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)的电负性分别为1.66、1.69、2.00、2.33, 因此WTR与Pb(Ⅱ)更容易形成化学键, 其表面的含氧官能团对Pb(Ⅱ)吸附亲和力最好^[24]。实验结果表明, 当重金属离子的相对原子质量高、离子半径大、电负性强和水合半径小时, 重金属离子和WTR上含氧官能团的亲和能力更强, 更有利于在WTR表面形成络合物以加强吸附。

WTR与Pb(Ⅱ)、Hg(Ⅱ)之间的吸附机理示意图如图4所示。WTR作为吸附剂时可以通过其多孔结构使Hg(Ⅱ)产生内扩散作用或与Pb(Ⅱ)、Hg(Ⅱ)之间产生范德华力从而实现物理吸附; 重金属离子也可通过与体系中的 CO_3^{2-} 和 OH^- 形成稳定物质的间接作用或通过与WTR表面的含氧官能团发生络合反应实现吸附。

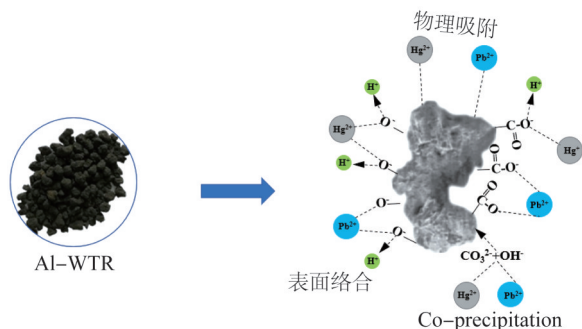


图4 给水厂污泥吸附Pb(Ⅱ)、Hg(Ⅱ)机理

Fig. 4 Adsorption mechanism of Pb(Ⅱ), Hg(Ⅱ) by WTR

3 结论

(1) 不同pH下, Pb(Ⅱ)、Hg(Ⅱ)、Cr(VI)、Cd(Ⅱ) 4种重金属离子在多元体系中的吸附量趋势与单一体系相似, 当Pb(Ⅱ)和Hg(Ⅱ)或Cd(Ⅱ)存在于同一体系时会出现相互抑制现象, Hg(Ⅱ)和Cr(VI)处于同一体系时能够相互促进, 上述现象与重金属离子在溶液中的吸附机制和存在形式相关; Hg(Ⅱ)在反应初期能够迅速被吸附, 因此其达到平衡的时间要远小于其他3种重金属离子; 在三元体系中, 重金属离子的去除率随WTR投加量的增加而提高, 可以通过提高WTR的投加量来提高竞争较弱的重金属离子的去除率。

(2) WTR与Pb(Ⅱ)、Hg(Ⅱ)、Cr(VI)、Cd(Ⅱ) 4种重金属离子的亲和力不同, 从而导致出现吸附顺序不同[Pb(Ⅱ) > Hg(Ⅱ) > Cd(Ⅱ) > Cr(VI)], 但其与单一体系中的吸附顺序一致, 说明重金属离子自身的相对原子质量、水解常数、电负性和离子半径等可影响吸附顺序。其中电负性、离子半径、相对原子质量和水解常数较大的重金属离子更易被WTR吸附。

(3) WTR作为吸附剂时可以通过其多孔结构使Hg(Ⅱ)产生内扩散作用或与Pb(Ⅱ)、Hg(Ⅱ)之间产生范德华力从而实现物理吸附; 重金属离子也可通过与体系中的 CO_3^{2-} 和 OH^- 形成稳定物质的间接作用或通过与WTR表面的含氧官能团发生络合反应实现吸附。Cr(VI)在体系中以阴离子存在与WTR表面所带正电荷的电性相反, 使得其在混合体系中的吸附量不受其他离子的影响, Pb(Ⅱ)、Hg(Ⅱ)、Cd(Ⅱ)与WTR间的亲和力受水解常数和电负性影响, Pb(Ⅱ)能够在WTR表面形成更加稳定的络合物。

参考文献

- [1] DU Zhaolin, ZHENG Tong, WANG Peng, et al. Fast microwave-assisted preparation of a low-cost and recyclable carboxyl modified lignocellulose-biomass jute fiber for enhanced heavy metal removal from water[J]. Bioresource Technology, 2016, 201: 41-49.
- [2] SARKAR S, SARKAR S, BISWAS P. Effective utilization of iron ore slime, a mining waste as adsorbent for removal of Pb(Ⅱ) and Hg(Ⅱ)[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(1): 38-44.
- [3] CHU Yuting, KHAN M A, XIA Mingzhu, et al. Synthesis and micro-

- mechanistic studies of histidine modified montmorillonite for lead(II) and copper(II) adsorption from wastewater[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2020, 157: 142-152.
- [4] GHASEMI S S, HADAVIFAR M, MALEKI B, et al. Adsorption of mercury ions from synthetic aqueous solution using polydopamine decorated SWCNTs[J]. Journal of Water Process Engineering, 2019, 32: 100965.
- [5] SILVETTI M, CASTALDI P, GARAU G, et al. Sorption of cadmium(II) and zinc(II) from aqueous solution by water treatment residuals at different pHs[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2015, 226(9): 1-13.
- [6] LIU Liheng, LIU Xiu, WANG Dunqiu, et al. Removal and reduction of Cr(VI) in simulated wastewater using magnetic biochar prepared by co-pyrolysis of nano-zero-valent iron and sewage sludge[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 257: 120562.
- [7] WANG Lele, YUAN Xingzhong, ZHONG Hua, et al. Release behavior of heavy metals during treatment of dredged sediment by microwave-assisted hydrogen peroxide oxidation[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 258: 334-340.
- [8] FANG Xiaojie, ZHU Sidi, MA Jianzhe, et al. The facile synthesis of zoledronate functionalized hydroxyapatite amorphous hybrid nanobiomaterial and its excellent removal performance on Pb^{2+} and Cu^{2+} [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 392: 122291.
- [9] HAMAD H, ABD EL-LATIF M, KASHYOUT A E H, et al. Optimizing the preparation parameters of mesoporous nanocrystalline titania and its photocatalytic activity in water: Physical properties and growth mechanisms[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2015, 98: 390-398.
- [10] ZHOU Yafeng, HAYNES R J. Removal of $Pb(II)$, $Cr(III)$ and $Cr(VI)$ from aqueous solutions using alum-derived water treatment sludge[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2011, 215(1/2/3/4): 631-643.
- [11] ZENG Guangyong, HE Yi, ZHAN Yingqing, et al. Novel polyvinylidene fluoride nanofiltration membrane blended with functionalized halloysite nanotubes for dye and heavy metal ions removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 317: 60-72.
- [12] PANAYOTOVA T, DIMOVA-TODOROVA M, DOBREVSKY I. Purification and reuse of heavy metals containing wastewaters from electroplating plants[J]. Desalination, 2007, 206(1/2/3): 135-140.
- [13] SOBHANARDAKANI S, JAFARI A, ZANDIPAK R, et al. Removal of heavy metal [$Hg(II)$ and $Cr(VI)$] ions from aqueous solutions using $Fe_2O_3@SiO_2$ thin films as a novel adsorbent[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2018, 120: 348-357.
- [14] QIU Fuguo, WANG Juanli, ZHAO Dongye, et al. Adsorption of myo-inositol hexakisphosphate in water using recycled water treatment residual[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2018, 25(29): 29593-29604.
- [15] MAKRIK K C, SARKAR D, PARSONS J G, et al. X-ray absorption spectroscopy as a tool investigating arsenic(III) and arsenic(V) sorption by an aluminum-based drinking-water treatment residual[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 171(1/2/3): 980-986.
- [16] 马晨阳, 段润斌, 杜震宇. 净水厂干化铝污泥对水中 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附研究[J]. 工业水处理, 2020, 40(2): 59-62.
- MA Chenyang, DUAN Runbin, DU Zhenyu. Adsorption of Pb^{2+} and Cu^{2+} in water by dried alum-sludge from a water treatment plant[J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(2): 59-62.
- [17] HOVSEPYAN A, BONZONGO J C J. Aluminum drinking water treatment residuals (Al-WTRs) as sorbent for mercury: Implications for soil remediation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(1): 73-80.
- [18] MAKRIK K C, SARKAR D, DATTA R. Evaluating a drinking-water waste by-product as a novel sorbent for arsenic[J]. Chemosphere, 2006, 64(5): 730-741.
- [19] CAPORALE A G, PUNAMIYA P, PIGNA M, et al. Effect of particle size of drinking-water treatment residuals on the sorption of arsenic in the presence of competing ions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 260: 644-651.
- [20] ELZINGA E J, SPARKS D L. Reaction condition effects on nickel sorption mechanisms in illite-water suspensions[J]. Soil Science Society of America Journal, 2001, 65(1): 94-101.
- [21] YANG Weichun, TANG Qiongzi, WEI Jingmiao, et al. Enhanced removal of $Cd(II)$ and $Pb(II)$ by composites of mesoporous carbon stabilized alumina[J]. Applied Surface Science, 2016, 369: 215-223.
- [22] ÇORUH S, ŞENEL G, ERGUN O N. A comparison of the properties of natural clinoptilolites and their ion-exchange capacities for silver removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 180(1/2/3): 486-492.
- [23] 王哲, 黄国和, 安春江, 等. Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} 在高炉水淬渣上的竞争吸附特性[J]. 化工进展, 2015, 34(11): 4071-4078.
- WANG Zhe, HUANG Guohe, AN Chunjiang, et al. Competitive adsorption characteristics of water-quenched blast furnace slag(WBFS) towards Cu^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, 34(11): 4071-4078.
- [24] LIU Changkun, BAI Renbi, SAN LY Q. Selective removal of copper and lead ions by diethylenetriamine-functionalized adsorbent: Behaviors and mechanisms[J]. Water Research, 2008, 42(6/7): 1511-1522.
- [作者简介] 仇付国(1974—), 博士, 教授。电话: 13366839519, E-mail: qiufuguo@bucea.edu.cn。
- [收稿日期] 2022-03-03(修改稿)