

# 酸改性污泥基复合陶粒对 $Pb^{2+}$ 的吸附性能研究

欧洋洋,冯丽娟\*,刘安蓉,黄祝,梁远义

(贵州师范大学地理与环境科学学院,贵州 贵阳 550025)

**摘要:**以污泥、磷尾矿和赤泥为原料制备陶粒,用盐酸、硝酸和柠檬酸进行改性,研究陶粒对水中  $Pb^{2+}$  的吸附效果,并通过扫描电镜(SEM)、表面基团、零电荷点( $pH_{PZC}$ )和傅里叶红外光谱(FTIR)分析陶粒对  $Pb^{2+}$  的吸附机理。结果表明,低浓度盐酸或硝酸改性陶粒对  $Pb^{2+}$  的去除率更好,柠檬酸改性陶粒对  $Pb^{2+}$  的去除率低于未改性陶粒。酸改性陶粒具有比表面积大、孔隙结构发达、酸性基团含量高、等电点低等特点,对  $Pb^{2+}$  的吸附同时存在物理吸附和化学吸附过程,可用作含  $Pb^{2+}$  废水的处理材料。

**关键词:**  $Pb^{2+}$ ; 磷尾矿; 酸改性陶粒; 吸附性能; 城市污泥

中图分类号: X705

文献标志码: B

文章编号: 1006-2009(2024)02-0060-04

## Adsorption Properties of Acid Modified Sludge-based Composite Ceramsite on $Pb^{2+}$

OU Yangyang, FENG Lijuan\*, LIU Anrong, HUANG Zhu, LIANG Yuanyu

(School of Geographic and Environmental Science, Guizhou Normal University, Guiyang, Guizhou 550025, China)

**Abstract:** The ceramsite was prepared by using sludge, phosphorus tailings and red mud as raw materials, then modified with hydrochloric acid, nitric acid and citric acid, and its adsorption effect on  $Pb^{2+}$  in water was studied. The adsorption mechanism was analyzed by scanning electron microscope (SEM), surface groups, zero charge point ( $pH_{PZC}$ ) and Fourier infrared spectroscopy (FTIR). The results showed that the ceramsite modified with low concentration of hydrochloric acid or nitric acid had a good removal rate of  $Pb^{2+}$ . The removal rate of  $Pb^{2+}$  by citric acid modified ceramsite was lower than that of unmodified ceramsite. Acid modified ceramsite had the characteristics of large specific surface area, developed pore structure, high content of acid groups and low isoelectric point. The ceramsite performed both physical and chemical adsorption on  $Pb^{2+}$ , which could be used as treatment materials for  $Pb^{2+}$ -containing wastewater.

**Key words:**  $Pb^{2+}$ ; Phosphate tailing; Acid modified ceramsite; Adsorption property; Municipal sludge

污泥是废水处理的副产物,我国每年产生含水率80%的城市污泥已超过6000万 $m^3$ [1]。磷尾矿是磷矿石选矿后产生的固体废弃物,每选出1t商品磷矿,就有4t尾矿产生。赤泥是氧化铝工业产生的固废,每生产1t氧化铝将产生约0.7t~2.5t赤泥。3种固废产量大、有效利用方式少,将其协同处置对废弃物资源化具有一定意义。

污泥无机成分及含量与陶粒相似,可用于制备陶粒[2]。污泥陶粒虽然具有一定吸附性能,但其比表面积小、孔隙度与表面官能团丰度较低,改性或与其他材料混配可以改善其理化性质,提高吸附

性能。如将污泥、粉煤灰和生物质混合制备陶粒吸附废水中的  $Pb^{2+}$ ,去除率可达99.9%[3]。用污泥、粉煤灰和黏土制备陶粒,经Al和Fe改性对磷的吸附量可提高8.79倍和6.02倍[4]。今以污泥、磷尾矿

收稿日期:2023-02-28;修订日期:2024-02-28

基金项目:贵州省普通高等学校青年科技人才成长基金资助项目(黔教合KY字[2021]300);贵州省基础研究计划基金资助项目(黔科合基础[2017]1123);贵州省科技合作计划基金资助项目(黔科合LH字[2016]7215号)

作者简介:欧洋洋(1998—),女,贵州毕节人,在读研究生,研究方向为环境污染控制及固体废物资源化利用。

\*通信作者:冯丽娟 E-mail: feng\_lijuan@163.com

和赤泥制备陶粒,用盐酸、硝酸和柠檬酸改性,研究陶粒对  $Pb^{2+}$  的吸附效能,确定最佳改性条件,分析吸附机理,为陶粒的应用和固废资源化提供依据和参考。

## 1 材料与方 法

### 1.1 主要仪器与试剂

火焰原子吸收光度计,北京海光仪器公司;制丸机,长沙市卓成医疗器械有限公司。

200 mg/L 的  $Pb(NO_3)_2$  试剂(AR),天津市科密欧化学试剂有限公司;盐酸、硝酸(AR),重庆川东化工(集团)有限公司;柠檬酸(AR),成都金山化学试剂有限公司。

### 1.2 陶粒的制备

污泥、磷尾矿和赤泥经风干、研磨过 60 目筛后,按干重质量比 5:3:2 混合,制成直径 5 mm 颗粒,马弗炉中 950 °C 烧结 25 min,得未改性陶粒 UC。研磨 UC 过 60 目筛,取 40 g 加入 200 mL (0.5 mol/L、1 mol/L、2.5 mol/L 或 5 mol/L) 盐酸、硝酸或柠檬酸溶液,(25 ± 0.5) °C 下,300 r/min 磁力搅拌 24 h 后清洗至中性烘干,得到盐酸改性陶粒 HC、硝酸改性陶粒 NC 和柠檬酸改性陶粒 CC。

### 1.3 吸附及表征试验

配制 100 mL 200 mg/L 的  $Pb^{2+}$  溶液,调节 pH 值为 5,加入 0.2 g 陶粒粉末,于 25 °C 下 150 r/min 振荡 1 h,经 0.45 μm 滤膜过滤,用原子吸收分光光度计测定吸附前后溶液中的  $Pb^{2+}$ 。

利用 Boehm 滴定法测定陶粒中官能团含量<sup>[5]</sup>,pH 值漂移法测定零点电荷( $pH_{PZC}$ )以分析陶粒的表面带电性,并对陶粒的表面形貌、结构及官能团进行 SEM、BET 和 FTIR 分析。

在上述吸附试验条件下,分别考察 5 min、10 min、15 min、30 min、60 min、120 min、240 min、480 min、900 min、1 440 min 反应时间对  $Pb^{2+}$  的吸附效果,进行吸附动力学分析。所有试验均设置 3 个平行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 酸改性陶粒对 $Pb^{2+}$ 吸附的影响

酸改性可增加陶粒表面的酸性基团、比表面积和孔隙率,增强其吸附性能<sup>[6]</sup>。UC 对  $Pb^{2+}$  的去除率为 77.07%。随着酸浓度的增加,HC 和 NC 对  $Pb^{2+}$  的去除率呈下降趋势,CC 出现先上升后下降趋势。0.5 mol/L-HC(低-HC)、0.5 mol/L-NC(低-

NC)和 1 mol/L-CC(中-CC)的去除率达到最大,分别为 99.73%、99.47% 和 45.13%。低浓度酸改性 HC 和 NC 对  $Pb^{2+}$  去除更有效。盐酸改性能促进电子转移,改善金属阳离子在水溶液中的吸附<sup>[7]</sup>。硝酸改性能将酸性基团和含氮官能团引入物质表面,提高对重金属离子的亲和力<sup>[8]</sup>。而酸浓度过高则会破坏陶粒骨架结构,影响  $Pb^{2+}$  吸附。CC 对  $Pb^{2+}$  去除率均低于 UC,这是由于柠檬酸的三羧酸结构会向陶粒表面引入碳,改变陶粒的比表面积,堵塞陶粒孔隙,不利于对  $Pb^{2+}$  的去除。因此,低浓度的盐酸和硝酸改性有利于陶粒对  $Pb^{2+}$  去除,柠檬酸不适用于陶粒改性。

### 2.2 陶粒 Boehm 滴定分析

具有极性的酸性基团能强化对重金属离子的吸附<sup>[9]</sup>, $Pb^{2+}$  可以通过氢键或静电作用与酸性基团形成强配合物而被去除<sup>[10]</sup>。陶粒吸附  $Pb^{2+}$  前后表面基团的含量见表 1。由表 1 可知,所有改性陶粒的酸性基团均有所增加,HC 和 NC 的酸性官能团随酸浓度的增大而减少,CC 先增大后减少。酸改性会向陶粒引入羧基、酚羟基或羰基等酸性基团<sup>[11]</sup>,而酸浓度过高则会破坏陶粒的碳结构而减少基团含量<sup>[12]</sup>。低浓度的柠檬酸因向材料表面引入碳而提供更多的官能团附着位点,当浓度过高时会发生酯化和缩水等反应,使酸性基团活性降低<sup>[13]</sup>。吸附  $Pb^{2+}$  后,陶粒的羧基和酚羟基含量显著降低,表明陶粒表面的酸性基团参与了  $Pb^{2+}$  的吸附。

### 2.3 陶粒 $pH_{PZC}$ 分析

陶粒吸附  $Pb^{2+}$  前后  $pH_{PZC}$  的变化见表 1。当溶液 pH 值 <  $pH_{PZC}$  时,陶粒与金属阳离子产生静电斥力;当溶液 pH 值 >  $pH_{PZC}$  时,陶粒因与金属阳离子吸引而结合<sup>[14]</sup>。由表 1 可知,改性陶粒  $pH_{PZC}$  均有不同程度下降,并随着改性酸浓度的增加而降低。酸改性会引入含氧官能团(如—COOH、—OH 和—COH 等),使陶粒  $pH_{PZC}$  降低<sup>[8]</sup>,有利于吸附阳离子。 $Pb^{2+}$  吸附会消耗酸性基团,导致  $pH_{PZC}$  增加。

溶液 pH 值影响吸附剂的吸附性能<sup>[15-16]</sup>。当溶液 pH 值为 5 时,5 mol/L 改性的 HC、NC 的  $pH_{PZC}$  值低于溶液 pH 值,虽然吸附具有最大静电引力,但其对  $Pb^{2+}$  去除率均低于 UC, $pH_{PZC}$  的降低并未促进  $Pb^{2+}$  去除,说明静电引力不是  $Pb^{2+}$  吸附的主要机制。基于陶粒对  $Pb^{2+}$  去除效果考虑,选择 3 种去除性能最佳的改性陶粒进行后续研究。

表 1 陶粒吸附 Pb<sup>2+</sup> 前后表面基团的含量与 pH<sub>PZC</sub> 的变化Table 1 Changes in surface functional group content before and after Pb<sup>2+</sup> adsorption by ceramide and pH<sub>PZC</sub>

陶粒	改性剂浓度 <i>c</i> /(mol·L <sup>-1</sup> )	吸附前基团含量 <i>b</i> /(mmol·g <sup>-1</sup> )				吸附前 pH <sub>PZC</sub>	吸附后基团含量 <i>b</i> /(mmol·g <sup>-1</sup> )				吸附后 pH <sub>PZC</sub>
		羧基	酚羟基	内脂基	酸性基团		羧基	酚羟基	内脂基	酸性基团	
UC		4.47	0.38	0.51	5.36	10.64	2.90	0.38	0.49	3.77	10.48
HC	0.5	5.89	1.95	2.15	9.99	7.75	1.48	0.22	0.29	1.99	8.41
	1	5.60	1.16	1.13	7.89	7.40	2.21	0.19	0.14	2.54	8.56
	2.5	4.45	0.35	1.52	6.32	6.15	3.31	0.21	0.39	3.91	6.61
	5	4.87	0.89	0.13	5.89	3.05	3.15	0.18	0.69	4.02	5.19
NC	0.5	5.07	2.33	2.05	9.45	9.32	1.54	0.38	0.13	2.05	8.75
	1	4.71	1.36	1.24	7.31	8.67	2.47	0.25	0.25	2.97	8.43
	2.5	4.34	1.53	0.22	6.09	6.63	2.54	0.15	1.29	3.98	7.08
	5	4.52	1.31	0.15	5.98	4.02	2.36	0.32	1.39	4.07	6.84
CC	0.5	4.58	1.39	0.35	6.32	7.98	2.90	0.14	0.17	3.21	8.26
	1	4.99	2.12	0.41	7.52	6.67	2.13	0.55	0.34	3.02	7.55
	2.5	4.21	1.79	0.04	6.04	6.67	3.01	0.49	0.48	3.98	7.17
	5	4.49	1.16	0.32	5.97	6.25	3.23	0.32	0.44	3.99	6.82

#### 2.4 SEM 表征分析

改性后的陶粒表面更粗糙,出现褶皱和大量颗粒物<sup>[17]</sup>,UC、低-HC、低-NC、中-CC 的 SEM 表征分别见图 1(a)(b)(c)(d)。由图 1(b)(c)可见,盐酸和硝酸可以溶蚀陶粒表面的可溶性杂质,导致陶粒表面的粗糙程度增大和比表面积增大,促进陶粒对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附。而柠檬酸改性后的陶粒则存在更多的颗粒物,可能会阻塞陶粒原有的孔道,见图 1(d)。

#### 2.5 陶粒比表面积特征分析

陶粒比表面积和孔结构参数见表 2。由表 2 可知,与 UC 相比,改性陶粒各指标均有所增加,HC 微孔体积为 NC 的 1.73 倍,而吸附试验中,HC 和 NC 对 Pb<sup>2+</sup> 去除率差异却很小,表明 Pb<sup>2+</sup> 吸附还应考虑介孔的影响<sup>[18]</sup>。CC 比表面积和总孔体积增大,而去除率远却低于 UC,表明比表面积和孔隙结构不是影响 Pb<sup>2+</sup> 去除的最主要机制。

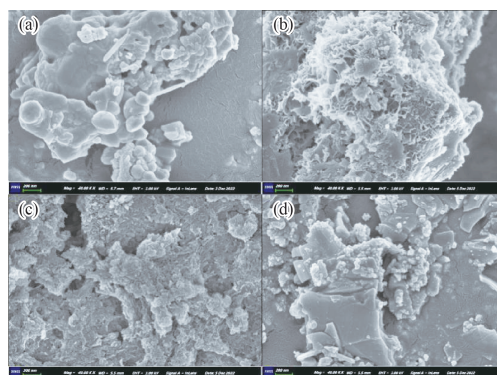


图 1 陶粒的 SEM 表征

Fig. 1 SEM characterization of ceramsite

#### 2.6 陶粒 FTIR 光谱分析

陶粒上含有丰富的官能团,在 3 430 cm<sup>-1</sup> 与 1 630 cm<sup>-1</sup>、1 420 cm<sup>-1</sup> 和 1 035 cm<sup>-1</sup> ~ 870 cm<sup>-1</sup> 附近有明显的特征峰,分别代表羟基—OH、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 Si—O—Si/Al—O—Al/C—O—C 的伸缩振动<sup>[19-20]</sup>。此外,NC 上 1 415 cm<sup>-1</sup> 和 1 384 cm<sup>-1</sup> 附近的峰可能是硝酸改性过程中引入的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 反对称伸缩振动。CC 上 1 655 cm<sup>-1</sup> 的吸收峰可能与 C=O 或 C—C 键伸缩振动形成的脂肪族或芳香族官能团有关<sup>[21]</sup>。HC 与 NC 的红外峰种类与 UC 相似,而 CC 上 1 600 cm<sup>-1</sup> ~ 1 000 cm<sup>-1</sup> 的峰则更丰富,说明 CC 上引入了不同种类的基团。

吸附 Pb<sup>2+</sup> 后,陶粒在 3 430 cm<sup>-1</sup> 与 1 630 cm<sup>-1</sup> 附近的峰明显减小,1 035 cm<sup>-1</sup> ~ 870 cm<sup>-1</sup> 附近的峰变得平滑,说明—OH、Si—O—Si、Al—O—Al 参与了 Pb<sup>2+</sup> 的吸附。NC 中 1 384 cm<sup>-1</sup> 附近的特征峰消失,说明硝酸根离子可以促进 Pb<sup>2+</sup> 的吸附。CC 上仅 1 035 cm<sup>-1</sup> 特征峰强度降低,其他峰强度变化不明显,说明 CC 上引入的官能团对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附作用不大。

表 2 陶粒比表面积和孔结构参数

Table 2 Specific surface area and pore structure parameters of ceramsite

陶粒	比表面积 <i>S</i> /(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	外表面积 <i>S</i> /(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	总孔体积 <i>v</i> /(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	微孔体积 <i>v</i> /(10 <sup>-3</sup> cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
UC	5.797 6	4.914 5	0.021 0	0.387 0
低-HC	57.020 3	52.469 8	0.115 1	1.572 0
低-NC	52.146 0	49.408 9	0.110 3	0.908 0
中-CC	26.874 0	26.669 5	0.074 7	0.350 0

## 2.7 吸附动力学

通过准一级动力学模型(1)和准二级动力学模型(2)对试验数据进行分析,探讨吸附机理。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

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

式中: $t$ 为吸附时间, min; $q_e$ 为平衡吸附量, mg/g; $q_t$ 为  $t$ 时刻吸附量, mg/g; $k_1$ 和  $k_2$ 分别为准一级动力学和准二级动力学模型速率常数。

HC、NC 和 CC 对  $Pb^{2+}$  的吸附大约在 60 min 达到吸附平衡。吸附初期,陶粒表面含有较多的官能团和大量吸附点位,吸附速度较快。随着吸附点位被  $Pb^{2+}$  占据,吸附逐渐饱和,速度减缓。低-HC、低-NC 和高-CC 的准一级动力学和准二级动力学的  $R^2$  在 0.973 ~ 0.997 之间,两种模型都能较好地描述陶粒对  $Pb^{2+}$  的吸附,说明吸附同时存在物理和化学过程。

## 3 结语

以污泥、磷尾矿和赤泥为原料制备陶粒,选用盐酸、硝酸和柠檬酸改性后进行吸附和表征试验。结果表明,低浓度盐酸或硝酸改性陶粒可以提高  $Pb^{2+}$  去除率,改性陶粒的酸性基团含量、比表面积、孔隙结构和  $pH_{PZC}$  均优于原始陶粒,酸性基团与  $Pb^{2+}$  形成络合物是吸附的主要机制。该方法在多种固体废弃物资源化利用的同时,对含  $Pb^{2+}$  废水进行处理,可实现以废治废。

### [参考文献]

[1] LIU X, ZHU F, ZHANG R, et al. Recent progress on biodiesel production from municipal sewage sludge[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 135: 110260.

[2] 王祝来, 薛琪, 林子增, 等. 固体废弃物制备陶粒的专利申请研究进展[J]. *应用化工*, 2018, 47(11): 2455-2458.

[3] 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.

[4] 龚超. 基于复合废弃物的陶粒制备及其对水体中磷的吸附特性研究[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2020.

[5] CONTESCU A, CONTESCU C, PUTYERA K, et al. Surface acidity of carbons characterized by their continuous pK distribution and Boehm titration[J]. *Carbon*, 1997, 35(1): 83-94.

[6] 陈娇, 安燕, 王雪萌, 等. 污泥改性吸附材料制备及其在污水处理中的应用研究[J]. *应用化工*, 2022, 51(3): 858-861.

[7] WANG S, AI S, NZEDIEGWU C, et al. Carboxyl and hydroxyl groups

enhance ammonium adsorption capacity of iron(III) chloride and hydrochloric acid modified biochars[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 309: 123390.

[8] NHUCHHEN D R, AFZAL M T, DREISE T, et al. Characteristics of biochar and bio-oil produced from wood pellets pyrolysis using a bench scale fixed bed, microwave reactor[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2018, 119: 293-303.

[9] BOHLI T, OUEDERNI A. Improvement of oxygen-containing functional groups on olive stones activated carbon by ozone and nitric acid for heavy metals removal from aqueous phase[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2016, 23(16): 15852-15861.

[10] ALIZADEH B, GHORBANI M, SALEHI M A. Application of polyrhodanine modified multi-walled carbon nanotubes for high efficiency removal of Pb(II) from aqueous solution[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 220: 142-149.

[11] XIE N, WANG H, YOU C. Role of oxygen functional groups in  $Pb^{2+}$  adsorption from aqueous solution on carbonaceous surface: A density functional theory study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 405: 124221.

[12] 杨艺萱. 活性炭、煤的酸碱改性及对 VOCs 气体的吸附[D]. 上海: 华东理工大学, 2021.

[13] 汤琪, 刘攀, 涂胜, 等. 柠檬酸改性花生壳作为 Cr(VI) 吸附剂研究[J]. *应用化工*, 2020, 49(5): 1088-1091.

[14] LI H, DONG X, DA SILVA E B, et al. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications[J]. *Chemosphere*, 2017, 178: 466-478.

[15] 许文静, 陈毅贞, 张绍均, 等. 硝酸镧改性聚丙烯酸对水中氟离子的吸附试验探讨[J]. *环境监测管理与技术*, 2017, 29(6): 65-67.

[16] 伊元荣, 郑曼迪, 杜昀聪. 粉煤灰吸附净化含铅废水实验研究[J]. *环境监测管理与技术*, 2018, 30(2): 20-24.

[17] 江汝清, 余广炜, 王玉, 等. 酸改性猪粪生物炭的制备及其对直接红 23 染料的吸附性能[J]. *化工进展*, 2022, 41(12): 6489-6499.

[18] WU J, WANG T, SHI N, et al. Hierarchically porous biochar templated by in situ formed ZnO for rapid  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  adsorption in wastewater: Experiment and molecular dynamics study[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 302: 119107.

[19] WANG Y, MIAO J, SALEEM M, et al. Enhanced adsorptive removal of carbendazim from water by  $FeCl_3$ -modified corn straw biochar as compared with pristine, HCl and NaOH modification[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(1): 107024.

[20] YANG H, XU R, XUE X, et al. Hybrid surfactant-templated mesoporous silica formed in ethanol and its application for heavy metal removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(2): 690-698.

[21] SHEN M, ZHU X, ZHANG S. Extraneous Fe increased the carbon retention of sludge-based biochar[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2021, 106: 198-204.

本栏目编辑 吴珊 刘罗