

牡蛎壳粉制备废水除铅吸附剂

周强, 于岩

(福州大学材料科学与工程学院, 福州 350108)

摘要: 用水泥作胶凝剂, 以牡蛎壳为主要原料, 不经煅烧直接成型制备废水除铅吸附剂。探讨了吸附剂配方、含铅废水的初始浓度和 pH 值对除铅效率的影响, 确定了吸附剂样品的最佳配方及除铅条件。结果表明: 吸附剂样品的最佳配方组成为牡蛎壳粉质量含量为 90%, 水泥为 10%, 样品的抗折强度达到 11.26 MPa; 当含铅废水的初始浓度为 5 mg/L、pH 值为 5 时, 吸附剂样品的除铅率达到 90% 以上, 可以同时满足除铅效率和回收再利用强度要求。其吸附机理兼有物理和化学吸附。

关键词: 废水; 除铅; 牡蛎壳粉; 水泥; 吸附剂

中图分类号: X52; X714 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2012)09-1284-05

网络出版时间: 2012-08-21 15:42:49 **网络出版地址:** http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2310.TQ.20120821.1542.201209.1284_006.html

Preparation of Lead Removal Absorbent from Pulverized Oyster Shell

ZHOU Qiang, YU Yan

(College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: An absorbent for lead removal was prepared by a direct shaping method without any calcined process using oyster shell as a main raw material and Portland cement as a binder. The effects of raw material composition, initial lead concentration and pH value in waste water on the lead removal efficiency were investigated to determine the suitable conditions for lead removal. The micro-structure of the samples before and after lead removal was analyzed by scanning electron microscopy. The results show that the bending strength of adsorbent sample is 11.26 MPa, and the lead removal efficiency can reach 90% at pH value of 5 when the optimum raw material composition is oyster shell powder of 90% and Portland cement of 10%. The lead absorption mechanism with the oyster shell materials belongs to both physical and chemical adsorptions.

Key words: waste water; lead removal; oyster shell powder; Portland cement; absorbent

铅在现代工农业生产中的应用十分广泛, 与此同时, 铅又导致对大气、土壤和水资源的污染^[1]。铅和可溶性铅盐都是有机的, 含铅废水对环境、人体健康和农作物生长都有严重危害^[2-3]。随着社会的发展, 废水中铅等重金属的污染呈持续加重的趋势。

常见的废水除铅技术主要有以下几大类^[4-7]: 一是沉淀法, 它是通过发生化学反应除去废水中重金属离子, 包括中和沉淀法、硫化物沉淀法、铁氧体共沉淀法、化学还原法、电化学还原法和高分子重金属捕集剂法等; 二是使废水中的重金属在不改变其化学形态的条件下进行吸附、浓缩、分离的方法,

包括吸附、溶剂萃取、蒸发和凝固法、离子交换和膜分离等; 三是借助微生物或植物的絮凝、吸收、积累、富集等作用去除废水中重金属的方法, 包括生物絮凝、生物化学法和植物生态修复等。其中吸附法作为一种传统的水处理技术具有处理容量大, 可去除各种金属离子和酸根离子, 工艺简单、操作方便、处理效率高等优点, 目前仍是治理含铅废水的主要方法之一。在报道的众多废水除铅吸附材料中, 以牡蛎壳为主要原料制备的无机吸附剂具有无毒, 不产生二次污染, 吸附能力强、成本低、吸附效果好、使用寿命长等优点, 成为极具潜力的新一

收稿日期: 2012-02-09。 修订日期: 2012-03-12。

基金项目: 国家自然科学基金项目(51102047); 福建省科技厅重点项目(2011Y0037); 福建省杰出青年科学基金(2012J06011)资助。

第一作者: 周强(1987—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 于岩(1972—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2012-02-09. Revised date: 2012-03-12.

First author: ZHOU Qiang (1987—), male, Master candidate.

E-mail: zq06023230@163.com

Correspondent author: YU Yan (1972—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: yuyan@fzu.edu.cn

代废水吸附剂。牡蛎壳具有特殊的物理构造, 含大量 2~10 μm 微孔, 使其具有较强的吸附能力、交换能力和催化分解等作用^[8]。

本课题组曾报道了硅微粉烧结-水热改性制备可回收的牡蛎壳质废水除铅吸附剂^[9-10], 本工作主要探讨以水泥作为胶凝剂, 采用免烧法研制牡蛎壳吸附剂, 以期进一步简化吸附剂制备工艺, 降低成本。探讨了不同配方、含铅废水初始浓度、吸附时间、含铅废水 pH 值等因素对除铅效率的影响, 确定了除铅的最佳工艺条件, 探讨了除铅的机理。

1 实 验

1.1 样品制备

牡蛎壳系自行收集, 经清洗、烘干、粉磨过筛后备用, 水泥采用市售普通硅酸盐水泥。按表 1 所示的配方制备吸附剂样品, 将磨细至粒度为 150 μm 的牡蛎壳粉与水泥混匀, 加适量蒸馏水(每 100 g 粉料加水 20~30 g)。经造粒、陈腐、手工模压成型。分别制备 2 种不同形状样品: 一种是用于铅吸附的空心柱状样品(其内径为 6.0 mm, 外径为 12.0 mm, 高度为 16.2 mm, 每个样品质量为 2.0 g); 另一种是用于测定强度指标的条状样品(每个样品质量为 5.0 g)。成型好的样品在空气中静置 1 d 后, 置于蒸馏水中养护 28 d。

表 1 吸附剂样品的配方
Table 1 Prescription of adsorbent sample w/%

| Sample No. | Oyster shell powder | Portland cement |
|------------|---------------------|-----------------|
| A | 80.0 | 20.0 |
| B | 82.0 | 18.0 |
| C | 86.0 | 14.0 |
| D | 90.0 | 10.0 |
| E | 94.0 | 6.0 |
| F | 96.0 | 4.0 |

1.2 性能表征

采用 Philips XL30 型环境扫描电子显微镜观察除铅前后吸附剂的显微结构, 并用其自带能谱仪进行微区的化学成分分析。用微机控制的电子万能试验机(CMT, 深圳市新三思材料检测有限公司)测定柱状样品的强度。

1.3 含铅模拟废水配置及铅吸附量测试

准确称取 1.598 g 的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 用蒸馏水在 1 L 容量瓶中配制成浓度为 1 g/L 的铅储备液, 然后再稀释成不同初始浓度的含铅水溶液。

铅吸附量测试条件: 实验环境温度为 22 $^{\circ}\text{C}$,

吸附剂样品/废水用量比例为 1 g/40 mL, 每间隔一定时间测试吸附剂样品的除铅效果, 分别探讨不同配方、不同含铅废水初始浓度(3、5、10、15 mg/L 和 20 mg/L)、不同吸附时间(3、6、9、12、24、36、48 h 和 72 h)、不同 pH 值(3、5、7、9、11)等对除铅效率的影响, 并分别计算铅吸附量。

采用 TAS-986 型原子吸收分光光度计测定铅离子浓度, 吸附量用 Q_e (mg/g) 表示, 计算公式如下:

$$Q_e = \frac{V \times (c_0 - c_e)}{m} \times 10^{-3} \quad (1)$$

式中: V 为溶液的体积(mL); c_0 为处理前废水中 Pb^{2+} 的浓度(mg/L); c_e 为处理后废水中 Pb^{2+} 的浓度(mg/L); m 为吸附剂的质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 不同配方吸附剂样品的除铅效率及强度

在 22 $^{\circ}\text{C}$ 、pH=7, 含铅废水溶液初始浓度为 5 mg/L、用量为 80 mL、吸附剂样品为 2 g 的条件下, 测定表 1 中不同配方制备的吸附剂样品的除铅效率如图 1 所示。

从图 1 可以看出: 吸附剂样品的除铅效率随着水泥添加量的增加呈下降趋势, 说明牡蛎壳粉是除铅主体; 随时间延长, 各吸附剂样品的除铅效率逐渐提高, 但 24 h 后增加幅度不大。水泥含量不超过 10% (质量分数) 的吸附剂样品, 经 48 h 后的除铅率可达到 90% 以上。

图 2 为吸附剂样品的抗折强度。从图 2 可以看

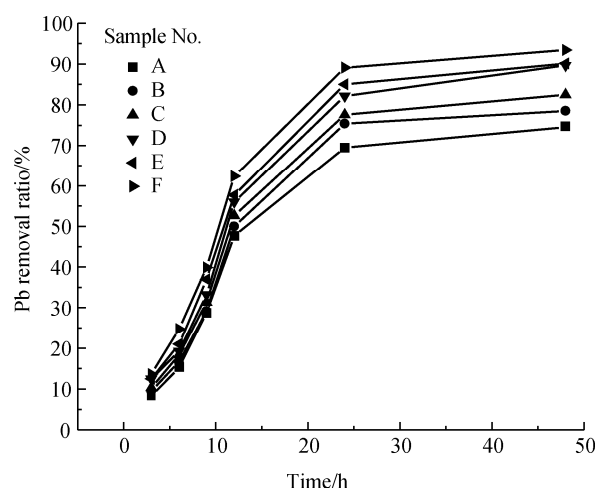


图 1 吸附剂样品的除铅效率

Fig. 1 Lead removal efficiency of adsorbent samples
Experiment condition: 22 $^{\circ}\text{C}$, pH=7, the waste water containing lead initial concentration of 5 mg/L, adsorbent samples of 2 g, waste water solution of 80 mL.

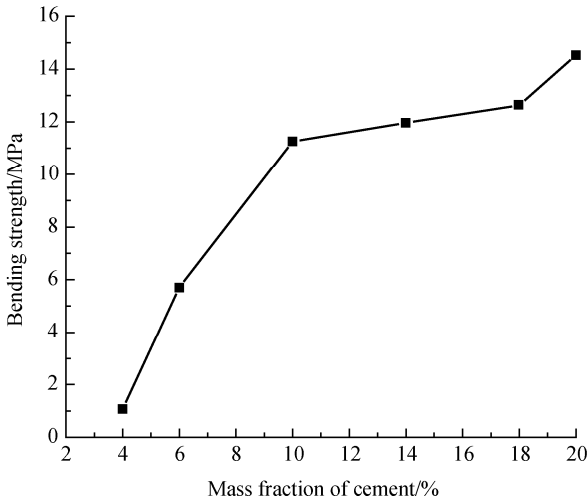


图 2 吸附剂的抗折强度

Fig. 2 Bending strength of adsorbent samples

出，吸附剂样品的强度随水泥添加量增加而升高。实验发现，水泥添加量小于 4% 的吸附剂样品，在废水中浸泡一段时间后易出现粉化现象，无法满足反复循环使用的要求；当吸附剂样品中水泥含量为 10% 时，样品 D 的断裂弯曲强度已达到 11 MPa，可以达到循环再生使用的强度要求；当样品中水泥含量超过 10% 时，除铅率存在下降趋势。因此，吸附剂样品最佳配方选择为：水泥为 10%，牡蛎壳粉末 90%，此时吸附剂样品 D 的除铅效率为 89.66%，抗折强度为 11.26 MPa，在水中不粉化，性能稳定。

2.2 含铅废水初始浓度对铅吸附的影响

图 3 为吸附剂样品 D 在实验环境温度为 22 °C，吸附剂样品为 2 g，废水用量为 80 mL，废水溶液的 pH = 7 的条件下，对不同初始浓度的含铅废水溶液除铅效果。从图 3 可以看出，随含铅废水溶液浓度增大，单位质量吸附剂所吸附的 Pb²⁺ 量逐渐上升；吸附曲线的斜率(代表铅离子的吸附速率)逐渐增加，吸附剂样品吸附铅的速率也逐渐提高。此外，由图 3 还可看出，初始浓度较低的含铅废水达到吸附平衡所需的时间较短，含铅废水溶液初始浓度为 3 mg/L 和 5 mg/L 的废液在 24 h 能达到吸附平衡。初始浓度为 15 mg/L 和 20 mg/L 的废液，吸附 36 h 后，其单位质量吸附剂吸附铅的吸附量才趋于平衡，初始浓度为 20 mg/L 的溶液，吸附剂样品 D 的最大吸附量为 0.95 mg/g，说明牡蛎壳质吸附剂具有理想的铅吸附容量。

2.3 废水的 pH 值对铅吸附的影响

选取初始浓度为 5mg/L 的含铅废水，在 22 °C 下，在 80 mL 废水中，加入 2 g 样品，通过调节废

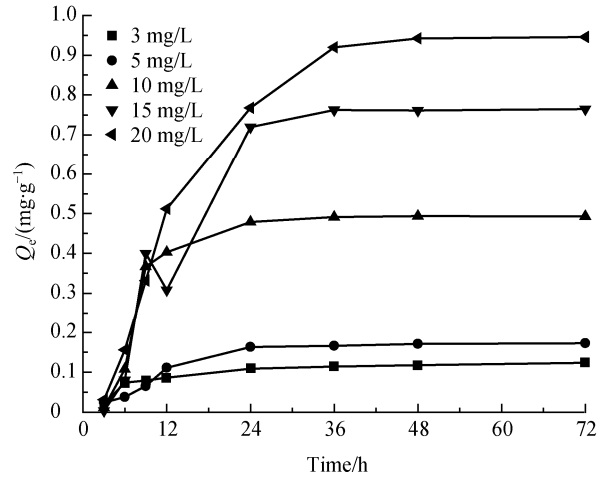


图 3 含铅废水初始浓度对吸附剂样品 D 吸附铅容量的影响

Fig. 3 Influence of initial concentration in waste water on lead-adsorbed capacity (Q_e) of sample D

Experiment condition: 22 °C; pH = 7; adsorbent sample 2 g; waste water solution 80 mL.

液的 pH 值，探讨各种酸性或碱性环境对吸附剂材料除铅性能的影响，结果如图 4 所示。

从图 4 可以看出，废液的 pH 值对样品的除铅率有显著的影响。当 pH = 7 时，除铅效率最低。在 pH = 3 或 pH = 11 的酸性和碱性区域，铅离子的吸附量也较小；在 pH = 5 或 pH = 9 时，铅吸附量比较高，在 pH = 9 时，铅吸附量达到最高。

上述现象可以通过铅离子与吸附剂表面发生络

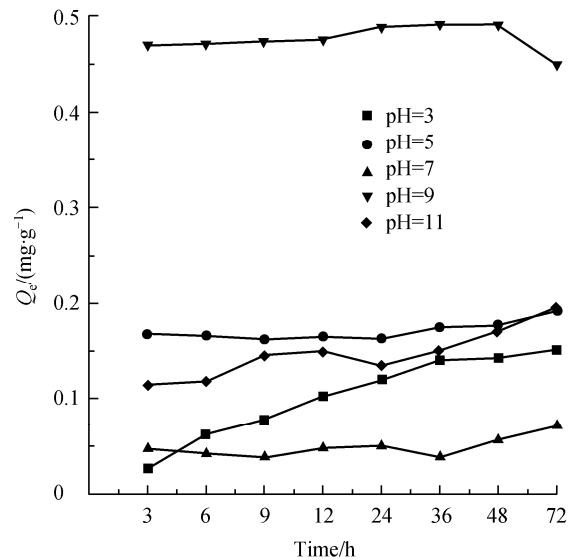
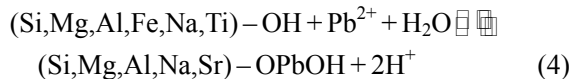
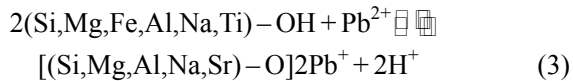
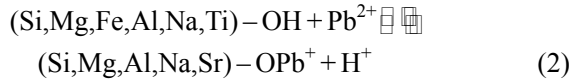


图 4 废液的 pH 值对吸附剂样品 D 吸附铅容量的影响

Fig. 4 Influence of pH value in waste water on Q_e of adsorbent sample D

Experiment condition: 22 °C; Wastewater containing lead initial concentration of 5 mg/L; Adsorbent samples 2 g; and waste water solution 80 mL.

合反应来解释, 牡蛎壳中含有 SiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 、 TiO_2 等金属氧化物。金属氧化物和水合金属氧化物颗粒对重金属离子的吸附, 主要是颗粒物界面上的 $-\text{OH}$ 与金属离子发生表面络合反应, 其反应方程如下所示:



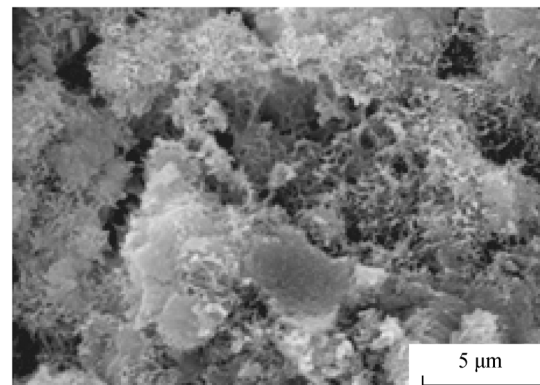
在酸性条件下, 当 H^+ 浓度增加, 平衡向解吸方向进行, 吸附量减少, 所以 $\text{pH}=3$ 时的吸附量小于 $\text{pH}=5$ 的吸附量。在碱性条件下进行, H^+ 浓度减少, 平衡向有利于吸附反应的进行, 吸附量增加。一般 $\text{pH}>6$ 后, Pb^{2+} 开始形成 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉淀物, $\text{pH}=10$ 时, 沉淀开始溶解, 所以 $\text{pH}=9$ 时的吸附量最大。但是在碱性条件下, Pb^{2+} 与溶液中 OH^- 形成微溶的 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉淀, 沉淀以胶体形状存在于样品周围, 容易造成二次污染, 所以采用牡蛎壳质除铅吸附剂进行吸附法除铅时, 适宜的 pH 应控制在 5 左右。牡蛎壳含有丰富的天然多孔结构, 具有较强的物理吸附能力, 但同时也存在化学吸附作用。

2.4 吸附剂样品的微观形貌

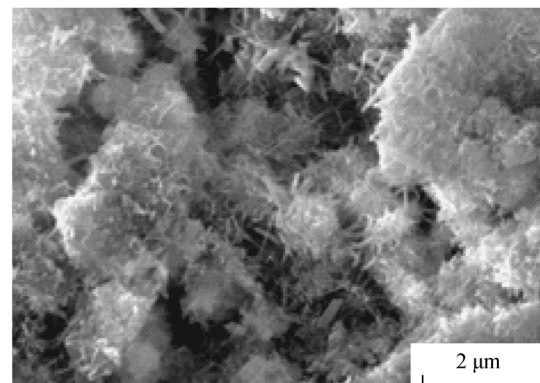
选择最佳配方的吸附剂样品 D(牡蛎壳粉为 90%, 水泥为 10%) 分别进行除铅前后的环境扫描电子显微镜(ESEM)分析, 结果如图 5 所示。

从图 5a 和图 5b 可以看出, 吸附剂样品具有多孔絮状结构, 其中图 5b 中可以清晰地看到许多水泥水化生成的针状物。由图 5c 可以看出, 吸附剂样品较好地呈现了牡蛎壳特有的规则状孔洞结构; 图 5d 样品中则生成了许多片状晶体。经能谱(EDS)分析(见图 6)可知, 该片状晶体主要元素组成为铅, 可以认为该片状晶体系牡蛎壳质吸附剂吸附废水中的铅后所形成的, 该片状晶体中铅的质量分数约为 90% (见表 2), 其具体成分及组成还有待进一步研究。

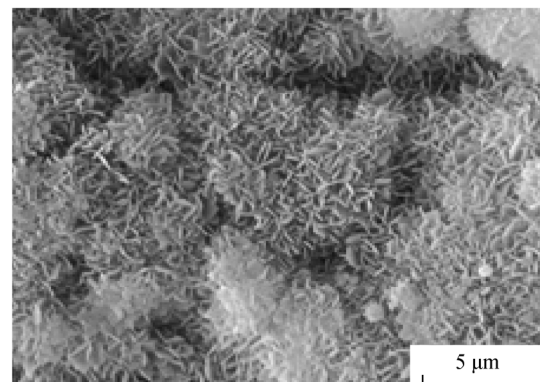
总之, 从除铅前后吸附剂样品的微观形貌可以看出, 样品具有丰富的网络状结构, 气孔率高, 这种相互交织的网状结构为 Pb^{2+} 提供了良好的附着位, 保证了吸附剂样品有较大的蓄铅能力。



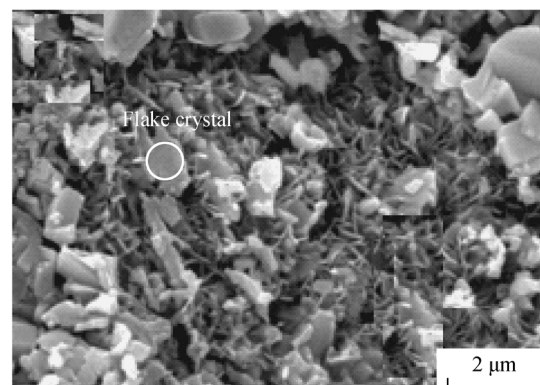
(a) Before lead removal



(b) Enlarged photograph of Fig. 5(a)



(c) After lead removal



(d) Enlarged photograph of Fig. 5(c)

图 5 吸附剂样品 D 除铅前后的 ESEM 照片
Fig. 5 ESEM photographs of adsorbent sample D before and after lead removal

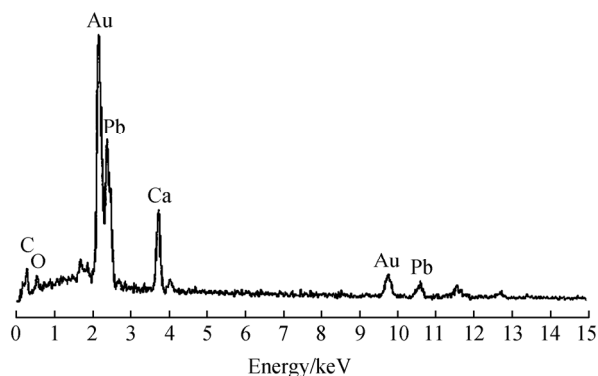


图 6 图 5d 中片状晶体的 EDS 谱
Fig. 6 EDS spectrum of flake crystal in Fig. 5(d)

表 2 片状晶体的元素组成
Table 2 Element composition of flake crystal

| Element | Mass fraction/% | Mole fraction/% |
|---------|-----------------|-----------------|
| O | 6.05 | 40.67 |
| Si | 1.54 | 5.89 |
| Ca | 2.52 | 6.77 |
| Pb | 89.89 | 46.67 |
| Total | 100.00 | 100.00 |

3 结 论

1) 用牡蛎壳粉为主要原料, 普通硅酸盐水泥为结合剂, 采用免烧工艺可以制备性能优异的废水除铅吸附剂。适宜的配方为: 牡蛎壳粉 90%, 水泥 10%。所制备吸附剂样品抗折强度为 11.26 MPa, 在废液初始浓度为 5 mg/L、实验环境温度 22 °C, 吸附时间为 24 h 条件下, 2 g 样品除铅率为 89.66%。

2) 随废水初始浓度增大, 吸附剂所吸附的 Pb²⁺ 量逐渐上升。36 h 后, 不同初始浓度的含铅废水吸附趋于平衡。

3) 废液的 pH 值对 Pb²⁺ 有较大的影响。pH 为 9 时的吸附量最大。但是在碱性条件下, Pb²⁺ 与溶液中 OH⁻ 形成微溶的 Pb(OH)₂ 沉淀, 容易造成二次污染, 所以除铅的最佳 pH 值应控制在 5 左右。

参考文献:

- [1] AKSU Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review [J]. *Process Biochem*, 2005, 40(3/4): 997-1026.
- [2] 肖娜. 活性污泥生物吸附剂处理含铅废水的应用基础研究[D]. 昆明: 昆明理工大学研究生学位论文, 2006.
XIAO Na. Applied basic research of active mud biosorbent processing wastewater containing lead (in Chinese, dissertation). Kunming: Kunming University of Technology, 2006.
- [3] 蒋克彬, 张小海, 蔡冉. 含铅废水工程治理技术综述[J]. *科技情报开发与经济*, 2008, 14: 118-119.
JIANG Kebin, ZHANG Xiaohai, CAI Ran. Sci-Tech Inf Dev Econ (in Chinese), 2008, 14: 118-119.
- [4] YURTSEVER M, SENQIL I A. Biosorption of Pb(II) ions by modified quebracho tannin resin [J]. *J Hazard Mater*, 2009, 163(1): 58-64.
- [5] MAKHLOUFI L, SAIDANI B, HAMMACHE H. Removal of lead ions from acidic aqueous solutions by cementation on iron [J]. *Water Res*, 2000, 12(6): 38-42.
- [6] 朱媛媛, 蒋新元, 胡讯. 生物质材料在重金属废水处理中的应用[J]. *环境保护科学*, 2008, 34(1): 9-12.
ZHU Yuanyuan, JIANG Xinyuan, HU Xun. *J Environ Prot Sci* (in Chinese), 2008, 34(1): 9-12.
- [7] 韩剑宏, 倪文. 常温条件下颗粒污泥处理含铅废水[J]. *北京科技大学学报*, 2004, 26(2): 122-124.
HAN Jianhong, NI Wen, SONG Cunyi. *J Univ Sci Technol Beijing* (in Chinese), 2004, 26(2): 122-124.
- [8] GIL L Y, BYUNG T K, BAECK O K. Chemical mechanical characteristics of crushed oyster shell [J]. *Waste Manage*, 2003, 23: 825-834.
- [9] HUANG M L, YU Y. Researches on the removal of Pb(II) by hydrothermally modified oyster shells [J]. *Chin J Struc Chem*, 2011, 30(9): 1348-1354.
- [10] YU Y, WU R P, CLARK M. Phosphate removal by hydrothermal modified fumed silica and pulverised oyster shell [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2010, 350(2): 538-543.