

污泥中重金属的去除及回收试验

黄翠红 孙道华 李清彪

(厦门大学化学工程与生物工程系,福建 厦门 361005)

摘要 论述了利用离子交换技术循环使用柠檬酸去除污泥中重金属,并置换回收重金属的适宜工艺条件。经柠檬酸处理后,污泥中 90% 以上的重金属被去除;柠檬酸处理液中的重金属用离子交换法回收,考察了树脂种类、流速、操作方式等因素对离子交换、再生效果的影响;在适宜工艺条件下,重金属的交换率均为 100%,而洗脱率均接近 90%;柠檬酸及离子交换树脂循环使用,重金属也得到回收,降低了处理成本。

关键词 污泥 重金属 提取 柠檬酸 离子交换与再生

Removal and recycle of heavy metals in sludge Huang Cuihong, Sun Daohua, Li Qingbiao. (Dept. of Chem. Engin. and Biol. Engin., Xiamen Univ., Xiamen Fujian 361005)

Abstract: Heavy metals in wastewater treatment sludge were first extracted by citric acid and subsequently removed from the citric acid by ion exchange. They were recovered from the ion exchange bed by dilute HCl and, finally, were replaced in the spent HCl by Al to form valuable water treatment coagulant and recycleable metals. The effects of resin types, flow rate and flow pattern on the IX treatment and regeneration were determined. Using 0.2 M citric acid at pH of 3.0, more than 90% of the heavy metal content was extracted in 24 hours; the metal removed sludge could be used as a natural fertilizer. The least costly 732 cationic resin performed the best among the four cationic IX resins studied; nearly 100% of heavy metals in the citric acid feed were removed and that regeneration recovered more than 90% of those removed. The process employing citric acid for sludge extraction, 732 cationic resin for removing the metal in the citric acid, 3 bed volumes of 5% HCl for resin regeneration, and Al slices for replacing the recovered heavy metals in the spent HCl is a low cost method (YMB \$35/ton dry sludge) for removal and recycle of heavy metals in the sludge.

Keywords: Sludge Heavy metals Extraction Citric acid Ion exchange treatment and regeneration

污泥中含有大量的 N、P、K、Ca 及有机质,是很好的土壤改良剂和肥料^[1],但同时也含有 Cu、Zn、Cr、Hg 等重金属、盐类以及多氯联苯、二噁英、放射性核素等有毒有害物。重金属是对生态环境危害极大的一类污染物^[2,3],对人类健康可能造成较大的危害。因此能否有效降低城市污泥中重金属总量成为污泥大量农用的关键。

前期研究表明,利用柠檬酸去除污泥中重金属的适宜工艺条件为:pH 3 左右,柠檬酸摩尔浓度 0.2 mol/L,室温,摇床转速 200 r/min,反应时间控制在

1 d 左右^[4]。在此条件下,污泥中超标重金属的去除率均大于 90%。

在前期实验的基础上,笔者进一步开展了柠檬酸再生与重金属回收条件的研究,将已确定的柠檬酸处理工艺用于处理厦门某污水厂污泥,最后运用离子交换技术再生柠檬酸,使其循环利用,并回收污泥中重金属。由于柠檬酸与离子交换树脂均可循环使用,污泥中重金属也可得到回收,故大大降低污泥的处理成本,使污泥重金属含量降低至农用标准,从而促进污泥资源的土地利用。这对缓解目前污泥重

第一作者:黄翠红,女,1976 年生,硕士研究生,讲师,从事环境科学与化学工程方面的科研、教学等工作。

- [3] 王韶林. 废干电池的危害与利用[J]. 中国资源综合利用, 2000 (9):20-21.
- [4] 郭廷杰. 日本的废电池再生利用简况[J]. 中国资源综合利用, 2001 (11):36-39.
- [5] Hans P F. Battery recycling as a part of the Swiss waste management concept[J]. Journal of Power Sources, 1995, 57 (12): 47-49.
- [6] David J. Nickel cadmium battery recycling evolution in Europe [J]. Journal of Power Sources, 1995, 57 (12):71-73.
- [7] Cerruti C, Curutchet G, Donati E. Bio-dissolution of spent nickel-cadmium batteries using *Thiobacillus ferrooxidans*[J]. Journal of Biotechnology, 1998, 62:209-219.
- [8] Blais J K, Tyagi R D, Auclair J C. Bioleaching of metals from sewage sludge by sulfur-oxidizing bacteria[J]. Journal of Environmental Engineering, 1992, 118(5):690-707.
- [9] Zhu Nanwen. Recycling of nickel-cadmium batteries based on bioleaching process[J]. Waste Management, 2003, 23:703-708.

责任编辑:陈泽军 (修改稿收到日期:2005-12-10)

表1 厦门某污水厂污泥中超标重金属含量

对象		Cu	Pb	Cd	Ni	Zn
厦门某污水厂污泥		1.47×10^3	70	5.76	309	3.57×10^3
农用污泥中污染物控制标准	在酸性土壤上(pH < 6.5)	250	300	5	100	500
(最高容许含量)	在中性和碱性土壤上(pH ≥ 6.5)	500	1 000	20	200	1 000

金属含量高、难以农用的现状具有极其重要的现实意义,将为污泥处理提供技术依据。

1 实验部分

污泥中的重金属与柠檬酸反应生成可溶性的金属盐,再用离子交换树脂交换柠檬酸溶液中的重金属离子,以回收重金属及柠檬酸。

1.1 材料与仪器

柠檬酸(AR);硝酸(GR);盐酸(GR);高氯酸(AR);铝片(高纯);离子交换树脂:包括001×7强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂(732树脂)(南安天泉树脂厂,粒径0.3~1.2 mm)、DK110型大孔阳离子交换树脂(安徽三星树脂科技有限公司,粒径0.3~1.2 mm)、D113型大孔阳离子交换树脂(同前)和D151型大孔阳离子交换树脂(同前);TAS-986原子吸收分光光度计。

1.2 污泥

本实验所用污泥采自厦门某污水处理厂。湿污泥经烘干、研磨过筛后制得干污泥样品备用。其中重金属含量用王水—高氯酸消解后分析,结果列于表1。

1.3 实验方法

1.3.1 污泥中重金属的去除

定量称取干污泥置于锥型瓶中,用去离子水配成5 g/L悬浮液,加入一定浓度预先配好的柠檬酸溶液;用HNO₃或NaOH调节溶液至预定pH,并开始计时;锥型瓶在恒温振荡器里以预定转速转动,定时取样;样品经离心分离,滤液稀释至最佳测量范围后,用原子吸收法测定溶液中重金属含量,计算去除率。

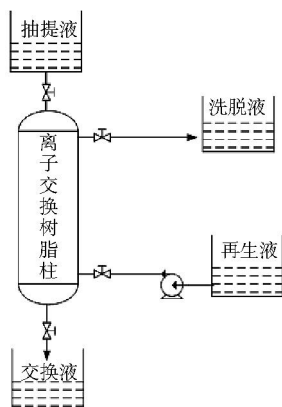


图1 离子交换法回收重金属的流程示意图

1.3.2 离子交换

图1为离子交换树脂回收重金属的实验流程示意图。柠檬酸处理液经离心分离后与树脂层发生离子交换,树脂失效后进行再生。5%(质量分数)HCl再生液经恒流泵自下而上对交换柱进行再生,洗脱液用于置换实验。

1.3.3 重金属的置换回收

在室温及在酸性条件下,将金属Fe或Al直接加入洗脱过程所得的洗脱液中,最终可获得重金属单质混合物及化学混凝药剂如PAC及FeCl₃等资源化产物^[5]。根据金属活泼性比较,本实验选取Al片置换洗脱液中的重金属。

2 结果与讨论

2.1 污泥中重金属的去除效果

本实验将前期所得合适的去除条件(柠檬酸摩尔浓度为0.2 mol/L,pH为3,室温,摇床转速为200 r/min)用于处理该污泥样品,污泥中超标重金属的去除效果见图2。

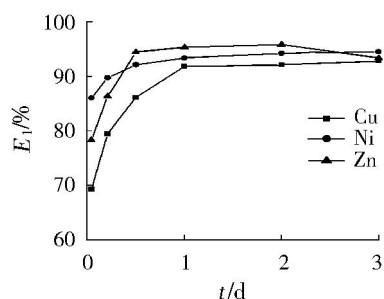


图2 不同时间污泥中重金属的去除效果

由图2可知,柠檬酸对厦门某污水处理厂污泥中的重金属具有较好的去除效果,1 d内Cu²⁺、Zn²⁺、Ni²⁺的去除率分别达91.9%、93.4%、95.4%。

2.2 离子交换效果

离子交换树脂的交换及再生效果直接影响了柠檬酸的循环使用率,污泥中重金属的回收率及离子交换树脂的使用寿命,进而关系到整个过程的处理成本。

2.2.1 离子交换树脂的选择

对几种适宜回收重金属离子的新鲜阳离子交换树脂进行比较实验,在室温、流速2.5 mL/min,pH 3条件下得到离子交换树脂对Cu²⁺、Zn²⁺、Ni²⁺的交换效果,结果如图3所示。

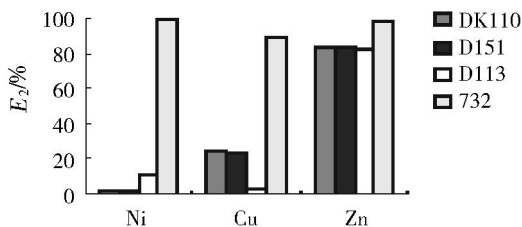


图 3 离子交换树脂种类对离子交换效果的影响

由图 3 可知,732 树脂对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 的交换效果远优于 DK110 离子交换树脂、D151 离子交换树脂、D113 离子交换树脂这 3 种树脂(且 732 树脂的价格不到其他树脂价格的十分之一)。由 732 树脂的产品性能可知,该树脂在碱性、中性,甚至酸性介质中都显示出良好的离子交换功能,且具有交换容量大、速度快、机械强度高等优点。任凤莲等^[6]的实验也表明,采用 732 树脂回收重金属效果很好,Cu、Fe、Mn、Pb、Bi、Ni、Co、V 等的回收率分别为 100.0%、90.5%、96.4%、103.6%、96.0%、98.0%、96.9%、94.0%。因此,选取 732 树脂作为实验用树脂。

2.2.2 离子交换条件

732 树脂为棕黄色透明球状颗粒,不溶于水、酸、碱和各种有机溶剂。由于处理的柠檬酸重金属去除液的 pH 为 3 左右,温度为室温,均处于树脂的工作范围内(pH 为 0~14;最高使用温度为 100℃),故无需对柠檬酸处理液的 pH 和温度进行调节。

(1) 操作方式对交换效果的影响。静态离子交换是去除液与柱内等量树脂(10 mL)充分混合后,静置 2 h 进行离子交换;而动态离子交换是去除液依靠重力作用自上而下流经离子交换树脂进行离子交换。为了了解树脂静态和动态的离子交换效果,利用 732 树脂进行了对比实验(室温、pH 为 3),所得结果如图 4 所示。动态离子交换条件下(流速为 0.67 mL/min), Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 的交换率均接近 100%。这是因为离子交换速度决定于离子扩散速度,而膜扩散速度又和流速有关。流速适当加快,有利于膜扩散,提高交换率,特别对于强酸、强碱树脂;但流速过大,会使树脂的工作交换量下降。

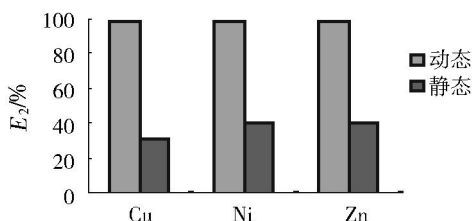


图 4 静态和动态的离子交换效果对比

(2) 流速对交换效果的影响。为了在较高的流速下也能得到较好的交换效果,实验进一步考察了流速对 3 种重金属离子交换效果的影响。结果表明,流速在 1.25、1.67、2.08、2.50、4.17、5.00 mL/min 时交换率均接近 100%。可见,树脂上 H^+ 与重金属阳离子之间的交换平衡时间较短。在实际操作中,选取重力作用下最大流速为 5.00 mL/min。

综上所述,在室温、pH 3 条件下,柠檬酸处理液依靠重力作用自上而下流经离子交换树脂,即流速约为 5.00 mL/min,离子交换树脂对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 的交换率接近 100%。

2.2.3 树脂再生条件

目前一般采用 HCl 再生 732 树脂。该操作简单,再生后树脂的工作交换容量比较高^[7],根据 732 树脂的使用参考标准^[8]:再生液用量 HCl:4%~5% (质量分数);再生液体积/树脂体积=2~3,选定 30 mL 5% HCl 溶液作为再生液。

再生过程也有静态和动态两种操作方式。静态法指将富集重金属的离子交换树脂浸泡于再生液中,充分混合后,静置进行再生;采用动态法则是指再生液由树脂柱的一端缓慢流进,另一端缓慢流出,整个过程在柱内进行的再生方法。谭伟等^[9]采用静态法再生离子交换树脂,取得了满意的效果。为了获得优化条件,在实验中对两种操作方式的再生效果进行了比较,结果如图 5 所示。动态比静态再生效果要好,但重金属洗脱率均不高,在 50%~70%。

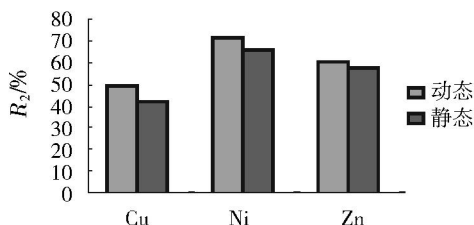


图 5 静态和动态的再生效果对比图

动态法再生效果好于静态法。而在动态法的操作中,又根据再生液的流向分为下行式和上行式两种再生方式。王玉玲等^[10]采用上行式的方法再生树脂,离子交换树脂可反复使用,延长了树脂柱的使用寿命。笔者在室温、流速 0.67 mL/min、pH 3 条件下对下行式再生和上行式再生的再生效果进行了比较,结果如图 6 所示。上行式再生效果明显优于下行式再生效果,此时,再生液的流速为 0.67 mL/min 为宜,过高则造成树脂过分扰动,而过低则再生液上行动力不足。在此条件下, Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 的洗脱率分别达到 88.9%、86.2%、88.4%。

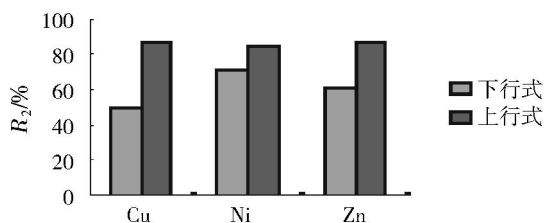


图6 下行式和上行式的再生效果对比图

2.3 洗脱液中重金属的置换回收

为了加快反应速度,先用砂纸去除 Al 片表层氧化膜,将其剪碎后投入重金属洗脱液中进行置换反应。

2.3.1 置换时间的确定

对经过 3 d 置换的溶液取样分析,置换效果如图 7 所示。置换时间越长,置换效果越好,经过 3 d 置换,Cu²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺的置换率分别为 91.5%、71.1%、43.0%。Cu²⁺的置换效果较好,而 Ni²⁺、Zn²⁺的置换效果则较差,这一方面与金属的活泼性有关(Ni、Zn 与 Al 的活泼性相近),另一方面由于再生液中重金属浓度不高,置换时易受到其他金属离子(如高价态的 Al 离子)的干扰。故选择置换时间 3 d 为宜。

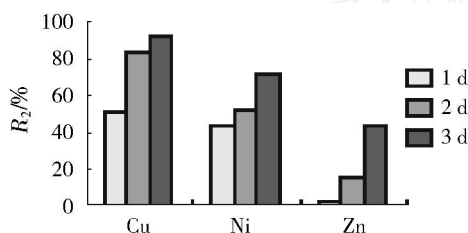


图7 置换时间对重金属置换效果的影响

2.3.2 影响重金属置换的其他因素

影响重金属置换效果的因素还有(1)溶液中的氧;(2)溶液 pH;(3)被置换金属离子浓度;(4)温度;(5)溶液中其他组分等。在本实验中,洗脱液呈酸性(pH 约为 1),有利于置换过程的进行;同时在室温下,置换液加盖操作,且洗脱液中重金属的浓度都较低,不至于因浓度过高而在置换剂表面生成致密的粘附沉淀物,影响置换过程。

置换法具有反应快速、低能量消耗、二次污染低等优点,且可回收重金属和混凝药剂的资源化产品,虽然需要额外添加牺牲金属,但可采取添加废铁或废铝以减少成本,故有较高的实际应用价值。

2.4 工艺成本估算

采用此工艺去除污泥中重金属的优点之一在于,柠檬酸可循环使用,污泥中残余的柠檬酸也可降解;树脂失效后需进行再生直至破裂。经循环实验,对全过程的物流成本估算得 34.2 元/t 干污泥,同时可得符合农用标准的污泥 0.994 t/t 干污泥作肥

料使用,按目前国内养分含量为 25% 的复合肥价格(约为 1 000 元/t)估价,可创收 994.0 元/t 干污泥。从经济及环保的角度考虑,柠檬酸去除污泥中重金属并回收柠檬酸及重金属的方法是切实可行的。

3 结论

利用柠檬酸处理污泥中重金属,在适宜工艺条件下,污泥中超标重金属的去除率均大于 90%,重金属去除后的污泥达到农用标准;柠檬酸处理液经 732 树脂交换后,所得交换液经 Al 片 3 d 置换,Cu²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺的置换率分别为 91.5%、71.1%、43.0%,可回收利用;置换后的重金属单质混合物及 AlCl₃ 溶液经分离后,溶液可作化学混凝药剂如 AlCl₃(PAC)等资源化产物。经估算,全过程的物流成本约为 34.2 元/t 干污泥,同时可得符合农用标准的污泥 0.994 t/t 干污泥作肥料使用。

参考文献

- [1] 顾国维. 水污染治理研究技术[M]. 上海: 同济大学出版社, 1997: 276-322.
- [2] 姚刚. 德国的污泥利用和处置(I)[J]. 城市环境与城市生态, 2000, 13(1): 43-47.
- [3] 常玉海. 城市污泥对土壤理化性质的影响[J]. 农业环境保护, 1995, 14(3): 25-27.
- [4] 黄翠红, 孙道华, 李清影, 等. 利用柠檬酸去除污泥中铜、铅的研究[J]. 环境污染与防治, 2005, 27(1): 73-75.
- [5] 许添顺. 化学置换程序回收氯化铜蚀刻废液之研究[D]. 台湾桃园: 国立中央大学, 2003.
- [6] 任凤莲, 李淑兰, 邓培, 等. 离子交换分离铈 IPC-AES 法测定高纯 Nb₂O₅ 中杂质元素[J]. 冶金分析, 2000, 20(6): 21-23.
- [7] Liu Zhishen, Erhan Z. Conversion of soybean oil into ion exchange resins: Removal of copper (II), nickel (II), and cobalt (II) ions from dilute aqueous solution using carboxylate-containing resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 84(13): 2386-2396.
- [8] 石凤林. 离子交换树脂法移动处理重金属废水[J]. 工业水处理, 2004, 24(8): 79-81.
- [9] 谭伟, 李强, 王建英, 等. 离子交换树脂的酸碱静态法再生[J]. 临床检验杂志, 2003, 21(3): 168-169.
- [10] 王玉玲, 袁建瑞. 全自动生化分析仪制水系统中离子交换树脂再生方法[J]. 临床与护理工程, 2002, 17(10): 42-42.

责任编辑: 赵多 (修改稿收到日期: 2006-10-31)

日本开发出小型风力发电机‘风流鲸’

据日刊《资源环境对策》报道,日本大和住宅工业公司所属日科公司(石川县白山市)已开发出 10 kW 的小型风力发电机‘风流鲸’。主要出售对象为工厂和事业单位,预计每年可出售 30 台。新产品特征是对任何风向都有效,控制风车头部,可很好地进行发电。采用可降低起动转矩(开始旋转时的阻力)的发电扣,风速 2.5 m/s 便可开始发电。设置于年平均风速 6 m/s 的地方,年可发电约 25 000 度,可提供 5 栋一般住宅所需的电力。