

# 垃圾焚烧炉渣对电镀废水中 Cu 的吸附特性

陈华林 周江敏 黄崇宝 潘传信

(温州大学生命与环境科学学院, 温州 325027)

**摘要** 以垃圾焚烧炉渣作吸附剂,对电镀废水中 Cu 的吸附特性进行了研究,包括吸附速率、解吸速率、吸附等温线和连续柱吸附实验等。结果表明,炉渣对电镀废水中 Cu 的吸附平衡时间和解吸平衡时间均为 8 h。炉渣对 Cu 的吸附等温线为直线型,可用 Henry 型方程进行拟合。连续柱吸附实验结果表明,炉渣对电镀废水在连续吸附 55 h 后吸附能力逐渐丧失,累计最大吸附量为 921  $\mu\text{g/g}$ ,而炉渣对人工配水在连续吸附 80 h 后吸附能力完全丧失,累计最大吸附量为 2 687  $\mu\text{g/g}$ 。

**关键词** 炉渣 电镀废水 吸附 Cu

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2008)01-0101-04

## Sorption properties of Cu in electroplating wastewater on municipal solid waste incinerator bottom ash

Chen Hualin Zhou Jiangmin Huang Chongbao Pan Chuanxin

(School of Life and Environmental Sciences, Wenzhou University, Wenzhou 325027)

**Abstract** The sorption properties of Cu in electroplating wastewater on municipal solid waste incinerator bottom ash were studied using the experiments of sorption rate, desorption rate, equilibrium sorption and continuous column sorption. The results showed that the equilibrium time of sorption and desorption experiment were 8 h. The equilibrium sorption curve was linear, which could be modeled with Henry equation. The result of continuous column sorption showed that for the electroplating wastewater, after 55 h, the sorption capacity of bottom ash declined gradually, and the total adsorbed Cu in bottom ash reached 921  $\mu\text{g/g}$ ; while for the model wastewater, after 80 h, the sorption capacity declined gradually and the total adsorbed Cu reached 2 687  $\mu\text{g/g}$ .

**Key words** bottom ash; electroplating wastewater; sorption; Cu

垃圾焚烧炉渣是城市垃圾焚烧后产生的固体废弃物,其物理化学性质取决于燃烧物体的性质、燃烧方式以及燃烧温度等,主要化学成分为  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,此外还有少量  $\text{CaO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{MgO}$  等,呈碱性<sup>[1]</sup>。目前对炉渣的利用主要是用作建筑材料,如用作石油沥青路面的替代骨料、水泥/混凝土的替代骨料等<sup>[2,3]</sup>。

炉渣呈多孔蜂窝状,有较大的表面积,有一定的吸附能力,是一种廉价的吸附剂,有时可以代替活性炭、硅胶和活性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等作专用吸附剂,对许多有机污染物及废水中的重金属离子均有良好的吸附能力<sup>[4,5]</sup>。

用炉渣做吸附剂处理废水是一种“以废治废”的思路,可大大降低废水的处理费用,实现环境效益与经济效益的统一。本研究以垃圾焚烧炉渣作吸附剂,用来处理电镀废水中的重金属离子,探讨其对电镀废水中重金属的吸附特性,为开发垃圾焚烧炉渣

作废水处理吸附剂提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 炉渣和电镀废水

实验用的炉渣样品取自温州临江垃圾发电厂,该厂使用的是自己开发的 HWM 二段往复式炉排垃圾焚烧炉。炉渣样品过 100 目筛,用水浸出法测 pH (渣水质量比 1:2.5),三酸消化-原子吸收法测重金属含量<sup>[6]</sup>。用不同 pH 的缓冲液对炉渣恒温振荡浸提 24 h (预实验表明浸提在 12 h 内已达平衡,为实验操作方便浸提时间定为 24 h)。测试炉渣中重金属的浸出特性。

电镀废水取自龙湾某电镀中心(污水处理前)。该厂主要经营螺丝镀铜,主要工艺流程为电镀螺丝

**基金项目** 国家自然科学基金资助项目(40501065)

**收稿日期** 2007-07-28; **修订日期** 2007-12-21

**作者简介** 陈华林(1971~),男,工学博士,副教授,主要从事水污染化学研究工作。E-mail: hualin2100@126.com

→酸洗→水洗→电镀槽→水洗→电泳→废水。电镀废水采用玻璃电极法测 pH,比浊法测浊度,稀释倍数法测色度,重铬酸钾氧化法测 COD,酸消解-原子吸收法测重金属含量<sup>[6]</sup>。

## 1.2 吸附/解吸实验

### 1.2.1 电镀废水的预处理

电镀废水呈强酸性,其中重金属含量较高,故先进行化学沉淀预处理,即加碱(CaO)调节废水 pH 生成沉淀以去除部分重金属,去除沉淀后的上清液再进行炉渣吸附实验。

### 1.2.2 吸附速率

分别称取一系列相同重量(0.4 g,下同)的炉渣样品于离心管中,各加入 40 mL 电镀废水,加盖密封,置于振荡机上以 200 r/min,20℃ 恒温振荡,间隔一定时间后取样,以 3 000 r/min 离心 20 min,分析上清液中 Cu 的浓度,确定吸附平衡时间。所有的吸附解吸实验设 3 个平行处理。

### 1.2.3 吸附等温线

称取一定量的炉渣样品于一系列离心管中,分别移入不同浓度的电镀废水,置于振荡机上 20℃ 恒温振荡,平衡时间后同时取下,以 3 000 r/min 离心 20 min,分别测定上清液中 Cu 的浓度。

### 1.2.4 解吸速率

取一系列样品先进行吸附实验,达吸附平衡后离心,用 40 mL pH 2 的缓冲液替换 40 mL 上清液(以称重法确定准确的替换量),分别振荡一定时间后测上清液中 Cu 的浓度,确定解吸平衡时间。

### 1.2.5 柱吸附实验

连续通水的柱实验装置如图 1 所示。装置为内径 2 cm 的玻璃管,管长 30 cm,填充粒径在 10~20 目的炉渣,高度 20 cm。保持一定的流速(2 mL/min),分别间隔一定时间测出水中 Cu 的浓度,待出水的浓度与进水浓度相近时实验停止。

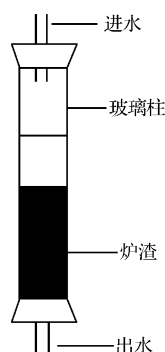


图1 柱实验装置图

Fig.1 Equipment of column experiment

## 2 结果与讨论

### 2.1 炉渣的基本理化性质和重金属的浸出特性

炉渣的基本理化性质测试结果为:pH 8.75, Cu  $1.550 \pm 0.019$  mg/g, Mn  $1.099 \pm 0.011$  mg/g, Zn  $3.477 \pm 0.001$  mg/g, Pb  $0.335 \pm 0.021$  mg/g, Cd  $0.154 \pm 0.035$  mg/g。从中可以看出,该炉渣样品偏碱性,含有较高的 Cu、Mn 和 Zn 等重金属,Cd 和 Pb 相对较低。

对炉渣分别用 pH 2、4、6、8、10 和 12 的缓冲液进行浸提,结果表明,pH 2 的缓冲液对炉渣中重金属的提取率 Cu、Mn、Zn、Pb 和 Cd 分别为 1.293%、1.364%、11.19%、1.076% 和 0.875%;pH 4 时仅 Zn 的提取率为 0.2301%,其他金属未检出。其他 pH 条件下以上几种金属均未检出。由此可见,炉渣中 Cu、Mn、Zn、Pb 和 Cd 等金属成分只有在较强的酸性条件下才有少量浸出,如果在中性或偏碱性条件下用炉渣作吸附剂,炉渣自身的重金属成分被浸出的量很少,不会造成二次污染。炉渣中的重金属成分常以碳酸盐的形式存在,并与 Fe 和 Al 等共存于矿物种格中,比较稳定,难以浸出<sup>[7~9]</sup>。

### 2.2 电镀废水的基本理化性质及预处理效果

电镀废水的基本理化性质测试结果如表 1 所示。从表中可以看出,该电镀废水呈强酸性,色度和浊度较低,COD 含量较高,重金属成分主要为 Cu 和 Zn,Mn 的含量相对较低,Cd 和 Pb 未检出,这是由于该厂主要经营螺丝的镀铜工艺。该电镀废水必须经过处理才能达标排放。

表1 电镀废水基本理化性质

Table 1 Basic properties of electroplating wastewater

| 指标        | 浓度                | 排放标准 |
|-----------|-------------------|------|
| pH        | 0.64              | 6~9  |
| 色度(倍)     | $50 \pm 5$        | 80   |
| 浊度(NTU)   | $38.4 \pm 2.5$    | —    |
| COD(mg/L) | $489 \pm 13$      | 150  |
| Cu(mg/L)  | $43.56 \pm 1.06$  | 1.0  |
| Zn(mg/L)  | $15.13 \pm 0.98$  | 5.0  |
| Pb(mg/L)  | —                 | 1.0  |
| Cd(mg/L)  | —                 | 0.1  |
| Mn(mg/L)  | $1.692 \pm 0.054$ | —    |

注:—表明未检出;排放标准采用 GB8978-1996 中的二级标准值(1998 年 1 月 1 日以后建设的单位)

将该电镀废水直接调 pH 以去除重金属成分,结果如图 2 所示。从图中可以看出,在 pH 8 时 3 种

重金属的去除率最高,Cu、Zn 和 Mn 的去除率分别为 89%、98% 和 79%,此时对应的液相浓度分别为 5.140、0.2690 和 0.3955 mg/L,Cu 的浓度仍然超标,需要进一步处理。由于经过沉淀处理后的废水中其他金属含量已经非常低,故在后面的吸附实验中只对 Cu 进行测试,探讨炉渣对 Cu 的吸附性能。

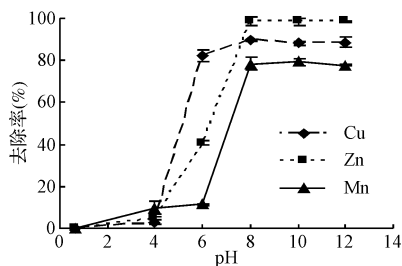


图 2 调 pH 对电镀废水中重金属的去除效果

Fig. 2 Effect of heavy metal removal from wastewater after neutralization

### 2.3 炉渣对 Cu 的吸附速率

炉渣对电镀废水中 Cu 的吸附速率曲线如图 3 所示。从图中可以看出,炉渣对 Cu 的吸附是较快的过程,在吸附初期,液相中 Cu 浓度迅速下降,随后趋于平缓,在 8 h 后液相浓度下降就很小了,故其平衡时间定为 8 h。在初期,吸附主要是在炉渣的外表面和部分微孔内进行,在短时间内就可完成,随着吸附量的增加金属离子产生的斥力增强,游离金属离子进一步深入微孔内部的阻力增强,因此,要达到吸附饱和所需的时间就较长<sup>[10]</sup>。同时可以看出,在吸附过程中液相 pH 逐渐升高,当达到吸附平衡时 pH 趋于稳定。由于炉渣用蒸馏水浸提的 pH 为 8.75,偏碱性,与 pH 8 的废水相互作用时,由于中和作用使液相的 pH 逐渐升高。

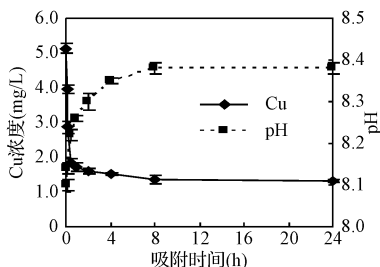


图 3 炉渣对 Cu 的吸附速率曲线

Fig. 3 Sorption rate curve of Cu on bottom ash

### 2.4 Cu 在炉渣中的解吸速率

Cu 在炉渣上的解吸速率曲线如图 4 所示。从图中可以看出,Cu 的解吸过程与吸附过程类似,即

在解吸初期,液相浓度上升较快,随后逐渐减缓,最后达到平衡。解吸平衡时间也为 8 h。以 24 h 的解吸量为最大解吸量,其占吸附总量的 3.2%,跟炉渣中重金属的浸出行为相一致,即吸附到炉渣中的重金属即使在酸性条件下也很难解吸下来,可见吸附和解吸并不是一个完全可逆的过程,其中有相当一部分金属离子被炉渣吸附后固定下来,难以再解吸到溶液中,因此,炉渣对金属离子有良好的固定能力<sup>[11]</sup>。

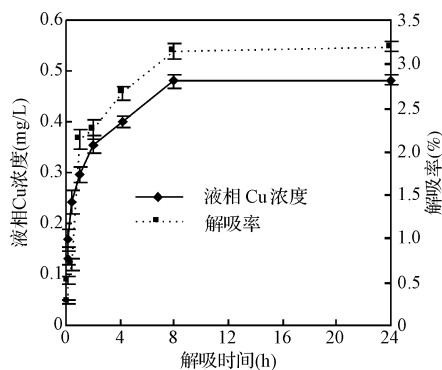


图 4 炉渣吸附 Cu 的解吸速率曲线

Fig. 4 Desorption rate curve of Cu from bottom ash

### 2.5 Cu 在炉渣上的吸附等温线

Cu 在炉渣上的吸附等温线如图 5 所示。从图中可以看出,在该实验条件下,炉渣对 Cu 的吸附呈线性关系,可以用 Henry 型吸附等温线来进行描述。炉渣对 Cu 的吸附量( $q$ )与液相平衡浓度( $c$ )的关系可以用下式来表示: $q = 39.06c - 0.4344$ ,  $R^2 = 0.9957$ 。从图中可以看出,Cu 在固液两相的浓度比值近似为一个常数,因而提高液相浓度有利于炉渣的吸附。

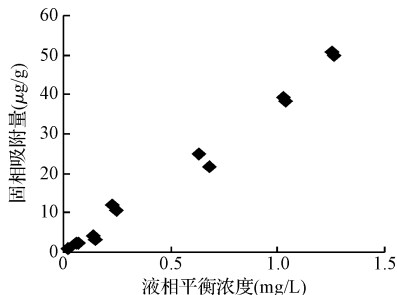


图 5 Cu 在炉渣上的吸附等温线

Fig. 5 Adsorption isotherm of Cu on bottom ash

### 2.6 炉渣对 Cu 的柱吸附实验结果

炉渣对电镀废水的连续柱吸附实验结果如图 6 所示,从图中可以看出在吸附初期,出水中 Cu 的浓

度很低,低于检测限,随着吸附作用的进行,出水浓度逐渐升高。连续吸附 10 h 后实际电镀废水出水中 Cu 浓度迅速升高,而后保持一定的平稳状态。随着吸附作用的进行,在 55 h 后,出水中 Cu 的含量再次升高,很快达到与进水浓度相近,此时,炉渣已完全丧失吸附能力,被完全穿透,此时炉渣的累计吸附量为  $921 \mu\text{g/g}$ 。而人工配水出水浓度上升较慢,在吸附 17 h 后浓度逐渐升高,80 h 后完全丧失吸附能力,最后炉渣的累计吸附量为  $2\,687 \mu\text{g/g}$ 。从图中可以看出,对于相同浓度的实际电镀废水和人工配水,其吸附曲线有较大差异。实际电镀废水随着时间的进行,其出水浓度迅速升高,而人工配水却要缓得多,以此计算,炉渣对人工配水中 Cu 的吸附能力比电镀废水中 Cu 的吸附要强得多。其原因是由于实际电镀废水中除了 Cu 离子,还有其他的金属阳离子,它们会与 Cu 产生竞争吸附行为,使得炉渣的吸附能力减弱。同时由于电镀废水中含有较多的胶体成分(COD 较高),这也使得废水中的 Cu 有相当一部分被胶体所包被,炉渣对其的吸附能力较弱。而人工配制的废水,其中的 Cu 绝大部分都是以简单离子的形态存在( $\text{Cu}^{2+}$ ),有利于炉渣的吸附。

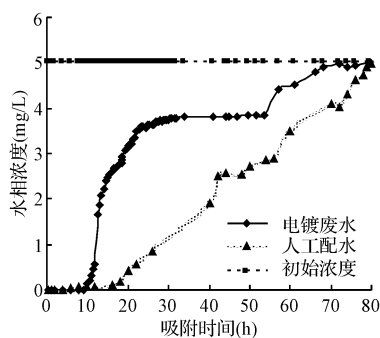


图6 炉渣对 Cu 的柱吸附实验结果

Fig.6 Adsorption curve of Cu on bottom ash in the column experiment

### 3 结 论

炉渣对电镀废水中 Cu 的吸附和解吸实验结果表明,在 8 h 内,吸附和解吸均能达到平衡。其吸附等温线可用 Henry 方程进行描述。柱实验结果表

明,炉渣对电镀废水中 Cu 有较强的吸附能力,经过 80 h 后,炉渣的吸附能力完全丧失,累计吸附量为  $921 \mu\text{g/g}$ ,对人工配水的累计吸附量为  $2\,687 \mu\text{g/g}$ 。对炉渣进行合理的加工和处理,能使之成为一种优良的废水处理吸附剂。

### 参 考 文 献

- [1] Mittal A., Mittal J., Kurup K. Adsorption isotherms, kinetics and column operations for the removal of hazardous dye, Tartrazine from aqueous solutions using waste materials; Bottom ash and de-oiled soya, as adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, **2006**, 136: 567 ~ 578
- [2] 赵由才,宋立杰. 垃圾焚烧厂焚烧底灰的处理研究. *环境污染与防治*, **2003**, 25(2): 95 ~ 97
- [3] Forteza R., Far M., Segui C., *et al.* Characterization of bottom ash in municipal solid waste incinerators for its use in road base. *Waste Management*, **2004**, 24: 899 ~ 909
- [4] Gupta V. K., Ali I., Saini V. K., *et al.* Removal of dyes from wastewater using bottom ash. *Industrial Engineering Chemical Research*, **2005**, 44: 3655 ~ 3664
- [5] Shim Y. S., Kim Y. K., Kong S. H., *et al.* The adsorption characteristics of heavy metals by various particle sizes of MSWI bottom ash. *Waste Management*, **2003**, 23: 851 ~ 857
- [6] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第4版). 北京:中国环境科学出版社, **2002**
- [7] Meima J. A., Comans R. N. J. The leaching of trace elements from municipal solid waste incinerator bottom ash at different stages of weathering. *Applied Geochemistry*, **1999**, 14: 159 ~ 171
- [8] Meima J. A., Weijden R. D., Eighmy T. T., *et al.* Carbonation processes in municipal solid waste incinerator bottom ash and their effect on the leaching of copper and molybdenum. *Applied Geochemistry*, **2002**, 17: 1503 ~ 1513
- [9] 张晓萱,席北斗,王琪,等. 垃圾焚烧飞灰熔融过程中重金属的固化机理以及熔渣浸出特性的研究. *环境污染与防治*, **2005**, 27(5): 330 ~ 332
- [10] Dijkstra J. J., Sloot H. A., Comans R. N. J. Process identification and model development of contaminant transport in MSWI bottom ash. *Waste Management*, **2002**, 22: 531 ~ 541
- [11] Bendz D., Tüchsen P. L., Christensen T. H. The dissolution kinetics of major elements in municipal solid waste incineration bottom ash particles. *Journal of Contaminant Hydrology*, **2007**, 94: 178 ~ 194