



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201910115

中图分类号 X703

文献标识码 A

顾海奇, 林伟雄, 周佳丽, 等. 响应曲面法优化污泥基吸附剂处理含铅选矿废水的实验条件[J]. 环境工程学报, 2020, 14(10): 2751-2760.

GU Haiqi, LIN Weixiong, ZHOU Jiali, et al. Experiment conditions optimization of lead-containing mineral processing wastewater treatment by sludge-based adsorbent through response surface methodology[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(10): 2751-2760.

响应曲面法优化污泥基吸附剂处理含铅选矿废水的实验条件

顾海奇¹, 林伟雄², 周佳丽¹, 武纯⁴, 孙水裕^{1,3,*}, 杨帆³, 叶子玮³, 陈楠纬³, 任杰³

1. 广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 510006

2. 肇庆学院环境与化学工程学院, 肇庆 526061

3. 广东环境保护工程职业学院, 佛山 528216

4. 广东源泉检测技术有限公司, 佛山 528225

第一作者: 顾海奇 (1994—), 男, 硕士研究生。研究方向: 污泥资源化。E-mail: ghq940626@sina.com

*通信作者: 孙水裕 (1965—), 男, 博士, 教授。研究方向: 固体废物资源化利用。E-mail: sysun@gdut.edu.cn

摘要 针对碱性含铅选矿废水的处理问题, 利用 CaO-SA 对广东省某含铅选矿废水进行了吸附研究。通过单因素实验, 研究了吸附时间、pH、温度和吸附剂投加量等因素对吸附剂吸附 Pb²⁺的影响。利用 Box-Behnken 实验设计探究了吸附时间、pH、温度和投加量对 Pb²⁺的吸附影响并优化最优工艺参数, 最后对 CaO-SA 吸附 Pb²⁺的机理进行探讨。单因素实验结果表明: 吸附饱和时间为 60 min; 吸附剂最优投加量为 5 g·L⁻¹; 提高温度有利于吸附的进行; 在碱性条件下, 投加量为 5 g·L⁻¹, 适当增加温度有利于提高 Pb²⁺的去除率。通过 Box-Behnken 实验设计探究发现: 各因素对吸附效果的影响顺序为温度>吸附时间>投加量>pH; 在最佳条件(投加量为 6 g·L⁻¹、温度 40 ℃、pH=11、吸附时间为 30 min)下, Pb²⁺的去除率为 99.63%; 在较短吸附时间内, 适当地增加投加量与提高温度有助于提高 Pb²⁺的去除率。对 CaO-SA 的 SEM 表征结果显示, 该材料孔隙发达, 提供吸附位点多。红外光谱与 XRD 的结果显示, CaO-SA 对 Pb²⁺的吸附主要为吸附剂中羧酸盐与 Pb²⁺结合的化学吸附, 其次是吸附剂中大量存在的硅酸盐与 Pb²⁺结合的物理吸附。以上研究结果可为 CaO-SA 工业化应用提供参考。

关键词 污泥基吸附剂; 碱性含铅选矿废水; 吸附; 曲面优化

矿物的浮选过程会产生大量的选矿废水, 其中含有重金属离子、残留的有机浮选药剂等有毒有害物质。这些选矿废水中的重金属离子由于毒性强、不能降解, 直接排入水体中会毒害水生生物和破坏环境^[1]。目前, 针对含重金属选矿废水的处理技术主要为向选矿废水中投入过量的碱性物质, 使重金属离子转化为相应的氢氧化物沉淀, 再通过混凝沉淀法去除废水中的重金属离子。李香兰等^[2]利用石灰乳调节 pH, 使选矿废水中重金属离子形成难溶的氢氧化物沉淀。张同胜^[3]采用 2 段石灰乳中和法处理废水中的重金属。由以上研究可知, 化学混凝沉淀法能有效地处理高浓度的

收稿日期: 2019-10-22; 录用日期: 2020-01-10

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFD0800702); 广东省高校青年创新项目 (2017GkQNCX043); 佛山市科技创新项目 (2017AG100072); 肇庆学院科研基金资助项目 (2019012614, 2018010172)

含重金属废水,但是该技术也具有出水 pH 偏高^[4]、药剂消耗大^[5]、重金属回收难^[6],处理低浓度重金属废水效果差^[7]等不足。另外,浮选药剂需要在适宜的 pH 条件下使用,而铅锌矿的浮选过程通常在碱性条件下进行,导致选矿废水多数呈碱性^[8]。因此,开发一种低成本、易回收且能够有效处理中低浓度重金属废水的处理工艺势在必行。

生物吸附法是利用具有活性或非活性生物作为生物吸附剂将环境或水溶液中的金属离子或非金属化合物通过吸附分离出来的方法^[9]。由于其具有处理成本低、重金属易回收、能有效处理低浓度的重金属废水等优势,近年来逐渐被应用于含重金属废水的处理研究中^[10]。生物吸附法的研究主要集中在生物吸附剂的制备、生物吸附的工艺参数和吸附机理^[11]。如何降低生物吸附剂的制备成本、优化生物吸附的工艺参数和明确其吸附机理,成为生物吸附法工业推广应用的重要影响因素。

近年来,农林废弃物^[12]和剩余污泥^[13]来源广、价格低廉,且具有良好的潜在吸附能力,已成为制备生物吸附剂的重要原料。本研究利用自制的活性污泥基生物吸附剂对广东省某铅锌矿的含铅选矿废水进行了生物吸附处理。分别考察了吸附剂投加量、吸附时间、pH 和温度 4 个因素对活性污泥基生物吸附剂对 Pb²⁺ 吸附的影响,利用响应曲面法(response surface methodology, RSM),对自制生物吸附剂吸附选矿废水中的重金属离子进行工艺参数优化,并对各影响因素之间的交互影响作用进行评价,同时通过红外光谱对吸附前后的自制生物吸附剂官能团进行了分析,初步探讨了其对 Pb²⁺ 的吸附机理,研究结果可为生物吸附法处理含铅选矿废水提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

实验使用的吸附剂为氧化钙改性污泥基吸附剂(CaO-SA)。按氧化钙/污泥固体含量为 1:0.05 的比例投加,在 25 °C 下,以 130 r·min⁻¹ 搅拌 2 min,再以 60 r·min⁻¹ 搅拌 2 min,重复搅拌至均匀,敞开放置 4 h 后,于 60 °C 烘干,并研磨成 0.45~0.85 mm 的颗粒。NaOH 与 HNO₃ 等试剂均为分析纯。实验水样为广东省某铅锌矿含铅选矿废水(pH=11.38, Pb²⁺ 为 25 mg·L⁻¹)。

所用仪器包括 RADWAG AS220.R3 分析电子天平、ZQTY-70S 恒温振荡器、JJ-4B 六联电动搅拌器、DHC-9123A 电热恒温鼓风干燥箱、Ohuas ST2100pH 计、感耦合等离子体发射光谱仪(Agilent 713)、高新超高分辨场发射扫描电子显微镜(日立高新 SU8000 系列)、全自动快速比表面积及中孔/微孔分析仪(ASAP 2020 系列)、X-射线衍射光谱(Rigaku Ultima IV)分析仪、傅里叶红外光谱仪(Thermo Scientific Nicolet iS5)。

1.2 实验方法

考察 CaO-SA 的投加量(2、3、4、5、6 g·L⁻¹)、pH(3、5、7、9、11)、温度(20、25、30、35、40 °C)和吸附时间(30、45、60、75、90 min)对 CaO-SA 处理实际含铅选矿废水的影响。每个参数各设 3 个平行实验,利用电感耦合等离子体发射光谱仪(Agilent 713)测定吸附后 Pb²⁺ 的浓度,以平均值作为实验结果。以 Pb²⁺ 的去除率作为评价指标,其去除率按式(1)进行计算。

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为 Pb²⁺ 的去除率; C_0 为溶液的初始浓度, mg·L⁻¹; C_e 为溶液平衡浓度, mg·L⁻¹。

运用响应曲面法预测最优工艺条件的优势在于设计的实验次数少、能建立高精度的回归方程、预测准确性高。因此,利用响应曲面优化分析法研究吸附时间、投加量、pH、温度等 4 个因素对 CaO-SA 吸附 Pb²⁺ 影响的主效应和交互作用,在实验范围内对吸附条件进行优化。本实验采用 Box-Behnken 响应面优化实验设计,分别在低(-1)、中(0)、高(1) 3 个水平上对吸附实验进行中心复合设计,共有 29 组实验,中心点实验重复 5 组,且每组实验重复 3 次,取其平均值作为对应的

响应值，4 因素 3 水平编码和实验值见表 1。

对 CaO-SA 的表面特征、物质组成和结晶状况进行分析，同时对最优吸附条件下吸附前后的 CaO-SA 进行红外光谱分析，探讨 CaO-SA 处理含铅选矿废水的吸附机理。利用高新超高分辨场发射扫描电子显微镜对 CaO-SA 的表面进行扫描，观测其表面特征；采用 X-射线衍射光谱分析仪对 CaO-SA 的物质组成及结晶状况进行表征分析；采用傅里叶红外光谱仪对吸附前后的 CaO-SA 进行分析。

2 结果分析与讨论

2.1 吸附影响因素

在温度为 25 ℃、pH=11、吸附时间为 30 min 的条件下，改变 CaO-SA 的投加量，探讨其对 Pb²⁺去除率的影响，结果如图 1 所示。可以看出，在投加量为 5 g·L⁻¹时，CaO-SA 对 Pb²⁺的去除率达到最高，此后，去除率不随吸附剂投加量的增加而改变。其原因可能归为以下 3 点：当 CaO-SA 吸附 Pb²⁺的去除率达到最大时，溶液中的 Pb²⁺浓度相对降低，造成 Pb²⁺扩散至吸附剂表面并被吸附的驱动力减小，而解吸的趋势增大；过量的吸附剂聚集使吸附剂的有效表面积增加有限^[14]；过量吸附剂间参与吸附的相邻活性基团彼此干扰对方的吸附^[15]。因此，为更准确地预测 CaO-SA 的投加量，响应曲面法中的投加量水平取值应为 2、4 和 6 g·L⁻¹。

在温度为 25 ℃、投加量为 5 g·L⁻¹、吸附时间为 30 min 的条件下，通过改变 pH 来探讨 pH 对 Pb²⁺去除率的影响，结果如图 2 所示。可以看出：当 pH<7 时，CaO-SA 对 Pb²⁺的吸附效果较差，去除率仅为 70%~86%，这可能是由于体系中的 H⁺与 Pb²⁺争夺 CaO-SA 中的吸附位点，从而导致部分 Pb²⁺无法被吸附，导致去除率有所下降^[16]；在 pH≥7 时，Pb²⁺去除率均在 88% 以上，这是由于在中性或碱性条件下，H⁺含量较低，CaO-SA 能更好地与 Pb²⁺结合。此外，颜游子等^[17]的研究表明，Pb²⁺可在碱性条件下生成可溶性的 HPbO₂⁻与 [Pb(OH)₄]²⁻，从而抑制了 Pb(OH)₂ 的生成，导致在碱性条件下铅以溶解态分散在水中，且可被检测。因此，在 pH=11.38 时，所处理的实际选矿废水中 Pb²⁺含量约为 25 mg·L⁻¹，这说明在 pH≥7 时，大量 OH⁻的存在对此体系中 Pb²⁺的去除效果影响不大，在实验结果中，Pb²⁺的去除应是 CaO-SA 的吸附作用^[18]。为了在较高的去除率中进行最优条件的预测，响应曲面法中 pH 设定为 6、9、12。

表 1 实验自变量因素及其水平

Table 1 Factors and levels of experimental design

各水平 编码取值	因素			
	(A)吸附 时间/min	(B)温度/℃	(C)投加量/ (g·L ⁻¹)	(D)pH
-1	30	20	2	6
0	45	30	4	9
1	60	40	6	12

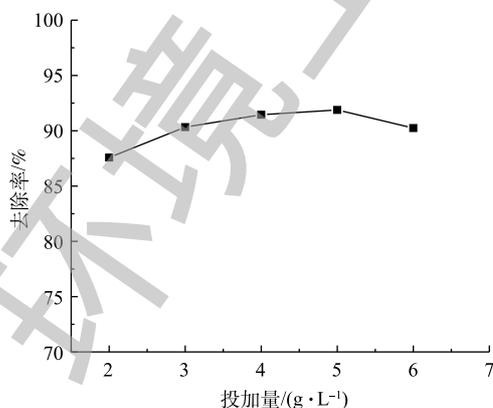


图 1 投加量对 CaO-SA 去除 Pb²⁺的影响

Fig. 1 Effect of dosage on Pb²⁺ removal by CaO-SA

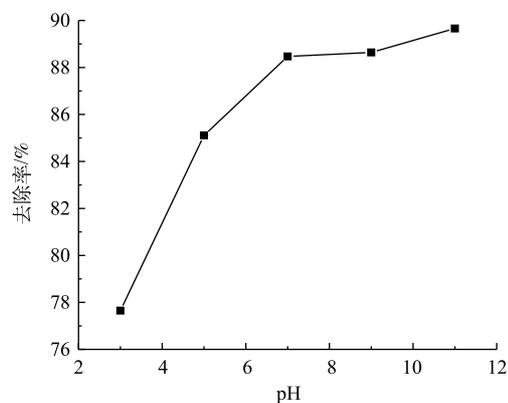


图 2 pH 对 CaO-SA 去除 Pb²⁺的影响

Fig. 2 Effect of pH on Pb²⁺ removal by CaO-SA

在温度为 25 ℃、投加量为 5 g·L⁻¹、pH=11 的条件下,考察了吸附时间对 Pb²⁺去除率的影响,结果如图 3 所示。可以看出,在 30~90 min 内, Pb²⁺的去除率均在 90% 以上,且结果相差不大;在吸附时间为 60 min 后,吸附基本达到平衡。为节省时间,响应曲面法中吸附时间应为 30、45、60 min。

在吸附时间为 30 min、投加量为 5 g·L⁻¹、pH=11 的条件下,考察了温度对 Pb²⁺去除率的影响,结果如图 4 所示。可以看出,随着温度的上升, Pb²⁺的去除率不断提高。CaO-SA 吸附 Pb²⁺的反应可能为吸热反应,因此,温度上升给体系提供了能量,可促进吸附剂中的吸附位点与 Pb²⁺相结合,属于化学吸附。为了与处理选矿废水的环境温度相近,响应曲面法中温度设定为 20、30、40 ℃。

2.2 响应曲面法优化 CaO-SA 处理含铅选矿废水的实验条件

基于以上实验的结果,采用 Box-Behnken 进行实验设计,以含铅选矿废水的去除率作为响应值,进行了曲面优化模型的预测与分析。实验设计和结果如表 2 所示。

根据 Design-Experts8,对表 2 的实验结果进行分析。以 Pb²⁺去除率为响应值,以吸附剂投加量、吸附时间、温度、pH 为自变量,建立响应面编码形式的二次多项式,计算方法如式(2)所示。

$$\eta = 94.27 + 3.1A + 3.43B + 2.18C - 0.65D - 7.8AB - 8.27AC - 2.86AD + 0.11BC + 4.4.06BD - 4.8CD - 2.31A^2 - 0.48B^2 - 1.7C^2 + 0.81D^2 \quad (2)$$

式中: η 为去除率; A 为吸附时间; B 为温度; C 为投加量; D 为 pH。

利用 Design-Experts8,对表 2 中的实验结果进行了方差分析,结果见表 3。利用 F 值进行统计显著性检测,利用 P 值检测每个回归系数的显著性。若 $P < 0.05$,表示回归模型所对应项目的相关性显著;若 $P > 0.05$,表示回归模型所对应项目的相关性不显著^[19]。由表 3 可知,模型 F 为 14.84,模型的 $P < 0.0001 < 0.05$,这表示回归方程描述各因素与响应值之间的拟合曲线的相关性显著。该模型可代替实验真实点对实验结果进行分析;预测模型的 $R^2 = 0.9369$,校正判定系数 $R_{Adj}^2 = 0.8737$,仅有 13.63% 不能用模型解释,说明该模型与实验结果拟合良好,准确度高。去除率的实验值和模型预测值对比结果如图 5 所示, R^2 接近于 1,表明 Pb²⁺去除率的模型预测结果与实验结果高度吻合。残差正态概率可用于判断吸附模型是否服从正态分布,如图 6 所示,数据点比较接近直线,拟合程度较高,说明构建的响应曲面模型符合正态分布。变异系数 $C_v = 2.47\% < 10\%$,信噪比为 15.043,远大于 4,这表明该模型具有较高的可信度和精密度。通过上述分析可知,模型可用于预测。

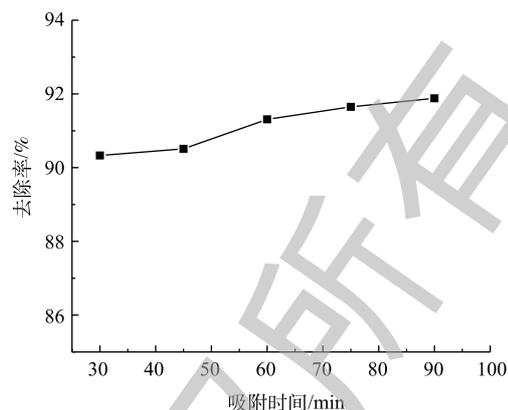


图 3 吸附时间对 CaO-SA 去除 Pb²⁺的影响

Fig. 3 Effect of adsorption time on Pb²⁺ removal by CaO-SA

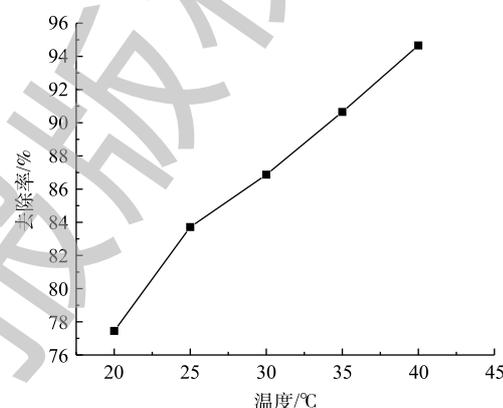


图 4 温度对 CaO-SA 去除 Pb²⁺的影响

Fig. 4 Effects of adsorption temperature on Pb²⁺ removal by CaO-SA

表 2 实验设计和结果

Table 2 Experimental design and the corresponding results

编号	变量编码水平				去除率/ %
	(A)吸附 时间/min	(B)温度/°C	(C)投加量/ (g·L ⁻¹)	(D)pH	
1	-1	-1	0	0	72.45
2	0	0	-1	1	98.75
3	1	0	1	0	98.53
4	0	0	0	0	93.64
5	0	0	0	0	85.44
6	1	0	0	-1	98.98
7	-1	0	-1	0	96.11
8	0	-1	0	-1	90.45
9	-1	1	0	0	90.21
10	1	0	-1	0	99.86
11	0	0	1	-1	93.47
12	0	0	1	1	91.68
13	0	1	0	1	88.25
14	0	-1	0	1	92.68
15	1	-1	0	0	93.34
16	0	-1	-1	0	98.21
17	0	0	0	0	77.68
18	-1	0	0	-1	98.20
19	0	1	-1	0	98.0
20	-1	0	0	1	85.48
21	0	1	0	-1	96.78
22	0	1	1	0	94.12
23	0	0	0	0	86.14
24	0	0	-1	-1	99.74
25	1	1	0	0	94.27
26	-1	0	1	0	94.2
27	0	0	0	0	94.27
28	1	0	0	1	94.27
29	0	-1	1	0	94.27

表 3 方差分析表

Table 3 Analysis of variance

项目	平方和	自由度	均方	F	P
模型	1 087.04	14	77.65	14.84	<0.000 1
A	115.38	1	115.38	22.05	0.000 3
B	141.52	1	141.52	27.05	0.000 1
C	57.03	1	57.03	10.90	0.005 2
D	5.07	1	5.07	0.97	0.341 6
AB	243.20	1	243.20	46.49	<0.000 1
AC	273.90	1	273.90	52.36	<0.000 1
AD	32.72	1	32.72	6.25	0.025 4
BC	0.048	1	0.048	9.25×10 ⁻³	0.924 7
BD	66.10	1	66.10	12.63	0.003 2
CD	92.16	1	92.16	17.62	0.000 9
A ²	34.64	1	34.64	6.62	0.022 1
B ²	1.52	1	1.52	0.29	0.598 9
C ²	18.79	1	18.79	3.59	0.078 9
D ²	4.26	1	4.26	0.81	0.382 1
残差	73.24	14	5.23		
净误差	0	4	0		
总离差	1 160.28	28			

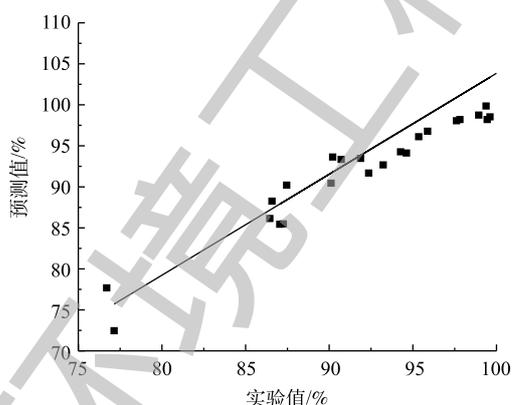
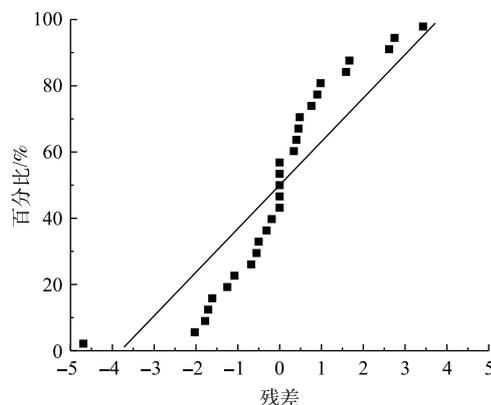
图 5 Pb²⁺去除率实验值和预测值的比较Fig. 5 Comparison of experimental and predicted values of Pb²⁺ removal rate

图 6 残差正态概率

Fig. 6 Normal probability of residual

由表 3 可知，在单因素条件下，吸附时间、温度和吸附剂投加量对 Pb²⁺ 去除率的影响显著 ($P < 0.05$)。同时，由 F 可知，各因素对 Pb²⁺ 去除率的影响顺序为温度 > 吸附时间 > 投加量 > pH，pH 对

Pb^{2+} 去除率的影响不显著。铅可在强碱性条件下生成可溶性的 $HPbO_2^-$ 与 $[Pb(OH)_4]^{2-}$,从而抑制了 $Pb(OH)_2$ 沉淀的生成。因为铅锌矿的选矿过程是在碱性条件下进行的,须投入大量的碱性试剂,因此,选矿废水中碱性试剂过量,导致存在大量的 OH^- 。颜游子^[17]的研究表明,铅会在强碱条件下生成可溶性的 $HPbO_2^-$ 与 $[Pb(OH)_4]^{2-}$,从而抑制了 $Pb(OH)_2$ 沉淀的生成,故在碱性条件下可检测到铅。这说明,在CaO-SA吸附 Pb^{2+} 的过程中,选矿废水中大量的 OH^- 没有与 Pb^{2+} 形成相对应的氢氧化物沉淀, Pb^{2+} 的去除过程应是CaO-SA的吸附起主导作用。因此,相对其他3个因素而言,pH对 Pb^{2+} 去除率的影响较小。在交互作用中,CaO-SA对 Pb^{2+} 的去除效果显著的是:投加量与吸附时间、吸附时间与温度。

Design Expert 8.0以两两自变量为坐标的3D图像可以更加直观地说明各因素之间的交互作用关系及其对去除率的影响,投加量、吸附时间、温度和pH 4个单因素对去除率的影响以及表征响应曲面函数的性状结果如图7和图8所示。

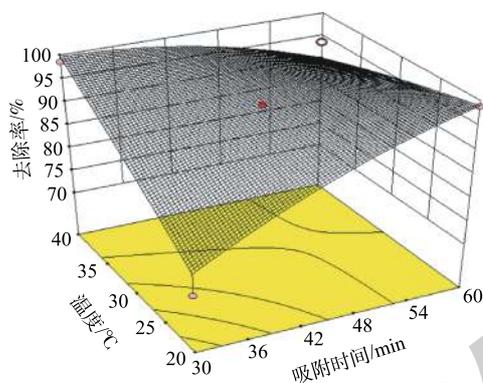


图7 吸附时间和温度对CaO-SA吸附 Pb^{2+} 的响应曲面图

Fig. 7 Response surface map of adsorption time and temperature on Pb^{2+} adsorption on CaO-SA

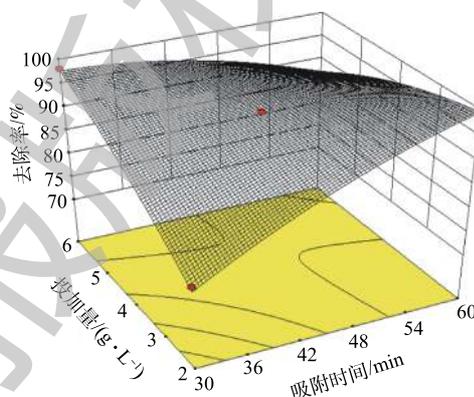


图8 吸附时间和投加量对CaO-SA吸附 Pb^{2+} 的响应曲面图

Fig. 8 Response surface map of adsorption time and dosage on Pb^{2+} adsorption on CaO-SA

在投加量为 $4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH}=9$ 的条件下,吸附时间与温度对 Pb^{2+} 去除率的影响如图7所示。可以看出,在温度较低时,去除率随吸附时间的增大而升高;当温度较高时,去除率随着吸附时间的增加略有降低。这是由于:在温度较低时,离子混乱程度较低,随着吸附时间的延长,可提供足够多的接触时间,使 Pb^{2+} 与CaO-SA中的吸附位点充分接触,进而导致去除率升高;而在温度较高时,由于温度较高时使离子自由能增加,随着吸附时间的延长,离子自由能积聚到一定程度后,导致部分 Pb^{2+} 释放出来^[20-21],从而导致去除率降低。由于物理吸附是放热反应,因此,当反应达到了吸附平衡,升高温度会使吸附量下降,这说明此体系中存在物理吸附。活性污泥具有羟基、羧基等官能团,在吸附过程中,这些基团容易与 Pb^{2+} 发生反应,其为吸热反应^[22-23],升高温度有利于吸热反应的进行。由图7可见,在相同时间内,温度的升高会导致 Pb^{2+} 去除率有明显的提高,说明吸附反应往正反应方向进行,进而说明了该吸附过程应存在自发的吸热反应,这与以往的研究结果^[21-22]相符。综上所述,自制生物吸附剂吸附 Pb^{2+} 可能是物理吸附与化学吸附共存的结果,并以化学吸附为主。

图8反映了pH与温度在中心条件下(温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}=9$),吸附时间与投加量对 Pb^{2+} 去除率的影响。可以看出,在吸附时间较短时,去除率随着投加量的增大而升高。这是因为 Pb^{2+} 与CaO-SA中的吸附位点接触时间较短,导致部分 Pb^{2+} 来不及与CaO-SA中的吸附位点相结合,而投加量的增加提供了大量的吸附位点数目,更多的 Pb^{2+} 可以与CaO-SA中的吸附位点结合,从而提高去除

率。而在吸附时间较长时，去除率随着投加量的增大而降低。由于吸附剂达到饱和时，溶液中的 Pb^{2+} 浓度会相对降低，造成 Pb^{2+} 扩散至吸附剂表面，被吸附的驱动力减小^[14]，此时若增加吸附剂，便会增大吸附剂之间相互摩擦的概率，而相互摩擦产生的剪切力可能使某些吸附结合力较弱的位点中的 Pb^{2+} 被释放出来，从而降低去除率。此现象又说明该体系里存在着一定的物理吸附作用。同时，也可以看出：在一定投加量的条件下，随着吸附时间的延长，去除率开始时迅速增加，随后则开始降低。这说明吸附达到某个时间点时，吸附已达到饱和的状态。此时，延长吸附时间会使饱和吸附的吸附剂互相摩擦的概率增大，使得某些吸附结合力较弱的位点中的 Pb^{2+} 由于摩擦的剪切力作用被释放出来，导致去除率有一定的波动。因此，在较短的吸附时间内，适当增加吸附剂投加量和提高温度有助于提高 Pb^{2+} 的去除率。

应用 Design-Expert 8.0 软件对最佳实验条件进行了预测，得到 CaO-SA 吸附 Pb^{2+} 最佳吸附条件为：CaO-SA 投加量为 $6\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、温度为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{pH}=12$ 、吸附时间为 30 min ，此时 Pb^{2+} 去除率可达 100%。为验证响应曲面模型的准确性，在预测的最佳条件下，进行 3 组平行实验，测得去除率的平均值为 99.63%，与预测值仅相差 0.37%，这说明该计算模型具有较好的预测效果。然而 pH 对 CaO-SA 吸附 Pb^{2+} 的影响较低，为了更接近本研究处理对象的实际 pH，调整优化条件为：CaO-SA 投加量为 $6\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、温度为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{pH}=11$ 、吸附时间为 30 min 。在此条件下，模型预测值为 100%，取 3 次平行实验的平均值，得吸附率实验值为 99.54%，与最优条件下的吸附效果很接近。

2.3 CaO-SA 处理含铅选矿废水的吸附机理

为了解 CaO-SA 的表面结构，利用电子显微镜将 CaO-SA 放大 30 000 倍后进行观察，结果如图 9 所示。可以看出，该吸附剂表面凹凸不平，附有大量的层状结构，排列松散，空隙较多且孔道明显。由于结构疏松，比表面积大，提供的吸附位点增多，在吸附剂吸附 Pb^{2+} 时，具有较强的去除能力。

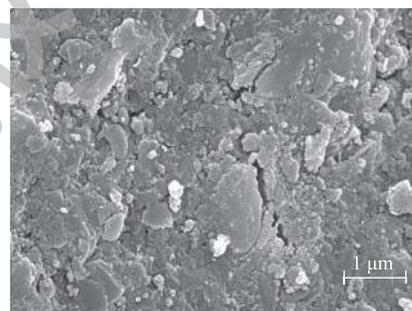


图 9 CaO-SA 电镜扫描

Fig. 9 SEM images of CaO-SA

为分析 CaO-SA 吸附 Pb^{2+} 的行为，利用红外光谱对 CaO-SA 处理含铅选矿废水前后吸附剂的官能基团进行了分析，结果如图 10 所示。可以看出，在 CaO-SA 吸附 Pb^{2+} 前，在 1417 cm^{-1} 和 1654 cm^{-1} 处的吸收峰归属为羧酸盐中 C—O 和 C=O 的对称伸缩振动； 1032 、 778 、 798 cm^{-1} 处的吸收峰归属为 SiO_4 四面体中的 Si—O—Si 伸缩振动和 Si—O 伸缩振动、石英族矿物产生的 Si—O—Si 对称伸缩振动； 2929 cm^{-1} 处的吸收峰归属为烷烃类中亚甲基的反对称伸缩振动^[24]。由此可见，CaO-SA 中主要组分是硅酸盐、烷烃类有机物和羧酸盐。

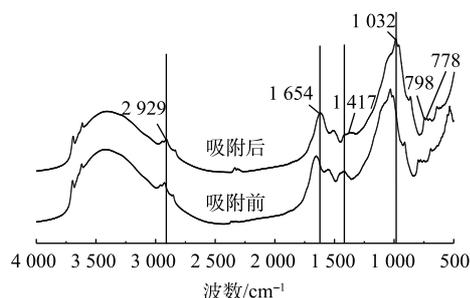


图 10 CaO-SA 吸附 Pb^{2+} 前后红外光谱图谱

Fig. 10 FT-IR spectra of CaO-SA before and after adsorption of Pb^{2+}

对比图 10 中 CaO-SA 吸附 Pb^{2+} 前后的红外光谱图，可以看出，CaO-SA 的主要吸收峰的种类没有变化，也未发生位移，这说明 CaO-SA 吸附 Pb^{2+} 后没有新的官能团产生。生物吸附剂中的羧基基团易与重金属离子结合^[25]，而图 10 显示，羧基在 1417 cm^{-1} 处的吸收峰强度有大幅度降低，说明在 CaO-SA 吸附选矿废水的过程中， Pb^{2+} 与羧基基团发生反应并占据此处官能团，导致其吸收峰强度大幅降低。因此，CaO-SA 中含有的羧酸盐

在吸附选矿废水 Pb^{2+} 的过程中起主要的作用, 这与 ZHOU 等^[26] 的研究结果一致。由于 Pb^{2+} 与羧酸盐是通过化学反应相结合, 说明在该吸附过程中存在化学吸附, 与上述曲面分析结果互为一致。此外, 在 $1\ 032\ cm^{-1}$ 处的吸收峰强度有所降低, 说明 CaO-SA 吸附 Pb^{2+} 的过程中硅酸盐起到一定的作用。吴宏海等^[27] 的研究表明, 主要成分为硅酸盐的石英类物质对 Pb^{2+} 有一定的吸附作用。

图 11 为 CaO-SA 的 X 射线衍射图谱。可以看出, CaO-SA 在 $2\theta = 20.82^\circ$ 、 26.58° 、 36.50° 、 50.11° 、 59.92° 、 68.11° 处存在明显的特征衍射峰。已有的研究^[28-30] 表明, 主要成分为 SiO_2 的吸附材料对重金属都具有一定的吸附能力。通过以对照标准卡片为参照与图 11 进行比对, 确定图 11 出现的特征衍射峰为 SiO_2 。此结果与红外谱图分析结果相吻合, 这说明制备 CaO-SA 的脱水污泥中存在大量的 SiO_2 , 因此, 其对 Pb^{2+} 具有一定的吸附效果。

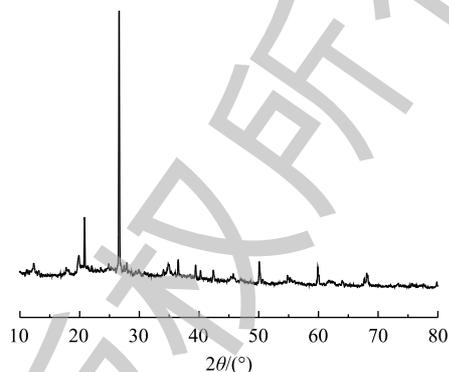


图 11 CaO-SA 的 X-射线衍射图

Fig. 11 X-ray diffraction pattern of CaO-SA

3 结论

1) 单因素结果表明: 吸附饱和时间为 60 min; 最优吸附剂投加量为 $5\ g\cdot L^{-1}$; 提高温度有利于吸附的进行。在碱性条件下, 投加量为 $5\ g\cdot L^{-1}$, 适当增加温度有利于提高 Pb^{2+} 的去除率。

2) Box-Behnken 实验设计可以较好地拟合 CaO-SA 对含铅碱性选矿废水中 Pb^{2+} 的吸附过程。单因素对吸附效果的影响顺序为温度>吸附时间>投加量>pH; 交互作用中投加量与吸附时间、吸附时间与温度对吸附效果的影响程度一样, 在较短吸附时间内, 适当地增加投加量并提高温度, 可有助于提高 Pb^{2+} 的去除率; 根据曲面优化法的预测模型, 结合实际操作, 确定最佳吸附条件为: 投加量为 $6\ g\cdot L^{-1}$ 、温度为 $40\ ^\circ C$ 、pH=11、吸附时间为 30 min, 在此条件下 Pb^{2+} 的去除率为 99.63%, 与预测值基本吻合。

3) 由 SEM 的表征结果可知, CaO-SA 表面结构疏松、比表面积较大, 可提供较多的吸附位点。红外光谱与 XRD 的表征结果说明, 在 CaO-SA 吸附 Pb^{2+} 时, 以吸附剂含有的羧酸盐与 Pb^{2+} 结合的化学吸附为主导, 其次是吸附剂中大量存在的硅酸盐与 Pb^{2+} 结合的物理吸附。

参考文献

- [1] 夏艳圆. 铅锌选矿废水絮凝吸附处理与回用实验研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2018.
- [2] 李香兰, 李蕻. 某钨矿选矿废水处理研究[J]. 大众科技, 2011, 13(7): 129-130.
- [3] 张同胜. 含重金属离子废水处理过程中pH值的设定[J]. 硫酸工业, 2005, 47(4): 27-30.
- [4] 宋宝旭, 刘四清. 国内选矿厂废水处理现状与研究进展[J]. 矿冶, 2012, 21(2): 97-103.
- [5] 张志, 赵永斌, 刘如意. 微电解-中和沉淀法处理酸性重金属矿山水的实验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2002, 54(2): 45-47.
- [6] POLLMANN K, KUTSCHKE S, MATYS S, et al. Bio-recycling of metals: Recycling of technical products using biological applications[J]. Biotechnology Advances, 2018, 36: 1048-1062.
- [7] 刘珊妮. 黄金选矿厂及冶炼厂含砷重金属废水提标处理技术分析评价[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2012.

- [8] 文虹. CP吸附剂处理铅锌选矿废水实验研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2018.
- [9] 王建龙, 陈灿. 生物吸附法去除重金属离子的研究进展[J]. 环境科学学报, 2010, 30(4): 673-701.
- [10] VIJAYARAGHAVAN K, BALASUBRAMANIAN R. Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters? A critical review on the state-of-the-art of biosorption processes and future directions[J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 160: 283-296.
- [11] RANGABHASHIYAM S, BALASUBRAMANIAN P. Characteristics, performances, equilibrium and kinetic modeling aspects of heavy metal removal using algae[J]. *Bioresource Technology Reports*, 2019, 5: 261-279.
- [12] MO J H, YANG Q, ZHANG N, et al. A review on agro-industrial waste (AIW) derived adsorbents for water and wastewater treatment[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 227: 395-405.
- [13] XU G R, YANG X, SPINOSA L. Development of sludge-based adsorbents: Preparation, characterization, utilization and its feasibility assessment[J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 151: 221-232.
- [14] 张双圣, 刘汉湖, 张双全, 等. 污泥吸附剂的制备及其对含 Pb^{2+} 模拟废水的吸附特性研究[J]. 环境科学学报, 2011, 31(7): 1403-1412.
- [15] 王开峰, 彭娜, 涂长青, 等. 非活体生物质对水中活性艳红X-3B的吸附研究[J]. 环境工程学报, 2010, 4(2): 309-314.
- [16] 马双进, 胡亚虎, 王厚成, 等. 活性污泥对重金属离子吸附特性的研究[J]. 工业用水与废水, 2018, 49(6): 9-13.
- [17] 颜游子, 黄魁, 刘恒毅, 等. 碱性体系浸出废铅膏中的铅[J]. 有色金属, 2018, 70(5): 10-16.
- [18] 吴海锁, 张鸿, 张爱茜, 等. 活性污泥对重金属离子混合物的生物吸附[J]. 环境化学, 2002, 21(6): 528-532.
- [19] 王雅辉, 吕文英, 邹雪刚, 等. 响应面法优化胡敏素对 Cu^{2+} 的吸附及机理研究[J]. 环境科学学报, 2017, 37(2): 624-632.
- [20] ZYKOVA I V, PANOVA V P, MAKASHOVA T G, et al. Fundamental aspects of heavy metal absorption by activated-sludge microorganisms[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2002, 75(10): 1650-1652.
- [21] 唐虹, 康得军, 谢丹瑜. 活性污泥吸附重金属离子的影响因素[J]. 工业用水与废水, 2015, 46(6): 1-5.
- [22] 陆主. 改性剩余污泥吸附废水中 Cd^{2+} 的研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2014.
- [23] VIMALNATH S, SUBRAMANIAN S. Studies on the biosorption of Pb(II) ions from aqueous solution using extracellular polymeric substances (EPS) of *Pseudomonas aeruginosa*[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2018, 172: 60-67.
- [24] 吴景贵, 席时权, 姜岩. 红外光谱在土壤有机质研究中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 1998, 18(1): 52-57.
- [25] WANG J L, CHEN C. Biosorbents for heavy metals removal and their future[J]. *Biotechnology Advances*, 2009, 27(2): 195-226.
- [26] ZHOU Y M, FU S Y, ZHANG L L, et al. Use of carboxylated cellulose nanofibrils-filled magnetic chitosan hydrogel beads as adsorbents for Pb(II)[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 101: 75-82.
- [27] 吴宏海, 吴大清, 彭金莲. 重金属离子与石英表面反应的研究[J]. 地球化学, 1998, 27(6): 523-531.
- [28] NASEEM R, TAHIR S S. Removal of Pb(II) from aqueous, pacidic solutions by using bentonites as an adsorbent[J]. *Water*

Research, 2001, 35(16): 3982-3986.

[29] 刘云, 吴平宵. 粘土矿物与重金属界面反应的研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(1): 17-22.

[30] 贾木欣, 孙传尧. 几种硅酸盐矿物对金属离子吸附特性的研究[J]. 矿冶, 2001, 10(3): 25-31.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅)

Experiment conditions optimization of lead-containing mineral processing wastewater treatment by sludge-based adsorbent through response surface methodology

GU Haiqi¹, LIN Weixiong², ZHOU Jiali¹, WU Chun⁴, SUN Shuiyu^{1,3,*}, YANG Fan³, YE Ziwei³, CHEN Nanwei³, REN Jie³

1. School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

2. School of Environmental and Chemical Engineering, Zhaoqing University, Zhaoqing 526061, China

3. Guangdong Polytechnic of Environmental Protection Engineering, Foshan 528216, China

4. Guangdong Yuanquan Testing Technology Co. Ltd., Foshan 528225, China

*Corresponding author, E-mail: sysun@gdut.edu.cn

Abstract In order to treat the alkaline lead-containing mineral processing wastewater, CaO-SA was used to treat a kind of wastewater in Guangdong. The effects of adsorption time, pH, temperature and dosage on Pb²⁺ adsorption by adsorbents were studied through the single factor experiment. Through Box-Behnken experimental design, the effects of adsorption time, pH, temperature and dosage on Pb²⁺ adsorption was investigated, and the process parameters were optimized. The Pb²⁺ adsorption mechanism by CaO-SA was also discussed. The single factor experiment results showed that the equilibrium times for Pb²⁺ adsorption was 60 min, the optimum dosage of CaO-SA was 5 g·L⁻¹, and the increase of temperature was beneficial to Pb²⁺ removal. The Box-Behnken experimental result showed that the influence order of various factors on the adsorption effect was temperature>adsorption time>addition amount>pH. Under the optimal adsorption conditions: the CaO-SA dosage of 6 g·L⁻¹, the temperature of 40 °C, pH 11, and the adsorption time of 30 min, Pb²⁺ removal rate reached 99.63%. For the interaction of the factors, some increase of CaO-SA dosage and temperature conducted to the increase of Pb²⁺ removal during a short adsorption time. SEM images showed CaO-SA had developed pores and provided lots of adsorption sites. FT-IR and XRD result indicated that that Pb²⁺ adsorption on the surface of CaO-SA was mainly through chemical adsorption with the combination of Pb²⁺ and carboxylate in CaO-SA, followed by physical adsorption with the combination of Pb²⁺ and a large amount of silicate in the adsorbent. This study can provide reference for the industrial application of CaO-SA.

Keywords sludge-based adsorbent; alkaline lead-containing mineral processing wastewater; adsorption; response surface methodology optimization