

凝胶吸附除重技术及在城市污泥处理中的应用

王 涛^{1,2}

(1. 机械科学研究总院环保技术与装备研究所, 北京 100044; 2. 机科发展科技股份有限公司, 北京 100044)

摘要:凝胶吸附技术用于污泥中重金属去除较传统技术具有成本低、效率高的优势, 介绍了凝胶吸附技术的原理、目前国内外相关研究进展情况、国内污泥处理重金属现状以及需要解决的技术问题; 通过中试案例的运行效果分析, 得出结论: 凝胶吸附除重技术已经部分具备工业化应用的技术可行性。

关键词:凝胶吸附; 重金属去除; 污泥处理

中图分类号:X703 文献标志码:A 文章编号:1006-5377 (2014) 12-0000-04

前言

随着我国污水处理率的不断提高, 污水处理厂衍生的污泥问题日益突出。由于我国目前相关技术政策不明确, 尚未形成相对统一合理的技术路线, 污泥处理处置行业的发展受到制约, 这其中最关键的问题是污泥的最终处置出路。经过无害化、稳定化处理后的污泥, 由于含有大量有机质、N、P、K等营养元素以及大量有益菌, 土地利用被认为是最具潜力的处置方法。但在这一过程中, 突破重金属问题“瓶颈”的是打通污泥资源化土地利用的关键。

一直以来, 城市污水处理厂脱水污泥被认为是重金属物质迁移的重要载体。从2006年140个城镇污水处理厂污泥中重金属含量统计分析(见表1), 各项重金属指标均有超标现象发生, 而在应对措施方面却严重缺失。

目前重金属治理方法主要包括固定和去除两类, 其中去除重金属离子的常用方法包括化学沉淀、膜分离、离子交换、蒸发、电解等, 这些方法在重金属离子浓度较低时, 成本高且效率较低。凝胶吸附/脱附技术的出现、发展和逐渐成熟, 为从污水或污泥中移除重金属提

供了新思路。基于水凝胶的高吸水保水性能、化学稳定性和热稳定性, 其在重金属去除方面的研究已受到越来越多的关注。

表1 2006年140个城镇污水处理厂的污泥中重金属含量

项目	单位: mg/kg (干污泥)							
	Cd	Cu	Pb	Zn	Cr	Ni	Hg	As
平均值	2.01	219	72.3	1058	93.1	48.7	2.13	20.2
最大值	999	9592	1022	30098	6365	6206	17.5	269
最小值	0.04	51	3.6	217	20	16.4	0.04	0.78

1 凝胶吸附技术原理

溶胶或溶液中的胶体粒子或高分子在一定条件下互相结合, 形成空间网状结构, 结构空隙中充满了作为分散介质的液体(在干凝胶中也可以是气体), 这样一种特殊的分散体系称作凝胶; 这其中以水为分散介质的凝胶称作水凝胶(Hydrogel)。

在离子性凝胶中, 沿着高分子链存在很深的静电势能谷, 在每个交叉的交联点上能够形成更深的静电势能阱, 这种势能阱使得离子性凝胶具有高吸湿性、吸附金

属离子能力和离子交换能力，这为吸附过程提供了“手段”。此外高分子凝胶具有相变性，即凝胶会受到溶剂性质、pH值、温度等条件的影响而变化，或受到电、光等刺激而发生体积突变。由于高分子凝胶具有这一重要特性，所以凝胶又被称为是可与外界相互作用的开放体系物质，这为吸附过程提供了“场所”。

高分子凝胶的另一个重要特性是通过外部物质的、化学的信号可以控制凝胶本身和它内部所含物质的释放，这为脱附并最终经济有效移除重金属物质提供了基础条件。

因此，凝胶除重金属的过程可以看作是吸附-脱附-再吸附-再脱附的循环物质输送过程。在污水、污泥处理过程中，凝胶吸附除重分为四个步骤（见图1）。

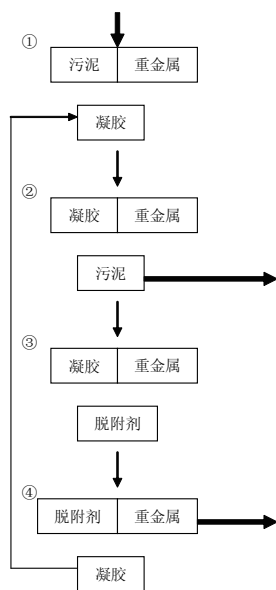


图1 凝胶吸附反应步骤

第一步：保持一定流动性并吸附重金属物质的污泥胶体颗粒与凝胶材料充分接触混合；

第二步：凝胶材料通过其改性嫁接的螯合基团将重金属物质固定于表面，同时实现与污泥的分离；

第三步：加入脱附剂（液态）并与凝胶材料充分接触混合；

第四步：脱附剂将凝胶材料上重金属物质溶解其中，并实现凝胶材料的重复使用。

由于上述反应过程实质上是凝胶、污泥胶体、脱附

剂之间争夺重金属的过程，因此凝胶无法100%去除掉游离态重金属物质，并且凝胶循环使用数越多，吸附的能力越弱。要保持吸附效率，必须定期更新凝胶物质。

2 凝胶吸附技术研究进展

日本北九州产业学术机构（北九州TLO）利用可循环使用的凝胶物质，选择性吸附/回收重金属。该凝胶物质属于有机高分子凝胶范畴，具有立体网目结构，形成网目的主锁因末端拥有带正电荷的离子性官能基，其衍生侧锁结构，可吸附铬酸根等阴离子；若置换带负电荷的离子性官能基，则可吸附铜、镍等阳离子；若同时混合正电荷凝胶和负电荷凝胶，则可同时吸附阴/阳两种离子。另外若搭配螯合剂使用，则可以实现更多的吸附选择性。吸附重金属的有机高分子凝胶可脱附，若用于捕捉阳离子则使用盐酸及硝酸等酸性水溶液作为脱附剂；若用于捕捉阴离子则使用氢氧化钠等。

海藻酸钠($C_5H_7O_4COONa$)_n是海藻酸的钠盐，由于海藻酸钠分子中含有大量游离的羧基，吸附时重金属离子与其中的金属离子(Na^{2+})发生离子交换，因此具有吸附重金属离子的能力。朱一民等研究了海藻酸钠作为吸附剂去除水相中的 Cu^{2+} ，以及吸附过程中实验条件对吸附效果的影响。其结论为，吸附过程在10min左右就达到了平衡；在pH = 6时吸附效果达到最佳，吸附温度以30℃左右为宜，海藻酸钠对铜离子吸附的最大负载量为144 ~ 150mg/g。李国清等将海藻酸钠与腐殖酸钠联用处理含 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 重金属的废水，结果表明，该处理剂对 Cd^{2+} 去除率大于95.6%，对 Cu^{2+} 去除率大于99.6%。林永波等研究了海藻酸钠浓度及固化时间对海藻酸钠-聚氧化乙烯(SA-PEO)凝胶球性能的影响以及采用SA-PEO凝胶球对溶液中3种重金属离子(Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+})进行吸附实验的研究。结果表明，2.0%的SA溶液制成的凝胶球性能较好，固化时间对重金属去除率影响较小，但随着固化时间的延长，SA-PEO凝胶球的直径逐渐缩小，紧密程度和机械强度逐渐增加；在重金属离子溶液pH为4 ~ 6时，SA-PEO凝胶球对重金属离子去除率较高；SA-PEO凝胶球对不同重金属离子吸附效果为 $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$ ；多种重金属离子共存使得SA-PEO凝胶球对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附受到一定程度的抑制，而对 Cu^{2+} 吸附能力有所增强，说明SA-PEO凝胶球对重金属离子吸附有选择性；1.00mol/L的HCl溶液对 Pb^{2+} 的脱附效果较好，再生后的SA-PEO凝胶球可以重复利用。

在水凝胶的聚合物网络中，很容易修饰加上各种整合官能团，用于络合吸附重金属离子。杨绪杰等通过氯甲基化及化学反应在硅胶表面形成各种表面基团，对浓度为0.5mg/mL的Pb²⁺、Hg²⁺、Cd²⁺、Cu²⁺等四种重金属离子进行选择性吸附实验，取得了预期效果；并对脱附剂的选择和脱附效率进行了研究。

3 城市污泥处理领域应用的技术问题

(1) 靶向吸附改性

《农用污泥中污染物控制标准》(GB4284-84)中有关重金属物质排放标准的指标共有9项(见表2)，之后发布的有关污泥泥质标准基本上是以该标准为基础。

表2 污泥污染物(重金属)浓度限值

项目	最高容许含量(mg/kg干污泥)	
	在酸性土壤上 (pH<6.5)	在中性和碱性土壤上 (pH≥6.5)
镉及其化合物(以Cd计)	5	20
汞及其化合物(以Hg计)	5	15
铅及其化合物(以Pb计)	300	1000
铬及其化合物(以Cr计)	600	1000
砷及其化合物(以As计)	75	75
硼及其化合物(以水溶性B计)	150	150
铜及其化合物(以Cu计)	250	500
锌及其化合物(以Zn计)	500	1000
镍及其化合物(以Ni计)	100	200

目前我国在城市污泥重金属成分的检测结果中，如出现超标情况，多为个别元素，因此通过“嫁接”实现凝胶改性，提升凝胶对不同重金属物质的选择性吸附能力，最终达到靶向吸附目的，对于提高吸附效率，降低成本具有明显作用。

(2) 工序位置

目前国内的污水处理厂污泥处理系统可提供的工序位置有三个(见表3)。

表3 污泥处理系统除重工序位置比较

位置	位置描述	污泥含水率(%)
位置1	二沉池后，浓缩池(机)前	99.2~99.6
位置2	浓缩池(机)后，脱水机前	97.5
位置3	脱水机后	约80

位置3由于流动性较差，对于目前的研究水平，该位置不具有工业化处理的实际意义。因此，单就位置1和位置2进行比较：

污泥在位置1与位置2所显现的体积比为(3.125~6.25):1，即同批次污泥在位置2测得体积为1m³时，其在位置1的体积为3.125~6.25m³。因此，吸附材料在位置1与位置2的吸附效率比小于(3.125~6.25):1的情况下，一般选择位置2；吸附效率比大于(3.125~6.25):1的情况下，一般选择位置1。目前研究的结果显现，大多数情况符合前一种情况，因此凝胶除重金属研究的工序位置应优先选在浓缩池(机)后，脱水机前。

(3) 脱附技术

如何针对吸附改性，研究高效脱附剂，对于减少脱附时间、提高凝胶回用次数、降低运行成本，具有重要意义。

4 应用实例

某水质净化厂的设计处理能力为3万m³/d，总占地面积约5万m²。该厂的处理工艺采用改良A²/O法氧化沟工艺，排放标准执行《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002)一级B标准。主要构筑物有：粗格栅与进水泵房、细格栅与曝气沉砂池、改良氧化沟、配水集泥井、二沉池、紫外线消毒渠、鼓风机房、污泥脱水车间及综合楼等。

工程自2008年12月动工，2009年12月通水调试，于2010年7月通过环保验收。2012年起在污泥脱水车间旁进行了污泥移除重金属和凝胶絮凝剂替代中试实验，其中的除重工序采用浓缩池后脱水机前(同本文第3节中“位置二”)。中试工艺流程如图2。

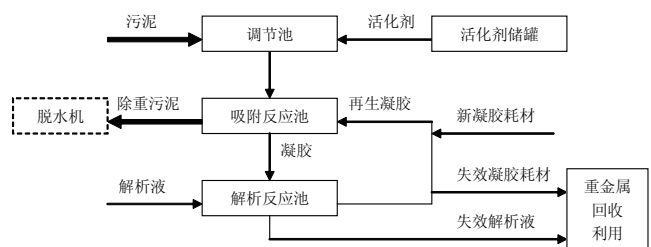


图2 工艺流程图

浓缩污泥进入调节池，加入活化剂调节pH值达到4.5~5.5后，进入吸附反应池；经过与凝胶材料充分接

触反应后（反应时间与凝胶状态和去除浓度相关），除重金属物质后的浓缩污泥被输送到脱水机方进行机械脱水，吸附重金属物质的凝胶进入解析反应池与解析液充分接触反应，脱附后的再生凝胶可以再次利用，当解析液中的重金属物质浓度达到一定程度后，解析液被回收用于提取重金属物质。

经过近一年的运行实验取得了良好的效果。第三方《检验报告》出具的凝胶材料对不同重金属物质吸附容量数据见表4；出具的水质检测数据见表5。

表4 某凝胶材料吸附容量

重金属物质	Cu	Zn	Pb	Cd
吸附容量 (mg/g)	18.7	14.5	15.0	17.1

表5 某凝胶材料吸附效果

项目	铜	铅	镉	总铬	汞
处理前mg/L	1.09	未检出	未检出	0.04	未检出
处理后mg/L	0.40	未检出	未检出	未检出	未检出

从该项目的运行监测数据来看，凝胶吸附除重技术已经部分具备了工业化应用的技术可行性。

5 结语

凝胶吸附重金属技术不仅可用于城市污水、污泥处理领域，也可用在工业废水、给水、自然水体及底泥处理，甚至可用于地下水与土壤修复领域；当然，随着功能材料研究水平的不断提高，凝胶材料作为除重“载体”选择之一，有可能被更适合的材料所替代，但无论如何，随着此类技术的不断发展、完善、成熟，解决我国城市污泥重金属污染问题在技术上将会出现实质性进步。

参考文献：

- [1] 王涛. 城市污泥堆肥施用及重金属问题探讨[J]. 上海环境科学, 2009, 28(1): 37-40.
- [2] 朱一民, 沈岩柏, 魏德洲. 海藻酸钠吸附铜离子的研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2003, 24(6): 589-592.
- [3] 李国清, 罗生全. 海藻酸钠-腐殖酸钠吸附法处理重金属废水的研究[J]. 集美大学学报(自然科学版). 2007, 12(3): 226-231.
- [4] 林永波, 邢佳, 孙伟光, 等. 海藻酸钠-聚氧化乙烯凝胶球去除废水中重金属离子的研究[J]. 环境污染与防治, 2008, 3: 50-53.
- [5] 杨绪杰, 王兴利, 陆路德, 等. 硅胶表面螯合剂吸附重金属离子[J]. 华东工学院学报, 1992, 62(2): 73-75.

Gel Adsorbent for Removal of heavy Metals Technology and Application in City Sludge Treatment

WANG Tao^{1,2}

(1. China Academy of Machinery Science & Technology Environmental and Ecosystem Department, Beijing 100044, China; 2. Machinery Technology Development Co., Ltd., Beijing 100044, China)

Abstract: Gel adsorption technology for removal of heavy metals in sludge than traditional technique has the advantages of low cost, high efficiency advantages. The paper introduces the principle, gel adsorption technology at present, domestic and foreign research progress, the domestic sludge treatment of heavy metals present situation and needs to solve the technical problem. Finally, through a case analysis, operation effect draws the conclusion, gel adsorbent for removal of heavy metals technology already has the technical feasibility in industrial application.

Keywords: gel; gel adsorption; heavy metal; removal; sludge treatment