

废弃混凝土对水中重金属铜和铅的吸附特性

陈 榕, 魏 彤, 刘 畅, 郝冬雪^{*}

(1. 东北电力大学岩土工程研究所, 吉林 132012;

2. 东北电力大学吉林省电力基础设施安全评估与灾害防治重点实验室, 吉林 132012)

摘 要: 工业废水的直接或间接排放导致中国自然水体受重金属污染程度较高, 对重金属污水处理刻不容缓, 但现有重金属去除方法普遍存在工艺过于复杂或投资高等缺点。由于废弃混凝土颗粒含有水泥水化产物和未水化的水泥颗粒, 具有一定的活性和较高的比表面积, 因此该研究拟尝试采用废弃混凝土颗粒作为重金属污染水的吸附材料。通过重金属浸出试验发现, 重金属浸出量与废弃混凝土粒径相关, 粒径越大, 重金属析出量越小。基于试验数据以及《国家污水综合排放标准》的排放阈值要求, 最终确定了废弃混凝土颗粒材料的最佳选取粒径。随后, 通过静态吸附试验, 重点考察了吸附时间、吸附剂用量、重金属初始质量浓度对废弃混凝土吸附重金属铜和铅的影响。结果表明: 铜和铅在废弃混凝土上的吸附是一个先快速而后缓慢的过程, 在 100 min 基本达到吸附平衡, 且废弃混凝土对铜和铅的吸附量随铜和铅初始质量浓度的升高而提高, 去除率则随着铜和铅初始质量浓度的升高而降低, 随着废弃混凝土用量的升高而提高。废弃混凝土对铜和铅的吸附符合 Langmuir 等温吸附模型, 拟合得到的最大吸附量分别为 40.75 和 86.73 mg/g; 准二阶动力学模型更适合描述废弃混凝土对铜和铅的吸附过程, 说明控制吸附速率的主要是化学吸附。与其他常见的天然吸附剂材料相比, 废弃混凝土对水中重金属铜和铅具有良好的吸附性能, 可以作为吸附材料来处理含铜和铅的污水。

关键词: 重金属; 废弃混凝土; 铜; 铅; 吸附特性

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2022.24.021

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2022)-24-0188-09

陈榕, 魏彤, 刘畅, 等. 废弃混凝土对水中重金属铜和铅的吸附特性[J]. 农业工程学报, 2022, 38(24): 188-196.

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2022.24.021 <http://www.tcsae.org>

Chen Rong, Wei Tong, Liu Chang, et al. Adsorption characteristics of waste concrete on heavy metals copper and lead in water[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2022, 38(24): 188-196. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2022.24.021 <http://www.tcsae.org>

0 引 言

改革开放以来, 中国轻工业和重工业得到了蓬勃发展, 如冶炼、电镀、采矿、造纸、电池等行业, 但由此产生的大量含有重金属的工业废水直接或间接排放到水环境中, 威胁着生态环境的稳定。调查显示, 中国超过 80% 的江河湖海均存在重金属污染, 且局部水体污染严重^[1-2]。

重金属污染水体不仅会加剧水资源短缺, 而且对水中生态系统、渔业、农业等也会产生很大影响^[3-6]。这些重金属不易被生物降解, 进入水体之后可直接通过饮用水或生活用水作用于人体, 也能通过水生动、植物吸收, 进入食物链富集到人体, 进而导致身体和精神发育迟缓, 甚至会威胁人类生命健康^[7-8]。

当前, 国内外学者已经提出许多方法来去除工业污水中的重金属, 如吸附剂、化学沉淀、渗透性反应墙、

生物吸附和膜工艺等^[9-11], 但是, 这些方法普遍存在工艺和技术要求过于复杂^[12], 或能耗大、投资高等缺点^[13-14], 很难有效实施。因此, 如何合理有效的去除工业污水中的重金属, 已成为社会亟需解决的重大问题。

作为建筑垃圾, 废弃混凝土的回收利用是当前建筑业可持续发展的研究热点^[15]。对废弃混凝土破碎筛分处理加工后可得到不同粒径的再生骨料, 可用其形成再生混凝土, 具有较好的资源回收利用价值^[16]。但同时, 在破碎过程中还会产生一些细粉料, 研究发现这些细颗粒含有一定的水泥水化产物和未水化的水泥颗粒, 具有较好的活性和较高的比表面积^[17-19]。Ayanda 等^[18]使用由废弃混凝土和粉煤灰配制成的透水混凝土混合料处理矿山废水中的重金属, 发现其对重金属铝、铁、锰等有较高的去除率。Holmes 等^[19]同样发现透水活性混凝土可有效去除水中重金属铅、锌和镉。由此可见, 废弃混凝土在环境工程领域方面也具有一定的应用价值, 若能将其直接作为吸附材料, 则有望大幅降低重金属污水的处理成本。但目前对于废弃混凝土去除污水中重金属的研究有限, 对各种重金属的具体去除效果和机理仍不明确。

因此, 本文尝试将废弃混凝土破碎后所形成的细粉料颗粒作为吸附剂, 用以去除污染水中常见的重金属铜和铅。在研究中分别采用重金属浸出试验和静态吸附试验探究其作为吸附材料的安全性能以及对于重金属铜和

收稿日期: 2022-07-11 修订日期: 2022-11-30

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52078108); 吉林省科技厅中青年科技创新领军人才及团队项目 (20210509058RQ); 吉林省教育厅科学研究项目 (JKH20210103KJ)

作者简介: 陈榕, 博士, 教授, 研究方向为环境土工和不良土体加固。

Email: lg1316cih@126.com

※通信作者: 郝冬雪, 博士, 教授, 研究方向为输电杆塔基础承载特性。

Email: haodongxue2005@126.com

铅的吸附性能，并通过吸附模型揭示其对重金属铜和铅的内在吸附机理，随后将其与其他天然吸附材料的吸附性能进行对比，探讨将其直接作为吸附材料的可行性。

1 试验材料与试验方法

1.1 废弃混凝土材料

本文所用废弃混凝土取自吉林市某废弃物回收站。首先采用自来水冲洗，清除掉其中所包含的杂质，随后在太阳下自然风干，再利用颚式破碎机将废弃混凝土破碎成细小颗粒，如图 1 所示。随后，利用不同粒径标准筛将混凝土颗粒进行筛分，配置形成不同粒组的混凝土颗粒样本（直径 $d < 0.08$ 、 $0.08 \leq d < 0.15$ 、 $0.15 \leq d < 1$ 、 $1 \leq d < 5 \text{ mm}$ ），如图 2 所示。



图 1 废弃混凝土
Fig.1 Waste concrete

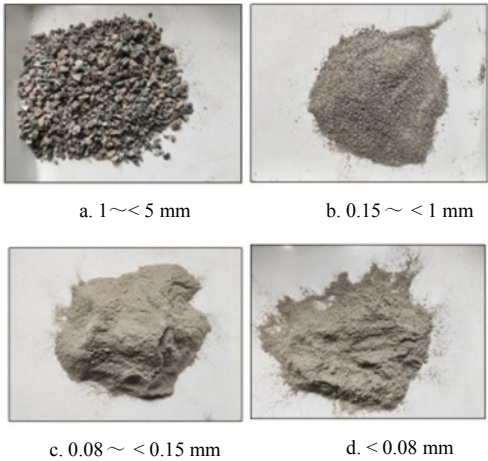


图 2 不同粒径废弃混凝土
Fig.2 Waste concrete with different grain diameter

1.2 重金属离子溶液

采用分析纯级别的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 制备不同质量浓度的铜、铅离子溶液。分别称取 3.929 g 的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 1.599 g 的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 放入两个烧杯中，用少量蒸馏水充分溶解，待溶液冷却至室温后，用 1 L 的容量瓶配置成质量浓度为 1 000 mg/L 的标准溶液，定容摇匀备用。在静态吸附试验中所采用的不同质量浓度重金属溶液均由上述的标准溶液稀释而来。

1.3 试验方法与方案

1) 浸出试验

混凝土主要由砂子、碎石、水泥与水搅拌而成，其主要化学成分为 CaO 和 SiO_2 ，同时还包含少量 MgO ， Al_2O_3 ， Fe_2O_3 等无毒性的金属氧化物成分。但近年来随着混凝土掺合料、外加剂的开发利用，使得混凝土中重金属离子的种类、含量呈不断增加趋势。

浸出试验主要研究废弃混凝土颗粒中所含重金属在试验环境下的浸出量。现有研究表明^[20]，混凝土颗粒具有一定的碱性特征，在中性水体中几乎不会出现重金属离子析出现象。但重金属污染的工业废水多呈酸性（ $3 < \text{pH} < 6$ ），因此本文采用了强酸性环境（ $\text{pH}=3$ ）来模拟污染严重水体条件，以此得到重金属最大浸出数据值。

试验采用德国“水槽试验法”^[20]。将不同粒径等级的混凝土分别放入锥形瓶中，配置并加入 pH 值为（ 3 ± 0.1 ）的盐酸溶液，固液比为 1：10，在室温内保存 7 d 后，将上部分溶液通过滤纸过滤，得到澄清溶液；最后用原子吸收分光光度计测定重金属质量浓度，每组试验设置 3 组平行，取其平均值。

进一步将不同粒径下混凝土的重金属浸出量与相关污水排放标准中的阈值进行比较，评价其作为污染水体吸附剂的可行性，同时依据其实际浸出情况，选取其作为吸附剂的合理粒径。

2) 静态吸附试验

静态吸附试验主要研究不同条件下废弃混凝土对溶液中重金属铜和铅的吸附效果，重点考察吸附剂用量、吸附时间和溶液中初始重金属质量浓度因素对吸附效果的影响，具体试验方案见表 1。

表 1 重金属铜和铅的吸附试验方案
Table 1 Batch test scheme for Cu and Pb

编号 No.	重金属铜 Heavy metal copper			重金属铅 Heavy metal lead		
	吸附时间 Adsorption time/ min	初始质量浓度 Initial mass concentration/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	吸附剂用量 Adsorbent dosage/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	吸附时间 Adsorption time/ min	初始质量浓度 Initial mass concentration/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	吸附剂用量 Adsorbent dosage/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
1	30~330	200	2	30~330	200	2
2	200	50~500	2	200	50~500	2
3	200	200	1~9	200	200	1~9

其中，试验编号 1 研究了吸附时间对吸附性能的影响，吸附时间设定为 30~330 min，梯度为 30 min；试验编号 2 研究了重金属污染物初始质量浓度对球黏土吸附性能的影响，将初始质量浓度设定为 50~500 mg/L，梯度为 50 mg/L；试验编号 3 研究了吸附剂用量对吸附性能的影响，将球黏土用量设置为 1~9 g，梯度为 1 g。

在试验中，首先将 100 mL 不同初始质量浓度的重金属溶液置入 250 mL 的锥形瓶中，再称量一定量的废弃混凝土颗粒放入锥形瓶中，在恒温条件下放入振荡频率为 120 r/min 的摇床中吸附一定时间。结束后，取上层悬浊液放入离心机，以 3 000 r/min 转速离心 15 min，取上清液用原子吸收分光光度计测定重金属质量浓度。其中，

重金属的吸附量和去除率按以下公式进行计算^[21]

$$q = \frac{(c_0 - c)v}{m} \quad (1)$$

$$Q = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, q 为吸附量, mg/g; Q 为去除率, %; c_0 为吸附前溶液的重金属初始质量浓度, mg/L; c 为吸附后溶液中重金属质量浓度, mg/L; v 为溶液的体积, mL; m 为吸附剂质量, g。

2 吸附理论模型

2.1 吸附动力学模型

吸附动力学模型主要研究吸附过程中吸附量与时间的关系, 经常用来描述吸附速率和吸附动态平衡的方法^[21-22], 也可以用来表达吸附剂对吸附质的吸附机理^[23]。本文为了研究废弃混凝土对重金属铜和铅的吸附机理, 分别采用准一阶动力学模型、准二阶动力学模型及 Weber-Morris 颗粒内扩散模型对废弃混凝土吸附重金属数据进行拟合。

其中, 准一阶动力学模型通常适用于描述初始阶段的吸附过程, 它假定吸附速率与 t 时刻的吸附容量以及平衡吸附容量的差值成正比^[24]。其表达式如下所示:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

式中, q_e 为平衡吸附量, mg/g; q_t 为 t 时刻的吸附量, mg/g; t 为反应时间, min; k_1 为准一阶反应速率常数, min⁻¹。

准二阶动力学模型涵盖了整个吸附过程, 该模型是在固相吸附容量的基础上推导出来的, 其吸附过程遵循化学吸附机理^[25]。其表达式如下:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

式中, k_2 为准二阶反应速率常数, g/(mg·min)。

Weber-Morris 颗粒内扩散模型通常描述吸附质在吸附剂内部的扩散机理, 可以用于判断在反应过程中内扩散是否是主导反应过程的主要因素^[26]。其表达式如下所示:

$$q_t = k_w t^{0.5} + C \quad (5)$$

式中, k_w 为内扩散速率参数, mg/(min^{1/2}·g); 以 q_t 对 $t^{0.5}$ 作图, 直线部分的斜率即为 k_w , 截距 C 为与边界层厚度有关的常数。若直线通过原点, 则吸附由内扩散控制, 如不通过原点, 截距 C 越大, 液膜扩散在速率控制步骤中的影响也越大。

2.2 等温吸附模型

吸附等温曲线主要研究温度恒定时, 在达到吸附平衡情况下吸附剂的吸附量和吸附质质量浓度两个变量之间的关系。本文为了研究废弃混凝土对重金属的等温吸附特征, 分别采用了 Langmuir 等温吸附模型、Freundlich 等温吸附模型以及 D-R 等温吸附模型。

Langmuir 等温吸附模型是建立在理想层面上, 假设吸附剂表面各向同性并且吸附是单层吸附, 其中每个吸附点对于溶液中的离子的吸附能力都相同, 并且离子之间没有作用力。假定在吸附系统中存在吸附饱和点, 过

了饱和吸附点之后, 随着时间和初始质量浓度的增加, 吸附量不再增加, 适用于系统的整个吸附过程^[27]。其表达式如下所示:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{c_e}{q_m} \quad (6)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L c_0} \quad (7)$$

式中, q_m 为最大吸附量, mg/g; c_e 为吸附平衡质量浓度, mg/L; k_L 为 Langmuir 模型中的平衡常数, L/mg; R_L 为分离系数。

Freundlich 等温吸附模型假定吸附剂表面各向异性, 并且吸附为多层吸附, 适用于质量浓度较低的阶段^[28]。其表达式如下所示:

$$q_e = k_F c_e^{1/n} \quad (8)$$

上述表达式可整理为

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (9)$$

式中, k_F 为 Freundlich 模型中的平衡常数, L/mg; n 为各向异性指数。

D-R 等温吸附模型假设微孔中的吸附机理是孔隙填充, 而不是在孔隙壁上逐层形成薄膜, 它适用于仅涉及范德华力的吸附系统^[29]。其表达式如下所示:

$$\ln q_e = \ln q_m - k \varepsilon^2 \quad (10)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e} \right) \quad (11)$$

$$E = -\frac{1}{\sqrt{2k}} \quad (12)$$

式中, k 为 D-R 吸附自由能活度系数, mol²/kJ²; ε 为 Polanyi 势能, kJ/mol; R 为理想气体常数, J/mol·K; T 为热力学温度, K; E 为平均吸附自由能, kJ/mol。

3 试验结果

3.1 浸出试验

不同粒径混凝土在 pH 值为 (3±0.1) 的溶液中重金属的浸出量如表 2 所示。从表中看出, 在废弃混凝土酸性浸出液中共检测出 5 种重金属, 分别为 Cu、Zn、Cr、Cd、Pb。同时可以发现, 废弃混凝土粒径增大, 酸性浸出液中的重金属浸出量越小。当废弃混凝土粒径大于 0.08 mm 时无法检测到重金属 Pb 的含量; 当粒径大于 1 mm 时无法检测到 Zn 和 Cd 的存在; 只有 Cu 和 Cr 在废弃混凝土为不同粒径时均可检测出一定含量。从整体来看, 在酸性条件下 5 种重金属的浸出量均不大于《国家污水综合排放标准》的排放阈值^[30]。但需要注意的是, 重金属 Cd 的浸出含量与排放阈值较接近。因此, 将废弃混凝土颗粒作为污水处理吸附剂时, 为了避免其对水体环境可能造成的二次污染, 特选取 0.15~1 mm 粒径的废弃混凝土颗粒进行后继的吸附特性试验。

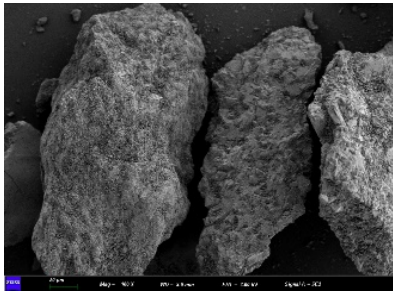
3.2 废弃混凝土颗粒表征

进一步采用扫描电镜 (Scanning electron microscope, SEM) 对 0.15~1 mm 粒径的废弃混凝土颗粒表面结构形态

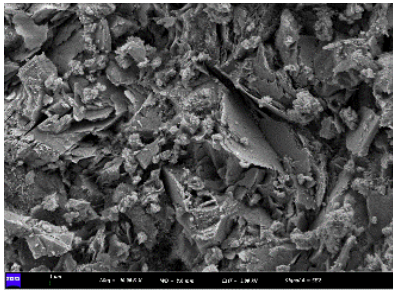
进行表征观察，并分别选取了 160 倍和 10 000 倍的放大扫描结果，具体如图 3 所示。从图 3 中可以看出，废弃混凝土颗粒凹凸不平，边缘不整齐，其表面整体呈不规则的鳞片状结构，层层交叠。上述特征均表明废弃混凝土颗粒具有较大的比表面积和吸附空间。

表 2 不同粒径废弃混凝土重金属浸出含量

Table 2 Heavy metal leaching content of waste concrete with different particle sizes (mg·L ⁻¹)					
粒径 Particle size/mm	Cu	Zn	Cr	Cd	Pb
< 0.08	0.065	0.44	0.065	0.100	0.021
0.08 ~ < 0.15	0.059	0.25	0.059	0.090	未检出
0.15 ~ < 1	0.035	未检出	0.039	0.060	未检出
1 ~ < 5	0.025	未检出	0.033	未检出	未检出
标准阈值 ^[30] Standard threshold ^[30]	0.5	2	1.5	0.1	1



a. 160 X



b. 10 000 X

图 3 不同放大倍数下废弃混凝土 SEM 图
Fig.3 SEM of waste concrete at different magnification

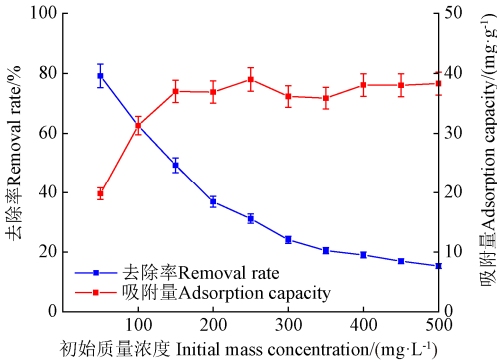
3.3 吸附试验结果

3.3.1 初始质量浓度对去除率及吸附量的影响

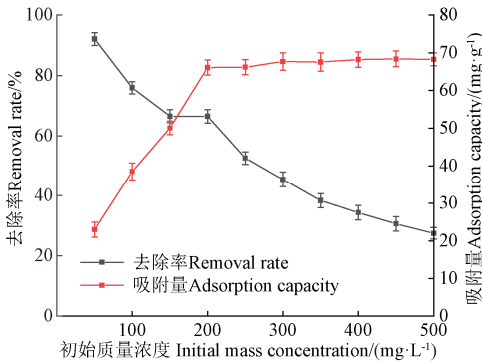
图 4 为重金属铜和铅初始质量浓度对去除率及吸附量的影响。由图可见，随着初始质量浓度的不断增加，两种重金属的去除率逐渐降低。同时，废弃混凝土对两种重金属的吸附量呈现出先增大后趋于稳定的趋势。其中，废弃混凝土对于铜的吸附量在初始质量浓度小于 150 mg/L 时呈正相关，对于铅的吸附量在初始质量浓度小于 200 mg/L 时呈正相关，随着初始质量浓度的升高，铜和铅的吸附量分别在达到 38 和 68 mg/g 时趋于稳定。这是由于吸附剂表面的吸附点位数量一定，在初始重金属质量浓度较小时，重金属的去除率较好；当初始重金属质量浓度变大时，废弃混凝土表面的吸附点位逐渐被占用，直到达到饱和状态，多余的铜离子和铅离子则不能被吸附到表面，吸附量也就趋于稳定状态。

3.3.2 吸附时间对吸附量的影响

图 5 为吸附时间对废弃混凝土吸附量的影响。由图 5 可见，废弃混凝土对两种重金属的吸附量都是先快速增加后趋于稳定，在吸附 100 min 之内，废弃混凝土快速吸附重金属，到达 100 min 时，吸附量基本已经接近饱和值，随后基本不再增加。这是因为初始吸附阶段吸附剂表面的吸附点位较多，吸附的速率较快，随着吸附时间的增加，可以吸附的点位逐渐减少，吸附的速率也随之降低，直到废弃混凝土的吸附量达到饱和状态趋于稳定。



a. 重金属铜
a. Heavy metal copper



b. 重金属铅
b. Heavy metal lead

图 4 重金属初始质量浓度对去除率及吸附量的影响
Fig.4 Effect of initial mass concentration of heavy metal on the removal rate and adsorption capacity

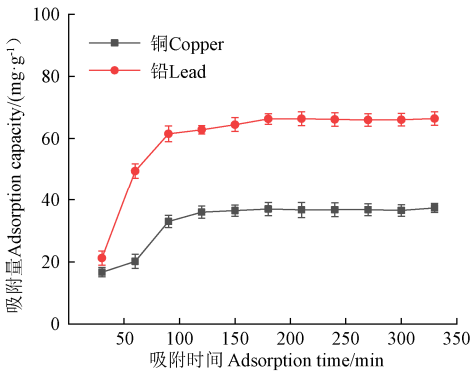


图 5 吸附时间对废弃混凝土吸附量的影响
Fig.5 Effect of adsorption time on adsorption capacity of waste concrete

3.3.3 吸附剂用量对重金属去除率的影响

图 6 为吸附剂用量对重金属去除率的影响。由图 6 可见，当废弃混凝土的用量从 1 g/L 增加到 9 g/L 时，对于铜和铅两种重金属的去除率都呈现出先提高后趋于稳定的现

象。当废弃混凝土的用量小于 6 g/L 时, 两种重金属的去除率提高较快, 当废弃混凝土的用量超过 6 g/L 时, 去除率则呈稳定状态。这是由于当重金属初始质量浓度一定时, 溶液中的重金属离子总量不变, 当废弃混凝土的用量较少时, 其表面吸附重金属的点位也有限, 无法全部吸附溶液中的全部重金属; 但当废弃混凝土的用量提高时, 总体吸附点位也随之增加, 重金属离子几乎被全部清除; 如果继续增加废弃混凝土的用量, 还会出现吸附剂表面吸附点位不饱和现象, 但最终去除率基本保持稳定, 接近 100 %。

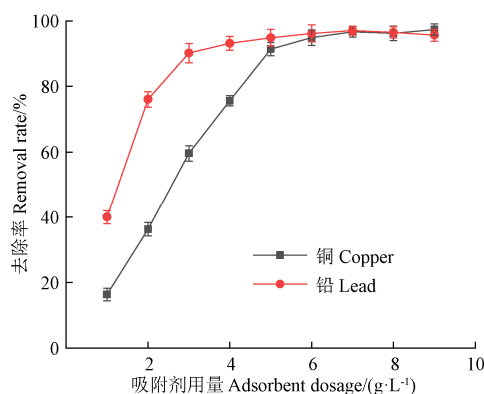


图 6 吸附剂用量对重金属去除率的影响

Fig.6 Effect of adsorbent dosage on removal rate of heavy metal

4 吸附机理分析及吸附性能比较

4.1 吸附动力学

图 7 为废弃混凝土的吸附动力学拟合曲线, 相关参数如表 3 所示。可以看出, 准二阶动力学模型计算得到的平衡吸附量与试验测得的吸附量更为接近, 且拟合所

得 R^2 更高。因此, 废弃混凝土对铜和铅这两种重金属的吸附更合适采用准二阶动力学模型描述, 这也意味着其吸附过程主要表现为化学吸附^[16]。

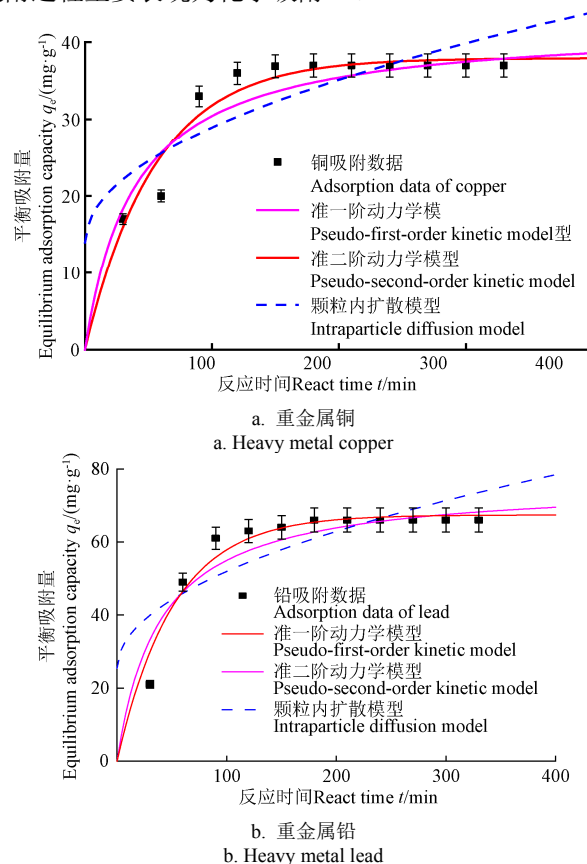


图 7 废弃混凝土吸附动力学曲线

Fig.7 Adsorption kinetic curve of waste concrete

表 3 废弃混凝土对两种重金属的吸附动力学拟合参数

Table 3 Kinetic fitting parameters for adsorption of two heavy metals by waste concrete

吸附物 Adsorbate	准一阶动力学模型参数 Pseudo-first-order kinetic model parameters			准二阶动力学模型参数 Pseudo-second-order kinetic model parameters			颗粒内扩散模型参数 Intraparticle diffusion model parameters		
	平衡吸附量 q_e	准一阶 反应速率常数 k_1	决定系数 R^2	平衡吸附量 q_e	准二阶 反应速率常数 k_2	决定系数 R^2	截距 C	内扩散速率参数 k_w	决定系数 R^2
Cu	37.94	0.0182	0.911	42.39	0.006	0.979	13.987	1.494	0.648
Pb	76.219	0.0195	0.928	67.41	0.0003	0.972	25.462	2.647	0.579

进一步在 q_t 对 $t^{0.5}$ 坐标下, 采用 Weber-Morris 颗粒内扩散模型对废弃混凝土吸附铜和铅的试验数据进行拟合, 如图 8 所示。可以看出, 该数据明显呈现出两段线性, 即可将铜和铅在废弃混凝土上的颗粒内扩散过程分为两个阶段。第 1 阶段为外表面扩散阶段; 第 2 阶段为孔道缓慢扩散阶段。此外, 从图 8 中还可以看出, 采用 Weber-Morris 颗粒内扩散模型对铜和铅拟合得到的曲线近似通过坐标轴的原点, 这说明内扩散是主导反应过程的主要因素, 废弃混凝土对铜和铅的整个吸附过程受到颗粒内扩散的控制^[31-32]。

4.2 等温吸附线

图 9 为废弃混凝土对重金属铅和铜的 3 种等温吸附模型曲线, 相关参数如表 4 所示。从表中可以看出, Langmuir 等温吸附模型拟合得到的 R^2 远高于其他两种等

温吸附模型, 这说明 Langmuir 等温吸附模型能更好地描述废弃混凝土对于两种重金属的吸附过程, 对两种重金属的吸附属于单分子层吸附^[33], 且对于重金属铜和铅的拟合得到的平衡吸附量分别为 40.75 和 86.73 mg/g。分离系数 R_L 可以很好地表示 Langmuir 等温吸附模型的本质特征和吸附效果。若 $R_L > 1$, 表示吸附过程很难进行, 吸附效果较差; $0 < R_L < 1$ 表示吸附效果良好, $R_L = 0$ 表示吸附过程不可逆^[34]。经计算, 废弃混凝土对于两种重金属的 R_L 均在 0~1 之间, 说明废弃混凝土对两种重金属的吸附效果良好。Freundlich 等温吸附模型中的各向异性指数 n 通常用于描述吸附的难易程度, 若 $1 < n < 10$, 表明易于吸附。经计算, 废弃混凝土对于两种重金属的 n 分别为 4.283 和 2.150, 这说明废弃混凝土对于铜和铅两种重金属的吸附过程容易进行。

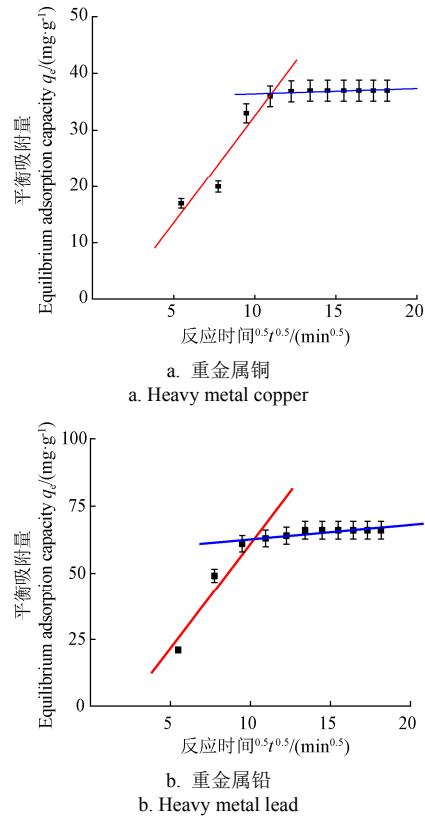


图 8 废弃混凝土的颗粒内扩散模型分段拟合曲线
Fig.8 Intraparticle diffusion model for the adsorption kinetic data onto waste concrete

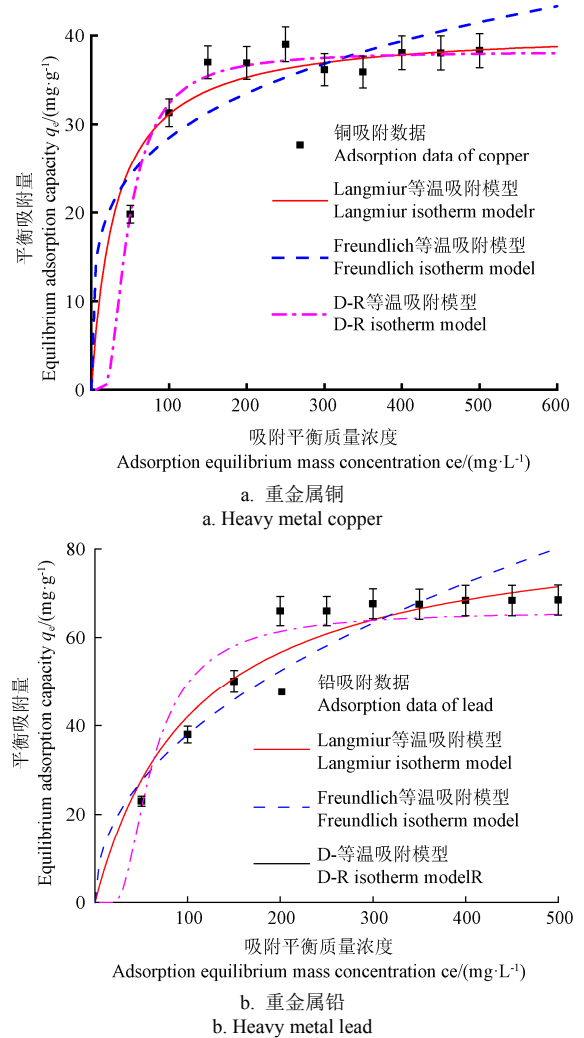


图 9 废弃混凝土的等温吸附曲线
Fig.9 Adsorption isotherm fitting curve of waste concrete

4.3 吸附性能比较

表 5 为废弃混凝土与其他常见的吸附剂（天然沸石、活性炭和坡缕石）对重金属铜和铅的单位吸附量对比数据。

表 4 废弃混凝土对两种重金属的吸附等温线拟合参数

Table 4 Adsorption isotherm fitting parameters of waste concrete for two heavy metals

吸附物 Adsorbate	Langmuir 等温吸附模型参数 Langmuir isotherm model parameters				Freundlich 等温吸附模型参数 Freundlich isotherm model parameters			D-R 等温吸附模型参数 D-R isotherm model parameters		
	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	k_L	R_L	R^2	k_F	n	R^2	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	k	R^2
Cu	40.75	0.032	0.059~0.385	0.992	9.722	4.283	0.701	38.208	0.000 27	0.972
Pb	86.73	0.009	0.182~0.690	0.970	4.460	2.150	0.871	66.22	0.000 47	0.887

注： q_m 为最大吸附量； k_L 和 k_F 分别为 Langmuir 模型和 Freundlich 模型平衡常数； R_L 为分离系数； n 为各向异性指数； k 为 D-R 吸附自由能活化系数； R^2 为决定系数。

Note: q_m is the maximum adsorption capacities; k_L and k_F are the Langmuir and Freundlich adsorption constant respectively; R_L is the separation coefficient; n is the anisotropy index; k is the activity coefficient related to mean adsorption energy; R^2 is coefficient of determination.

表 5 废弃混凝土与其他吸附剂的比较

Table 5 Comparison between waste concrete and other adsorbents

文献 References	吸附剂 Adsorbent	重金属种类 Heavy metal species	粒径 Particle size/mm	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	价格 Price/(元·t ⁻¹)
[35]	天然沸石	铜	0.178	7.117	1 500~2 800
[36]	天然斜发沸石	铅	0.2	31.08	1 000~1 500
[37]	活性炭	铜	0.15~0.5	57.05	3 000~10 000
[37]	活性炭	铅	0.15~0.5	52.54	3 000~10 000
[38]	坡缕石	铜	0.15	33~34	850~2 900
[39]	坡缕石	铅	5	60.24	850~2 900
本文	废弃混凝土	铜	0.15~1	40.75	30~50
本文	废弃混凝土	铅	0.15~1	86.73	30~50

可以看出，对于重金属铅，废弃混凝土相比于天然沸石、活性炭和坡缕石有着更高的吸附量；对于重金属铜，废弃混凝土的吸附量明显高于沸石和坡缕石，但却低于活性炭。不过从价格方面比较，目前活性炭价格为 3 000~1 000 元/t，而废弃混凝土属于建筑垃圾，其市场回收价格仅为 30~50 元/t，即使加入破碎所产生的加工成本，仍远远小于活性炭市场价格。这也从侧面反映出采用废弃混凝土处理污染水中的重金属铜和铅具有更高的性价比和可行性。

5 结 论

1) 由浸出试验发现，废弃混凝土颗粒的粒径越大，其重金属离子的浸出量越小。基于《国家污水综合排放

标准》的阈值要求,选取 0.15~1 mm 粒径的废弃混凝土颗粒作为污染水处理的吸附材料,以避免其对水体环境造成二次污染的可能。

2) 吸附时间、吸附剂用量以及两种重金属初始质量浓度对废弃混凝土的吸附量和去除率有重要影响,废弃混凝土对两种重金属的吸附量随吸附时间和初始质量浓度的增加先增大后趋于稳定,其对两种重金属的去除率随废弃混凝土用量的增加先增大后趋于稳定。

3) 废弃混凝土对铜和铅的吸附过程更符合 Langmuir 等温吸附模型和准二阶动力学模型,可见其吸附过程为单分子层吸附,以化学吸附为主,吸附速率受到颗粒内扩散的控制,最大吸附量分别为 40.75 和 86.73 mg/g。

4) 与其他常见的吸附剂材料相比,废弃混凝土对水中重金属铜和铅具有良好的吸附性能,且材料成本低,会产生十分显著的经济效益。

[参 考 文 献]

- [1] Chai J, Au P, Mubarak N, et al. Adsorption of heavy metal from industrial wastewater onto low-cost Malaysian kaolin clay-based adsorbent[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(12): 13949-13962.
- [2] 彭天玥, 王洁玲. 农田重金属污染现状、风险与管控对策研究[C]. 中国环境科学学会 2021 年科学技术年会, 天津: 《工业建筑》杂志社有限公司, 2021: 336-345.
- [3] 吴文勇, 尹世洋, 刘洪禄, 等. 污灌区土壤重金属空间结构与分布特征[J]. *农业工程学报*, 2013, 29(4): 165-173.
Wu Wenyong, Yin Shiyang, Liu Honglu, et al. Spatial structure and distribution characteristics of soil heavy metals in wastewater irrigation district[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2013, 29(4): 165-173. (in Chinese with English abstract)
- [4] 李武艳, 朱从谋, 和雪滢, 等. 经济发达地区耕地景观格局对土壤重金属污染风险的影响分析[J]. *农业工程学报*, 2021, 37(16): 233-241.
Li Wuyan, Zhu Congmou, He Xueying, et al. Impacts of cultivated land landscape patterns on the risk of soil heavy metal pollution in economically developed areas[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2021, 37(16): 233-241. (in Chinese with English abstract)
- [5] 陈勤, 沈羽, 方炎明, 等. 紫湖流域重金属污染风险与植物富集特征[J]. *农业工程学报*, 2014, 30(14): 198-205.
Chen Qin, Shen Yu, Fang Yanming, et al. Heavy metals pollution risk and characteristics of plant accumulation along Zihu river[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2014, 30(14): 198-205. (in Chinese with English abstract)
- [6] 陈启超. 浅谈地下水污染对农业的影响[J]. *新农业*, 2022, 15(2): 67.
Chen Qichao. On the shadow of groundwater pollution to agriculture[J]. *New Agriculture*, 2022, 15(2): 67. (in Chinese with English abstract)
- [7] 魏思翔. 水体重金属污染的危害与防治对策[J]. *化学工程与装备*, 2022, 23(2): 240-242.
Wei Sixiang. Hazard of heavy metal pollution in water and countermeasures[J]. *Chemical Engineering and Equipment*, 2022, 23(2): 240-242. (in Chinese with English abstract)
- [8] Mohammad K, Priyanka J, Rashmi W, et al. Adsorption of Cu(II) and Ni(II) ions from wastewater onto bentonite and bentonite/GO composite[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(26): 33270-33296.
- [9] 吴鸷骏. 离子交换树脂-电动法联合处理土壤中重金属铬的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2022.
Wu Yingjun. Study on the Combined Remediation of Heavy Metal Cr in Soil by Ion Exchange Resin and Electrokinetic[D]. Changchun: Jilin University, 2022. (in Chinese with English abstract)
- [10] Pawar R, Lalhmunsiam A, Ingole P, et al. Use of activated bentonite-alginate composite beads for efficient removal of toxic Cu^{2+} and Pb^{2+} ions from aquatic environment[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 16(4): 3145-3154.
- [11] Kuan J, Shiong T, Khoo Z, et al. Microalgal-bacterial consortia as future prospect in wastewater bioremediation, *Environmental Management and Bioenergy Production*[J]. *Indian Journal of Microbiology*, 2021, 61(3): 1-8
- [12] Bouhamed F, Elouear Z, Bouzid J. Adsorptive removal of Copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from Tunisian date stones: equilibrium, kinetics and thermodynamics[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2012, 43(5): 741-749.
- [13] 卜帅宾. Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 在 BS-12 两性修饰膨润土上的吸附及交互作用[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2020.
Bu Shuaibin. Adsorption and Interaction of Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} on BS-12 Amphoteric Modified Bentonite[D]. Yangling: Northwest A & F University, 2020. (in Chinese with English abstract)
- [14] Grace M, Clifford E, Healy M. The potential for the use of waste products from variety of sectors in water treatment processes[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 137(20): 788-802.
- [15] 陈礼婧. 建筑废弃混凝土再生利用分析[J]. *江西建材*, 2021, 42(12): 19-20.
Chen Lijing. Analysis of recycling and utilization of abandoned concrete[J]. *Jiangxi Building Materials*, 2021, 42(12): 19-20. (in Chinese with English abstract)
- [16] 朱海峰. 建筑废弃混凝土资源化利用现状与应用探讨[J]. *建设科技*, 2018, 26(8): 141-142.
Zhu Haifeng. Current situation and application of building waste concrete[J]. *Building Technology*, 2018, 26(8): 141-142. (in Chinese with English abstract)

- [17] Alyaa F, Ziad T. Sustainable use of concrete demolition waste as reactive material in permeable barrier for remediation of groundwater: Batch and continuous study[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2020, 146(7): 1-11.
- [18] Ayanda N, Stephen S, Fitsum E. Pervious concrete reactive barrier for removal of heavy metals from acid mine drainage: column Study[J]. *Hazardous Mater.* 2017, 323(2): 641-653.
- [19] Holmes R, Hart M, Kevern J. Heavy metal removal capacity of individual components of permeable reactive concrete[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2017, 196(1): 52-61.
- [20] 王雅超. 废弃混凝土粉自流平砂浆性能试验研究[D]. 青岛: 山东科技大学, 2019.
Wang Yachao. Experimental Study on the Properties of Self-flow Pulp of Waste Concrete Powder[D]. Qingdao: Shandong University of Science and Technology, 2019. (in Chinese with English abstract)
- [21] 乔洪涛, 李海龙, 赵保卫, 等. 磁流体改性制备磁性肉骨生物炭及其对 Cd^{2+} 的吸附特性[J]. *农业工程学报*, 2021, 37(12): 199-206.
Qiao Hongtao, Li Hailong, Zhao Baowei, et al. Preparation of magnetic meat and bone meal biochar modified by magnetic fluid and its adsorption properties for Cd^{2+} [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2021, 37(12): 199-206. (in Chinese with English abstract)
- [22] 蔡金水, 康得军, 杨天学, 等. 铁改性杭锦土吸附剂对水中砷的去除研究[J]. *环境科学研究*, 2021, 34(2): 346-355.
Cai Jinshui, Kang Dejun, Yang Tianxue, et al. Removal of arsenic from water by iron modified Hangjin clay adsorbent[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, 34(2): 346-355. (in Chinese with English abstract)
- [23] Viglašová E, Daňo M, Galambo M, et al. Investigation of Cu(II) adsorption on Slovak bentonites and illite/smectite for agricultural applications[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2017, 314(3): 2425-2435.
- [24] 刘丹荣. CS/HFO 及 CS/ MnFe_2O_4 凝胶球对垃圾渗滤液中 Cr(VI)和 Ni(II)的吸附研究[D]. 西安: 长安大学, 2020.
Liu Danrong. Adsorption Study of Cr(VI) and Ni(II) From Landfill Leachate by CS/HFO and CS/ MnFe_2O_4 Gel Spheres[D]. Xi'an: Chang'an University, 2020. (in Chinese with English abstract)
- [25] 袁建民. 粘土矿物对重金属离子的吸附能力研究[D]. 石家庄: 河北地质大学, 2018.
Yuan Jianmin. Adsorption Ability of Clay Minerals to Heavy Metal Ions[D]. Shijiazhuang: Hebei GEO University, 2018. (in Chinese with English abstract)
- [26] 王正. 煤系高岭土改性制备复合陶粒吸附剂及其对废水中 Cr(VI)的吸附性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2019.
Wang Zheng. Preparation of Composite Ceramsite Adsorbent by Modification of Coal Measures Kaolinite and Its Adsorption Property for Cr(VI) in Wastewater[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2019. (in Chinese with English abstract)
- [27] Tun H, Chen C. Isosteric heat of adsorption from thermodynamic Langmuir isotherm[J]. *Adsorption*, 2021, 27(6): 979-989.
- [28] Yang C H. Statistical mechanical study on the Freundlich isotherm equation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, 20(8): 379-387.
- [29] Huston N D, Yang R T. Theoretical basis for the Dubinin-Radushkevitch (D-R) adsorption isotherm equation[J]. *Adsorption*, 1997, 3(3): 189-195.
- [30] 中国国家标准化管理委员会(标准制定单位). 污水综合排放标准: GB/T 8978-1996[S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.
- [31] 郝艳玲, 范福海. 坡缕石黏土吸附 Cu^{2+} 的动力学[J]. *硅酸盐学报*, 2010, 38(11): 2138-2142.
Hao Yanling, Fan Haifu. Adsorption kinetic of copper from aqueous on palygorskite clay[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2010, 38(11): 2138-2142. (in Chinese with English abstract)
- [32] Wu F C, Tseng R, Rueyshin J. Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 15(3): 1-8.
- [33] Dim P, Mustapha L, Termtanun M, et al. Adsorption of chromium (VI) and iron (III) ions onto acid-modified kaolinite: isotherm, kinetics and thermodynamics studies[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2021, 14(4): 103064-103078.
- [34] Poots V, McKay G, Healy J. Removal of basic dye from effluent using wood as an adsorbent[J]. *Journal of Water Pollution Control Federation*, 1978, 50(5): 926-939.
- [35] 王峰, 梁成华, 杜丽宇, 等. 天然蛭石和沸石吸附铜和锌的特性研究[J]. *沈阳农业大学学报*, 2007, 38(4): 531-534.
Wang Feng, Liang Chenghua, Du Yuli, et al. Characteristics of adsorption of Cu and Zn in natural vermiculite and zeolite[J]. *Journal of Shenyang Agricultural University*, 2007, 38(4): 531-534. (in Chinese with English abstract)
- [36] 邵卫云, 易文涛, 周永潮, 等. 天然斜发沸石吸附铅(Pb^{2+})机理[J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2015, 49(6): 1173-1178.
Shao Weiyun, Yi Wentao, Zhou Yongchao, et al. Mechanism of lead (Pb^{2+}) adsorption on natural clinoptilolite[J]. *Journal of Zhejiang University (Engineering Science)*, 2015, 49(6): 1173-1178. (in Chinese with English abstract)
- [37] 张淑琴, 童仕唐. 活性炭对重金属离子铅镉铜的吸附研究[J]. *环境科学与管理*, 2008, 38(4): 91-94.
Zhang Shuqin, Tong Shitang. The adsorption studies of activated carbon for heavy metal ions of lead, cadmium and copper[J]. *Environmental Science and Management*, 2008, 38(4): 91-94. (in Chinese with English abstract)
- [38] 郝艳玲, 范福海, 刘再满. 坡缕石粘土对 Cu^{2+} 的吸附热力学[J]. *矿物学报*, 2011, 31(1): 113-117.
Hao Yanling, Fan Haifu, Liu Zaiman. Adsorption thermodynamics of copper from aqueous solution on

- palygorskite clay[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2011, 31(1): 113-117. (in Chinese with English abstract)
- [39] 林少华, 周婷婷, 尹申申. 颗粒化坡缕石表征及对 Pb^{2+} 的吸附特性[J]. *应用化工*, 2017, 46(6): 1136-1139.

Lin Shaohua, Zhou Tingting, Yin Shenshen. Characterization of granulated palygorskite and its adsorption characteristics for Pb^{2+} removal[J]. *Applied Chemical Industry*, 2017, 46(6): 1136-1139. (in Chinese with English abstract)

Adsorption characteristics of waste concrete on the heavy metals copper and lead in water

Chen Rong, Wei Tong, Liu Chang, Hao Dongxue^{*}

(1. *Institute of Geotechnical Engineering, Northeast Electric Power University, Jilin 132012, China*; 2. *Key Lab of Electric Power Infrastructure Safety Assessment and Disaster Prevention of Jilin Province, Northeast Electric Power University, Jilin 132012, China*)

Abstract: The direct or indirect discharge of industrial wastewater leads to the high degree of pollution of heavy metals in Chinese natural water resources. The removal of heavy metals sewage is a problem that is exigent to be solved. However, existing heavy metal removal methods are generally found to be too complicated or expensive. Because the waste concrete particles contain cement hydration products and unhydrated cement particles, which have a certain activity and a high specific surface area. This paper tries to use the waste concrete particles as the adsorption material of water polluted by heavy metals. Through the heavy metals leaching test, it is found that the heavy metal leaching capacity is related to the particle size of the waste concrete. The larger the particle size is, the smaller the heavy metal leaching capacity is. Based on the test data and the discharge threshold requirements of the National Comprehensive Sewage Discharge Standard, the optimal selected particle size of the waste concrete particle material is finally determined. Then, by the static adsorption test, the effect of the adsorption time, the adsorbent dosage and the initial mass concentration of heavy metal on the adsorption of heavy metals copper and lead in waste concrete are mainly investigated. The result shows that the adsorption time, waste concrete dosage and initial concentration of heavy metal copper and lead will affect the adsorption properties of waste concrete. With the increase of adsorption time, the adsorption of two heavy metals copper and lead shows a trend of increasing first and then stabilizing. In the first 100 min, the adsorption of copper and lead quickly reached the equilibrium. With the increase of the initial mass concentration of copper and lead, the removal rate of the two heavy metal gradually decreases, and the adsorption capacity gradually increases and then stabilizes. When the initial mass concentration is less than 150 mg/L, the adsorption capacity for heavy metal copper is positively correlated, while heavy metal lead is positively correlated at the initial mass concentration of 200 mg/L. However, with the increase of waste concrete dosage, the removal rate of the two heavy metals copper and lead increases first and then stabilized. The adsorption of heavy metals copper and lead on waste concrete conforms to the Langmuir isothermal adsorption model, and the maximum adsorption capacity obtains 40.75 and 86.73 mg/g respectively; the pseudo-second-order kinetic model is more suitable for describing the adsorption process of heavy metals copper and lead on waste concrete, which indicating that the adsorption rate is controlled by chemisorption. Compared with other common adsorbent materials, the maximum adsorption capacity of heavy metals lead and copper on the waste concrete is much higher than natural zeolite and palygorskite, while the maximum adsorption capacity of heavy metal copper is lower than activated carbon. However, based on the price, the recycling price of waste concrete is still far lower than the market price of activated carbon even if the processing cost caused by crushing. This also reflects that the waste concrete has good adsorption capacity for the heavy metals copper and lead, which can be used as an adsorption material to treat the wastewater containing heavy metals copper and lead.

Keywords: heavy metal; waste concrete; Cu; Pb; adsorption characteristics