

文章编号:0253-9993(2010)S0-0223-05

软锰矿改性城市污泥基活性炭处理含铜废水的试验

羊依金,陈红燕,信欣,谭显东,叶楠,刘凤梅

(成都信息工程学院 资源环境学院,四川 成都 610225)

摘要:以城市污水处理厂的剩余污泥为原料,掺杂一定量的软锰矿,采用氯化锌化学活化法制备一种新型活性炭,并运用比表面积测定、电镜扫描以及热重分析等表征手段对新型活性炭及纯污泥活性炭进行了结构特性的分析比较。试验结果表明,软锰矿改性制备的新型活性炭的比表面积为 $354.198\text{ m}^2/\text{g}$,相对于纯污泥活性炭的 $232.526\text{ m}^2/\text{g}$ 提高了 52.33% ,这是由于在制备过程中软锰矿催化了污泥中有机质的分解,促进了积炭反应的发生。新型活性炭和纯污泥活性炭对废水中 Cu^{2+} 的吸附试验表明:在室温条件下,当 Cu^{2+} 初始浓度为 30 mg/L 、 $\text{pH}=5.5$ 、活性炭用量为 2 g/L 、吸附时间为 80 min 时,新型活性炭对废水中 Cu^{2+} 去除率可达 93.077% ,效果明显优于纯污泥活性炭对 Cu^{2+} 的吸附。常温下新型活性炭对 Cu^{2+} 的吸附符合Langmuir吸附等温式。

关键词:软锰矿;城市污泥;活性炭; Cu^{2+}

中图分类号:X703 **文献标志码:**A

Experiment of the removal of copper-ion from waster water by pyrolusite modified municipal sewage sludge-based activated carbon

YANG Yi-jin, CHEN Hong-yan, XIN Xin, TAN Xian-dong, YE Nan, LIU Feng-mei

(College of Resource and Environment, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China)

Abstract: An new active carbon was prepared from pyrolusite-modified sewage sludge by ZnCl_2 activation method. In addition, active carbon from pyrolusite-modified and nature sewage sludge were analyzed by specific surface area, SEM and thermal analysis. The results show that the surface area of new active carbon is $354.198\text{ m}^2/\text{g}$ compared with that of the unmixed sludge activated carbon $232.526\text{ m}^2/\text{g}$ and the surface area of sludge active an could increas 52.33% . This because pyrolusite catalyze the decomposition of organics in the sewage sludge, and facilitate the carbon deposit in the preparing process of activated carbon. Comparative experiments of active carbon from pyrolusite-modified sewage sludge and nature sewage sludge removal of copper ions in wastewater were implemented. The results are as follow: Under the room-temperature, when the initial concentration of Cu^{2+} is 30 mg/L , adsorbent dosage is 2 g/L , $\text{pH}=5.5$ and adsorption of time is 80 min , the maximum removal rate of Cu^{2+} can reach 93.077% which is superior to pure sludge carbon obviously. And the new active carbon adsorption Cu^{2+} is suit for Langmuir equation.

Key words: pyrolusite; municipal sludge; activated carbon; Cu^{2+}

目前工业上处理含铜废水的方法主要有吸附法^[1-3]、离子交换法^[4]、电解法^[5-6]、微生物法^[7-9]等,廉价的吸附材料和化学沉淀剂的开发应用是含铜废水处理方面的研究重点。

活性炭作为一种非极性吸附剂,来源丰富,是目

前废水处理中应用最广的吸附剂之一。但活性炭的价格昂贵制约了吸附法的大范围应用,因此研制新型廉价吸附材料是今后重金属废水处理的研究重点^[10-11]。城市污水厂污泥因富含碳,以剩余污泥为例,按分子式 $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$ 计,理论上含碳 53% ,同时由

收稿日期:2009-10-08 责任编辑:王婉洁

基金项目:成都信息工程学院自然科学与技术发展基金资助项目(CSRF200708);成都信息工程学院发展基金资助项目(KYTZ 200809)

作者简介:羊依金(1965—),男,四川三台人,教授。E-mail:jinyiyang@163.com

于具有产生量大等特点,因此可用于生产活性炭。目前国内外正在研究利用污水处理厂的剩余污泥为原料制取活性炭吸附剂^[12-15]。针对目前污泥活性炭吸附量小,难以工业化应用的现状,本实验添加软锰矿来提高污泥活性炭的吸附能力,开发一种新型高效的活性炭并用于处理含 Cu^{2+} 重金属废水,不仅价格低廉,更重要的是解决了污泥污染问题,真正实现了以废治废,变废为宝。

1 实验部分

1.1 新型活性炭的制备

1.1.1 实验主要原料

污泥取自成都市三瓦窑污水处理厂的剩余污泥,软锰矿取至四川某锰矿,其主要成分见表 1、2。

表 1 污泥组分

Table 1 Constitution of the sludge						%
项 目	含水率	挥发分	w(总 C)	w(H)	灰分	
剩余污泥	83.3	50.43	24.817	3.306	49.43	

表 2 软锰矿成分

Table 2 Constitution of the pyrolusite						%
项 目	w(MnO_2)	w(SiO_2)	w(Fe_2O_3)	w(CaO)	w(MgO)	w(Al_2O_3)
软锰矿	41.3	33.2	13.8	3.62	1.4	3.37

1.1.2 新型活性炭的制备

将剩余污泥置于阳光下曝晒 5 d,得到含水率低于 10% 的干污泥,研磨破碎后过 140 目的筛。将干污泥粉末与软锰矿以 20 : 1 的比例混合后以 3 mol/L 的 ZnCl_2 为化学活化剂,干污泥与 ZnCl_2 溶液固液比为 1 : 2.5,搅拌均匀静置活化,然后在 105 °C 下烘 24 h,将烘干的污泥研磨并装填入石英加热管中,置于高温管式炉内加热,控制加热速率为 10 °C/min,于 550 °C 下热解炭化 2 h,热解过程中用 N_2 隔绝空气,控制 N_2 流量为 30 L/h,热解产物冷却后用 3 mol/L 的 HCL 溶液浸泡 60 min,使产物中的氧化物和灰分充分溶解,再用 70 °C 去离子水洗涤至中性,然后在 105 °C 下烘干 24 h 研磨筛分,回收取直径为 0.6 ~ 0.9 mm 的产物,即得到新型活性炭吸附剂,热解过程中产生的尾气用蒸馏水进行吸收处理。

1.2 分析检测方法

(1) 新型活性炭构型分析采用 SSA-4200 自动型孔隙比表面积分析仪测定比表面积、孔径分布、孔容。

(2) 新型活性炭表面形貌分析采用日立公司

X2650 型扫描电子显微镜。

(3) 热分析采用 TG2DTA250 型热分析仪(日本 Shimadzu 公司)。

1.3 吸附试验

试验所用的含 Cu^{2+} 废水为实验室配制。采用 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 配制含 Cu^{2+} 质量浓度为 1 g/L 的标准储备液,含 Cu^{2+} 废水用储备液稀释而成。

吸附试验采用静态方法在室温下进行。准确称取一定量的活性炭和 100 mL 一定浓度的含 Cu^{2+} 废水若干份,分别置于 250 mL 碘量瓶中,用 0.01 mol/L NaOH 或 HNO_3 溶液调节 pH 值,室温下在振荡器上振荡一定时间,静置 10 min,取出过滤,测定滤液中 Cu^{2+} 含量。

2 试验结果与讨论

2.1 吸附剂性质表征

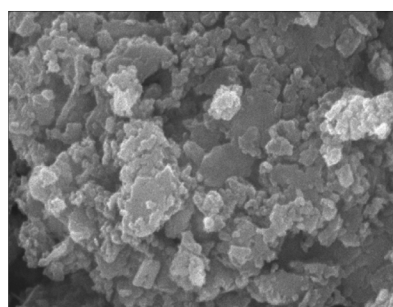
2.1.1 比表面积及孔结构

新型活性炭和纯污泥活性炭的比表面积吸附剂比表面积分别为 354.198、232.526 m^2/g ,总孔体积 0.809 6、0.417 2 mL/g ,微孔体积 0.159、0.104 mL/g ,平均孔径 4.6、3.3 nm,碘值 558.05、314.07 mg/g 。两种污泥活性炭孔径均分布较宽,过渡孔结构所占比例较大,但经软锰矿改性后的新型活性炭孔结构更为发达。不论是从比表面积,还是从各孔体积、新型活性炭都明显的优于纯污泥吸附剂。

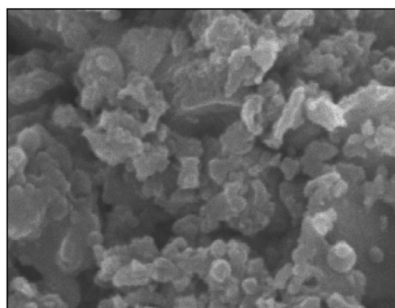
2.1.2 电镜扫描

采用扫描电镜对新型活性炭和纯污泥活性炭进行电镜分析,其结果如图 1 所示。从 SEM 照片上可以看出,两种活性炭的表面都呈现不规则的多孔结构,较多的过渡孔向内部延伸,具有发达的孔隙结构。

通过照片对比发现,经软锰矿改性后的新型活性炭分散的更加均匀,表面粗糙度也明显增大,表面刻蚀现象更为严重,这正好验证了 BET 测定的结果。这是因为软锰矿中含有 $\beta\text{-MnO}_2$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,他们是一种良好的化学反应催化剂,可以氧化污泥中难以转化的各种有机物,促进积碳反应的发生。因此随着软锰矿的添加,污泥中各种难以转化的各种有机物得以更快的转化,从而使样品的活化更为充分,同时软锰矿中还含有不少的 Ti、Ni、Co 等过渡金属元素,在灼烧过程中被固定为金属氧化物,从而进一步对吸附剂的孔隙结构和表面特征进行进一步调整,因此添加过软锰矿的新型活性炭(图 1(b))比纯污泥活性炭(图 1(a))具有更多发达的孔隙结构和更多的过渡孔。



(a) 纯污泥活性炭



(b) 新型活性炭

图1 纯污泥活性炭与新型活性炭电镜图

Fig. 1 Scanning electron micrograph of pure sludge and new activated carbon

2.1.3 热分析曲线

纯污泥活性炭与新型活性炭以加热速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, N_2 气氛下进行热重分析, 结果如图 2 所示。

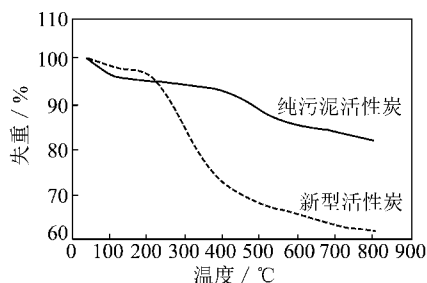


图2 纯污泥活性炭和新型活性炭热分析曲线

Fig. 2 Thermal analysis curves of new activated carbon and pure surplus sludge activated carbon

由图 2 的 TG 曲线可知纯污泥活性炭和新型活性炭有着截然不同的热重曲线。从 $0\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 干污泥总失重约 40%, 在 $200\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间失重较快, 失重约达 35%, 这部分主要是污泥中有机组分和挥发性无机组分的分解挥发所致。而纯活性炭失重较小, 在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之前只有 8% 的失重这主要是因为活性炭在放置过程中吸收了空气中的水分, 在加热后水分挥发所致, 而在 $400\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 新型活性炭 10% 的失重, 这部分失重可能是由于软锰矿中含有的 MnO_2 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 进一步催化了污泥中有机质的分解, 进而造成失重的部分增加。

2.2 新型活性炭处理含铜废水的试验

2.2.1 吸附时间的影响

量取 100 mL , Cu^{2+} 浓度为 30 mg/L 的含铜废水, 分别置于 5 个 250 mL 的具塞锥形瓶中, 调节其 pH 为 5.5, 再分别投加 0.2 g 新型活性炭, 将准备好的样品于 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下振荡一定时间取样, 考察吸附时间对 Cu^{2+} 去除率的影响, 结果如图 3 所示。

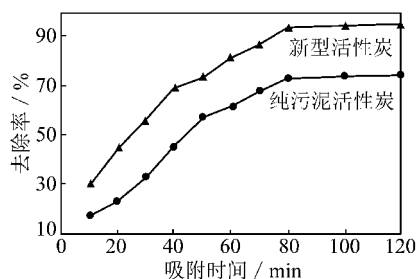
图3 吸附时间对去除 Cu^{2+} 的影响

Fig. 3 Effects of adsorption time on copper ion removal

由图 3 可知, 活性炭对水中 Cu^{2+} 的去除率随着吸附时间的延长而增大, 并且初期吸附速率很快, 当吸附时间到达 80 min 时, 随着吸附时间的增加, Cu^{2+} 的去除率也随之上升, 但上升过程极为缓慢并逐渐趋于平缓, 考虑到实际应用与经济效益, 试验选取最佳吸附时间为 80 min 。

活性炭对金属离子的吸附与离子半径、活性炭的孔结构以及孔径大小有关。新型活性炭相较于污泥活性炭对 Cu^{2+} 的去除效果明显较好。由图 3 可知城市污泥通过添加软锰矿, 其比表面积、孔容以及孔径大小都得到了较大调整, 明显优于污泥活性炭的各项孔结构, 因此对于吸附相同的 Cu^{2+} 来说, 吸附更具优势, 吸附效果也得到明显的提高, 相较于纯污泥活性炭可提高 20.03%。

2.2.2 pH 值的影响

吸附时间为 80 min , 溶液初始浓度 30 mg/L , 溶液体积 100 mL , 活性炭投加量为 2 g/L 的条件下, 从图 4 可以看出, 在 pH 为 $3.5\sim 4.5$, Cu^{2+} 去除率很低, 当 pH 达到 5.5 时, 曲线斜率上升, 新型活性炭去除率达到 93.077%。这主要是因为酸性溶液中 H^+ 与金属离子存在竞争吸附^[16], 从而导致金属离子的吸附效率下降, 但当 pH 达到 6.5 附近时, 曲线斜率突然增大, 这可能是由于产生了金属络合物或者是有沉淀产生, 如果继续增大 pH 值如增至 $7.5\sim 8.5$, 金属离子沉淀增加, 这时已经不是单纯的吸附作用。同时金属离子的沉淀也不利于金属离子和活性炭的回收再利用。所以一般选用 pH 为 $5.5\sim 6.5$ 。

2.2.3 活性炭投加量的影响

吸附时间为 80 min , 溶液初始浓度 30 mg/L , 溶

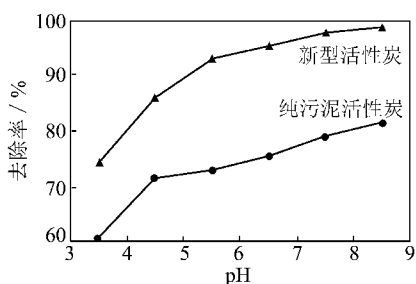
图 4 pH 对 Cu^{2+} 去除率的影响

Fig. 4 Effects of pH on copper ion removal

液体积 100 mL, pH=6 的条件下, 由图 5 可知, 随着活性炭投加量的增大, 去除率增大, 这符合吸附规律。因为当原水浓度一定时吸附剂量增加, 可供吸附的活性位点增多, 活性炭上吸附的吸附质绝对量增加^[17], 因此去除率增大, 但当达到吸附平衡时, 吸附质的平衡浓度降低, 因而 Cu^{2+} 吸附去除率升高趋于平缓。

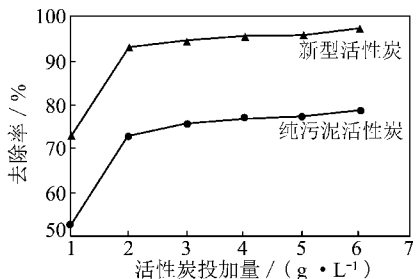
图 5 活性炭用量对 Cu^{2+} 去除率的影响

Fig. 5 Effects of activated carbon dosage on copper ion removal

2.2.4 吸附等温线

在吸附平衡研究中, 描述吸附等温线最常用的表达式是 Freundlich 方程和 Langmuir 方程。其中 Freundlich 型吸附等温线是基于活性炭吸附剂在多相表面上吸附建立的经验吸附平衡模式, Langmuir 方程是以单分子层吸附模型推导出来的吸附方程式。

Freundlich 方程的线性化形式为

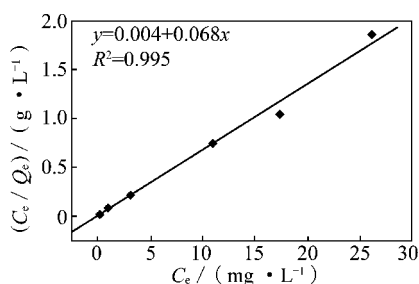
$$\lg Q_e = \frac{1}{n} \lg C_e + \lg k$$

Langmuir 方程的线性化形式为

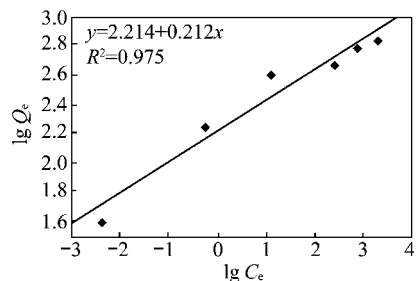
$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_0} + \frac{1}{b} Q_0$$

式中, Q_e 为平衡吸附容量, mg/g; C_e 为溶液中吸附质的平衡质量浓度, mg/L; Q_0 为 Langmuir 饱和吸附容量, mg/g; k, b 为吸附等温线常数, L/mg。

在 25 °C、溶液 pH=6, 活性炭投加量为 0.2 g 的条件下, 新型活性炭分别对 100 mL 不同浓度的 Cu^{2+} 进行吸附, 实验数据用 Langmuir 方程、Freundlich 方程进行拟合, 绘制 Langmuir 和 Freundlich 等温线回归直线形式图, 结果如图 6 所示。



(a) Langmuir 等温线回归



(b) Freundlich 等温线回归

图 6 Langmuir 和 Freundlich 等温线回归直线形式

Fig. 6 Langmuir and Freundlich isotherm line regression style

吸附等温线的测定是从热力学角度出发, 即从吸附平衡来研究活性炭的吸附性能, 经计算可知, 新型活性炭最大吸附容量为 17.037 mg/g, 比较 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线相关系数 R^2 (Langmuir 等温线相关系数为 0.995, Freundlich 模型的相关系数为 0.975) 可知, 试验数据拟合 Langmuir 模型比拟合 Freundlich 模型更加适合, 说明新型活性炭吸附剂表面性质较为均一, Cu^{2+} 在新型活性炭表面的吸附主要以单分子层吸附为主。Freundlich 常数 $1/n$ 的值为 0.21168 ($0 < 1/n < 1$), 由此表明新型活性炭吸附剂较易吸附溶液中的 Cu^{2+} 。

3 结 论

(1) 用软锰矿改性城市污泥制备的新型活性炭的孔分布较均匀, 其中微孔和中孔占绝大部分, 比表面积为 354.198 m^2/g , 总孔体积为 0.8096 mL/g, 平均孔半径为 4.6 nm, 比表面积比不添加软锰矿的纯污泥所制备的活性炭可提高 52.33% 以上。

(2) 新型活性炭处理含 Cu^{2+} 废水最佳工艺条件: 活性炭的用量为 2.0 g/L, 吸附时间为 80 min, pH=5.5, 温度为 25 °C, Cu^{2+} 废水初始浓度为 30 mg/L 时, Cu^{2+} 的去除率为 93.0775%。

(3) Cu^{2+} 离子在活性炭上的吸附能很好的符合 Langmuir 吸附等温式, 因此 Cu^{2+} 在活性炭上的吸附主要以单分子层吸附为主。Freundlich 常数 $1/n$ 的值为 0.21168 ($0 < 1/n < 1$), 由此表明新型活性炭吸附剂较易吸附溶液中的 Cu^{2+} 。

参考文献:

- [1] 杨秀敏,胡振琪,李 宁,等. 钠基膨润土对重金属离子 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 的吸附实验[J]. 煤炭学报,2009,34(6):819-822.
Yang Xiumin, Hu Zhenqi, Li Ning, et al. Adsorption of heavy metal Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} in Na-bentonite[J]. Journal of China Coal Society, 2009, 34(6):819-822.
- [2] Donald L Sparks. Toxic metals in the environment; the role of surfaces[J]. Elements, 2005, 1:193-197.
- [3] 郭敏杰,刘 振,李 梅. 壳聚糖吸附重金属离子的研究进展[J]. 化工环保,2004,24(4):262-265.
Guo Minjie, Liu Zhen, Li Mei. Search progresses on adsorbing heavy metal ions with chitosan[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2004, 24(4):262-265.
- [4] 郑庆锋,郑建军,陈小娟. 新型螯合纤维对重金属离子吸附性能的研究[J]. 水处理技术,2004,30(4):211-212.
Zheng Qingfeng, Zheng Jianjun, Chen Xiaojuan. Study on the adsorption properties of new chelating fiber for heavy metal ions[J]. Technology of Water Treatment, 2004, 30(4):211-212.
- [5] Lutfor M R, Sidik Silong. Preparation and characterization of poly (amidoxime) chelating resin from polyacrylonitrile grafted sagostarch[J]. European Polymer Journal, 2000, 36(10):2105-2113.
- [6] 池星云. 城市污泥中重金属的去除方法研究进展[J]. 环境科技, 2009, 22(S1):82-83.
Chi Xingyun. Progress on removal of heavy metals from municipal sewage sludge[J]. Environmental Science and Technology, 2009, 22(S1):82-83.
- [7] 徐永健,廖 律,倪梦菊. 龙须菜几株附生细菌对铜离子吸附性能的比较[J]. 微生物学通报,2009,36(2):170-174.
Xu Yongjian, Liao Lü, Ni Mengju. Comparison copper absorption capacity with several bacterial stains from surface of macroalga gracilaria lemaneiformis (rhodophyta) [J]. Microbiology, 2009, 36(2):170-174.
- [8] 黄 庆,王科军,徐建平. 改性蒙脱土与壳聚糖复合吸附剂制备及对 Cu^{2+} 吸附性能评价[J]. 精细石油化工进展,2008,9(11):35-37.
Huang Qing, Wang Kejun, Xu Jianping. Preparation of compounded adsorbent comprising modified montmorillonite clay and chitosan and evaluation of its adsorbing behaviors towards Cu^{2+} [J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2008, 9(11):35-37.
- [9] Wang L, Zhou Q, Chuan H. Contribution of cell outer membrane and inner membrane to Cu^{2+} adsorption by cell membranes of *P. putida* 5-
x[J]. Environ Sci. Heal Part-A, 2004, 39(8):2071-2080.
- [10] 邹卫华,刘晨湘,江 利. 二氧化锰对铜、铅离子的吸附研究[J]. 郑州大学学报(工学版),2005,26(3):15-19.
Zou Weihua, Liu Chenxiang, Jiang Li. Single and binary component adsorption of copper cation and lead cation from aqueous solutions using fresh $\delta\text{-MnO}_2$ [J]. Journal of Zhengzhou University (Engineering Science), 2005, 26(3):15-19.
- [11] 夏畅斌,刘春华,曾 经. 污泥制备活性炭对 $\text{Pb}(\text{II})$ 和 $\text{Ni}(\text{II})$ 的吸附和回收利用[J]. 材料保护,2006,39(12):58-60.
Xia Changbin, Liu Chunhua, Zeng Jing. Adsorption and recovery of Pb^{2+} and Ni^{2+} ions in aqueous solutions with activated carbon made from sewage sludge[J]. Materials Protection, 2006, 39(12):58-60.
- [12] 方 平,岑超平,陈定盛. 用污水处理厂脱水污泥制备含炭吸附剂[J]. 化工环保,2008,28(3):48-51.
Fang Ping, Cen Chaoping, Chen Dingsheng. Preparation of carbon adsorbent from dewatered sludge in sewage treatment plant[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2008, 28(3):48-51.
- [13] Martin M J, Serra E, Ros A, et al. Carbonaceous adsorbents from sewage sludge and their application in a combined activated sludge-powdered activated carbon treatment[J]. Carbon, 2004, 42:1383-1388.
- [14] Rio S, Faur-brasquet C, Lecoq L, et al. Production and characterization of adsorbent materials from an industrial waste[J]. Adsorption, 2005, 11:793-798.
- [15] 余兰兰,钟 秦,冯兰兰,等. 剩余污泥制备活性炭吸附剂及其应用研究[J]. 安全与环境学报,2005,5(4):39-42.
Yu Lanlan, Zhong Qin, Feng Lanlan, et al. Research on preparation of activated carbon adsorbent from sewage sludge and its application [J]. Journal of Safety and Environment, 2005, 5(4):39-42.
- [16] 张德见,岑超平. 污泥衍生吸附剂对铅离子的吸附机理研究[J]. 环境污染治理技术与设备,2006,7(2):26-27.
Zhang Dejian, Cen Chaoping. Study on adsorption mechanism of lead ion by sludge ramification adsorbent [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2006, 7(2):26-27.
- [17] 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,2008,33(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, 33(4):91-94.