

岳钦艳, 解建坤, 高宝玉, 等. 2007. 污泥活性炭对染料的吸附动力学研究[J]. 环境科学学报, 27(9): 1431 - 1438

Yue Q Y, Xie J K, Gao B Y, *et al.* 2007. Kinetics of adsorption of dyes by sludge activated carbon[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 27(9): 1431 - 1438

## 污泥活性炭对染料的吸附动力学研究

岳钦艳\*, 解建坤, 高宝玉, 于慧, 岳文文, 张升晓, 王晓娜

山东大学环境科学与工程学院, 济南 250100

收稿日期: 2006-09-29 录用日期: 2007-06-05

**摘要:**以城市污水处理厂脱水污泥作为原料, 采用化学活化法( $ZnCl_2$ 作为活化剂)制得污泥活性炭, 全面研究了污泥活性炭对活性艳红 K-2BP、酸性大红 GR 和直接紫 N 这 3 种染料的吸附动力学行为. 结果表明, 污泥活性炭可以有效地吸附染料, 实现污泥的资源化; 3 种染料的平衡吸附量  $q_e$  均随着染料初始浓度和温度的增大而增大, 相同条件下平衡吸附量  $q_e$  的大小顺序为: 酸性大红 GR > 活性艳红 K-2BP > 直接紫 N; 伪二级动力学模型能够很好地描述 3 种染料在污泥活性炭上的吸附动力学行为; 对于活性艳红 K-2BP 和直接紫 N, 颗粒内扩散过程是该吸附速率的控制步骤, 但不是唯一的速率控制步骤, 吸附速率同时还受颗粒外扩散过程的控制, 而对于酸性大红 GR, 颗粒内扩散过程不是吸附速率的控制步骤; 污泥活性炭对 3 种染料的吸附是一个吸热过程, 吸附活化能较小, 主要为物理吸附过程.

**关键词:** 污泥活性炭; 染料; 吸附; 吸附动力学

文章编号: 0253-2468(2007)09-1431-08

中图分类号: X703

文献标识码: A

## Kinetics of adsorption of dyes by sludge activated carbon

YUE Qinyan\*, XIE Jiankun, GAO Baoyu, YU Hui, YUE Wenwen, ZHANG Shengxiao, WANG Xiaona

School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250100

Received 29 September 2006;

accepted 5 June 2007

**Abstract:** In this paper, sludge activated carbon (SAC) was prepared from municipal wastewater treatment plant sludge using chemical activation (the activation reagent was  $ZnCl_2$ ), and the kinetics of adsorption of three dyes (Reactive Brilliant Red K-2BP, Acid Scarlet GR, Direct Violet N) by SAC was studied. The results indicate that the SAC can adsorb dyes effectively. The amount of each dye adsorbed at equilibrium ( $q_e$ ) increases with the increase of initial dye concentration or temperature. Using the same conditions, the order of  $q_e$  of the three dyes is as follows: Acid Scarlet GR > Reactive Brilliant Red K-2BP > Direct Violet N. The adsorption of each dye by SAC follows the pseudo second-order kinetic model. For Reactive Brilliant Red K-2BP and Direct Violet N, the adsorption rate is not only controlled by intra-particle diffusion but also by extra-particle diffusion. However, for Acid Scarlet GR, intra-particle diffusion is not the rate-controlling step. The adsorption of each dye by SAC, which is an endothermic process, has a small energy of activation, and is mainly a physical adsorption process.

**Keywords:** sludge activated carbon; dyes; adsorption; kinetics of adsorption

### 1 引言 (Introduction)

随着城市污水厂数量和处理水量的日益增多, 污泥产生量也日益增大. 污泥中含有大量的有机物、重金属以及各种致病微生物, 其容量大、易腐败、不稳定、有恶臭, 如果处理不好, 将会造成大范围的二次污染(张树国等, 2004). 由于污水厂污泥含有大量碳质有机物, 因此, 可将污泥作为原料制备活性炭(Rozada *et al.*, 2005), 活性炭作为一种高效吸附剂, 可广泛应用于环境领域中多种气相和液

相污染物的去除, 但由于其原材料主要是不可再生或昂贵资源, 如煤和木材等, 因此, 活性炭吸附一直是一项昂贵的处理工艺, 从而在一定程度上限制了它的应用(Pollard *et al.*, 1992). 而用污泥制备活性炭不仅节约了煤和木材等珍贵资源, 同时还解决了污泥的处理处置这一环境难题, 并实现了污泥的资源化, 可以达到以废治废的目的. 国内外学者已经对这种污泥活性炭的制备及基本性质进行了一些研究(Jeyaseelan *et al.*, 1996; Tay *et al.*, 2001a; 2001b; Sébastien Rio *et al.*, 2004; Rozada *et al.*,

作者简介: 岳钦艳(1958—), 女, 教授, E-mail: qyyue@sdu.edu.cn, Tel: 0531-88365258 \* 通讯作者(责任作者)

Biography: YUE Qinyan(1958—), female, professor, E-mail: qyyue@sdu.edu.cn, Tel: 0531-88365258 \* Corresponding author

2005; 卞华松等, 1999; 杨丽君等, 2004), 证实了以污泥作为原料可以制备出具有较高吸附性能的污泥活性炭。

染料废水由于其颜色和含有有毒化合物, 被认为急需处理的废水之一。大多数染料废水性质稳定, 不易生物降解, 而吸附法被认为是一种适宜处理染料废水的好办法。污泥活性炭用于染料废水的处理国外已有所研究(Rozada F *et al.*, 2003; Martin Maria *et al.*, 2003; Kadirvelu *et al.*, 2005), 但都局限于吸附条件的影 响等基本吸附性能的研究, 对吸附动力学的研究不够深入。

本文以污水处理厂脱水污泥作为原料, 采用化学活化法( $ZnCl_2$  作为活化剂) 制得污泥活性炭, 并全

面研究污泥活性炭对活性艳红 K-2BP、酸性大红 GR 和直接紫 N 这 3 种染料的吸附动力学行为, 以期为实际工程应用提供有用的动力学参数。

## 2 实验部分 (Experimental)

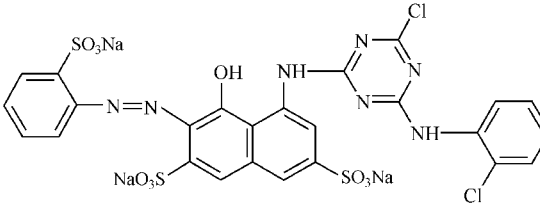
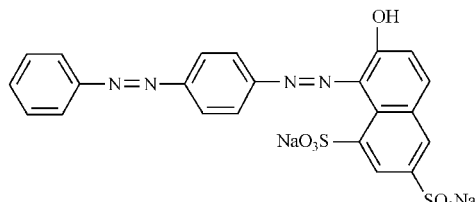
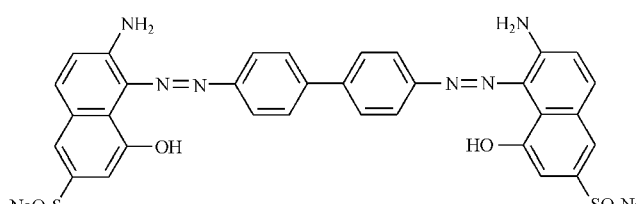
### 2.1 实验材料

2.1.1 原料 制备污泥活性炭的原料是取自济南市水质净化一厂的脱水污泥, 其含水率为 75.03%, 挥发份(干基)为 52.27%, TOC(干基)为 22.63%, 热值(干基)为  $14.842 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

2.1.2 染料 本实验所用 3 种染料分别为活性艳红 K-2BP、酸性大红 GR 和直接紫 N, 其结构式、分子式见表 1。

表 1 三种染料的结构式、分子式

Table 1 The structures and molecular formulas of the three dyes

染料	结构式	分子式	相对分子量	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$
活性艳红 K-2BP		$C_{25}H_{14}Cl_2N_7Na_3O_{10}S_3$	808.48	533
酸性大红 GR		$C_{22}H_{14}N_4Na_2O_7S_2$	556.49	510
直接紫 N		$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_8S_2$	728.66	528

### 2.2 污泥活性炭的制备

脱水污泥烘干、破碎, 过 100 目筛。将浓度为 25% 的活化剂 ( $ZnCl_2$  溶液) 按固液比(干污泥与活化剂质量比)为 1:2 的比例加入干污泥中, 充分混合均匀; 在室温下静置浸渍活化 24h 后, 烘干至含水率在 10% 以下; 然后放入通有氮气作为保护气氛的 SK<sub>2</sub> 管式电阻炉中进行炭化活化, 在 550℃ 下活化 15min 后, 将产品用 HCl 溶液浸泡冲洗, 然后再用热

的去离子水漂洗, 最后烘干, 并破碎至过 100 目筛, 最终得到粉末状的污泥活性炭产品。

### 2.3 污泥活性炭性质的测定

2.3.1 基本性质 污泥活性炭的碘吸附值的测定方法依据国标 GB/T 7702.7-1997(煤质颗粒活性炭试验方法 - 碘吸附值的测定); 比表面积通过 ST-08A 型比表面积测定仪测定; 微观表面结构通过 Hitachi S-520 电子扫描电镜(SEM)观察。

2.3.2 浸出液重金属含量 依据国标 GB 5086.2-1997(固体废物浸出毒性浸出方法——水平振荡法)制得污泥活性炭的浸出液,其中铅、砷、铜、锌的含量采用美国热电公司的 IRIS Intrepid II XSP 全谱直读等离子体发射光谱仪(ICP-AES)测定,铬、镉、镍的含量通过 Hitachi 180-80 原子吸收分光光度计测定。

#### 2.4 染料废水吸附动力学实验

取 50mL 不同初始浓度 ( $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 的染料模拟废水,置于 100mL 具塞锥形瓶中,加入 0.15g 污泥活性炭;在不同温度 (293K、303K、313K)、振荡频率为  $140 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  的条件下振荡一定时间,吸附后的溶液用  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜过滤,分光光度法测量染料剩余浓度,采用式(1)计算不同时刻  $t$  的染料吸附量  $q_t$ :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

式中,  $q_t$  为  $t$  时刻污泥活性炭对染料的吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $C_0$  为吸附前染料废水初始浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $C_t$  为  $t$  时刻废水浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $V$  为废水体积(L);  $m$  为吸附剂污泥活性炭的质量(g)。

### 3 结果(Results)

#### 3.1 污泥活性炭的性质

经测定,污泥活性炭的碘吸附值为  $326 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、比表面积为  $289 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,分别放大 500 倍和 12000 倍的电子扫描电镜(SEM)照片见图 1 和图 2,浸出液重金属含量测定结果见表 2。

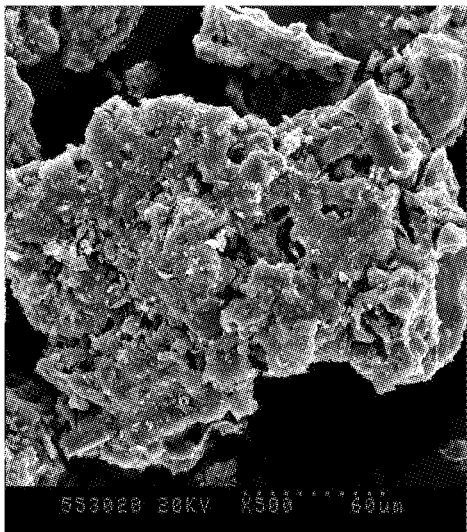


图 1 污泥活性炭颗粒 SEM 图( $\times 500$ )

Fig. 1 SEM photograph of sludge activated carbon( $\times 500$ )

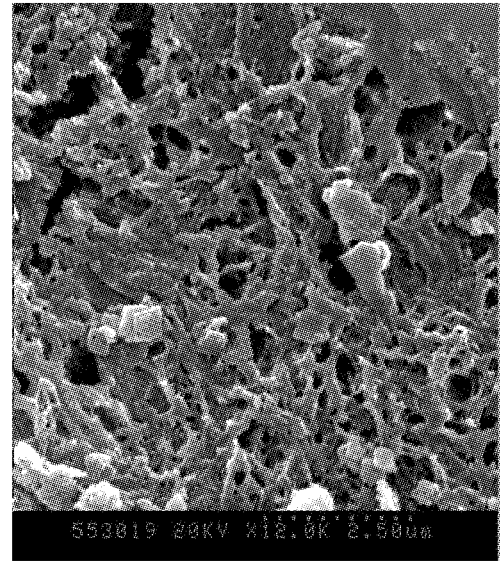


图 2 污泥活性炭颗粒 SEM 图( $\times 12000$ )

Fig. 2 SEM photograph of sludge activated carbon( $\times 12000$ )

表 2 污泥活性炭浸出液重金属含量

Table 2 The contents of metal elements in the lixivium of sludge activated carbon

重金属	浸出液浓度 / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	浸出液最高 允许浓度 / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
铅(以总铅计)	0.0371	3
镉(以总镉计)	未检出	0.3
总铬	未检出	10
铜及其化合物(以总铜计)	0.0418	50
锌及其化合物(以总锌计)	21.3	50
镍及其化合物(以总镍计)	0.31	10
砷及其化合物(以总砷计)	0.1478	1.5

#### 3.2 吸附动力学

当温度  $T$  为 303K,染料初始浓度  $C_0$  分别为  $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,吸附时间  $t$  对吸附量  $q_t$  的影响如图 3 所示.当染料初始浓度  $C_0$  为  $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,温度  $T$  分别为 293K、303K、313K 时,吸附时间  $t$  对吸附量  $q_t$  的影响如图 4 所示。

为了能全面研究污泥活性炭对 3 种染料的吸附动力学特性,找到最适合描述此吸附过程的动力学模型,本文选用以下 4 种动力学模型来对图 3 和图 4 中的数据进行拟合(Lazaridis *et al.*, 2003; Ho *et al.*, 1999; Özacar Mahmut *et al.*, 2005; Yang *et al.*, 2005):

1) 伪一级动力学方程(Pseudo first-order equation):

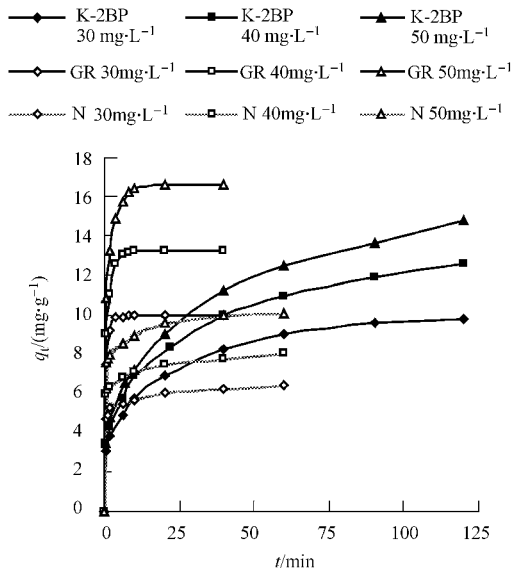


图3 不同初始浓度时3种染料的  $q_t-t$  曲线

Fig.3 Plots of  $q_t-t$  for three dyes at different initial concentrations ( $T=303K$ )

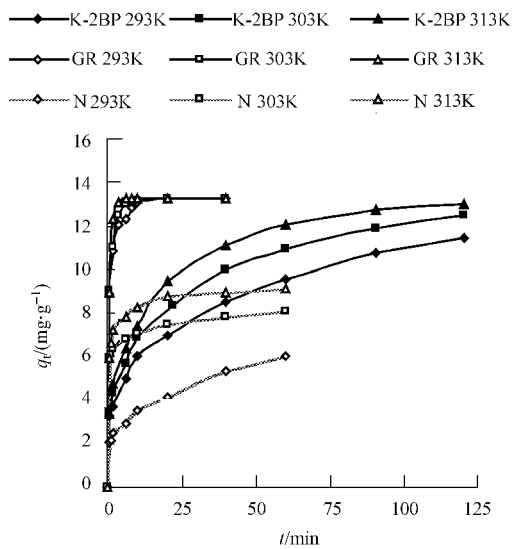


图4 不同温度时3种染料的  $q_t-t$  曲线 ( $C_0=40\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Fig.4 Plots of  $q_t-t$  for three dyes at different temperature

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

对式(2)进行积分,并利用边界条件: $t=0$ 时  $q_t=0$ ,  $t=t$ 时  $q_t=q_t$ ,可得到

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

式中, $q_e$ 、 $q_t$ 分别为平衡时和  $t$ 时刻污泥活性炭对染

料的吸附量 ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ),以下同; $k_1$ 为伪一级吸附速率常数 ( $\text{min}^{-1}$ ).

2) 伪二级动力学方程 (Pseudo second-order equation):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t) \quad (4)$$

对式(4)进行积分,并利用边界条件: $t=0$ 时  $q_t=0$ ,  $t=t$ 时  $q_t=q_t$ ,可得到:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

式中, $k_2$ 为伪二级吸附速率常数 ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

3) 对伪一级动力学方程的速率常数  $k_1$ 进行修正,令

$$k_1 = K_1 \frac{q_e}{q_t} \quad (6)$$

将式(6)代入式(1),即可得到:

修正伪一级动力学方程 (Modified pseudo-first-order equation):

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \frac{q_e}{q_t} (q_e - q_t) \quad (7)$$

对式(7)进行积分,并利用边界条件: $t=0$ 时  $q_t=0$ ,  $t=t$ 时  $q_t=q_t$ ,可得到:

$$\frac{q_t}{q_e} + \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (8)$$

式中, $K_1$ 为修正伪一级吸附速率常数 ( $\text{min}^{-1}$ ).

4) 颗粒内扩散方程 (Intra-particle diffusion equation):

$$q_t = k_p t^{0.5} \quad (9)$$

式中, $k_p$ 为颗粒内扩散速率常数 ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$ ),其与颗粒内扩散系数  $D$ 的关系为:

$$k_p = \frac{6q_e}{R} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \quad (10)$$

式中, $R$ 为颗粒半径 (cm).

用上述4种动力学方程分别对图3、图4中数据进行线性拟合得到的动力学拟合曲线(以活性艳红K-2BP为例)见图5、图6,通过曲线的斜率和截距计算得到动力学参数见表3.

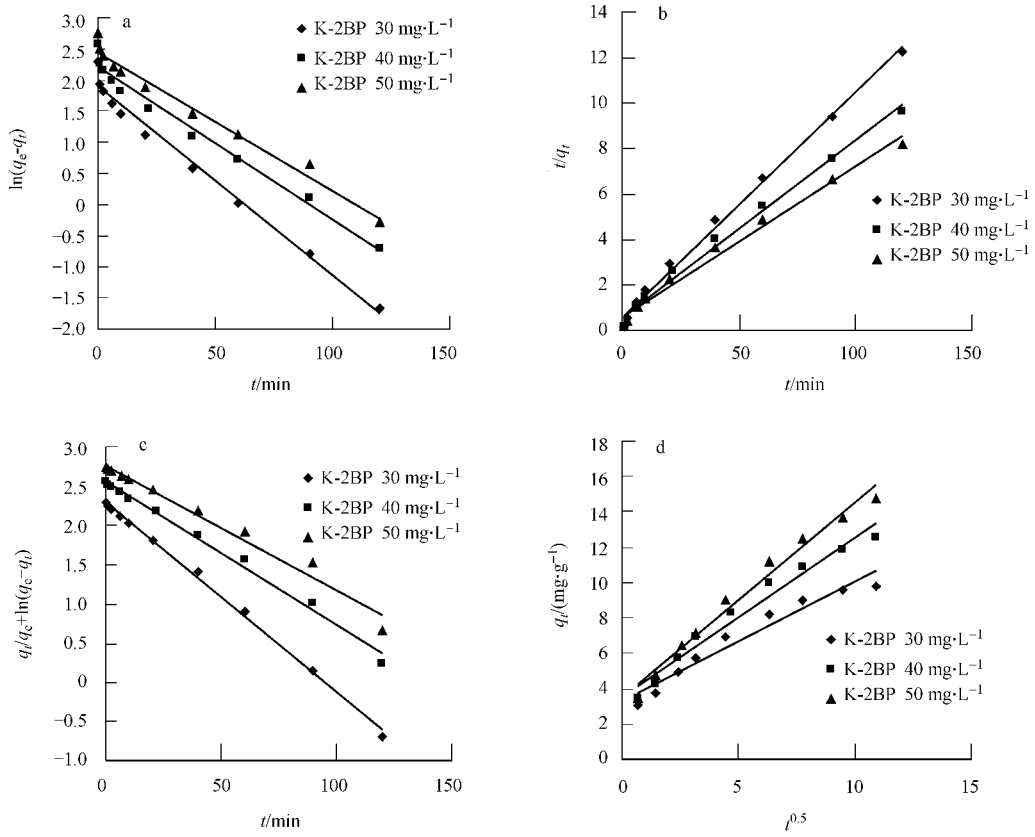


图 5 不同初始浓度时活性艳红 K-2BP 的 4 种动力学方程拟合曲线

Fig. 5 Four kinds of kinetic plots for reactive brilliant red K-2BP at different initial concentrations ( $T = 303\text{K}$ )

表 3 不同条件下 3 种染料的动力学参数

Table 3 Kinetic parameters for the three dyes under different conditions

染料	$T/\text{K}$	$C_0/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	伪一级动力学方程		伪二级动力学方程		修正伪一级动力学方程		颗粒内扩散方程	
			$K_1/(\text{min}^{-1})$	$R^2$	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$R^2$	$K_1/(\text{min}^{-1})$	$R^2$	$k_p/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5})$	$R^2$
活性艳红 K-2BP	293	40	0.0223	0.9812	0.0100	0.9871	0.0160	0.9846	0.8154	0.9846
	303	30	0.0304	0.9839	0.0164	0.9958	0.0241	0.9975	0.6751	0.9498
	303	40	0.0246	0.9793	0.0105	0.9923	0.0182	0.9921	0.9001	0.9662
	303	50	0.0222	0.9787	0.0073	0.9879	0.0158	0.9782	1.0950	0.9805
	313	40	0.0265	0.9613	0.0121	0.9967	0.0201	0.9959	0.9519	0.9295
酸性大红 GR	293	40	0.2445	0.9030	0.1690	0.9997	0.2143	0.9575	1.1343	0.7940
	303	30	0.2546	0.6513	0.7857	1.0000	0.2278	0.6966	0.5596	0.5684
	303	40	0.2609	0.7944	0.2585	0.9998	0.2312	0.8438	1.0793	0.6983
	303	50	0.3146	0.9668	0.1299	0.9997	0.2835	0.9951	1.5312	0.7901
	313	40	0.2686	0.5871	0.5264	0.9999	0.2403	0.6126	1.9309	0.7798
直接紫 N	293	40	0.0311	0.9656	0.0342	0.9793	0.0198	0.9898	0.5804	0.9961
	303	30	0.0496	0.8174	0.2083	0.9995	0.0424	0.9314	0.2278	0.9311
	303	40	0.0349	0.7316	0.1430	0.9991	0.0277	0.8886	0.3024	0.9577
	303	50	0.0385	0.7314	0.1317	0.9996	0.0313	0.8696	0.3731	0.9446
	313	40	0.0409	0.7203	0.1608	0.9998	0.0332	0.8373	0.4067	0.8193

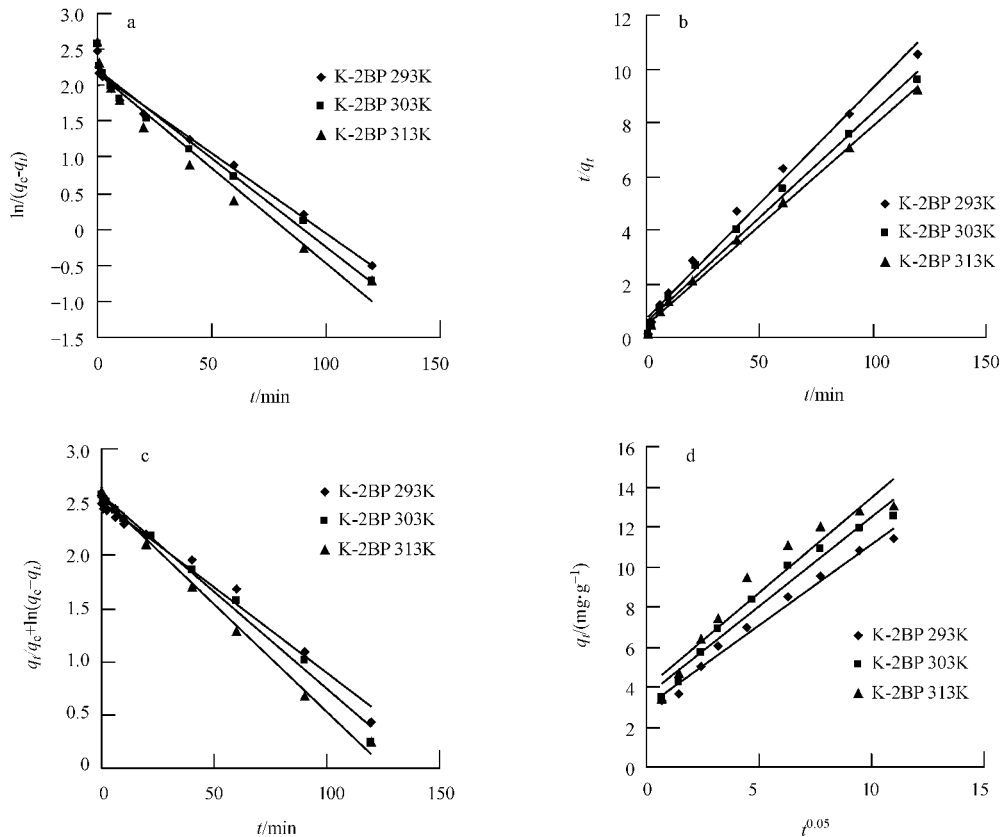


图6 不同温度时活性艳红 K-2BP 的 4 种动力学方程拟合曲线

Fig. 6 Four kinds of kinetic plots for reactive brilliant red K-2BP at different temperatures ( $C_0 = 40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

#### 4 讨论 (Discussion)

由污泥活性炭的性质测定结果和图 1 以及图 2 可知,所制得的污泥活性炭具有较高的碘吸附值和比表面积,呈现出不规则的多孔结构,因此,它具有较高的吸附能力.由表 2 可知,浸出液中几种常见重金属的浓度均低于国标 GB 5085.3-1996(危险废物鉴别标准——浸出毒性鉴别)中浸出液最高允许浓度,这表明污泥活性炭用于水处理是安全和可行的,但不建议用于饮用水的处理.另外,浸出液中锌的浓度偏高,这无疑是酸洗时回收  $\text{ZnCl}_2$  不彻底所致,此问题可以通过增加酸洗次数的办法得以改善. Martin Maria J 等人(2003)的研究表明,污泥活性炭与商业活性炭相比,具有更宽的孔径分布,且以中孔为主,更加适于吸附染料这样的大分子有机污染物,而商业活性炭虽然比表面积大,但它主要以微孔为主,这些微孔对于较大的染料分子基本不能发挥吸附作用,因此,商业活性炭对染料的吸附性能反而不如污泥活性炭.

由图 3、4 可知,相同温度时,污泥活性炭对 3 种染料的平衡吸附量  $q_e$  均随着初始浓度的增加而增加.相同初始浓度时,3 种染料平衡吸附量  $q_e$  均随着温度的增加而增加.由此可知,升高温度有利于吸附的进行,说明 3 种染料在污泥活性炭上的吸附均是一个吸热过程.酸性大红 GR 和直接紫 N 达到吸附平衡的时间较短,曲线较陡峭,而活性艳红 K-2BP 达到吸附平衡的时间相对较长,曲线较平缓.

对 3 种染料进行比较可知,在相同温度或初始浓度下,平衡吸附量  $q_e$  的大小顺序为:酸性大红 GR > 活性艳红 K-2BP > 直接紫 N,这与 3 种染料分子的空间体积大小和极性基团的不同有关.由表 1 可知,酸性大红 GR 的分子量明显小于另外 2 种染料,因此,它的分子空间体积最小,而且其分子结构简单,空间位阻小,相对于另外 2 种染料它的分子可以被孔径更小的污泥活性炭孔隙所吸附,使得酸性大红 GR 的吸附量最大.对直接紫 N 和活性艳红 K-2BP 来说,尽管直接紫 N 的分子量小于活性艳红 K-2BP,但直接紫 N 分子比活性艳红 K-2BP 分子中

的苯环数量多,且两端为双苯环,因此,直接紫 N 分子的空间体积和空间位阻更大,它能进入的污泥活性炭孔隙要少些;另外,与活性艳红 K-2BP 相比,直接紫 N 分子的极性基团( $-\text{SO}_3^-$  等)数量少,因此,它的极性小,与污泥活性炭表面的作用力要弱些,这 2 个原因共同导致直接紫 N 的吸附量比活性艳红 K-2BP 低。

由表 3 中  $R$  可知,对于活性艳红 K-2BP,4 种动力学方程的拟合程度均比较高;对于酸性大红 GR,只有伪二级方程的拟合程度很高;对于直接紫 N,除了伪二级方程的拟合程度很高之外,颗粒内扩散方程拟合程度也比较高.3 种染料的修正伪一级方程的拟合程度均高于伪一级方程.伪二级方程对于 3 种染料的拟合程度均非常高,这说明伪二级动力学模型包含吸附的所有过程,如外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内部扩散等(Chang *et al.*, 2004),能够更为真实地反映染料在污泥活性炭上的吸附机理.另外可以看到, $q_t-t$  曲线越平缓,对 4 种动力学方程的拟合程度越好。

Mckay 等人认为,当颗粒内扩散方程中  $q_t$  与  $t^{0.5}$  呈现良好的线性关系且通过原点时,则说明物质在颗粒内扩散过程为吸附速率的唯一控制步骤(Mamdouh, 1999).由表 3 可知,活性艳红 K-2BP 和直接紫 N 的  $q_t$  与  $t^{0.5}$  呈现出较好的线性关系但不通过原点,这表明 2 种染料在污泥活性炭上吸附的颗粒内扩散过程是该吸附速率的控制步骤,但不是唯一的速率控制步骤,吸附速率同时还受颗粒外扩散过程(如表面吸附和液膜扩散)的控制.而对于酸性大红 GR, $q_t$  与  $t^{0.5}$  呈现出较差的线性关系,所以它的颗粒内扩散过程不是吸附速率的控制步骤。

由表 3 还可以看到,3 种染料的伪二级吸附速率常数  $k_2$  均随着初始浓度的增大而减小.通常,吸附过程某一时刻  $t$  的转化率  $F$  可表示为:

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (11)$$

将式(11)代入式(5)可得:

$$k_2 = \frac{F}{q_e(1-F)t} \quad (12)$$

以活性艳红 K-2BP 为例(另外 2 种染料规律相同),作出不同初始浓度时的  $F-t$  曲线(见图 7).由图 7 可知,吸附达到一定转化率  $F$  所需的时间  $t$  是随着初始浓度的增加而增加的;而由式(12)可知, $k_2$  与达到一定转化率  $F$  所需的时间  $t$  成反比例关系,二者变化趋势相反,因此, $k_2$  随着初始浓度的增

大而逐渐减小.由表 3 还可知,随着温度的增加,3 种染料的伪二级吸附速率常数  $k_2$  均逐渐增大,这同样可以通过转化率  $F$  来解释。

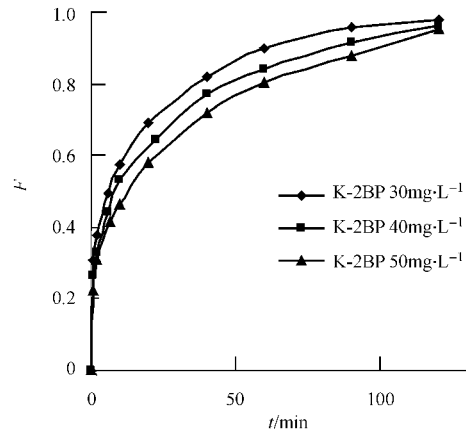


图 7 不同初始浓度时活性艳红 K-2BP 的  $F-t$  曲线

Fig. 7  $F-t$  plots for reactive brilliant red K-2BP at different initial concentrations ( $T = 303\text{ K}$ )

另外,颗粒内扩散速率常数  $k_p$  均随着初始浓度的增大而增大.由式(10)可知, $k_p$  与平衡吸附量  $q_e$  和颗粒内扩散系数  $D$  成正比例关系,随着初始浓度的增大,平衡吸附量  $q_e$  均相应增大,同时颗粒内扩散系数  $D$  也均增大(Yang *et al.*, 2003),因此,颗粒内扩散速率常数  $k_p$  随初始浓度的增大而逐渐增大。

根据 Arrhenius 公式:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + c \quad (13)$$

式中, $k$  为反应速率常数; $E_a$  为活化能; $R$  为理想气体常数.以  $\ln k$  对  $1/T$  作图(这里  $k$  取伪二级吸附速率常数  $k_2$ ),由斜率则可求得吸附过程的活化能  $E_a$ ,计算得到的活性艳红 K-2BP、酸性大红 GR、直接紫 N 的  $E_a$  分别为  $7.38\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $43.18\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $59.56\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .一般来说,物理吸附所需的活化能较小,化学吸附所需的活化能通常大于  $83.72\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (舒月红等,2005),由此可知,3 种染料在污泥活性炭上物理吸附和化学吸附同时发生,但以物理吸附为主,作用力主要为范德华力。

## 5 结论(Conclusions)

1) 吸附实验证明,以污水厂污泥为原料制备出的污泥活性炭可以有效地吸附染料,实现污泥的资源化。

2) 3 种染料的平衡吸附量  $q_e$  均随着染料初始浓度和温度的增大而增大;相同条件下,平衡吸附量

$q_e$ 的大小顺序为:酸性大红 GR > 活性艳红 K-2BP > 直接紫 N.

3) 4种模型中只有伪二级动力学模型能够很好地描述3种染料在污泥活性炭上的吸附动力学行为.

4) 对于活性艳红 K-2BP 和直接紫 N, 颗粒内扩散过程是该吸附速率的控制步骤, 但不是唯一的速率控制步骤, 吸附速率同时还受颗粒外扩散过程的控制, 而对于酸性大红 GR, 颗粒内扩散过程不是吸附速率的控制步骤.

5) 3种染料的伪二级吸附速率常数  $k_2$  均随着初始浓度的增大而减小, 均随着温度的增大而增大, 颗粒内扩散速率常数  $k_p$  均随着初始浓度的增大而增大.

6) 污泥活性炭对3种染料的吸附均是一个吸热过程, 吸附活化能较小, 主要为物理吸附过程.

#### References:

- Bian H S, Zhang Z Y, Liu Z L. 1999. Use of Sewage Sludge for Manufacturing Adsorbent[J]. *Environmental Science*, 20(6):56—59 (in Chinese)
- Chang M Y, Juang R S. 2004. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay[J]. *J Colloid and Interface Sci*, 278: 18—25
- Ho Y S, McKay G. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. *Process Biochemistry*, 34: 451—465
- Jeyaseelan S, Lu G Q. 1996. Development of adsorbent/catalyst from municipal wastewater sludge[J]. *Wat Sci Tech*, 34: 499—505
- Kadirvelu K, Karthika C, Vennilamani N, et al. 2005. Activated carbon from industrial solid waste as an adsorbent for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution: Kinetic and equilibrium studies[J]. *Chemosphere*, 60: 1009—1017
- Lazaridis N K, Karapantsios T D, Georgantas D. 2003. Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrocalcite by adsorption[J]. *Water Research*, 37: 3023—3033
- Mamdouh Mahmoud Nassar. 1999. Intraparticle diffusion of basic red and basic yellow dyes on palm fruit bunch[J]. *Wat Sci Tech*, 40(7): 133—139
- Martin Maria J, Artola Adriana, Balaguer M Dolores, et al. 2003. Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 94: 231—239
- Özacar Mahmut, Şengil İ Ayhan. 2005. A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust[J]. *Process Biochemistry*, 40: 565—572
- Pollard S J T, Fowler G D, Sollars C J, et al. 1992. Low-cost adsorbents for waste and waste-water treatment; a review[J]. *Sci Total Environ*, 16: 31—52
- Rozada F, Calvo L F, Gare a A I, et al. 2003. Dye adsorption by sewage sludge-based activated carbons in batch and fixed-bed systems[J]. *Bioresource Technology*, 87: 221—230
- Rozada F, Otero M, Mor n A, et al. 2005. Activated carbons from sewage sludge and discarded tyres: Production and optimization [J]. *Journal of Hazardous Materials*, B124: 181—191
- Sébastien Rio, Catherine Faur-Brasquet, Laurence Le Coq, et al. 2004. Experimental design methodology for the preparation of carbonaceous sorbents from sewage sludge by chemical activation application to air and water treatments[J]. *Chemosphere*, 58: 423—437
- Shu Y H, Jia X S. 2005. The mechanisms for CTMAB-bentonites to adsorb CBs from water in the adsorption kinetics and thermodynamics view[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 25(11): 1530—1536 (in Chinese)
- Tay J H, Chen X G, Jeyaseelan S, et al. 2001a. Optimising the preparation of activated carbon from digested sewage sludge and coconut husk[J]. *Chemosphere*, 44: 45—51
- Tay J H, Chen X G, Jeyaseelan S, et al. 2001b. A comparative study of anaerobically digested and undigested sewage sludge in preparation of activated carbons[J]. *Chemosphere*, 44: 53—57
- Yang L J, Jiang W J. 2004. Study on preparation of activated carbon from sewage sludge by phosphoric acid-microwave method [J]. *Comprehensive Utilization of Resource in China*, (12): 15—18 (in Chinese)
- Yang X Y, Otto Stephen Robert, Al-Duri Bushra. 2003. Concentration-dependent surface diffusivity model (GDSDM): Numerical development and application [J]. *Chemical Engineering Journal*, 94: 199—209
- Yang X Y, Al-Duri Bushra. 2005. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 287: 25—34
- Zhang S G, Wu Z C, Zhang S F, et al. 2004. Study of countermeasures for sludge disposals of Shanghai wastewater treatment plants [J]. *Environment Engineering*, 22(1): 75—78 (in Chinese)

#### 中文参考文献:

- 卞华松, 张仲燕, 刘芝玲. 1999. 有机污泥改制含碳吸附剂工艺及应用 [J]. *环境科学*, 20(6): 56—59
- 舒月红, 贾晓珊. 2005. CTMAB-膨润土从水中吸附氯苯类化合物的机理——吸附动力学与热力学 [J]. *环境科学学报*, 25(11): 1530—1536
- 杨丽君, 蒋文举. 2004. 磷酸微波法制污水污泥活性炭的研究 [J]. *中国资源综合利用*, (12): 15—18
- 张树国, 吴志超, 张善发, 等. 2004. 上海市污水处理厂污泥处置对策研究 [J]. *环境工程*, 22(1): 75—78