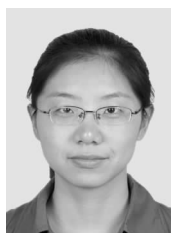


软锰矿-污泥基活性炭对活性艳红 X-3B 的 吸附特性研究



LIU Chen

刘琛, 蒋文举*, 王娟, 张望, 汤争光

(四川大学建筑与环境学院, 四川成都 610065)

摘要: 以污水处理厂剩余污泥为原料, 添加适量天然软锰矿, 采用氯化锌化学活化法制备活性炭, 用于吸附活性艳红 X-3B 染料。结果表明, 软锰矿的添加可以改善污泥活性炭的吸附性能, 使其对染料的饱和吸附容量 (Q_m) 较未投加软锰矿的污泥活性炭增加 50 mg/g 以上, 最大可提高 56.5%; 软锰矿的投加量因污泥种类而异, 控制在 0.2%~2% 范围内; 活性炭的最适宜投加量为 4 g/L, 吸附时间 90 min, pH 值对吸附的影响不大; 吸附热力学 Langmuir 模型比 Freundlich 模型更适合描述本研究中的等温吸附系统。

关键词: 软锰矿; 污泥; 活性炭; 活性艳红 X-3B

中图分类号: TQ424.19

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2009)04-0037-04

Study on Dye Adsorptive Characteristics of Activated Carbons from Pyrolusite-added Sewage Sludge

LIU Chen, JIANG Wen-ju, WANG Juan, ZHANG Wang, TANG Zheng-guang

(College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Activated carbons were prepared from pyrolusite-added sewage sludge by $ZnCl_2$ activation method. Batch adsorption experiments were performed by applying the activated carbons into wastewater of synthetic reactive brilliant red X-3B. The results indicated that the addition of pyrolusite could improve the adsorptive properties of the activated carbon. The adsorbent concentration and adsorption contact time for the optimum dye-removal were 4 g/L and 90 min, respectively, while the influence of solution pH value seemed inessential. The adsorption data were better fitted to the Langmuir isotherm than the Freundlich model in the studied dye-adsorbent system. The increase of the maximum adsorption capacity (Q_m) by above 50 mg/g demonstrated that the addition of pyrolusite improved the adsorptive characteristics of the sludge-based activated carbons by playing a catalyst role during pyrolysis and adsorption process.

Key words: pyrolusite; sewage sludge; activated carbon; reactive brilliant red X-3B

目前城市污水处理厂剩余污泥的主要处置方法有填埋、农用、焚烧等, 但这几种方法在我国的运用受到很大的限制。污泥中较多的有机质成分使其趋向资源化利用途径, 其中, 污泥制备活性炭已引起国内外广泛关注和研究。同时, 已有研究发现过渡金属在活性炭制备中对中孔的形成有显著的催化作用^[1-6], 且中孔发达、孔径分布集中的吸附剂对处理染料废水尤其有效。矿物质因含有的复杂金属成分也可能具有类似的催化作用, 例如天然软锰矿, 分布广泛且价格低廉, 主要成分为 MnO_2 及 Fe_2O_3 , 含有微量的 Ti、Ni 等元素, 具有通过催化作用改善活性炭表面性能的可能性。本实验以污泥为原料, 添加一定量软锰矿制备活性炭用于处理模拟染料废水, 证明软锰矿可显著改善其对染料废水的处理效果。

1 实验部分

1.1 实验原料、试剂及仪器

原料: 本实验所用的软锰矿为四川省某地的天然软锰矿, 呈棕褐色粉末状, 主要成分为: MnO_2

收稿日期: 2008-10-24

作者简介: 刘琛(1983-), 女, 回族, 四川德阳人, 硕士生, 主要从事环境材料及水污染控制技术研究工作

* 通讯作者: 蒋文举, 博士生导师, 主要从事环境材料与污染控制研究; E-mail: wenjujiang@scu.edu.cn.

41.33% ,SiO₂ 33.2% ,Fe₂O₃ 13.8% 等。两种污泥分别为成都市高新西区污水处理厂(S1[#])和绵阳市污水处理厂(S2[#])的脱水污泥,成分分析见表1。

表1 污泥的主要成分分析
Table 1 Main contents of raw sludge

污泥原料 raw sludges	含水率 moisture	挥发分 volatiles	灰分 ash	固定碳 fixed carbon	碳 C	氢 H	氮 N
S1 [#]	72.0	40.7	59.3	6.13	15.75	3.12	2.59
S2 [#]	74.7	55.1	44.9	7.73	17.42	2.66	2.45

试剂:氯化锌、硫酸、盐酸;活性艳红 X-3B 工业用染料(分子式 C₁₉H₁₀O₇N₆Cl₂S₂Na₂)。

仪器:CARLO ERBA 1106 型元素分析仪、KXG-2-13A 高温管式电阻炉、HY-5 型回旋振荡器、DHG-9070 型电热鼓风干燥箱、UV-1100 紫外可见分光光度计等。

1.2 软锰矿-污泥活性炭的制备

将污水处理厂的脱水污泥放入烘箱中,105℃下烘48h后取出研磨至粒径为1mm左右,将污泥粉末浸渍在5mol/L的氯化锌活化剂中(与硫酸复配),添加一定量的软锰矿粉。浸渍24h,去除上清液后转入高温电阻炉内,在200mL/min的氮气气氛中,以125℃/min的升温速率加热到450℃热解,制得软锰矿-污泥基活性炭。尾气采用酸液吸收,无恶臭气体逸出。制得的活性炭经酸洗、水洗至中性,去除剩余的氯化锌及其他杂质,置于烘箱中干燥,最后研磨、过76μm(200目)筛后储存备用。两种污泥分别制得的软锰矿-污泥基活性炭(以下简称活性炭)分别以ACP₁、ACP₂表示。

1.3 染料吸附实验

本实验采取静态吸附的方式,配制质量浓度为200mg/L的活性艳红X-3B模拟染料废水,分别取0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0mL,移入50mL比色管中稀释至标线,使用UV-1100分光光度计在染料的最大吸收波长处测定吸光度,将所得结果以吸光度为横坐标,对应质量浓度为纵坐标绘制标准曲线。取50mL染料溶液置于150mL具塞锥形瓶中,加入一定质量的活性炭吸附剂,在240r/min的频率下振荡吸附一定时间,过滤后吸取滤液使用分光光度计在540nm处测定其吸光度,通过标准曲线确定染料溶液的剩余质量浓度,采用式(1)和式(2)计算脱色率和染料吸附容量。

$$\eta = (1 - \rho_e / \rho_0) \times 100 \% \quad (1)$$

$$q = (\rho_0 - \rho_e) \times V / m \quad (2)$$

式中: η —脱色率,%; q —染料吸附量,mg/g; ρ_0 和 ρ_e —吸附前和吸附后的染料质量浓度,mg/L; V —染料溶液体积,L; m —污泥活性炭的质量,g。

取50mL、初始质量浓度为200mg/L的活性艳红模拟染料废水,依次投入0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5g的活性炭于恒温下(25℃)吸附一定时间达到饱和后,测定其剩余质量浓度,所得数据作吸附等温线。

2 结果与讨论

2.1 软锰矿投加量对脱色率的影响

软锰矿投加量对染料废水脱色率的影响见图1。在污泥原料中添加不同质量分数的软锰矿可以不同程度地提高污泥活性炭对染料的吸附性能,且对不同种污泥软锰矿的最适宜投加量不同。对ACP₁,当软锰矿投加量为0.5%时,脱色率增加最明显,提高到99%;对ACP₂,当软锰矿投加量为0.2%时脱色率可提高到99.8%。由图1所示,两种污泥活性炭随软锰矿投加量的变化趋势相似,并且当投加量超过2%时染料的脱色率开始下降,由此,软锰矿的投加量应控制在0.2%~2%的范围内。软锰矿的加入,一方面,在污泥的炭化活化过程中起到一定的催化造孔作用,使活性炭具有更多、孔径分布更集中的中孔,有利于吸附大分子尺寸的染料;另一方面,在对染料的吸附过程中MnO₂等金属物质起到催化氧化作用。

2.2 吸附时间对脱色率的影响

在恒温(25 ℃)下,对于初始质量浓度为 200 mg/L 的活性艳红 X-3B 模拟染料废水,维持原废水 pH 值,控制活性炭投加量为 4 g/L,考察吸附时间对脱色率的影响,结果如图 2 所示。两种污泥活性炭的变化趋势相同,脱色率在吸附开始的前 10 min 迅速增大,20 min 后随着时间的延长缓慢增加,当时间为 90 min 时脱色率基本不再改变,此时视为吸附已达平衡。

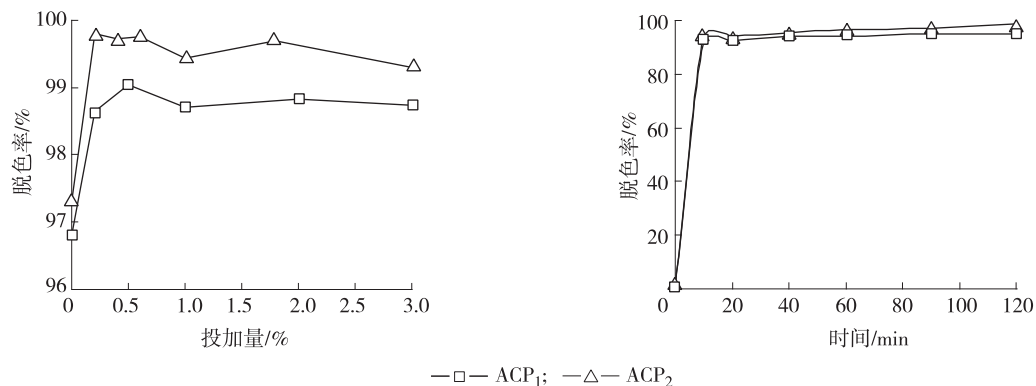


图 1 软锰矿投加量对脱色率的影响

图 2 吸附时间对脱色率的影响

Fig. 1 Effect of pyrolusite dose on dye-removal rate

Fig. 2 Effect of adsorptive time on dye-removal rate

2.3 活性炭投加量对脱色率的影响

在初始质量浓度为 200 mg/L 的活性艳红 X-3B 模拟染料废水中投加不同质量的活性炭,维持原废水 pH 值,恒温静态吸附 90 min,考察活性炭质量浓度对染料脱色率的影响,结果如图 3 所示。对于 ACP₁,当活性炭质量浓度为 4 g/L 时,脱色率达到 98.9%。对于 ACP₂,当活性炭质量浓度为 2 g/L 时,脱色率即达到 98.5%。结果显示污泥原料中含碳量和灰分对活性炭性能有较大影响,当污泥中含碳量越高、灰分越少时,其活性炭吸附性能越好。

2.4 pH 值对脱色率的影响

由于 pH 值的改变可能会造成染料结构发生变化而对研究活性炭的吸附特性造成影响。为避免此现象,在吸附实验之前用酸或碱调节活性艳红溶液的 pH 值,在最大吸收波长下测定吸光度,将其值保持恒定的范围视为该染料的稳定 pH 值范围,结果表明 pH 值在 1~11 的范围内染料处于稳定状态。在此 pH 值范围内,控制活性炭投加量为 4 g/L,吸附时间为 90 min,用盐酸或氢氧化钠将初始质量浓度 250 mg/L 的活性艳红 X-3B 模拟染料废水调节至不同 pH 值,考察 pH 值对脱色率的影响,结果见图 4。可见,两种软锰矿-污泥活性炭显示了相同的变化趋势,脱色率随 pH 值的增大而减小,ACP₁ 活性炭的下降趋势比 ACP₂ 更大,但仍能保持在 96% 以上。总体上来看,pH 值对脱色率的影响不大,在实际操作中维持原废水 pH 值即可。

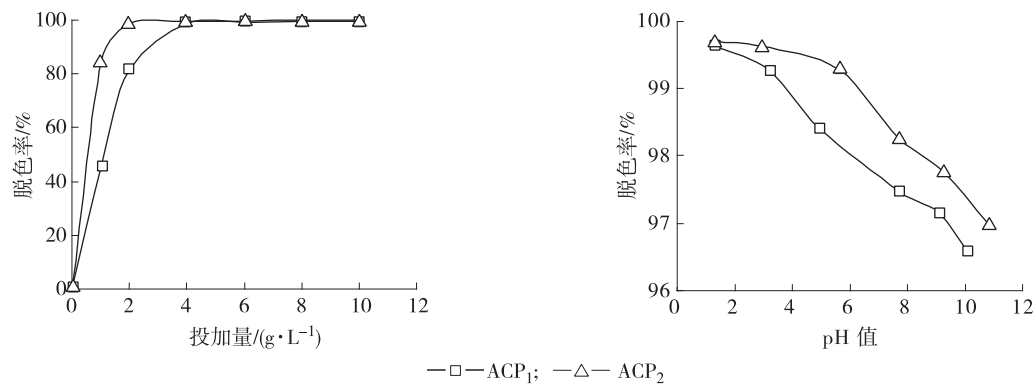


图 3 活性炭投加量对脱色率的影响

图 4 pH 值对脱色率的影响

Fig. 3 Effect of activated carbon dose on dye-removal rate

Fig. 4 Effect of pH value on dye-removal rate

2.5 吸附等温线

软锰矿-污泥基活性炭 ACP₁、ACP₂ 与其不添加软锰矿的污泥活性炭 SAC₁、SAC₂ 的吸附等温线如图 5 所示。可以看出:添加与不添加软锰矿的活性炭的吸附等温线的形状都很相似,表明软锰矿的添加并没有影响染料在活性炭上的吸附方式;软锰矿-污泥基活性炭的吸附性能相对于不添加软锰矿的污泥活性炭都有明显提高。分别由 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型的多项式回归得到的污泥活性炭的等温吸附常数列入表 2 中。可见,ACP₁ 的饱和吸附容量比 SAC₁ 增加了 52.3 mg/g,ACP₂ 比 SAC₂ 增加了 59.2 mg/g,相对于未投加软锰矿的污泥活性炭分别提高了 56.5% 和 40.9%。同时,Langmuir 模型比 Freundlich 模型更适合描述所研究的染料-活性炭吸附系统。Langmuir 模型的分离子(r)都小于 1,且 Freundlich 模型的常数(n)值都在 1~10 的范围内,表明污泥活性炭对活性艳红 X-3B 染料表现为有利吸附,且属于 I 型吸附。

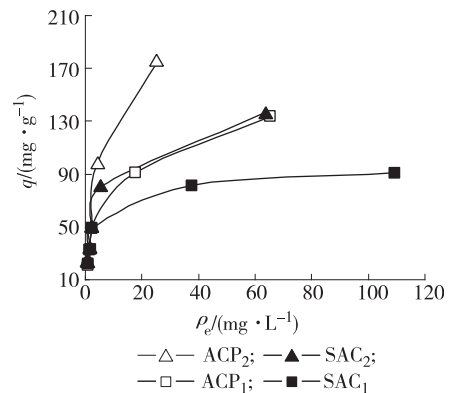


图 5 活性炭对染料的吸附等温线
Fig. 5 Adsorption isotherms of activated carbons

表 2 Langmuir 与 Freundlich 等温吸附模型参数

Table 2 Parameters fitting to Langmuir and Freundlich models

活性炭 activated carbons	Langmuir				Freundlich		
	最大吸附容量 Q_m $/(mg \cdot g^{-1})$	常数 b $/(L \cdot mg^{-1})$ constant b	分离因子 r separation factor	相关系数 R^2 correlation coefficient	常数 K $/(mg \cdot g^{-1})$ constant K	常数 n $/(g \cdot L^{-1})$ constant n	相关系数 R^2 correlation coefficient
SAC ₁	92.6	0.338	0.0146	0.9993	27.57	3.6	0.8779
ACP ₁	144.9	0.151	0.0320	0.9921	28.01	2.6	0.8986
SAC ₂	144.9	0.245	0.0200	0.9999	32.81	2.7	0.9256
ACP ₂	204.1	0.225	0.0218	0.9541	45.10	2.6	0.8893

活性炭对染料的吸附与染料分子的大小、结构、表面性质密切相关,活性艳红 X-3B 的主要发色基团为偶氮键,易被氧化而断裂成小分子有机物。在染料吸附的过程中,随着活性炭表面吸附质浓度的增加,金属物质催化氧化降解有机染料的速度增加。同时,由于活性炭吸附的部分有机物的氧化,使活性炭表面再生,因而能吸附更多的有机物,吸附和催化氧化协同进行。活性炭中起到吸附作用的主要是碳和无机组分中的锌、锰、铁、铝等金属盐,而软锰矿起催化作用的内在机理有待进一步探讨。

3 结论

添加软锰矿制备的污泥活性炭具有更好的染料吸附特性,对染料的饱和吸附容量较未投加软锰矿的污泥活性炭增加 50 mg/g 以上,最大可提高 56.5%。软锰矿的最适宜投加量因污泥种类而异,城市污水厂污泥一般控制在 0.2%~2% 的范围内。吸附实验所得到的活性炭的投加量最适为 4 g/L,吸附平衡时间 90 min,pH 值对脱色率的影响不大。活性炭对活性艳红 X-3B 模拟染料废水的吸附很好地符合 Langmuir 等温吸附模型。

参考文献:

- [1] OYA A, YOSHIDA S, ALCANIZ-MONGE J, et al. Formation of mesopores in phenolic resin-derived carbon fiber by catalytic activation using cobalt[J]. Carbon, 1995, 33(8): 1085-1090.
- [2] ZUBKOVA V, PREZHDO V, BOROWIEC P, et al. The influence of mineral matter on transport of coal plastic mass and on volume of coal charge during carbonization[J]. Fuel Processing Technology, 2005, 86(12/13): 1403-1417.
- [3] LIU Zhi-chang, LING Li-cheng, QIAO Wen-ming, et al. Effects of various metals and their loading methods on the mesopore formation in pitch-based spherical activated carbon[J]. Carbon, 1999, 37(8): 1333-1335.
- [4] MARSH H, RAND B. The process of activation of carbons by gasification with CO₂ (II). The role of catalytic impurities[J]. Carbon, 1971, 9(1): 63-72.
- [5] TOMITA A, HIGASHIYAMA K, TAMAI Y. Effectiveness of K₂CO₃ and Ni as catalysts in steam[J]. Fuel, 1981, 60: 103-114.
- [6] 陈春云, 王鹏, 庄源益. 剩余污泥吸附剂的制备及其吸附性能研究[J]. 环境科学技术, 2006, 29(8): 88-92.