

污泥衍生吸附剂对废水中酸性雪青的吸附特性研究

高元官¹, 陈霖², 秦朝琪¹, 耿红^{1*}, 程芳琴³ (1. 山西大学环境科学研究所, 山西太原 030006; 2. 太原市尖草坪区动物卫生监督所, 山西太原 030006; 3. 山西大学资源与环境工程研究所, 国家环境保护煤炭废弃物资源化高效利用技术重点实验室, 山西太原 030006)

摘要 [目的]研究污泥衍生吸附剂对废水中酸性雪青的吸附特性。[方法]以污泥粉为原料,加入锯末,用氯化锌活化,高温热解制得一种污泥衍生吸附剂(碘值为462.36 mg/g),并研究了污泥衍生吸附剂对废水中酸性雪青的吸附特性。[结果]污泥衍生吸附剂对酸性雪青吸附动力学模型拟合结果表明,100、300、400 mg/L的酸性雪青溶液都符合假二级动力学模型,其 R^2 都>0.99;100、300、400 mg/L的酸性雪青溶液到达平衡的时间分别是30、90、150 min,低浓度到达平衡的时间短,高浓度到达平衡时间长。根据热力学试验可以得出,其吸附过程在10、20、30℃下都可用Langmuir和Freundlich吸附模型很好地描述(其 R^2 都>0.99)。根据其吸附过程与液膜扩散模型和颗粒内扩散模型的拟合情况,得到液膜扩散是其吸附过程的速率控制步骤,但不是唯一速率控制步骤,而颗粒内扩散并不是其过程的速率控制步骤。[结论]使用污泥衍生吸附剂吸附废水中酸性雪青具有可行性。

关键词 污泥衍生吸附剂;酸性雪青;热力学;动力学

中图分类号 S181.3 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2015)08-205-03

Studies on Adsorption Characteristic of Sludge-derived Adsorbent for Acid Violet from Wastewater

GAO Yuan-guan¹, CHEN Lin², QIN Zhao-qi¹, GENG Hong^{1*} et al (1. Institute of Environmental Science, Shanxi University, Taiyuan, Shanxi 030006; 2. Animal Health Supervision Institute of Jiancaoping District, Taiyuan City, Taiyuan, Shanxi 030006)

Abstract [Objective] The research aimed to study adsorption characteristic of sludge-derived adsorbent for acid violet from wastewater. [Method] Taking sludge powder as raw materials, adding sawdust, activated by zinc chloride, high temperature pyrolysis to produce a sludge ramification adsorbent (its iodine value is 462.36 mg/g). The adsorption characteristic of the made sludge-derived adsorbent for acid violet was studied. [Result] By the sludge ramification adsorbent on adsorption kinetics model of acidic violet, we found that acidic violet at the concentration of 100, 300 and 400 mg/L was consistent with the pseudo-second kinetic model respectively ($R^2 \geq 0.99$). What's more, the times to reach the equilibrium were 30, 90 and 150 min for the concentration of 100, 300 and 400 mg/L in the acid violet aqueous. The time of low concentration of acid violet was shorter than the high concentration by arriving at the equilibrium. According to the thermodynamics experiment, the adsorption process could be described by the Langmuir and Freundlich adsorption models at 10, 20 and 30 °C. According to the adsorption process with film diffusion model and intra-particle diffusion process, the film diffusion was the control step of the adsorption rate process, but not the only one. However, the intra-particle diffusion was not the speed control step. [Conclusion] It suggested that acid violet wastewater can be treated by sludge derived adsorbent.

Key words Sludge derived adsorbent; Acid violet; Thermodynamics; Kinetics

近年来,越来越多的水体因印染废水而遭到污染,印染废水的治理受到人们的普遍关注。印染废水的色度值非常高,远远高于其他行业产生的废水色度值,这也是印染废水最主要的问题,而用生物化学方法降低其色度值的效果极差。因此,染料废水处理最关键的步骤便是对其进行脱色处理。目前,普遍采用吸附的方法处理,其中对生物污泥进行衍生可得到许多吸附力更强的污泥衍生吸附剂^[1-3]。

国内外这方面的研究相当多,在开始研究活性污泥对染料的吸附时,人们只注重研究从污泥厂直接得来的活性污泥对染料的吸附,并比对活性污泥对各种染料吸附的差异。如陈翠珍系统地研究了活性污泥对结晶紫和酸性品红6B还有活性黑5这3种染料的吸附机理^[4];随着这些研究的进行,人们发现活性污泥的吸附性能并不稳定,因此开始对活性污泥进行改性,以提高吸附性能,如马捷汀等研究了4种污泥、干、湿活性污泥和干、湿厌氧活性污泥对阳离子染料嫩黄X-4GL的吸附^[5];还有学者利用先进技术对活性污泥进行改进,如崔龙哲等对剩余活性污泥进行了质子化的改性,研究了质子化前后两种污泥对活性红和亚甲基蓝的吸附性能的

差异^[6];随着这些试验的进行,人们又发现在现实情况中,染料废水的理化性质要比在实验室配制的复杂得多,现实生活中的染料废水含有多种染料,并不是只有一种染料,因此人们又开始了新的研究,如王春英等研究了活性污泥对亚甲基蓝和孔雀绿混合染料的吸附性能^[7]。该试验主要研究了以锯末为碳源的污泥衍生吸附剂对废水中酸性雪青的吸附特性。

1 材料与方法

1.1 试验材料 污泥粉取自山西省太原市北郊污水处理厂,经干燥后研磨得到;氯化锌;盐酸;碘化钾(GB/T675);硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, GB/T 637);可溶性淀粉(HGB 3095);重铬酸钾(GB 1259);酸性雪青;氢氧化钠。

1.2 试验设备 研钵;马弗炉(河南鑫科仪器厂 SRLX-4-13);真空抽滤机(上海雷韵实验仪器制造有限公司);烘干箱(江苏省金坛市荣华仪器有限公司);天平,感量0.1 g;恒温干燥箱(江苏省金坛市荣华仪器有限公司);振荡器,频率240~275次/min(江苏省金坛市荣华仪器有限公司);722型可见分光光度计(上海元析仪器有限公司);回旋式振荡机(江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司);MP523-01型pH/离子浓度计(上海三信仪表厂);SPX-250B型生化培养箱(上海三信仪器设备有限公司)。

1.3 试验方法

1.3.1 吸附动力学试验。取酸性雪青0.3 g在烧杯中溶解

基金项目 国家环保部公益项目(201309009);山西省社会发展科技攻关项目(2013031305-1);山西省回国留学人员科研项目(2013-012)。

作者简介 高元官(1990-),男,山西朔州人,硕士研究生,研究方向:环境化学。*通讯作者,副教授,博士,从事环境化学研究。

收稿日期 2015-02-02

后引入容量瓶定容,配制成 300 mg/L 的溶液,从中取出 250 ml 放入锥形瓶中,并加入 0.75 g 的污泥衍生吸附剂,然后在振荡器上振荡,在室温 12 ℃,pH 2.8 下反应,分别在 3、5、10、20、30、50、120、150、200、260、320 min 时取 10 ml 过滤,取滤液测吸光度。

1.3.2 吸附热力学试验。取酸性雪青 1 g,配成 1 000 mg/L 的母液。从母液中取 5、10、15、20、25、30、35、40、45 ml 分别放入 50 ml 容量瓶中,定容,振荡摇匀,配制成 100、200、300、400、500、600、700、800、900 mg/L 的酸性雪青溶液,然后将其导入三角瓶,分别加入 0.15 g 的污泥衍生吸附剂,在 pH 2.8 下,放入 20 ℃ 的生化培养箱,12 h 后取出,测吸光度,用同样的方法做 30、40 ℃ 的热力学试验。

1.3.3 检测方法。溶液经滤纸过滤,在酸性雪青的最大波长 530 nm 下测滤液的吸光度,通过酸性雪青的标准曲线得到滤液中酸性雪青的浓度。

1.3.4 数据拟合方法。采用线性拟合法,利用最小二乘法和极值原理进行模型拟合。

2 结果与分析

2.1 最佳吸附时间的确定 由污泥衍生吸附剂对酸性雪青的吸附时间试验看出,对于 100、300 和 400 mg/L 的酸性雪青溶液,其最佳吸附时间分别为 30、90 和 150 min (图 1)。可见,酸性雪青的最佳吸附时间随着浓度的增加而增加。

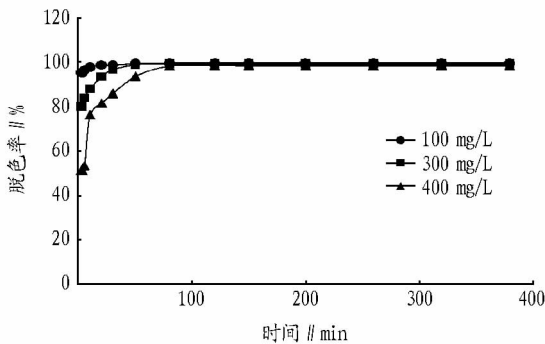


图 1 染料脱色率随时间的变化

2.2 反应级数的确定 图 2 和图 3 为 100、300、400 mg/L 的酸性雪青溶液与假一级动力学模型和假二级动力学模型的线性拟合情况(包括其拟合公式以及 R^2 的大小)。由图 2、3 看出,酸性雪青溶液的吸附动力学模型符合假二级动力学模型,这说明影响酸性雪青染料吸附速率的因素有两个。

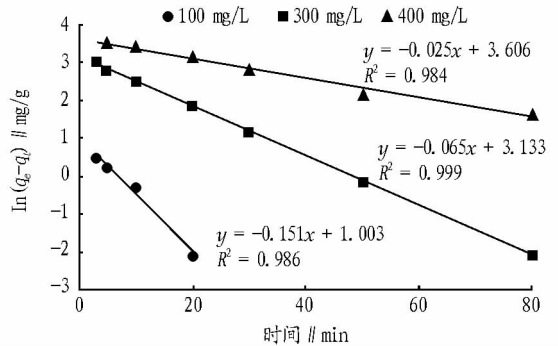


图 2 假一级动力学拟合曲线

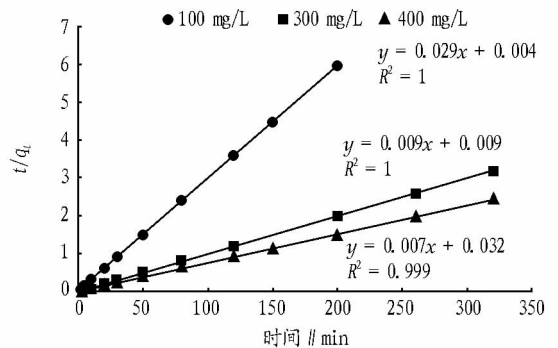


图 3 假二级动力学拟合曲线

从计算得到的各动力学模型参数(表 1)可知,假二级动力学模型所计算出来的平衡吸附容量与试验测得的非常相近,而与假一级动力学模型计算所得的相差较远,这进一步说明了假二级动力学模型可以很好地描述其吸附过程,同时也可以很好地用假二级动力学方程来预测酸性雪青染料的平衡吸附容量。

表 1 动力学拟合参数

浓度//mg/L	假一级反应动力学模型				假二级反应动力学模型			
	$q_{e, \text{exp}}$	$q_{e, \text{cal}}$	R^2	K_1	$q_{e, \text{cal}}$	f	R^2	K_2
100	33.5	1.940	0.986 1	0.242	33.40	0.299	1.000 0	0.213 00
300	99.9	22.956	0.999 7	0.150	101.01	1.110	1.000 0	0.010 00
400	131.9	36.850	0.984 1	0.059	133.30	1.060	0.999 6	0.001 76

注: $q_{e, \text{exp}}$ 表示由试验得出的平衡吸附容量; $q_{e, \text{cal}}$ 表示由模型计算得出的平衡吸附容量。

2.3 吸附速率主控步的确定 等温条件下,多孔吸附剂的吸附一般有 3 个步骤:首先是吸附质分子在颗粒表面的薄液层中扩散,其次是在吸附剂颗粒内部扩散,最后是吸附在细孔内的吸附位上。吸附过程总速率取决于上述过程最慢的一步。在通常的物理吸附中,上述最后一步的吸附反应速率很快,总吸附速率由膜扩散或颗粒内扩散控制。因此要确定吸附速率控制步骤,必须考虑两个过程,即液膜扩散和颗粒内扩散。

由液膜扩散拟合结果(图 4)可知,对于 100、300、400

mg/L 酸性雪青染料,其液膜扩散的拟合程度 R^2 都 > 0.9 ,这说明其吸附过程可以用液膜扩散模型来描述。由于其拟合直线都不经过原点,可知其不是速率控制的唯一因素。由颗粒内扩散拟合结果(图 5)可知,对于 100、300、400 mg/L 酸性雪青染料,其线性拟合程度都不是很好,其 R^2 都 < 0.9 ,并且呈现出多线段性。随着浓度的提高,这种多线段性趋于明显,这说明吸附过程有多个步骤发生,同时说明吸附剂内部扩散不是吸附过程的控制步骤。

2.4 Langmuir 和 Freundlich 的热力学拟合 污泥衍生吸

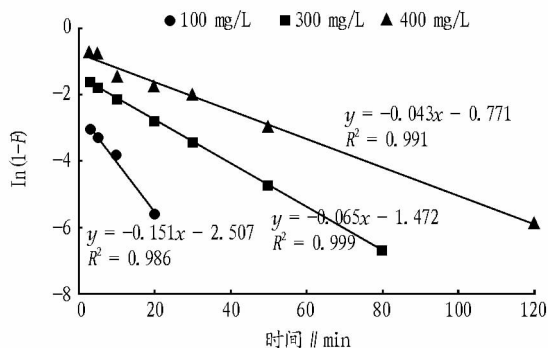


图4 液膜扩散拟合曲线

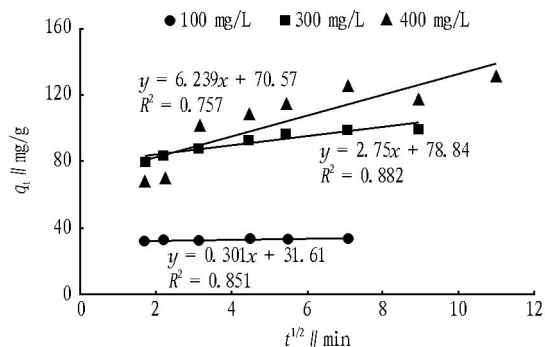


图5 颗粒内扩散拟合曲线

附剂对酸性雪青的吸附热力学模型在 10、20、30 ℃ 下可用 Langmuir 吸附模型很好地描述(图 6), R^2 在 0.992 0 ~ 0.991 4 之间,也可以用 Freundlich 吸附模型很好地描述(图 7), R^2 在 0.990 4 ~ 0.994 7 之间。

表 2 显示,随着温度的升高,Langmuir 常数 K_l 和污泥衍生吸附剂对酸性雪青的吸附容量 q_m 都增大,当温度为 30 ℃ 时,吸附容量 q_m 达到 312.5 mg/g。这说明污泥吸附剂对酸性雪青的吸附过程是一个吸热过程。对于 Freundlich 等温吸附方程,其中有两个参数 $1/n$ 和 K_f , K_f 的大小在一定程度上可以反映吸附性能的好坏, K_f 随着温度的升高而升高,表明随着温度的升高其吸附性能变好,这说明其吸附过程是一个吸热过程。 $1/n$ 在一定程度上可以表示吸附的难易程度,当 $1/n$ 在 0.1 ~ 0.5 之间时,其容易吸附。该试验中, $1/n$ 在 0.196 2 ~ 0.210 9 之间,可以看出污泥衍生吸附剂对酸性雪青的吸附是较容易进行的。

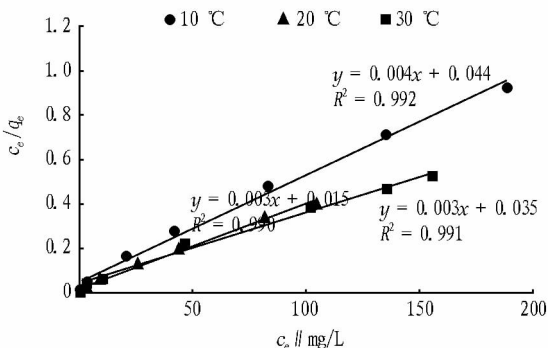


图6 Langmuir 热力学拟合曲线

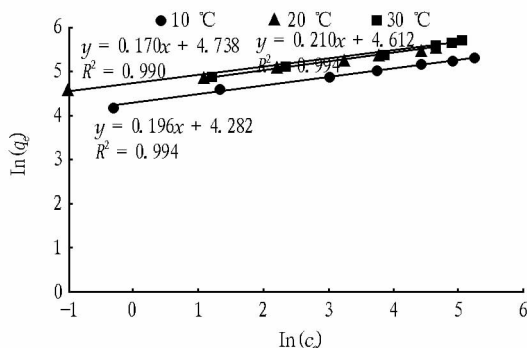


图7 Freundlich 热力学曲线拟合

表2 热力学参数

温度 ℃	Langmuir			Freundlich		
	K_l	q_m	R^2	K_f	$1/n$	R^2
10	0.109	204.08	0.992 0	72.44	0.196 2	0.994 2
20	0.252	263.15	0.990 6	114.24	0.170 1	0.990 4
30	0.386	312.50	0.991 4	130.74	0.210 9	0.994 7

3 结论

(1) 不同浓度的酸性雪青溶液其最佳吸附时间是不同的,随着浓度的增加,吸附时间相应增加。

(2) 吸附过程符合假二级动力学模型,其 $R^2 > 0.99$,用假二级动力学方程可以预测酸性雪青染料的平衡吸附容量。

(3) 吸附过程可以用液膜扩散模型来描述($R^2 > 0.9$),但由于其拟合直线不经过原点,说明液膜扩散并不是速率控制的唯一因素。在与颗粒内扩散模型拟合时,拟合线呈现出多线段性,且随着酸性雪青浓度的提高,这种多线段性趋于明显,说明吸附过程有多个步骤发生,同时说明吸附剂内部扩散不是吸附过程的控制步骤。

(4) 热力学试验表明,其吸附热力学模型在 10、20、30 ℃ 下既可用 Freundlich 吸附模型很好地描述,也可以用 Langmuir 吸附模型很好地描述,其 R^2 都 > 0.9 。污泥衍生吸附剂在 30 ℃ 时对酸性雪青的吸附性能最好,说明此过程是一个吸热过程; $1/n$ 在 0.1 ~ 0.5 之间时,吸附较容易进行。

参考文献

- [1] 金洁蓉,张丽娜,杨春和. 秸秆活性炭对印染废水的净化与吸附作用研究[J]. 安徽农业科学,2014,42(14):4397-4398.
- [2] CHU H C, CHEN K M. Reuse of activated sludge biomass: I. Removal of basic dyes from wastewater by biomass[J]. Process Biochemistry,2002,37:595-600.
- [3] 欧阳云,席劲瑛,王智超,等. 城市污水处理厂污泥对水中硫化物的吸附特性[J]. 中国环境科学,2014,34(4):930-934.
- [4] 陈翠珍. 活性污泥对染料废水吸附性能的研究[J]. 河南工程学院学报,2008,20(1):59-62.
- [5] 马捷汀,代瑞华. 不同污泥对印染废水中残余染料的吸附特性[J]. 净水技术,2011(5):160-165.
- [6] 崔龙哲,吴桂萍,邓克俭. 质子化剩余污泥吸附染料的性能及机理[J]. 化工学报,2007(5):1290-1295.
- [7] 王春英,刘茹,黄晓霞. 活性污泥对混合阳离子染料的吸附研究[J]. 环境污染与防治,2010(7):44-48.