

污泥半焦对亚甲基蓝的吸附

陈 颖,杨嘉谟,郭 萍,黄升谋*

(武汉工程大学环境与城市建设学院,湖北武汉 430074)

摘 要:利用污泥半焦的吸附性能对亚甲基蓝溶液进行吸附实验,并得出最佳条件.结果表明,反应温度为 40 ℃,溶液 pH 值为 11,半焦投加量为 2 g/L,吸附时间为 30 min,亚甲基蓝的质量浓度为 15 g/L 时,污泥半焦对亚甲基蓝的脱色率可高达 89.79%,污泥半焦具有良好的吸附效果,对亚甲基蓝的吸附行为符合 Langmuir 等温方程.

关键词:污泥;半焦;亚甲基蓝;吸附

中图分类号:X705

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.12.014

0 引 言

污泥是城市污水处理厂的伴随产物,随着污水处理量增加,污泥量也在不断增加.全国污水处理厂污泥的规范化处置率不到 20%,而处理的方法主要是填埋,甚至有一些农户将污泥直接拉到田里做有机肥,随意大量施用污泥容易导致严重的环境和卫生风险^[1].如何让污泥二次利用又不产生大量的污染是目前我们所要研究的问题.染料废水主要来源于染料和染料中间体生产及印染行业,染料废水成分复杂、水质变化大、颜色深、难以生物降解,进入水体后影响水生植物的光合作用,从而破坏水中生态平衡,引起环境问题^[2].本文采用对污泥进行热裂解,热解是在不向反应器

内通入 O₂、H₂O 或空气的条件下,加热使含碳有机物发生热化学分解,得到液体(生物油)、固体(半焦)和富含氢气的气体产物的过程^[3].本文以有机染料亚甲基蓝为吸附质,污泥热解后所产生的半焦为吸附剂,对其亚甲基蓝脱色进行研究分析.得出最佳条件,本课题为进一步研究污泥的再次利用奠定了基础,同时对污泥半焦去除亚甲基蓝脱色具有实际意义.

1 材料仪器与方法

1.1 原料

荆州市污水处理厂脱水后的污泥经 650 ℃热解所产生的半焦,使用前经 110 ℃烘干 2 h,过 0.090 mm(170 目)筛,其成分如表 1 所示.

表 1 污泥的元素及工业分析

Table 1 Ultimate and proximate analysis of sludge

成分	元素分析(w/%)					工业分析(w/%)			
	C	H	O	N	S	水分	灰分	挥发分	固定碳
污泥	19.64	3.24	21.00	3.40	0.48	20.6	74.8	0.87	3.73

1.2 实验试剂与仪器

实验用水为蒸馏水,亚甲基蓝(CP),氢氧化钠,盐酸.水浴恒温振荡器(SHA-C),101C-1 型干燥箱,PP-15 型 pH 计,分光光度计(721),低速离心机(KDC-80)等.

1.3 实验方法

向容量为 250 mL 的高压聚乙烯瓶中加入初始浓度为 C₀ 的亚甲基蓝废水 100 mL,用 0.01 mol/L

的 NaOH 或 HCL 调节溶液的 pH,加入质量为 M 的污泥热解所产生的半焦,在频率为 150 r/min 一定温度下的水浴中振荡吸附,振荡后放入低速离心机进行离心分离^[4].取出离心液在亚甲基蓝的最大吸收波长 665 nm 处测定其吸光度,通过吸光度在亚甲基蓝溶液的标准曲线中求的水溶液中浓度 C₁,通过公式(1)计算出脱色率(%).

$$\text{脱色率}(\%) = (C_0 - C_1) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

收稿日期:2011-11-23

作者简介:陈 颖(1985-),男,湖北武汉人,硕士研究生.研究方向:环境工程.

指导老师:黄升谋,男,博士,襄樊学院教授.研究方向:环境工程.*通信联系人

2 结果与讨论

2.1 等温吸附平衡分析

取 100 mL 亚甲基蓝溶液在 15、25、50、100、200、300 mg/L 条件下加入 1 g/L 污泥半焦, 20 °C 情况下在摇床里震荡 1 h. 平衡浓度 C 和吸附量 X 的关系如图 1. 由图 1 可以看出, 随着亚甲基蓝浓度的增大, 污泥半焦对其的吸附量也随之提高, 这表明污泥半焦能够有效地吸附使亚甲基蓝脱色, 但达到一定吸附量后反应逐步趋于稳定.

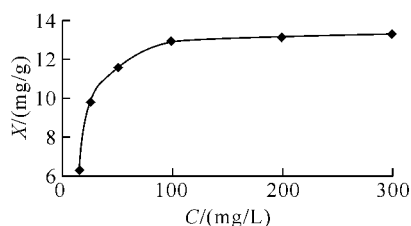


图 1 平衡浓度和吸附量的关系

Fig. 1 Adsorption equilibrium and concentration relationship

2.2 吸附等温线

分别采用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程对试验数据进行拟合, Langmuir 吸附等温方程为^[5]:

$$X = X_m C_e k_L / (1 + k_L C_e)$$

式中: X_m 为饱和吸附量, mg/g; C_e 为平衡质量浓度, mg/L; k_L 为吸附常数.

Freundlich 吸附等温方程为^[5]:

$$\lg X = \lg k_F + 1/n \lg C_e$$

式中: k_F 、 $1/n$ 为与反应键能有关的经验常数, 其中 $0 < 1/n < 1$.

结果如表 2 所示, 当 $1/n$ 介于 0.1~0.5 之间时, 表示吸附质易于被吸附^[6], 故亚甲基蓝易于被半焦吸附.

表 2 吸附等温线模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters of adsorption isotherm model

吸 附 剂	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	$X_m /$ (mg/g)	$k_L /$ (L/mg)	R_L^2	k_F	n	R_F^2
半焦	13.68	0.14	0.999 8	5.24	0.181 7	0.970 3

由表 2 知, 污泥半焦对亚甲基蓝的饱和吸附量分别为 13.68 mg/g. Langmuir 方程能够较好地拟合污泥半焦吸附过程. 以上结果表明, 污泥半焦对亚甲基蓝的吸附属于单分子层吸附.

2.3 吸附平衡时间的确定及吸附速率

2.3.1 吸附平衡时间的确定 向 100 mL 质量浓度为 15 mg/L 的亚甲基蓝溶液中, 按照 1 g/L 的投加量加入污泥半焦, 在 20 °C 下磁力搅拌, 分别于 5、10、15、30、60、120 min 取样进行分析. 其动

力学曲线如图 2 所示.

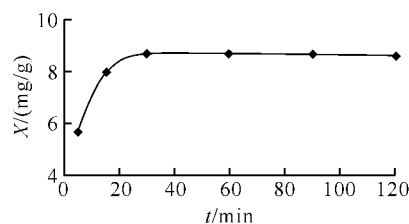


图 2 污泥半焦吸附去除亚甲基蓝动力学

Fig. 2 Kinetics of removal of Methylene Blue by Sludge Char

由图 2 可以看出, 反应初期污泥半焦对亚甲基蓝溶液快速吸附, 随着时间的增加, 亚甲基蓝的吸附容量达到平衡. 污泥半焦的吸附平衡时间为 30 min.

2.3.2 吸附速率 为了分析污泥半焦对亚甲基蓝的吸附速率, 采用 2 种吸附动力学模型来对图 2 中的数据进行处理.

颗粒内扩散方程^[7]:

$$q = k_p \times t^{0.5} \quad (2)$$

准二级吸附动力学方程^[8]:

$$t/q_e = 1/k q_e^2 + t/q_e \quad (3)$$

式(2)(3)中: q_e 为平衡吸附量, mg/g; q_t 为 t 时刻的吸附量, mg/g; k 为二级吸附速率常数, g/(mg · h); k_p 为颗粒内扩散常数 [mg/(g · min^{0.5})].

用上述 2 种动力学方程对图 2 实验所得 q 、 t 数据进行拟合得到的动力学曲线见图 3、图 4.

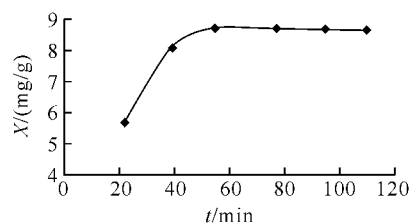


图 3 颗粒内扩散动力学曲线

Fig. 3 Kinetics curve of particle within diffusion

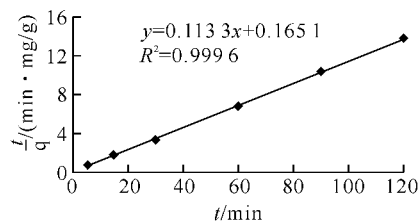


图 4 准二级吸附动力学曲线

Fig. 4 Adsorption kinetics curve of pseudo-second-order

若亚甲基蓝溶液在污泥半焦上的吸附速率由颗粒内扩散控制, 则 q 与 $t^{0.5}$ 的关系应该是一直线^[8-9], 而图 3 表明, 亚甲基蓝溶液在半焦表面的吸附不能用颗粒内扩散方程来描述, 说明颗粒内扩散不是该吸附的控制步骤. 由准二级吸附动力

学方程拟合出的方程为: $t/q = 0.1133t + 0.1651$, 相关系数 $r = 0.9996$, 表明准二级吸附动力学方程能够反映亚甲基蓝在污泥半焦上的吸附机理, 整个吸附过程包含了外部液膜扩散、颗粒内部扩散和表面吸附等^[10], 其准二级吸附速率常数 $k_2 = 0.0778 \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$.

2.4 污泥半焦吸附影响因素

2.4.1 温度的影响 取 100 mL 浓度(体积比)为 15 mL/L 亚甲基蓝溶液在摇床里震荡 30 min, 投加量为 1 g/L, 温度为别取 10、20、30、40、50、60 °C, 考察溶液的温度对亚甲基蓝的去除率的影响, 结果如图 5 所示.

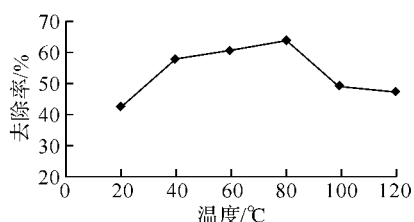


图 5 温度对吸附效果的影响

Fig. 5 Effect of temperature on adsorption property

由图 5 可以看出, 温度对半焦的吸附效果有很大影响, 随着温度的升高, 染料的吸附去除率缓慢增加, 40 °C 时达到最佳, 当温度进一步升高去除率则开始下降, 通过试验, 确定吸附温度为 40 °C.

2.4.2 pH 值的影响 取 100 mL 浓度(体积比)为 15 mL/L 亚甲基蓝溶液在摇床里震荡 30 min, 投加量为 1 g/L, 调节 pH 分别为 1.12、3.63、5.62、7.35、9.37、11.62, 温度为 40 °C. 考察溶液的 pH 值对亚甲基蓝去除率的影响, 结果如图 6 所示.

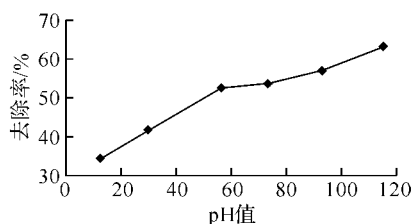


图 6 pH 值对吸附效果的影响

Fig. 6 Effect of pH on adsorption property

由图 6 可知, 溶液的 pH 对吸附的影响很大, 脱色率随着初始 pH 的增加而提高. 在碱性溶液中脱色率高的原因可能是污泥半焦中酸性官能团的影响, 而本身污泥半焦在中性条件下吸附性能比较高, 故溶液中 H^+ 的减少导致了脱色效率的升高. 但考虑到碱性越大, 调节 pH 的难度增大, 容易影响溶液初始浓度, 故最佳 pH 取 11.

2.4.3 污泥半焦投加量的影响 质量浓度为 15 mL/L 亚甲基蓝溶液在摇床里震荡 30 min, 调

解 pH 为 11. 投加量分别为 0.5、1、15、2、2.5、3 g/L, 温度为 40 °C, 考察不同用量的污泥半焦对亚甲基蓝去除率的影响, 结果如图 7.

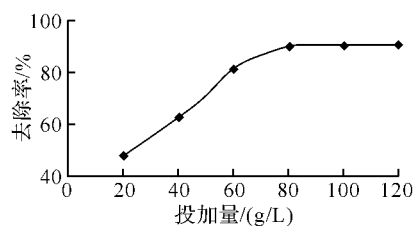


图 7 投加量对吸附效果的影响

Fig. 7 Effect of the dosage on adsorption property

由图 7 可以看出, 随污泥半焦投加量的增加, 亚甲基蓝的去除率也增加, 但当污泥半焦投加量超过 2 g/L 时, 亚甲基蓝去除率增加趋于平缓, 故取最佳投加量为 2 g/L.

3 结 语

a. 半焦具有一定的吸附性能是因为半焦的化学组成和结构特点决定的. 污泥半焦对亚甲基蓝的吸附符合 Langmuir 等温式, 表明半焦易于吸附亚甲基蓝, 吸附属于单分子层吸附. 准二级吸附动力学方程能够很好地描述亚甲基蓝在半焦上的吸附动力学行为.

b. 污泥半焦对亚甲基蓝的吸附受 pH 值、半焦投加量、反应时间的影响, 污泥最佳条件 pH 为 11, 投加量为 2 g/L, 温度 40 °C, 在最佳条件下, 吸附时间为 30 min, 污泥半焦对质量浓度为 15 g/L 的亚甲基蓝的脱色率 89.79%.

c. 试验证明利用污泥半焦去除亚甲基蓝是可行的, 其具有成本低、工艺简单、以废治废等优点, 对于废弃物的再利用及环境保护具有一定的参考价值.

参考文献:

- [1] 周春峰. 城市污泥处理现状及对策分析[J]. 现代商贸工业, 2007, 19(10): 288.
- [2] 李冬, 尹国杰. 改性煤矸石吸附亚甲基蓝的研究[M]. 非金属矿, 2008, 31(4): 59-61.
- [3] 郭建维, 宋晓锐, 崔英德. 流化床反应器中生物质的催化裂解气化研究[J]. 燃料化学学报, 2001, 29(4): 319-322.
- [4] 陈敏婷, 孙水裕, 刘敬勇. 改性污泥焚烧灰渣吸附亚甲基蓝的实验研究[J]. 广东化工, 2010, 39(8): 67-68.
- [5] 成功, 夏东升, 曾庆福. 微波活化赤泥对分散艳蓝 E-4R 的吸附去除研究[J]. 工业用水与废水, 2008, 39(4): 43-46.
- [6] 唐受印, 戴友芝. 水处理工程师手册[M]. 北京: 化学

- 工业出版社, 2000.
- [7] 李洁莹, 陈金龙, 费正皓, 等. 大孔吸附树脂对邻甲酚的吸附行为研究[J]. 离子交换与吸附, 2004, 20(5): 430-437.
- [8] 陈春云, 庄源益, 刘斐. 干活性污泥吸附水中染料的试验研究[J]. 环境科学与技术, 2004, 27(1): 1-2.
- [9] 涂逢樟, 姚辉梅. 分光光度法研究粉煤灰对亚甲基蓝的吸附及其机理研究[J]. 光谱实验室, 2010, 27(3): 1117-1121.
- [10] 彭峰, 何丕文. 不同温度热解残余生物质半焦对磷的吸附[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(1): 405-407, 411.

Adsorption of methylene blue by sludge char

CHEN Ying, YANG Jia-mo, GUO Ping, HUANG Sheng-mou

(School of Environment and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The adsorption properties of sludge char to ethylene blue was investigated and the optimized condition was achieved. The results showed that decoloration efficiency sludge char to ethylene blue could be up to 89.79% when the temperature was at 40 °C, the pH value was 11, the adsorption time was 30 min and the concentration of sludge char and methylene blue were 2 g/L and 15 g/L respectively. Sludge char had good adsorption abilities to ethylene blue and the adsorption behavior was in accordance with Langmuir isotherm equation.

Key words: sludge; char; ethylene blue; adsorption

本文编辑: 龚晓宁



(上接第 56 页)

Performance evaluation of several collectors in phosphate ore flotation for desilication

ZHU Wen¹, PENG Guang-ju², HE Dong-sheng¹, MEI Yin¹, ZHANG Ze-qiang¹

(1. School of Environment and Civil Engineering, National Research Center of Phosphorus Resource Utilization,

Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Guilin Institute of Geology and Mineral Resources, Guilin 541004, China)

Abstract: To evaluate the effect of several collectors on desilication flotation of phosphate ore, the contrast tests of positive and reverse flotation were carried out taking phosphate scrub tailings in Yunnan Haikou as samples. The results from positive and reverse flotation using conventional fatty acid and amine as collectors show that the selectivity of fine particle activated by calcium and magnesium ions is poor. Modifying the composition of collector by mixing different surfactants and decreasing the fatty acid amount in the collector can have a synergistic advantage over the use of a single fatty acid. As a result the selectivity of phosphate flotation or beneficiation efficiency of desilication increased obviously.

Key words: phosphate ore; desilication; collector

本文编辑: 龚晓宁