

DOI:10.16799/j.cnki.esdqyfh.2023.03.030

污水处理厂生化污泥质活性炭的制备及吸附特性

王由好¹, 朱五星²

[1.上海市市政工程设计研究总院(集团)有限公司天津分公司,天津市 300222;2.上海市市政工程设计研究总院(集团)有限公司,上海市 200092]

摘要:以生化污泥为原料,ZnCl₂为改性剂,在550℃条件下制备了污泥活性炭。考察了不同初始pH对活性污泥炭吸附次甲基蓝效果的影响,并进行了等温曲线和动力学模型的拟合。SEM图像结果显示制备的污泥活性炭表面粗糙,中空结构发达,制备过程中碳元素损失较多。试验结果表明,在研究范围内,活性污泥炭对次甲基蓝的吸附值随pH的增大而升高,但在3~9的区间内影响有限。Langmuir吸附等温线、伪二级动力学模型更贴合活性污泥炭对次甲基蓝的吸附过程。

关键词:污泥;活性炭;吸附;改性

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 1009-7716(2023)03-0125-04

0 引言

随着我国城市化进程的加速,城市工业和人口的增加都在不断考验着城市环境的承载力。为改善城市居住环境,新建了大量的城市污水处理厂,同时老旧的污水处理厂进行升级改造,这不可避免的导致污泥急剧增加^[1-2]。污泥中通常含有重金属元素,并存在多种致病微生物,直接回用难度大,考虑到污泥中含有大量的有机物,使用剩余污泥炭化制备具有良好吸附性能的污泥活性炭可实现污泥的减量化,资源化,无害化,达到危险废弃物综合利用的目的^[3-4]。使用污泥活性炭代替传统活性炭对水及大气中的污染物吸附去除具有良好的经济和社会效益,目前已引起国内外研究人员的高度关注^[3-4]。以污水处理厂产生的污泥为原料,张伟通过热解法制备的污泥活性炭用于Cr(VI)的去除研究,发现污泥活性炭对Cr(VI)的去除是一个吸附过程^[7],并伴随着还原耦合;刘亚纳研究发现次甲基蓝在污泥活性炭上的吸附符合Langmuir等温方程^[8];污泥未经预处理直接炭化而得的活性炭比表面积小,因此在炭化前一般都会对污泥进行预改性^[9]。

本研究以生物污泥为原料制得污泥活性炭,将其应用于含印染废水的污水处理中,着重研究活性

污泥炭在吸附处理有色染料中过程与机理,以期污泥炭在处理含印染废水的应用提供一些理论指导。

1 材料与方法

1.1 试验仪器及材料

1.1.1 试验仪器

UV-8000紫外可见分光光度计(上海元析仪器有限公司);DHG-9075A电热干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司);AB204-S电子天秤(梅特勒-托利多);85-2数显恒温磁力搅拌器(杭州仪表电机有限公司);SX2-4-10N马弗炉(上海精学科学仪器有限公司)。

1.1.2 试验材料

污泥取自杭州某污水处理厂污泥厂房中压滤后的二沉污泥。氯化锌(上海阿拉丁科技有限公司,分析纯),次甲基蓝(上海阿拉丁科技有限公司,指示剂级)。

1.2 试验方法

1.2.1 污泥活性炭的制备

取饼状污泥,自然通风晾干后放于105℃的鼓风干燥箱中直至含水率低于10%,研磨,过200目标准筛。用3 mol/L的氯化锌溶液浸没筛分后的干污泥,室温下交联24h,上层液体回收,污泥取出后烘干后使含水率在20%以下。将改性烘干后的污泥移至马弗炉中,在550℃下活化60 min,取出后用70℃热水洗去污泥表面的焦油并烘干,即制的氯化锌改性的污泥活性炭。

1.2.2 吸附试验

(1)碘吸附值测定

收稿日期:2022-05-05

基金项目:水体污染控制与治理科技重大专项(2014ZX07215-001)

作者简介:王由好(1990—),男,硕士,工程师,从事排水工程设计工作。

以碘吸附值表示污泥活性炭的吸附性能,其值可依据《煤质颗粒活性炭试验方法—碘吸附值的测定》(GB/T 7702.7—2008)中的方法进行检测。

(2)次甲基蓝值测定

取定量污泥炭置于反应瓶中,加入次甲基蓝溶液,放于恒温搅拌器上一定时间,待吸附饱和后静置,取上清液用分光光度计在 664 nm 下检测次甲基蓝光度值,通过次甲基蓝浓度—吸光度标准曲线计算其浓度。次甲基蓝在污泥活性炭上的吸附量计算见式(1):

$$q = V(C_0 - C) / m \quad (1)$$

式中: q 为活性炭吸附量,mg/g; V 为次甲基蓝溶液体积,L; C_0 为次甲基蓝溶液起始浓度,mg/L; C 为吸附过程结束溶液中次甲基蓝浓度,mg/L; m 为污泥活性炭投加量,g。

(3)溶液 pH 对污泥炭吸附特性的影响试验

向装有 100 mL 浓度为 100 mg/L 的次甲基蓝溶液的锥形瓶内加入 1 g 污泥活性炭,调整不同 pH,在 20℃ 下搅拌反应 120 min,考察次甲基蓝在不同溶液 pH 值条件下,被污泥活性炭吸附的效果。

2 结果与讨论

2.1 污泥炭的表面结构表征

原污泥、污泥活性炭在扫描电子显微镜放大 5 000 倍的表面形态见图 1,图 1(a)为原污泥,图 1(b)为污泥活性炭。

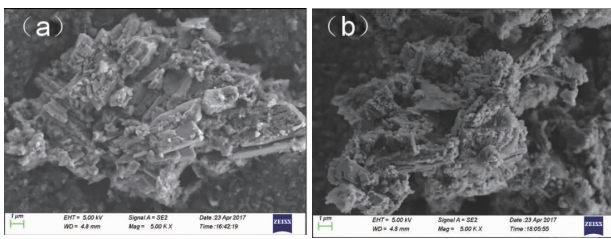


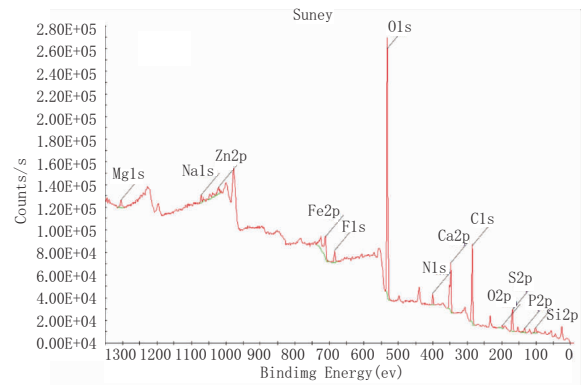
图 1 污泥及污泥炭电镜扫描图

相较于图 1(a)中较为光滑的污泥表面,图 1(b)中的污泥炭表面更为粗糙,表面孔隙更为发达,通过这一现象我们可以认为污泥炭拥有更好的吸附能力,同时也显示高温下有大量有机物挥发散失。

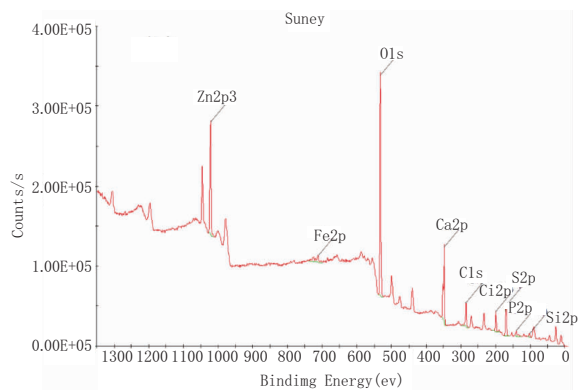
关于污泥炭热解转化的机理一般认为如下^[12]:

(1)温度在 300℃ 以上时,污泥中蛋白类化合物分解

转化为含氮小分子化合物,并以胺或氨的形式从固体中析出,污泥的含氮量降低;(2)温度在 390℃ 以上时,糖类化合物基团支链断裂,最终转移变性;(3)温度在 450℃ 以内时,脂肪族化合物转化为挥发物,转移至气相中。原污泥、污泥活性炭的 XPS 谱图及成分分析见图 2 和表 1,图 2(a)为原污泥,图 2(b)为污泥活性炭。与原污泥相比,高温热解活化后的污泥炭中碳元素含量降低幅度大,氮元素未检测出,氧元素的含量有所上升。这可能是由于污泥在炭化的过程中挥发性物质直接挥发,大分子有机物发生断键及基团转变成为挥发性小分子后间接挥发,而氧元素由于和 Ca,Fe,Si 等元素组成热稳定化合物不易流失,所以出现了氧元素测量结果偏高,而碳及氮元素偏低甚至没有的现象。



(a)原污泥



(b)污泥炭

图 2 污泥及污泥炭 XPS 谱图

2.2 污泥炭碘吸附值

通过上述测定方法测定制备污泥炭的碘吸附值,其结果为 186 mg/g,较普通活性炭偏低^[13],造成这种差距的原因见表 1,主要是在制备的污泥活性炭中碳含量偏低。另外,污泥活性炭在孔径上与普通活

表 1 污泥及污泥炭元素成分表

污泥成分	O	C	Ca	S	Fe	N	Na	Zn	Si	Cl
原污泥	41.8%	35.8%	4.4%	4.6%	2.6%	2.8%	0.7%	0.6%	2.0%	0.5%
污泥炭	51.8%	13.8%	8.5%	8.5%	1.6%	-	1.3%	4.1%	3.27%	2.25%

性炭存在差异,对碘的吸附能力不及后者。

2.3 溶液 pH 值对污泥炭吸附特性的影响

不同起始溶液 pH 值条件下,污泥活性炭吸附情况见图 3,随着溶液初始 pH 的增加,污泥炭对次甲基蓝的吸附量逐渐提高,但当 pH 值处于 3~9 之间时,pH 值对次甲基蓝去除效果的影响不明显。溶液中 pH 值的高低会影响吸附剂和吸附质的带电电荷,而吸附剂和吸附质所带电荷的多寡可改变它们之间的静电作用,进而影响吸附效果^[14-15]。在溶液呈强碱性时,大量的 OH⁻ 被吸附在污泥活性炭表面,同时由于官能团去质子化作用使其表面带有负电形成吸附活性位点,而次甲基蓝带有正点电荷,因此碱性条件促进了污泥活性炭对次甲基蓝的吸附作用;在强酸条件下,溶液中的 H⁺ 与次甲基蓝形成竞争吸附效应,所以在强酸条件下污泥活性炭对次甲基蓝的吸附效果变差。一般污水处理厂污水 pH 大多处于 4~9 之间,因此,pH 对污泥活性炭在实际中的应用影响较小。

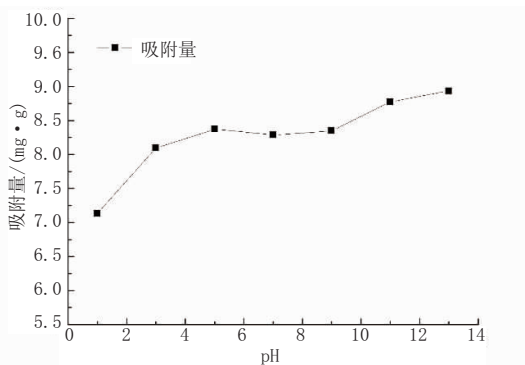


图 3 起始 pH 值对次甲基蓝吸附效果的影响

2.4 吸附等温曲线

活性炭结构中丰富而发达的孔隙是其拥有优良吸附效果的重要原因^[16]。活性炭对有机物的吸附机理主要表现为物理吸附和化学吸附,溶液中的平衡浓度 C_e 和固体吸附剂吸附量 q_e 的关系与吸附类型密切相关,Langmuir 等温曲线、Freundlich 等温曲线对染料在活性炭上的吸附均有较好的表达性^[16],通过模型拟合结果可对吸附类型作出较为准确的判断。

线性方程表述 Langmuir 吸附等温方程见式(2):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (2)$$

Freundlich 吸附等温方程线性表达式见式(3):

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3)$$

式中: q_e 为次甲基蓝平衡吸附量,mg/g; Q_m 为污泥碳对次甲基蓝单层最大吸附量,mg/g; C_e 吸附平衡时溶

液中次甲基蓝的浓度,mg /L; b 为吸附平衡常数, L/mg; $K_f, 1/n$ 为 Freundlich 常数。污泥活性炭对次甲基蓝的吸附过程的拟合结果见图 4 和图 5,拟合数据见表 2。

表 2 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程拟合结果

温度 /°C	Langmuir Isotherms			Freundlich Isotherms		
	$Q_m/(mg \cdot g^{-1})$	$b/(L \cdot mg^{-1})$	R^2	K_f	$1/n$	R^2
20	14.035 09	0.131 815	0.996	4.953 032	0.192 6	0.936
30	15.082 96	0.152 337	0.994	5.697 343	0.190	0.906
40	17.448 96	0.144 85	0.993	6.370 64	0.185	0.866

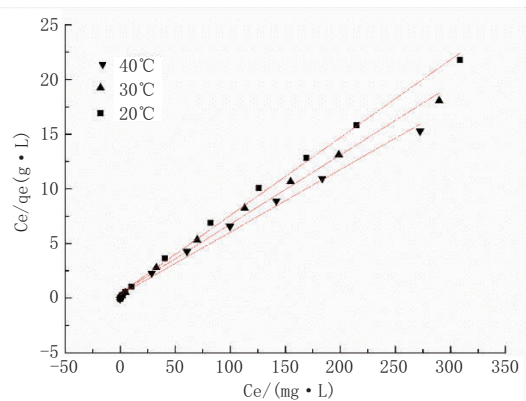


图 4 langmuire 吸附等温曲线

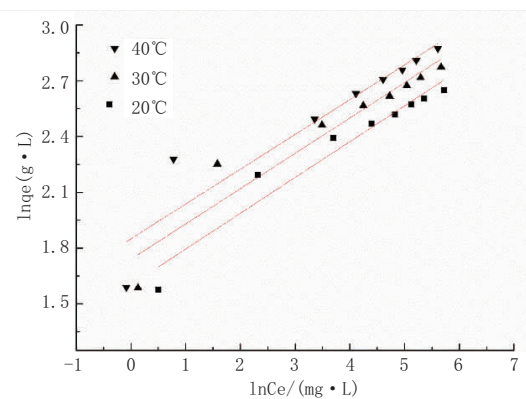


图 5 freundlich 吸附等温曲线

根据图 4,由 langmuire 等温线可知,饱和吸附量随着 Q_m 随着温度的升高而逐渐升高,说明污泥活性炭对次甲基蓝的吸附过程属于吸热反应。而表示污泥活性炭吸附能力的 b 则随着温度的升高先升高后降低,温度为 30°C 时对次甲基蓝的吸附能力最强,这与张伟等^[18]关于污泥活性炭吸附 Cr(VI)过程中吸附能力随温度升高而升高的结论有所差异。这可能是由于污泥活性炭对 Cr(VI)有一定的还原作用,使部分被吸附的 Cr(VI)还原成 Cr(III)后脱附溶于水中,从而保证吸附活性位点充足;而污泥炭对次甲基蓝的吸附局限于有限的吸附位点,温度过高可导致脱附速率加快,从而影响其吸附能力。对于 Freundlich 吸附等温线,一般认为, $(1/n) > 2$ 时吸附

困难, $(1/n) = 0.1 \sim 0.5$ 时易于吸附。在 20、30 和 40℃ 时, 污泥活性炭吸附次甲基蓝染料的等温线均有 $(1/n) < 0.5$, 说明对次甲基蓝的吸附过程易于进行。

根据表 2 中的相关系数 R^2 , langmire 吸附等温线优于 freundlich 吸附等温线, 说明污泥活性炭对次甲基蓝的吸附以物理吸附为主, 是一种单分子层吸附。

2.5 吸附动力学

本试验分别选用了伪一级动力学表达式、伪二级动力学表达式研究次甲基蓝在污泥活性炭上的吸附动力学特性, 并通过对试验结果进行拟合, 寻求最合理的表达方式。伪一级动力学表达式见式(4):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

伪二级动力学表达式见式(5):

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

式中: q_e 、 q_t 分别为平衡时污泥活性炭对染料的吸附量和 t 时刻污泥活性炭对染料的吸附量, mg/L; k_1 为伪一级速率常数, min^{-1} ; k_2 为伪二级速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

式(4)主要反映吸附的限制因素是颗粒内传质阻力, 式(5)主要反映的是吸附的限制因素主要是吸附机制。

拟合结果见图 6 和图 7, 动力学参数见表 3。综合图 6、图 7 和表 3 可知, 伪二级动力学方程的平方差系数 R^2 更高, 对污泥活性炭吸附次甲基蓝的动力学过程贴合度更好, 说明次甲基蓝在污泥活性炭的外部液膜扩散、污泥活性炭的表面吸附及次甲基蓝在污泥活性炭颗粒内部扩散等吸附过程, 均能通过伪二级动力学表达式反映出来。

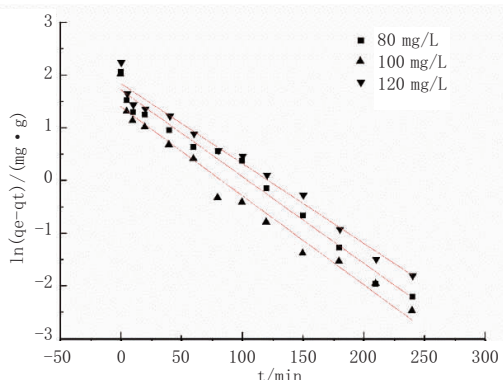


图 6 伪一级动力学拟合

3 结论

(1) SEM 图像结果表明, 经过氯化锌改性后的污泥活性炭表面更加粗糙, 孔隙更加发达, 制备过程中

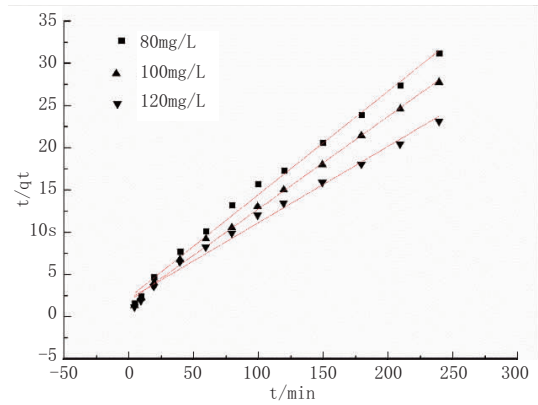


图 7 伪二级动力学拟合

表 3 动力学方程拟合结果

浓度 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	伪一级动力学		伪二级动力学	
	k_1	R^2	k_2	R^2
80	0.016 4	0.979	0.006 7	0.993
100	0.014 2	0.966	0.007 2	0.996
120	0.012 6	0.978	0.004 5	0.987

碳元素损失较多。

(2) 由于污泥活性炭中的杂质偏多, 碘吸附值的效果低于普通活性炭。

(3) 污泥活性炭对次甲基蓝的吸附效果随着 pH 值的增大而升高, 在 3~9 的区间内对吸附效果影响不大。

(4) Langumire 吸附等温线对污泥活性炭吸附次甲基蓝的过程拟合性更好, 吸附饱和量随温度升高而升高, 吸附能力先升高后降低。

(5) 次甲基蓝在污泥活性炭上的吸附过程符合伪二级动力学模型。

参考文献:

- [1] 赵丽君, 张大群, 陈宝柱. 污泥处理与处置技术的进展[J]. 中国给水排水, 2001(17):23-25.
- [2] 刘媛媛, 张拜序. 城市污泥基本特性与安全处置[J]. 水科学与工程技术, 2008(4):63-66.
- [3] S R, C F. Preparation of adsorbents from sewage sludge by steam activation for industrial emission treatment[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2006, 84(B4):258-264.
- [4] 任爱玲, 王启山, 贺君. 城市污水处理厂污泥制活性炭的研究[J]. 2004, 25(S1):48-51.
- [5] 尹炳奎, 朱石清, 朱南文, 等. 生物质活性炭的制备及其染料废水中的应用[J]. 2006, 28(8):608-611.
- [6] A M G G, A F M M, G S, et al. Preparation of carbon-based adsorbents from pyrolysis and air activation of sewage sludges[J]. Chemical Engineering journal, 2005(108):169-177.
- [7] 张伟, 杨柳, 蒋海燕, 等. 污泥活性炭的表征及其对 Cr(VI) 的吸附特

(下转第 149 页)

