

污泥与煤共热解制备吸附剂及其对活性艳红 X-3B 的吸附性能

刘汉湖^{1,2}, 张双圣^{1,2}, 张双全³, 罗 鹏³, 邱 超^{1,2}

1. 中国矿业大学, 江苏省资源环境信息工程重点实验室, 江苏 徐州 221116

2. 中国矿业大学环境与测绘学院, 江苏 徐州 221116

3. 中国矿业大学化工学院, 江苏 徐州 221116

摘要: 以污水处理站脱水污泥和煤为原料共热解制备吸附剂, 将其用于活性艳红 X-3B 模拟染料废水的吸附处理. 考察了吸附时间、温度、pH 及吸附剂投加量对吸附效果的影响, 并对其吸附动力学和热力学特性进行了探讨. 结果表明: 所制备吸附剂的碘吸附值为 321.62 mg/g, 产率为 44.85%, 比表面积为 189.23 m²/g, 浸出液中未检测出重金属; 吸附剂对活性艳红 X-3B 的去除率随吸附时间、温度和吸附剂投加量的增加均增大, 并逐渐趋于平衡, 而随 pH 的增加而减小; 吸附剂对活性艳红 X-3B 的吸附动力学比较符合伪二级吸附动力学方程和二阶段吸附动力学方程, 颗粒内扩散过程是吸附速率的控制步骤, 但不是唯一的速率控制步骤; Langmuir 等温方程比 Freundlich 等温方程更适合于描述该吸附行为; 吸附焓变 (ΔH^0) > 0, 吸附是一个吸热过程, 提高温度有利于吸附的进行, 吸附自由能变 (ΔG^0) < 0, 吸附过程为自发进行, 吸附熵变 (ΔS^0) > 0.

关键词: 污泥; 低煤化程度煤; 吸附剂; 活性艳红 X-3B; 吸附动力学; 吸附热力学

中图分类号: X7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-6929(2011)06-0704-07

Adsorptive Properties of an Adsorbent to Reactive Brilliant Red X-3B Prepared from Sludge and Coal by Co-Pyrolysis

LIU Han-hu^{1,2}, ZHANG Shuang-sheng^{1,2}, ZHANG Shuang-quan³, LUO Peng³, QIU Chao^{1,2}

1. Jiangsu Key Laboratory of Resources and Environmental Information Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China

2. School of Environmental Science and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China

3. School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China

Abstract: An adsorbent was prepared by co-pyrolysis from wastewater treatment plant dehydration sludge and coal, and was then used for the adsorption of simulated dye wastewater containing Reactive Brilliant Red X-3B. The influences of adsorption time, temperature, pH and the adsorbent dosage on the adsorption were studied, and the adsorption kinetics and thermodynamics were also discussed. The results indicated that the iodine absorption value of the self-prepared sludge adsorbent was 321.62 mg/g, its yield was 44.85%, its specific surface area was 189.23 m²/g, and heavy metals were not detected in the leaching solution. The removal efficiency of Reactive Brilliant Red X-3B by the self-prepared sludge adsorbent increased along with the increase of adsorption time, temperature and the adsorbent dosage, and then the value gradually reached equilibrium. However, the removal efficiency decreased along with the increase of pH. The adsorption kinetics of Reactive Brilliant Red X-3B on the adsorbent was in accordance with the pseudo-second-order kinetics equation and the two-step adsorption kinetics rate equation roughly. Intra-particle diffusion

was not the only adsorption rate-controlling step. Compared with the Freundlich isotherm equation, the Langmuir isotherm equation was more appropriate for the adsorption. The adsorption was an endothermic (enthalpy change $\Delta H^0 > 0$) and spontaneous (free energy change $\Delta G^0 < 0$) process with an increase in entropy ($\Delta S^0 > 0$). The increase of the

收稿日期: 2010-11-02 **修订日期:** 2010-12-30

基金项目: 江苏省级科技创新与成果转化(自然科学基金)专项引导资金项目(BK2009097)

作者简介: 刘汉湖(1965-), 男, 山东招远人, 教授, 博导, 主要从事水污染控制工程的教学与科研, hanhucumt@sina.com.

adsorption temperature was helpful to the adsorption.

Key words: sludge; low coalification coal; adsorbent; Reactive Brilliant Red X-3B; adsorption kinetics; adsorption thermodynamics

印染废水具有“高浓度,高色度,高 pH,难降解和多变化”五大特征,属于难处理的工业废水之一^[1-4]。目前印染废水的处理方法主要有物理法、化学法及生物法^[5]。其中吸附法是常用方法之一,对于高浓度染料废水及其他低浓度废水均有较好的效果^[6-7]。活性炭是常用的吸附剂,但由于制备活性炭的原材料主要是不可再生或昂贵的资源,且活性炭再生费用较高,因此在一定程度上其应用受到了限制。价格低廉的吸附剂的开发已经成为目前的研究热点^[8]。

污水污泥中含有大量的有机物、重金属及各种致病微生物,其产生量大,易腐败,有恶臭,如果处理不好,将会造成大范围的二次污染^[9]。由于污泥中含有一定量的炭质有机物,因此,可将污泥作为原料制备吸附剂,不仅节约木材和煤等珍贵资源,同时解决了污泥处理处置这一环境难题,并可实现污泥的资源化利用,达到以废治废的目的^[10-11]。

单纯用污泥热解制备吸附剂容易产生中孔且产量较低,而单纯热解低煤化程度的煤容易产生

微孔。为增加产率且提高微孔比例,该研究以污水处理站脱水污泥为主原料,添加少量低煤化程度煤,高温下热解制备吸附剂,研究该吸附剂对活性艳红 X-3B 模拟废水的吸附性能,对吸附时间, pH, 温度及吸附剂投加量对活性艳红 X-3B 去除率的影响进行探讨,以期对污泥的资源化利用及开发新型染料废水吸附剂提供依据。

1 材料及方法

1.1 试验材料

试验污泥取自中国矿业大学南湖校区污水处理站,含水率约为 86%;煤为神华不黏结煤(低煤化程度煤),污泥与煤的工业分析见表 1。

试验所用染料活性艳红 X-3B 结构式和分子式见表 2。

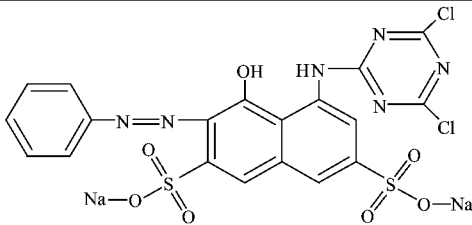
表 1 试样工业分析(空气干燥基)

Table 1 Industrial analysis of samples (air dry basis) %

试样	水分	灰分	挥发分	固定碳
污泥	10.49	27.31	51.65	10.55
神华煤	9.00	6.33	30.99	53.68

表 2 活性艳红 X-3B 的结构式、分子式

Table 2 The structures and molecular of Reactive Brilliant Red X-3B

染料	结构式	分子式	相对分子量	$\lambda_{\max}/\text{nm}$
活性艳红 X-3B		$\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_7\text{S}_2\text{Na}$	615.33	520

1.2 试验仪器

马弗炉; pHs-3CA 精密酸度计; FA1004 型电子天平; HYG-II a 型迴转式恒温调速摇瓶柜; TAS-990 (AFG) 原子吸收分光光度计; VIS-7220 型可见分光光度计; DHG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱; Autosorb-1-MP 型气体吸附仪(美国 Quantachrome 公司)和 Thermo Nicolet 380 型红外

光谱仪。

1.3 吸附剂制备

将神华不黏结煤粉碎至 0.076 mm 以下,以 1:4 (空气干燥基质量比)的比例加入到脱水污泥中,搅拌均匀;在室温下静置 24 h 后放入鼓风干燥箱中 378 K 下干燥 12 h;然后粉碎至 0.9 ~ 2 mm,称取 10 g 放入 100 mL 带盖坩埚中,1 173 K 下在

马弗炉中热解 1 h; 热解产物粉碎至 0.15 mm 以下, 最终得到粉末状的吸附剂产品。

1.4 吸附剂性质的测定

1.4.1 吸附剂性能表征

吸附剂的碘吸附值的测定方法依据《煤质颗粒活性炭试验方法 碘吸附值的测定》(GB/T 7702.7—1997); 比表面积和孔径分布用美国 Quantachrome 公司的 Autosorb-1-MP 型气体吸附仪测定, 测定条件: 样品在 573 K 和高真空下脱气 5 h, 以高纯氮为吸附质, 液氮温度 77 K, 起始压力 1.0×10^{-6} Pa。

1.4.2 浸出液重金属含量

依据《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(GB 5086.2—1997), 通过 TAS-990 (AFG) 型原子吸收分光光度计测定吸附剂浸出液中 $\rho(\text{Pb})$, $\rho(\text{Zn})$, $\rho(\text{Cu})$, $\rho(\text{Cd})$ 和 $\rho(\text{Cr})$, 试验中均未检出。

1.5 试验方法

取 50 mL 不同初始质量浓度 (200 和 250 mg/L) 的活性艳红 X-3B 模拟废水置于 250 mL 具塞锥形瓶中, 用 0.01 mol/L NaOH 或 HNO_3 溶液

调节 pH, 加入一定量吸附剂。在不同温度 (273, 283, 293, 303 和 313 K) 下, 以 150 r/min 振荡 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 55 和 70 min 后, 用 0.45 μm 滤膜过滤, 用分光光度法^[12] 测量吸附反应后溶液中活性艳红 X-3B 的质量浓度 (C_t), 并按照式 (1) 计算吸附剂对活性艳红 X-3B 的去除率 (η)。

$$\eta = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中, C_0 为吸附前活性艳红 X-3B 初始质量浓度, mg/L; C_t 为 t 时刻活性艳红 X-3B 质量浓度, mg/L; η 为吸附剂对活性艳红 X-3B 的去除率, %。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂的主要性质

吸附剂的主要吸附参数如表 3 所示。

表 3 吸附剂主要参数

Table 3 The main adsorption characteristics of sludge adsorbent

碘吸附值/ (mg/g)	比表面积/ (m^2/g)	孔径分布/%		
		微孔	中孔	大孔
321.62	189.23	45.72	42.11	12.17

吸附剂的红外光谱如图 1 所示。

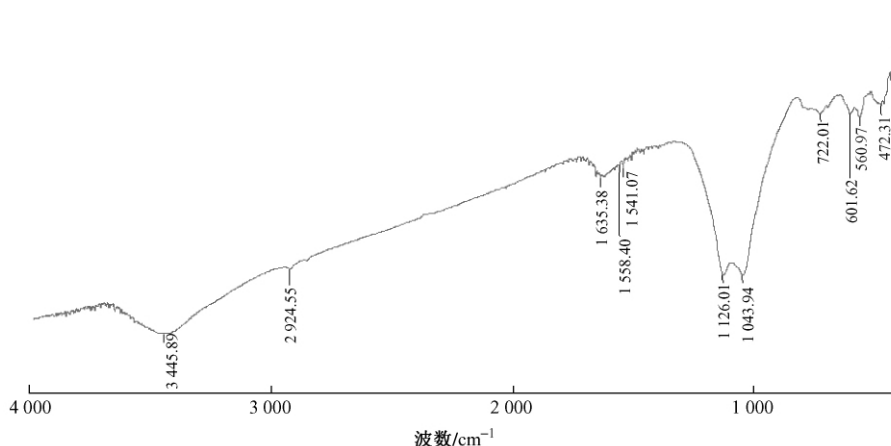


图 1 1173 K 下吸附剂的 FTIR 图谱

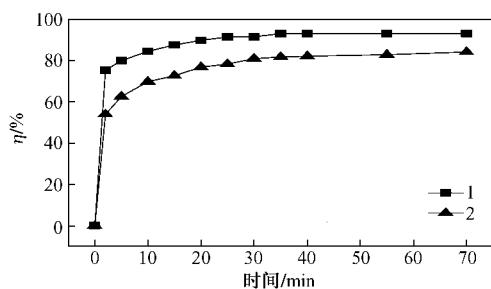
Fig. 1 FTIR map of sludge adsorbent at 1173 K

由图 1 可知, 在 $1000 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 处出现 C—O 的伸缩振动峰, $1500 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 处出现 N=O 峰, $1620 \sim 1680 \text{ cm}^{-1}$ 处出现 C=C 峰, $2700 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 处出现 C—H 峰, 3445 cm^{-1} 附近出现 O—H 峰, 说明污泥与煤共热解制备的吸附剂在表面形成 C—O—H, N=O, C=C 和 C—H 功

能组。

2.2 吸附时间及溶液初始浓度对去除率的影响

当温度 (T) 为 303 K, 废水 pH 为 7, 吸附剂投加量为 0.2 g, 初始 ρ (活性艳红 X-3B) (C_0) 分别为 200 和 250 mg/L 时, 吸附时间 (t) 对活性艳红 X-3B 去除率 (η) 的影响如图 2 所示。



ρ (活性艳红 X-3B)/(mg/L): 1—200; 2—250.

图2 不同初始浓度活性艳红 X-3B 的 $\eta-t$ 曲线

Fig. 2 Plot of $\eta-t$ for Reactive Brilliant Red X-3B at different initial concentrations

由图2可知,活性艳红 X-3B 的去除率随初始 ρ (活性艳红 X-3B)的增加而降低,同时活性艳红 X-3B 的去除率在最初 5 min 内迅速增大,2 min 时初始 ρ (活性艳红 X-3B)为 200 和 250 mg/L 的活性艳红 X-3B 的去除率分别达到 75.31% 和 53.93%;在吸附时间超过 55 min 后,去除率趋于平衡,70 min 时去除率分别为 93.00% 和 83.10%,比 55 min 时仅分别提高 0.06% 和 1.32%,可见实际应用中吸附时间取 1 h 比较合理.这是因为吸附开始时 ρ (活性艳红 X-3B)较高,向吸附剂表面和中大孔的扩散速度较快,表现为吸附速率较大;随着吸附的进行, ρ (活性艳红 X-3B)降低,扩散速度减慢,同时由于吸附剂有效吸附位的减少,造成吸附速率下降.

2.3 温度对活性艳红 X-3B 去除率的影响

在初始 ρ (活性艳红 X-3B)为 200 mg/L,吸附剂投加量为 0.2 g, pH 为 7, 吸附时间为 1 h 的条件下,温度对活性艳红 X-3B 去除率的影响如图 3 所示.

由图 3 可知,吸附剂对活性艳红 X-3B 的去除率随温度的升高而增大,超过 293 K 后,去除率提高不显著,说明吸附剂对活性艳红 X-3B 染料的吸附是一个吸热过程. 293 K 时去除率达到 92.68%,比 273 K 时提高 10.85%,而比 303 K 时仅低 0.17%,因此,吸附剂对活性艳红 X-3B 废水的处理适宜常温操作.

2.4 溶液 pH 对活性艳红 X-3B 去除率的影响

在初始 ρ (活性艳红 X-3B)为 200 mg/L,吸附

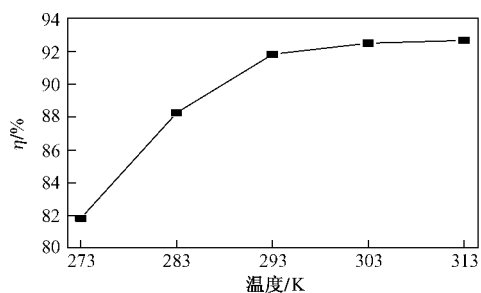


图3 温度对活性艳红 X-3B 去除率的影响

Fig. 3 Effect of temperature on the removal rate of Reactive Brilliant Red X-3B

剂投加量为 0.2 g, 吸附时间为 1 h, 温度为 303 K 条件下,考察溶液 pH (在加入吸附剂之前的溶液 pH) 对活性艳红 X-3B 去除率的影响,结果见图 4.

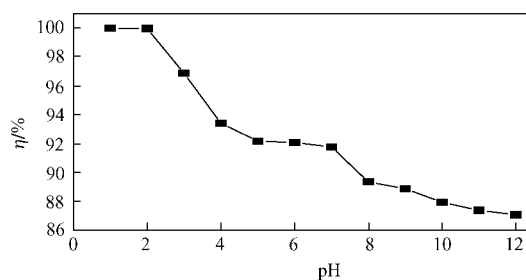


图4 pH 对活性艳红 X-3B 去除率的影响

Fig. 4 Effect of pH on the removal rate of Reactive Brilliant Red X-3B

由图 4 可知,吸附剂对活性艳红 X-3B 的去除率随溶液 pH 增大而减小. pH 为 1 时,吸附剂对活性艳红 X-3B 的去除率接近 100%,分别比 pH 为 7 和 12 时高 8.20% 和 12.88%. 这可以从 2 个方面加以解释:①污泥中含有较高灰分,在酸性条件下,吸附剂中的灰分在振荡过程中被酸洗出,从而暴露更多发达的孔隙,有利于活性艳红 X-3B 的吸附;而在碱性条件下,灰分中的无机盐会发生化学反应,生成沉淀堵塞已经形成的孔隙,造成吸附剂对活性艳红 X-3B 去除率的下降. ②由图 1 可知,吸附剂在 3445 cm^{-1} 附近出现 O—H 峰,溶液 pH 会影响羟基的电性和带电量^[3]. 在酸性条件下,羟基带正电,而活性艳红 X-3B 中的 2 个磺酸基团($-\text{SO}_3\text{Na}$)在水溶液中很容易离解而使其带负电荷,因此 pH 很低时有利于对活性艳红 X-3B 的吸附. 随着 pH 的增加,吸附剂表面的负电荷增

加,在静电排斥力的作用下,使得吸附剂对活性艳红 X-3B 的吸附量逐渐降低. 考虑到废水达标排放问题,试验选取在 pH 为 7 下进行.

2.5 吸附剂投加量对活性艳红 X-3B 去除率的影响

在初始 ρ (活性艳红 X-3B)为 200 mg/L,吸附时间为 1 h,温度为 303 K,pH 为 7 的条件下,考察吸附剂投加量对活性艳红 X-3B 去除率的影响,结果见图 5.

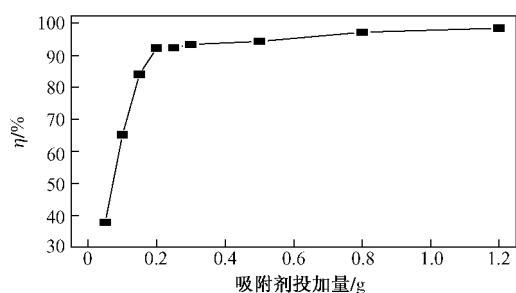


图5 吸附剂投加量对活性艳红 X-3B 去除率的影响

Fig.5 Effect of dosage of sludge adsorbent on the removal rate of Reactive Brilliant Red X-3B

由图 5 可知,活性艳红 X-3B 的去除率随着吸附剂投加量的增加而增大,当投加量为 0.2 g 时,活性艳红 X-3B 去除率达到 92.26%,以后逐渐趋于平衡.这是因为吸附剂投加量的增加使得吸附表面积增大,吸附官能团增多,活性艳红 X-3B 的去除率提高.随着去除率的增大,溶液中 ρ (活性艳红 X-3B)相对降低,造成活性艳红 X-3B 扩散至吸附剂表面并被吸附的驱动力减

小,另外过量的吸附剂聚集使吸附剂的有效表面积增加有限,最终吸附剂对活性艳红 X-3B 的去除率趋于平衡.从经济技术和去除效果综合考虑,吸附剂的投加量以 0.2 g 为宜.

2.6 吸附动力学特征

为全面研究吸附剂对活性艳红 X-3B 的吸附动力学特性,采用伪一级吸附模型^[14]、伪二级吸附模型^[15]、二阶段吸附模型^[16]及颗粒内扩散模型^[17]对吸附数据进行拟合.动力学方程的积分形式如式(2)~(5)所示,其中吸附剂的吸附量(q_t)按式(6)计算.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

$$q_t = q_e - A_1 e^{-k_{h1} t} - A_2 e^{-k_{h2} t} \quad (4)$$

$$q_t = k_p t^{1/2} + c \quad (5)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (6)$$

式中, q_t 和 q_e 分别是 t 时刻和平衡态时的吸附量,mg/g; k_1 为伪一级吸附速率常数 min^{-1} ; k_2 为伪二级吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; k_{h1} 和 k_{h2} 分别代表2个不同吸附阶段的吸附动力学速率常数, min^{-1} ; A_1 和 A_2 分别代表2个不同吸附阶段的频率因子; k_p 为颗粒内扩散常数, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})$;c为常数; V 为废水体积,L; m 为吸附剂的质量,g; C_0 为吸附前废水初始质量浓度,mg/L; C_t 为 t 时刻废水质量浓度,mg/L.

按照上述4种动力学模型(式(2)~(5)),对图2的试验数据进行拟合,结果见表4.

表4 不同初始质量浓度下活性艳红 X-3B 的吸附动力学参数

Table 4 Kinetic parameters for Reactive Brilliant Red X-3B at different initial mass concentrations

$C_0 /$ (mg/L)	伪一级动力学方程		伪二级动力学方程			二阶段吸附动力学方程				颗粒内扩散方程	
	$k_1 /$ min^{-1}	R^2	$q_e /$ (mg/g)	$k_2 /$ ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$)	R^2	$q_e /$ (mg/g)	$k_{h1} /$ min^{-1}	$k_{h2} /$ min^{-1}	R^2	$k_p /$ ($\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})$)	R^2
200	0.043 19	0.696 2	46.469 2	-2.732 3	0.999 0	46.927 3	0.080 94	2.290 6	0.999 8	1.436 0	0.894 8
250	0.043 08	0.772 2	55.173 5	0.015 4	0.999 4	54.542 7	0.071 23	1.506 7	0.999 7	2.162 5	0.880 7

比较表4中各方程拟合的线性相关系数(R^2)可知,伪二级吸附动力学方程和二阶段吸附动力学方程能够很好地描述吸附剂对活性艳红 X-3B 的吸附行为,即这2个动力学方程包含吸附的所

有过程,如外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内部扩散等^[18],能够真实地反映出活性艳红 X-3B 在吸附剂上的吸附机理.其中二阶段吸附动力学方程中 k_{h2} 的值远大于 k_{h1} 的值,说明吸附剂对活性艳红

X-3B 的吸附主要集中在第二阶段,第一阶段的吸附速率很小.这可能是由于活性艳红 X-3B 分子量较大,在吸附的第一阶段,灰分在水洗振荡过程中脱离出来时阻碍了吸附剂对活性艳红 X-3B 的吸附;随着灰分的减少,孔隙变得愈加发达,从而增强了对活性艳红 X-3B 的吸附.颗粒内扩散方程中 q_t 与 $t^{1/2}$ 呈现出较好的线性关系,但是不通过原点,这说明吸附于吸附剂上的活性艳红 X-3B 颗粒内扩散过程是该吸附速率的控制过程,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^[9],这可能是由于吸附剂中灰分脱出时阻碍活性艳红 X-3B 在表面扩散的原因造成的.

2.7 吸附热力学特征

2.7.1 吸附等温线

对单一组分的溶质,水处理中常见的吸附等温线有 2 种形式:Langmuir 吸附等温式和 Freundlich 吸附等温式.其线性形式如式(7)和(8)所示.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{kq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (7)$$

表 5 活性艳红 X-3B 的吸附等温方程参数

Table 5 The parameters of adsorption isotherms for Reactive Brilliant Red X-3B

T/K	Langmuir 吸附等温方程			Freundlich 吸附等温方程		
	$q_m/(mg/g)$	k	R^2	n	k_F	R^2
283	76.746 0	0.061 08	0.999 7	2.678 0	13.617 4	0.965 3
293	79.302 3	0.082 44	0.998 0	3.043 8	17.280 5	0.968 6
303	80.385 9	0.114 70	0.999 6	3.522 0	21.955 1	0.918 3

2.7.2 热力学参数

在试验所涉及的体系中,热力学参数 Gibbs 自由能变(ΔG^0 , kJ/mol)、焓变(ΔH^0 , kJ/mol)和熵变(ΔS^0 , kJ/(mol·K))可利用以下方程进行计算^[21]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_a \quad (9)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (10)$$

由式(9)和式(10)可得:

$$\ln K_a = -\Delta H^0/RT + \Delta S^0/R \quad (11)$$

式中, R 为气体常数,8.314 5 J/(mol·K); T 为绝对温度,K; K_a 为热力学平衡常数,L/g, $K_a = q_e/k$ (k 为 Langmuir 吸附常数, L/mg).若不考虑温度对 ΔH^0 的影响,对式(11)的 $\ln K_a$ 和 $1/T$ 作图得线性回归方程:

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln k_F \quad (8)$$

式中, C_e 为吸附平衡时溶液的质量浓度, mg/L; q_e 为平衡吸附量, mg/g; q_m 为吸附剂的最大吸附量, mg/g; k 为 Langmuir 常数, L/mg; n 为浓度指数, $n > 1$ 表示优惠吸附; k_F 为吸附平衡常数.

应用上述 2 种吸附等温式分别对 283, 293, 303 K 的吸附试验数据进行拟合,结果见表 5.

由表 5 可知,Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程均可以很好地描述不同温度下吸附剂对活性艳红 X-3B 的吸附规律,但是 Langmuir 方程比 Freundlich 方程更优,这说明活性艳红 X-3B 在吸附剂上的吸附比较符合单分子层吸附形式,该过程属于物理吸附与化学吸附并存的运动过程.随着温度的升高,最大吸附量 q_m 与 Langmuir 常数(k)均不断增大,说明活性艳红 X-3B 在吸附剂上的吸附是一个吸热过程,提高温度有利于吸附的进行.随着温度的升高,在 Freundlich 方程中的 k_F 值增大,且 n 值均大于 1,说明活性艳红 X-3B 较易被吸附剂吸附,而且吸附效果随着温度的升高而增强^[22].

$$\ln K_a = -2.898 7 \cdot (1/T) + 11.782 1$$

$$(R^2 = 0.998 3)$$

根据回归方程直线的斜率及式(9)和式(10)可得到吸附过程中的 ΔH^0 , ΔG^0 和 ΔS^0 的数值,结果见表 6.

表 6 热力学参数

Table 6 Thermodynamical parameters

T/K	$\Delta H^0/(kJ/mol)$	$\Delta G^0/(kJ/mol)$	$\Delta S^0/(kJ/(mol \cdot K))$
283	24.101 2	-3.635 2	0.091 72
293	24.101 2	-4.574 1	0.091 80
303	24.101 2	-5.596 4	0.092 14

由表 6 可知,活性艳红 X-3B 分子在吸附剂上的吸附焓变 $\Delta H^0 > 0$,表明此吸附是一个吸热过

程,提高温度有利于吸附的进行,这在图2及Langmuir方程参数的变化中得到证实;在不同温度下,吸附自由能 ΔG^0 均为负值,说明吸附剂对活性艳红X-3B的吸附是自发进行的;吸附熵总是正值,表明吸附剂吸附活性艳红X-3B的过程有序性减小,混乱度增大.这主要是由于吸附反应过程中,水分子首先覆盖在吸附剂表面,活性艳红X-3B要被吸附到吸附剂上就必须将水分子先解析下来^[2],而水分子解析引起的熵增加远大于染料分子吸附引起的熵减小,从而使得全过程总熵变为正值.

3 结论

a. 由污泥及煤共热解所制备的吸附剂的碘吸附值为321.62 mg/g,产率为44.85%,比表面积为189.23 m²/g,浸出液未检测出重金属.

b. 吸附剂对活性艳红X-3B的吸附量随着吸附时间、温度、吸附剂投加量的增加均增大,但随着pH的增大而减小.

c. 吸附剂对活性艳红X-3B的吸附动力学比较符合伪二级吸附动力学方程和二阶段吸附动力学方程,颗粒内扩散过程是吸附速率的控制步骤,但不是唯一的速率控制步骤.

d. 活性艳红X-3B的二阶段吸附速率常数 k_{h1} 和 k_{h2} 均随着初始浓度的增大而增大, $k_{h2} > k_{h1}$,吸附过程主要发生在第二阶段.

e. Langmuir和Freundlich吸附等温方程均可以很好地描述不同温度下吸附剂对活性艳红X-3B染料的吸附规律,但是Langmuir方程比Freundlich方程更适于描述此过程,说明活性艳红X-3B在吸附剂上的吸附比较符合单分子层吸附形式.

f. 吸附焓变(ΔH^0) >0 ,该吸附是一个吸热过程,提高温度有利于吸附的进行,吸附自由能变(ΔG^0) <0 ,吸附过程为自发进行,吸附熵变(ΔS^0) >0 .

参考文献(References):

- [1] 肖秀梅,欧军智,吴星五. 混凝沉淀-水解酸化-活性污泥工艺处理印染废水[J]. 工业用水与废水,2006,37(3):78-79.
- [2] 郑冀鲁,范娟,阮复昌. 印染废水脱色技术与理论述评[J]. 环境污染治理技术与设备,2000,1(5):29-34.
- [3] JULIANA A, RAM S, THUY N. Decoloration of textile dyes by

trametes versicolor and its effect on dye toxicity [J]. Biotechnology Letters,2002,24(21):1757-1761.

- [4] 何珍宝. 印染废水特点及处理技术[J]. 印染,2007,33(17):41.
- [5] 黄川. 印染工业废水处理的研究现状[J]. 重庆大学学报:自然科学版,2001,24(6):139-141.
- [6] 尹炳奎,朱石清,朱南文,等. 生物活性炭的制备及其染料废水的应用[J]. 环境污染与防治,2006,28(8):608-611.
- [7] JULIANA A, RAM S, CHRIS G. Decoloration of a carpet dye effluent using trametes versicolor [J]. Biotechnology Letters, 2004,26(3):197-201.
- [8] 谢志刚,刘成伦. 活性炭的制备及其应用进展[J]. 工业水处理,2005,25(7):10-17.
- [9] 张树国,吴志超,张善发,等. 上海市污水处理厂污泥处置对策研究[J]. 环境工程,2004,22(1):75-78.
- [10] 余兰兰,钟秦,冯兰兰. 剩余污泥制备活性炭吸附剂及其应用研究[J]. 安全与环境学报,2005,5(4):39-42.
- [11] 张立娜,陈泉源,柯玉娟,等. 污泥活性炭的制备及其对染料废水脱色性能的研究[J]. 安全与环境工程,2009,16(1):44-47.
- [12] 解建坤,岳钦艳,于慧,等. 污泥活性炭对活性艳红K-2BP染料的吸附特性研究[J]. 山东大学学报:理学版,2007,42(3):64-70.
- [13] 王开峰,彭娜,涂常青,等. 非活体生物质对水中活性艳红X-3B的吸附研究[J]. 环境工程学报,2010,4(2):309-314.
- [14] WU F C, TSENG R L, HU C C. Comparisons of pore properties and adsorption performance of KOH-activated and steam activated carbon [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2005,80:95-106.
- [15] NACERA Y, AICHA B. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by clay-wood sawdust mixture [J]. Desalination,2005,185:499-508.
- [16] HIROKI N, TOYOKO I. Analytical investigation of two-step adsorption kinetics on surfaces [J]. Journal of Colloid and Interface Science,2003,264:335-342.
- [17] HO Y S, MCKAY G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood [J]. Transactions of the Institution of Chemical Engineers,1998,76:183-191.
- [18] CHANG M Y, JUANG R S. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004,278(1):18-25.
- [19] HO Y S, MCKAY G. Do-second order model for sorption processes [J]. Process Biochemistry,1999,34:451-465.
- [20] 王桂芳,包明峰,韩泽志. 活性炭对水中重金属离子去除效果的研究[J]. 环境保护科学,2004,30(2):26-29.
- [21] 朱利中,杨坤,许高金. 对硝基苯酚在沉积物上的吸附特性:吸附等温线和吸附热力学[J]. 环境科学学报,2001,21(6):674-678.
- [22] 彭书传,王诗生,陈天虎. 凹凸棒石吸附水溶性染料的热力学研究[J]. 硅酸盐学报,2005,33(8):1012-1017.

(责任编辑:郑朔方)