

污泥活性炭对复合染料的脱色及其重金属浸出毒性

范晓丹^{1,2} 康婷婷¹ 尹乐¹ 王睿¹ 杨慧¹ 孟晓苓¹ 徐廷献³

(1. 天津城市建设学院环境与市政工程学院, 天津 300384; 2. 天津市水质科学与技术重点实验室, 天津 300384;

3. 天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072)

摘要 用自制的污泥活性炭处理亚甲基蓝与酸性品红组成的染料废水,研究了 pH、吸附时间、温度等因素对复合组分染料废水脱色率的影响,测试分析了污泥活性炭在处理亚甲基蓝与酸性品红复合组分染料废水过程中的重金属浸出毒性。结果表明:与处理单一组分染料废水相比较,处理复合染料废水时 pH 的影响较为复杂,2 种染料在污泥活性炭上存在竞争吸附,但是污泥活性炭对复合组分染料的脱色效果较好。污泥活性炭对复合染料的吸附过程符合 Langmuir 型吸附。在处理染料废水的过程中,污泥活性炭中的重金属镉、锌及铬会浸出,重金属镉、锌的浸出浓度符合国家标准,但铬的浸出浓度已接近国家标准上限。

关键词 污泥活性炭 染料 脱色 重金属浸出毒性

中图分类号 X703 **文献标识码** A **文章编号** 1673-9108(2012)10-3623-06

Decoloration on complex dyes and heavy metals leaching of activated carbon from sewage sludge

Fan Xiaodan^{1,2} Kang Tingting¹ Yin Le¹ Wang Rui¹ Yang Hui¹ Meng Xiaoling¹ Xu Tingxian³

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Tianjin Institute of Urban Construction, Tianjin 300384, China; 2. Tianjin Key

Laboratory of Aquatic Science and Technology, Tianjin 300384, China; 3. School of Materials

Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract Activated carbons from sewage sludge were used to treat complex dyes wastewater of methenyl blue and acid magenta. The effects of pH, temperatures and adsorption times on the decoloration rates were investigated. The leaching concentrations of heavy metals were analyzed. The results show that the decoloration rates of complex wastewater from methenyl blue and acid magenta are much higher than those of methenyl blue or acid magenta only. The effect of pH on the decoloration rates is difficult to be explained. Competitive adsorption of methenyl blue and acid magenta appears on the activated carbons from sewage sludge. The adsorption of complex wastewater from methenyl blue and acid magenta follows Langmuir isotherm. The leaching concentrations of Cd, Zn and Cr increase with treatment time. The leaching concentrations all meet the standard for hazardous wastes in China. However, the leaching concentrations of Cr nearly arrive the limit of the standard.

Key words activated carbon from sewage sludge; dye; decoloration; heavy metals leaching

随着工业的发展,染料废水已成为有害、难处理的主要工业废水之一。含有机染料的废水具有水量大、分布面广、水质变化大、有机毒物含量高、成分复杂以及难降解等特点^[1,2]。染料废水的处理难点是高 COD,可生化性差,色度高,组分复杂。通常研究染料废水的处理方法是以单一种类的染料为处理对象,重点解决染料废水的可生化性和色度高的问题^[3,4],对于染料废水组分复杂性对处理效果的影响则考虑很少。

尽管废水经过一些方法的处理如生物法与物化

法,大大降低了废水中染料的浓度,但废水中仍含有多种难降解的染料分子^[5,6]。因而,对复合组分染料废水进行深度处理是十分必要的。吸附法作为深度处理的一种重要方法,在去除水中低浓度污染物

基金项目:天津市应用基础及前沿技术研究计划资助项目(07JCZDJC02200);天津城市建设学院学生科技活动基金资助项目

收稿日期:2011-08-16; **修订日期:**2011-09-26

作者简介:范晓丹(1971~),女,博士,教授,主要从事环境工程方面的研究。E-mail: fanxiaodan. kai@163. com

方面有着不可取代的作用^[7,8]。

污泥活性炭代替商品活性炭可节省木材、煤炭等原料,不仅解决了污泥的污染问题,降低了活性炭的生产成本,而且可将污泥活性炭用于废水处理,以废治废,具有很好的发展前景。因而,目前制备污泥活性炭成为污泥资源化研究的热点。将制备的污泥活性炭用于处理模拟染料废水的效果显著^[9,10]。但是污泥活性炭所处理的模拟染料废水大多以单一的染料为处理对象,尚未见以复合染料为处理对象的研究报道。

由于污泥来源于各种工业和生活污水,不可避免地含有一些对环境和生物有害的物质,尤其是其中的重金属具有难迁移、易富集、危害大的特点,一直是限制污泥利用的主要因素。因此,了解污泥活性炭中重金属种类和含量,特别是在处理废水过程中重金属的浸出毒性,是污泥活性炭用于废水处理的基础。

近年,为了将污泥用于修复土壤及最终作为土壤资源的替代品,一些学者已进行了表征污泥中的重金属毒性及其迁移方面的研究^[11,12]。但是尚未见关于污泥制得活性炭的重金属毒性及其用于染料废水处理过程中安全性的报道。

本实验主要研究污泥活性炭处理亚甲基蓝与酸性品红复合组分染料废水,研究 pH、污泥活性炭的吸附时间、温度等因素对复合组分染料废水的脱色率的影响,分析污泥活性炭在处理复合组分染料废水过程中的重金属浸出毒性,探讨染料废水组分复杂性对处理效果的影响及污泥活性炭用于染料废水处理的安全性。

1 实验部分

1.1 实验材料

1.1.1 污泥活性炭的制备

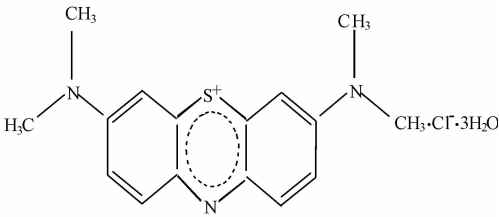
以污水处理厂剩余污泥(含碳量为 18.55%(质量分数,下同),含氮量为 2.71%,含氢量为 3.08%)为原料,将污泥烘干,经粉碎,将干污泥粉体放入炭化炉中炭化 1 h,再进行物理活化 2 h,冷却后制得粒径为 0.1 mm 的活性炭(含碳量为 67.23%,含氮量为 1.65%,含氢量为 1.36%)。所制得污泥活性炭的 BET 比表面积为 25.1995 m²/g,总孔容为 0.0399 m³/g。

1.1.2 实验用染料

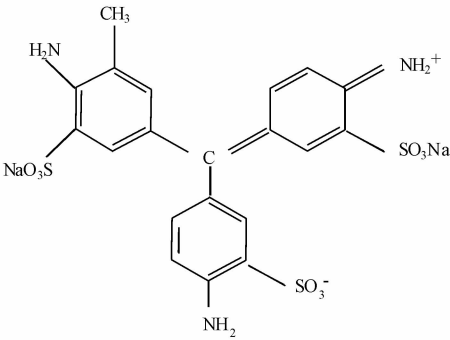
本实验所用染料为亚甲基蓝与酸性品红,其结构式见图 1。

1.2 染料废水的处理

自制污泥活性炭经研磨后通过 200 目筛,入烘



(a) 亚甲基蓝的分子结构



(b) 酸性品红的分子结构

图 1 染料的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of dye

箱 150℃ 烘干 2 h 后冷却备用。

将染料在 120℃ 条件下烘干后分别配制成 2.5 ~ 30 mg/L 的溶液作为模拟染料废水。

在一定温度下,将模拟染料废水加入到烧瓶中,再加入适量的污泥活性炭,调节 pH,振荡,过滤,取滤液进行色度和重金属浸出毒性的测定。

1.3 色度的测定

使用 722 电子分光光度计测定废水溶液的吸光度 A₀,由测得的吸光度 A 得到其脱色率:

$$R = (1 - A/A_0) \times 100\%$$

1.4 重金属浸出毒性的测定

用原子吸收分光光度计测定污泥与滤液中重金属离子浓度,将重金属离子浓度与国家标准中规定的阈值进行比较,考察污泥活性炭的重金属浸出毒性,确定在处理染料废水过程中污泥活性炭的重金属浸出毒性。

1.5 污泥活性炭表面官能团构的表征

采用 Fourier 变换红外光谱仪表征处理废水前后污泥活性炭表面官能团的变化。

2 结果与讨论

2.1 初始 pH 对复合染料废水脱色的影响

由亚甲基蓝与酸性品红组成复合染料,其中亚甲基蓝与酸性品红的浓度分别为 5 mg/L 和 10 mg/L

L, 在 25℃ 时加入 0.5 g 污泥活性炭吸附 40 min, 调节 pH 值, 以研究初始 pH 值对复合染料废水脱色的影响。由图 2 可见, 由单一酸性品红组成的染料废水的脱色率随着 pH 值的升高而增大, pH 大于 5 的条件下脱色率显著地增加, 而亚甲基蓝染料废水的脱色率随 pH 值的升高变化幅度较小。这可能是由于酸性品红的助色基团为 $-\text{NH}_2$ 与 $-\text{SO}_3^-$, 酸性条件下 H^+ 会与带负电的磺酸基结合, 阻碍磺酸基与污泥活性炭表面带正电基团的吸附, 随着 pH 的升高 H^+ 浓度减小, 这种阻碍作用减弱, 使得酸性品红与污泥活性炭结合, 脱离水体, 达到脱色的效果。亚甲基蓝的助色基团为二甲基胺, 其与 H^+ 几乎不发生作用, 其脱色效果受 pH 的影响较小。因而由单一酸性品红组成的染料废水脱色率随着 pH 的升高而增大, 而亚甲基蓝的脱色率随 pH 的升高变化幅度较小。

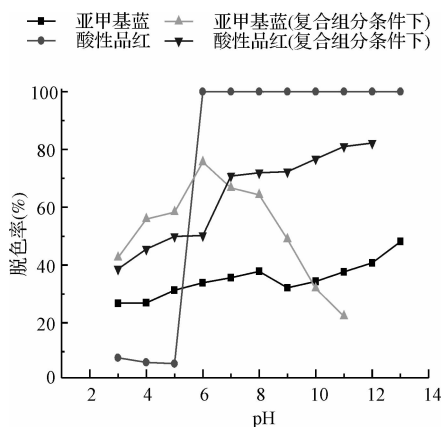


图 2 pH 值对染料废水脱色效果的影响

Fig. 2 Effects of pH on decoloration rates of dye wastewater

酸性品红与亚甲基蓝共存时, 亚甲基蓝的脱色率随着 pH 的升高先增大后减小, 在 pH 为 6 时出现极值; 酸性品红染料废水的脱色率则随 pH 的升高而增大, 但与存在单一染料的情况相比, 相应的变化幅度明显减小。这表明酸性品红与亚甲基蓝共存会增加污泥活性炭表面的活性, 使得共存时酸性品红与亚甲基蓝的脱色率皆增大, 但随 pH 值的升高酸性品红的磺酸基脱离 H^+ 的束缚, 也会被污泥活性炭表面所吸附, 于是酸性品红的 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 及亚甲基蓝的二甲基胺 3 种助色基团同时争夺污泥活性炭表面的吸附活性位, 使得染料的吸附受到干扰。因而, pH 大于 6 时, 与存在单一染料的情况相比, 酸性品红与亚甲基蓝的脱色率皆有所降低, 亚甲

基蓝脱色率显著降低, 这表明酸性品红在竞争中占优势。

(1) 污泥活性炭 (3) 酸性品红
(2) 亚甲基蓝与酸性品红复合条件下 (4) 亚甲基蓝

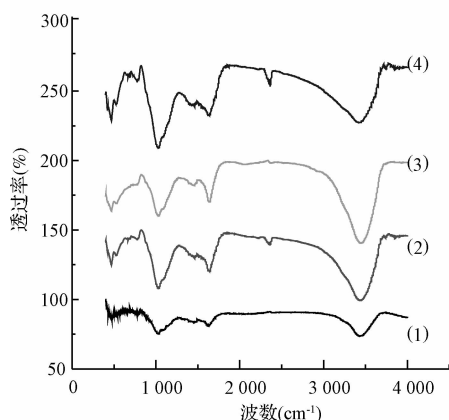


图 3 污泥活性炭处理染料废水前后的红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectra of activated carbon from sewage sludge before and after treating complex dyes wastewater

图 3 是污泥活性炭吸附染料废水前后的红外光谱图。由图 3 可见, 曲线 1 中在 3433.97 cm^{-1} 附近存在宽广的吸收峰, 这些峰均为羟基的伸缩振动峰, 1636.31 cm^{-1} 为 $-\text{C}=\text{N}$ 的伸缩振动峰, 1025.48 cm^{-1} 为游离羟基的伸缩振动峰^[13]。这表明污泥活性炭表面官能团主要是羟基与 $-\text{C}=\text{N}$ 。污泥活性炭处理染料废水后, 3400 cm^{-1} 附近的吸收峰变得宽且钝, 这表明羟基发生了缔合, 或是出现了氨基, 这表明污泥活性炭是通过羟基或氨基与染料分子结合, 也证明此吸附过程存在化学吸附。若增大染料废水的 pH, 可增加污泥活性炭表面羟基的数量, 可促进化学吸附。另外, 亚甲基蓝中还增加了归于胺基的 2400 cm^{-1} 吸收峰, 表明污泥活性炭的表面存在游离的助色基团, 说明亚甲基蓝的助色基团与羟基结合能力弱, 使得物理吸附所占的比例较酸性品红的大。然而, 在复合组分染料废水中此峰减弱, 3400 cm^{-1} 附近的吸收峰更加宽广, 这说明酸性品红的存在促进亚甲基蓝的助色基团与羟基的结合, 脱色效果较好, 这些与图 2 实验结果相符。

2.2 水温对复合组分染料废水脱色的影响

由亚甲基蓝与酸性品红组成复合染料, 其中亚甲基蓝与酸性品红的浓度分别为 5 mg/L 和 10 mg/L , 加入 0.5 g 污泥活性炭吸附 1 h, pH 为 6, 调节水温, 以研究水温对复合组分染料废水脱色的影响。由图 4 可知, 随着温度的升高, 对于单一染料而言,

亚甲基蓝与酸性品红在 40℃ 时脱色率略有下降,随后就逐步增大;复合染料的情况下,酸性品红的脱色率对温度不敏感,亚甲基蓝的脱色率则随温度显著增大。这可能是由于由室温升至 40℃ 时,物理吸附在污泥活性炭上的染料分子脱附作用增强,而化学吸附的染料分子随温度的升高逐渐增多,并且温度越高,温度对化学吸附的促进越明显。因而,单一染料在 40℃ 时脱色率略有下降,随后就逐步增大。对于复合染料的情况,可能是由于酸性品红与污泥活性炭的作用较强,而且酸性品红在竞争中优先吸附,然后其所含基团又吸附亚甲基蓝,两种染料在污泥活性炭表面的相互作用,阻碍了这两种染料脱附,这使得废水中大部分的酸性品红在室温时就被吸附脱除,同时亚甲基蓝也因酸性品红的促进作用,得到较好地去除。因而,复合染料的情况下,酸性品红的脱色率对温度不敏感,亚甲基蓝的脱色率则随温度显著增大。

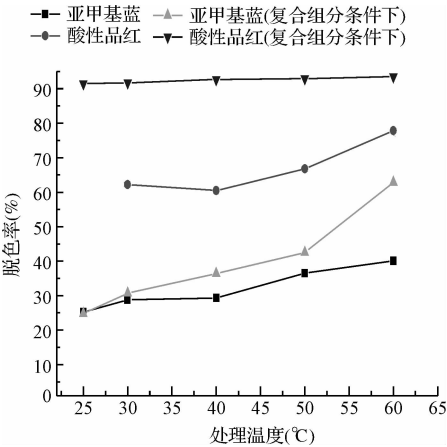


图 4 处理温度对染料废水脱色率的影响
Fig. 4 Effects of treatment temperatures on decoloration rates of dye wastewater

2.3 吸附时间对复合组分染料废水脱色的影响

由亚甲基蓝与酸性品红组成复合染料,其中亚甲基蓝与酸性品红的浓度分别为 5 mg/L 和 10 mg/L,在 30℃ 时加入 0.5 g 污泥活性炭吸附, pH 为 5.4,调节吸附时间,以研究吸附时间对复合组分染料废水脱色的影响。由图 5 可知,在较短的时间内,酸性品红的吸附就能达到平衡:吸附 30 min 后脱色率已超过 90%;吸附 60 min 后,脱色率稳定在 91%~94%。然而,亚甲基蓝的吸附缓慢增加,在 5 h 后仍未达到平衡。这表明对于复合组分染料,亚甲基蓝的脱色是控速步骤。

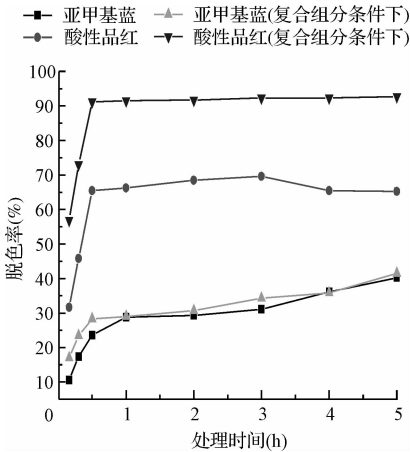


图 5 时间对染料废水脱色率的影响
Fig. 5 Effects of time on decoloration rates of dye wastewater

2.4 污泥活性炭对复合组分染料吸附类型

将污泥活性炭加入染料废水中,研究吸附容量与吸附时间的关系(见图 6),获得达到吸附平衡时染料废水的平衡浓度 c_e 与污泥活性炭对染料的吸附量 q_e 的对应值,以考察 c_e 与 q_e 的关系。

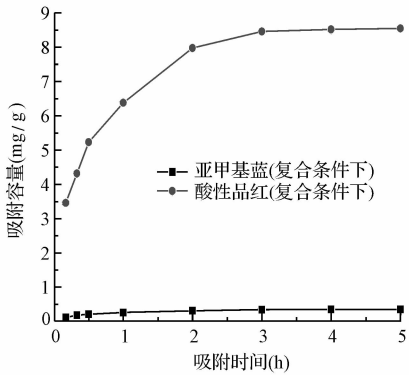


图 6 污泥活性炭对复合染料废水的吸附容量与时间的关系图
Fig. 6 Relationship between adsorption content of activated carbon from sewage sludge and times for treating complex dyes wastewater

图 7 是复合组分染料废水平衡浓度 $1/c_e - 1/q_e$ 的相关性图。由图 7 可知,对于复合组分染料而言, $1/c_e - 1/q_e$ 有很好的相关性,相关系数为 0.9946。

根据 Langmuir 吸附等温式:

$$1/q_e = 1/\Gamma_\infty + 1/(b\Gamma_\infty c_e) \quad (1)$$

式中: q_e 是污泥活性炭对染料的吸附量; Γ_∞ 是饱和吸附量; c_e 是染料废水的平衡浓度; b 为吸附平衡常数。得到这表明 Langmuir 型等温线适于描述污泥

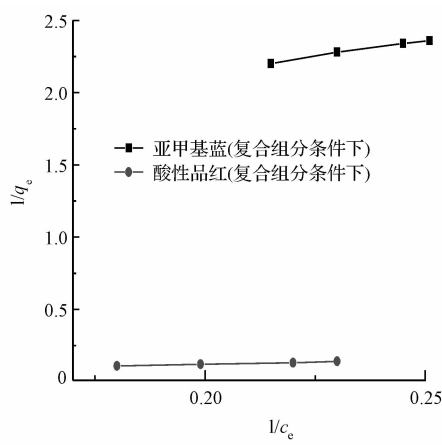


图 7 复合染料废水的 $1/c_e$ 与 $1/q_e$ 的关系

Fig. 7 Relationship between $1/c_e$ and $1/q_e$ of complex dyes wastewater

活性炭对这两种染料的吸附。

由图 7 与(1)式可得自制污泥活性炭对于亚甲基蓝和酸性品红的饱和吸附量分别为 0.51 mg/g 和 0.91 mg/g。

2.5 污泥活性炭处理染料废水时的浸出毒性

在浸出条件为 pH = 6, 时间为 5 h , 固液比 1: 50 的条件下, 检测污泥的重金属浸出毒性, 其重金属镉、锌、铬、铜及铅的浸出浸出浓度分别为 43、1 093、108、145 和 2 557 mg/L (GB5085. 3-2007 中重金属铜、铅、镉、锌及铬的浸出浓度上限分别为 100、5、1、100 和 5 mg/L)。这表明原料污泥的部分重金属浸出浓度严重超标, 而在污泥活性炭处理染料废水的过程中, 污泥活性炭中的重金属镉、锌及铬的浸出浓度随着时间的延长都在增加, 重金属镉、锌的浸出浓度符合国家标准 (见表 1), 但铬的浸出浓度在 5 h 时已接近国家标准上限。这表明在污泥活性炭处理染料废水的过程中, 应考虑减少重金属铬的浸出, 相应的措施还有待进一步研究。

表 1 污泥活性炭的重金属浸出毒性

Table 1 Heavy metals leaching properties of activated carbon from sewage sludge					
浸出时间(h)	镉的浸出浓度(mg/L)	锌的浸出浓度(mg/L)	铬的浸出浓度(mg/L)	铜的浸出浓度(mg/L)	铅的浸出浓度(mg/L)
0.5	0	1.025	0.3	0	0
1	0.026	0.675	0.425	0	0
2	0.2	0.69	2.0	0	0
3	0.3	0.71	2.85	0	0
4	0.35	0.74	3.25	0	0
5	0.45	0.75	3.375	0	0

注: 浸出条件: pH = 6, 固液比 1: 50。

综上所述, 本实验中污泥活性炭用于处理染料废水, 若适当地调控处理条件, 可获得较好的脱色效果, 而且污泥活性炭的浸出毒性在安全范围内。

3 结 论

处理单一染料时, 酸性品红染料废水脱色率随着 pH 的升高而增大, 亚甲基蓝染料废水的脱色率则变化幅度较小; 处理酸性品红与亚甲基蓝复合组分染料时, 亚甲基蓝染料废水的脱色率随着 pH 值的升高先增大后减小, 在 pH 为 6 时出现极值, 酸性品红染料废水的脱色率则随 pH 的升高而增大, 但与单一染料的情况相比, 二者脱色率的变化幅度明显减小, 在污泥活性炭上存在竞争吸附, 酸性品红在竞争中占优势。污泥活性炭通过羟基与氨基与染料分子结合, 酸性品红的存在可促进亚甲基蓝的助色基团与羟基的结合, 改善了污泥活性炭对亚甲基蓝的脱色效果。

升高温度特别是中温以上对亚甲基蓝的脱色效果影响显著。在较短的时间内, 酸性品红的吸附就能达到平衡: 吸附 30 min 后脱色率都超过 90%; 吸附 60 min 后, 脱色率稳定在 91% ~ 94%。然而, 亚甲基蓝的吸附缓慢增加, 在 5 h 后仍未达到平衡。Langmuir 型等温线适于描述污泥活性炭对这两种共存染料的吸附。

在污泥活性炭处理染料废水的过程中, 污泥活性炭中的重金属镉、锌及铬的浸出浓度随着时间的延长皆增加, 重金属镉、锌的浸出浓度符合国家标准, 但铬的浸出浓度在 5 h 时已接近国家标准上限。

参 考 文 献

[1] Rozada F., Calvo L. F., Garcia A. I., et al. Dye adsorption by sewage sludge-based activated carbons in batch and fixed-bed systems. *Bioresource Technology*, **2003**, 87 (3):221-230

[2] Graham N., Chen X. G., Jayaseelan S. The potential application of activated carbon from sewage sludge to organic dyes removal. *Water Science and Technology*, **2001**, 43 (2):245-252

[3] Solpan D., Guven O. Decoloration and degradation of some textile dyes by gamma radiation. *Radiation Physics and Chemistry*, **2002**, 65(4):549-588

[4] Al-Momani E., Touraud E., Degorce Dumas J. R., et al. Biodegradability enhancement of textile dyes and textile waste water by VUV photolysis. *Journal of Photochemistry*

- and Photobiology Chemistry, **2002**, 15(3):191-197
- [5] Ayhan Demirbas. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions; A review. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 167(1):1-9
- [6] 金郡潮, 戴瑾瑾. 氮等离子体处理羊毛活性染料染色的研究. *纺织学报*, **2002**, 23(2):89-91
Jin Q. C., Dai J. J. A study of wool dyeing with nitrogen plasma treated dyestuff. *Journal of Textile Research*, **2002**, 23(2):89-91 (in Chinese)
- [7] 张高生, 曲久辉, 刘会娟, 等. 活性炭、铁氧化物磁性复合吸附材料的制备及去除水中酸性橙 II 的研究. *环境科学学报*, **2006**, 26(11):1763-1768
Zhang G. S., Qu J. H., Liu H. J., et al. Magnetic adsorbents activated carbon /iron oxide composites for AO7 removal from aqueous system. *Acta Scientiae Circumstantiae*, **2006**, 26(11):1763-1768 (in Chinese)
- [8] 范晓丹, 张襄楷, 杨虹莹. 污泥活性炭的制备及其脱色性能. *化工进展*, **2007**, 26(12):1804-1807
Fan X. D., Zang X. K., Yang H. Y. Preparation and decolor properties of activated carbons from sewage sludge. *Chem. Ind. Eng. Prog.*, **2007**, 26(12):1804-1807 (in Chinese)
- [9] 岳钦艳, 解建坤, 高宝玉, 等. 污泥活性炭对染料的吸附动力学研究. *环境科学学报*, **2007**, 27(9):1431-1438
Yue Q. Y., Xie J. G., Gao B. Y., et al. Kinetics of adsorption of dyes by sludge activated carbon. *Acta Scientiae Circumstantiae*, **2007**, 27(9):1431-1438 (in Chinese)
- [10] Xiaoning Wang, Nanwen Zhu, Bingkui Yina. Preparation of sludge-based activated carbon and its application in dye wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 176(7):76-84
- [11] 李明. 高温堆肥与蚯蚓堆肥对城市污泥重金属形态的影响. *环境工程学报*, **2008**, 2(10):1408-1412
Li Ming. Effects of high-temperature and earthworm composting on heavy metal speciation changes in municipal sludge. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2008**, 2(10):1408-1412 (in Chinese)
- [12] 姚金玲, 王海燕, 于云江, 等. 城市污水处理厂污泥重金属污染状况及特征. *环境科学研究*, **2010**, 23(6):696-702
Yao J. L., Wang H. Y., Yu Y. J., et al. Pollution status and characteristics of heavy metals in sewage sludge from municipal wastewater treatment plants. *Research of Environmental Science*, **2010**, 23(6):696-702 (in Chinese)
- [13] 刘云, 张兰英. 有机分析. 长春: 吉林大学出版社, **1992**. 141-150