

颗粒状污泥活性炭流化床吸附处理含铜矿山废水

万祥云, 朱泮民

(河南城建学院 环境与市政工程系, 河南 平顶山 467036)

[摘要] 以城市污水处理厂活性污泥为原料, 通过高温热解制备了颗粒状污泥活性炭吸附剂。在自制的流化床吸附装置上研究了该吸附剂对含铜矿山废水的吸附处理效果。实验结果表明: 在初始废水pH 6、吸附剂加入量15 g/L、废水循环流量6.0 L/min、吸附时间120 min的最佳吸附条件下, 废水中Cu²⁺去除率达98.2%。

[关键词] 活性污泥; 活性炭; 流化床; 吸附; 铜; 矿山; 废水处理

[中图分类号] X703.1 [文献标志码] A [文章编号] 1006-1878(2013)04-0312-04

Adsorptive Treatment of Copper-containing Mine Wastewater in Fluidized Bed Using Granular Activated Carbon from Sludge

Wan Xiangyun, Zhu Panmin

(Department of Environmental and Municipal Engineering, Henan University of Urban Construction,
Pingdingshan Henan 467036, China)

Abstract: The granular activated carbon adsorbent was prepared by high temperature pyrolysis using sewage sludge from municipal wastewater treatment plant as raw material. The effect of the adsorbent on the treatment of copper-containing mine wastewater was studied in a self-made fluidized bed. Under the optimum adsorption conditions of initial wastewater pH 6, adsorbent dosage 15 g/L, wastewater circulation flow 6.0 L/min and adsorption time 120 min, the removal rate of Cu²⁺ is 98.2%.

Key words: sewage sludge; activated carbon; fluidized bed; adsorption; copper; mine; wastewater treatment

矿山废水含有重金属离子和各种有机、无机污染物, 是导致矿山环境污染的主要原因之一^[1-2]。含铜矿山废水中的铜具有不可降解性和能在生物体内逐级富集的特性, 如果处理不当会给生态环境造成极大的损害。吸附法是一种高效、经济的含铜矿山废水处理方法, 寻求来源广泛、性能优异、成本低廉的吸附剂代替商品活性炭成为含铜矿山废水处理研究的热点之一^[3-4]。

活性污泥是城市污水处理厂的主要副产物, 含有一定量的碳质有机物, 通过高温热解将其转化为污泥活性炭吸附剂的技术得到了越来越广泛的研究^[5-7]。近年来, 国内外学者开展了粉末状污泥活性炭固定床序批式吸附水中Cu²⁺的小试研究, 为进一步开发具有实际应用价值的污泥活性炭吸附工艺提供了理论基础。Wang等^[8]采用微波热解污泥得

到的活性炭吸附水中的Cu²⁺, 结果表明吸附过程能够用二级反应动力学方程描述, 吸附等温数据符合Langmuir模型。Rozada等^[9]的研究表明, 废水pH对干污泥热解产物吸附水中Cu²⁺性能的影响十分显著, 在废水pH为4的最佳条件下吸附量达30.7 mg/g。

本工作以城市污水处理厂活性污泥为原料, 通过高温热解制备了颗粒状污泥活性炭吸附剂。采用自制的流化床吸附装置研究了该吸附剂对含铜矿山废水的吸附处理效果。

[收稿日期] 2013-01-22; [修订日期] 2013-03-05。

[作者简介] 万祥云(1979—), 男, 河南省西平市人, 博士, 讲师, 主要从事矿山安全环境、工业安全等方面的研究工作。电话 13663758828, 电邮 xywan511@163.com。

1 实验部分

1.1 材料、试剂和仪器

实验废水取自河南省某矿山, 初始废水pH为4, Cu^{2+} 质量浓度为107 mg/L。实验用污泥为某城市污水处理厂脱水车间压滤后的脱水污泥, 含水率为82%。所用试剂均为分析纯。

Vario Micro cube型元素分析仪: 德国Elementar公司; JW-BK122W型比表面积及孔径分析仪: 北京精微高博公司; S-4800型场发射扫描电子显微镜: 日本Hitachi公司; PHS-3C型精密pH计: 深圳市同奥科技有限公司; DHG-9140型电热恒温鼓风干燥箱: 苏州江东精密仪器有限公司; 成型造粒机: 自制。

1.2 吸附剂的制备

先将原料污泥制成直径2~5 mm的球状颗粒, 自然干燥24 h后置于管式电阻炉中, 在氮气气氛下热解碳化, 反应温度控制在 $(700 \pm 10)^\circ\text{C}$, 保温时间1 h。反应完成后将得到的颗粒状污泥活性炭自然冷却至室温, 用去离子水冲洗3次, 于 105°C 下干燥24 h。选取粒径为3 mm左右的颗粒状污泥活性炭作为吸附剂, 颗粒状污泥活性炭吸附剂的元素组成和物化性质见表1。

表1 颗粒状污泥活性炭吸附剂的元素组成和物化性质

元素组成(质量分数)/%					比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	堆积密度/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
C	H	O	N	S		
65.44	2.54	28.81	3.13	0.08	138.8	563

1.3 实验装置及实验方法

吸附实验在自制的流化床装置中进行, 装置流程示意图1。流化床: 有机玻璃制成, 外径80 mm、有效高度200 mm; 废水槽: 有效容积2 L。

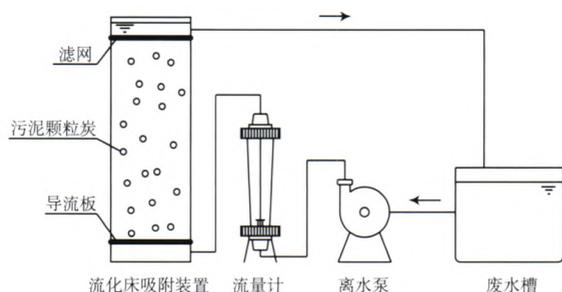


图1 流化床吸附装置流程示意

在废水槽中加入2 L废水, 用稀盐酸调节废水pH, 然后在流化床内加入一定量的颗粒状污泥活

性炭吸附剂, 开启离心泵并调节废水循环流量, 废水以一定的流速经过流化床底部的配水板自下而上流入流化床。在上升水流的推动作用下, 吸附剂在流化床内呈流化态分散, 与废水充分接触, 待流化态稳定后开始反应计时。待反应结束后取样测定废水中 Cu^{2+} 的质量浓度。

1.4 分析方法

采用元素分析仪测定吸附剂中的元素组成; 采用比表面积及孔径分析仪测定吸附剂的BET比表面积; 采用场发射扫描电子显微镜测定吸附剂的表面物理性质; 采用pH计测定废水pH。

按照GB/T 7475—1987《水质铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法》^[10]测定废水中 Cu^{2+} 的质量浓度。

按式(1)计算废水中 Cu^{2+} 的去除率(η , %)

$$\eta = \frac{\rho_0 - \rho_t}{\rho_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, ρ_0 和 ρ_t 分别为初始和 t 时刻废水中 Cu^{2+} 的质量浓度, mg/L。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂的表征

颗粒状污泥活性炭的场发射扫描电子显微镜照片见图2。由图2可见, 所制备的吸附剂具有发达的孔隙结构。

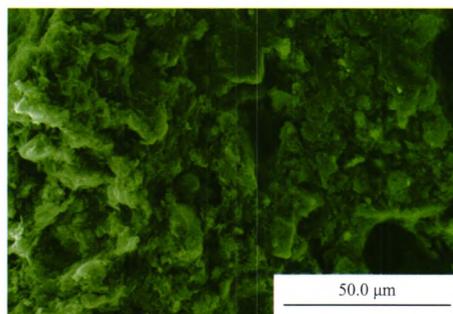


图2 颗粒污泥活性炭的场发射扫描电子显微镜照片

2.2 吸附时间对 Cu^{2+} 去除率的影响

在初始废水pH为4、吸附剂加入量为10 g/L、废水循环流量为3.6 L/min的条件下, 吸附时间对 Cu^{2+} 去除率的影响见图3。

由图3可见: 吸附时间少于120 min时, Cu^{2+} 去除率随吸附时间延长而迅速增大, 此阶段 Cu^{2+} 正由溶液扩散到吸附剂的表面, 扩散阻力较小, 吸附速率较高; 吸附时间达120 min时, 吸附基本达到

平衡, Cu^{2+} 去除率为67.0%; 吸附时间超过120 min后, 随着 Cu^{2+} 向吸附剂内部空隙的扩散, 扩散阻力逐渐增大, Cu^{2+} 去除率略有下降。故本实验适宜的吸附时间为120 min。

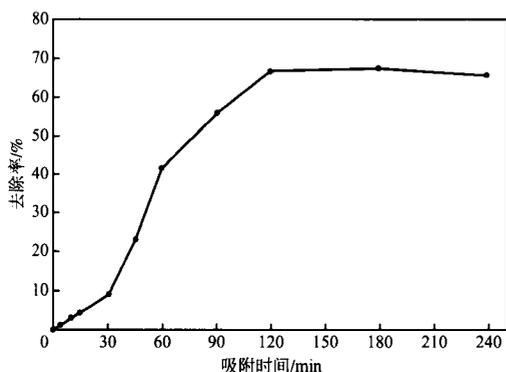


图3 吸附时间对 Cu^{2+} 去除率的影响

2.3 初始废水pH对 Cu^{2+} 去除率的影响

废水中铜在不同pH条件下会以 Cu^{2+} 、 $\text{Cu}(\text{OH})^+$ 和 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 3种不同形式存在^[11], 研究表明, 中性至碱性条件下, 以 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 形式存在时溶液呈胶体状态, 不易被吸附去除, 且不利于固液分离及吸附剂的循环使用^[12-13]。

在吸附剂加入量为10 g/L、废水循环流量为3.6 L/min、吸附时间为120 min的条件下, 初始废水pH对 Cu^{2+} 去除率的影响见图4。

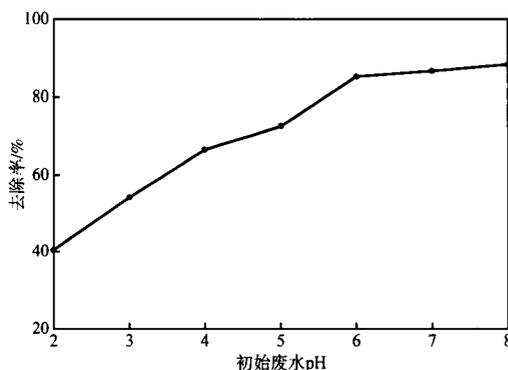


图4 初始废水pH对 Cu^{2+} 去除率的影响

由图4可见: 初始废水 pH小于5 时, Cu^{2+} 去除率较低; 初始废水pH为6时, Cu^{2+} 去除率达到85.2%; 继续升高初始废水pH, Cu^{2+} 去除率增加不明显。本实验结果与梁霞等^[14]采用粉末状污泥活性炭固定床序批式吸附 Cu^{2+} 的结论一致。这是因为, 初始废水pH影响污泥活性炭表面金属吸附位点和金属离子的化学状态。在较低的pH条件下, 污泥活性炭表面的活性基团会被 H_3O^+ 占据, 从而阻

碍其对 Cu^{2+} 的吸附。随初始废水pH升高, 污泥活性炭表面官能团被质子化, 表面电势密度降低, Cu^{2+} 与污泥活性炭表面的静电斥力减少, 而污泥活性炭上负电势点增多, 因而有利于 Cu^{2+} 的吸附^[15-16]。故本实验适宜的初始废水pH为6。

2.4 吸附剂加入量对 Cu^{2+} 去除率的影响

在初始废水pH为6、废水循环流量为3.6 L/min、吸附时间为120 min的条件下, 吸附剂加入量对 Cu^{2+} 去除率的影响见图5。由图5可见: 随着吸附剂加入量的增加, Cu^{2+} 去除率逐渐升高; 当吸附剂加入量大于15 g/L后, Cu^{2+} 去除率升高的趋势趋于平缓, 保持在98.0%左右。这是因为吸附剂加入量增加可提供更多的吸附活性点位, 吸附的 Cu^{2+} 的绝对量同时增加, 达到吸附平衡时的平衡浓度降低, 因而 Cu^{2+} 去除率升高。故本实验适宜的吸附剂加入量为15 g/L。

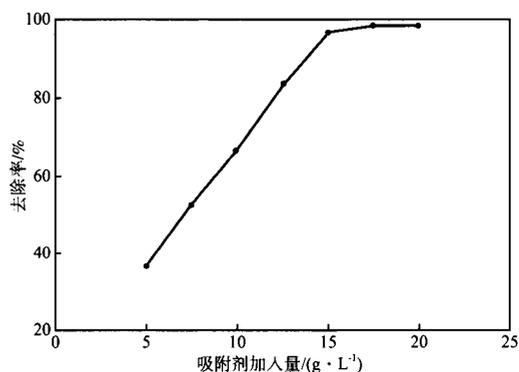


图5 吸附剂加入量对 Cu^{2+} 去除率的影响

2.5 废水循环流量对 Cu^{2+} 去除率的影响

在初始废水pH为6、吸附剂加入量为15 g/L、吸附时间为120 min的条件下, 废水循环流量对 Cu^{2+} 去除率的影响见表2。

由表2可见: 废水循环流量为6.0 L/min时, Cu^{2+} 去除率最高, 为98.2%, 且废水循环流量对吸附量和 Cu^{2+} 去除率的影响均不大。

表2 废水循环流量对 Cu^{2+} 去除率的影响

废水循环流量/(L · min ⁻¹)	Cu^{2+} 去除率/%
3.6	96.9
6.0	98.2
9.0	97.7

2.6 小结

在初始废水pH为6、吸附剂加入量为15 g/L、

废水循环流量为6.0 L/min、吸附时间为120 min的最佳实验条件下, 废水Cu²⁺去除率为98.2%。

3 结论

以活性污泥为原料, 高温热解制备了颗粒状污泥活性炭吸附剂。在自制的流化床吸附装置上研究了该吸附剂对含铜矿山废水的吸附处理效果。吸附剂处理废水的适宜的实验条件为: 初始废水pH 6、吸附剂加入量15 g/L、废水循环流量6.0 L/min、吸附时间120 min; 在此最佳实验条件下, 废水中Cu²⁺去除率达98.2%。

参 考 文 献

- [1] 马尧, 胡宝群, 孙占学. 矿山废水处理的研究综述[J]. 铀矿冶, 2006, 25(4): 199-203.
- [2] 雷兆武, 孙颖, 杨高英. 有色金属矿山废水管理与资源化研究[J]. 矿业安全与环保, 2006, 33(4): 40-41.
- [3] Frantseska-Maria Pellerá, Apostolos Giannís, Dimitrios Kalderis, et al. Adsorption of Cu(II) ions from aqueous solutions on biochars prepared from agricultural by-products[J]. J Environ Manage, 2012, 96(1): 35-42.
- [4] Tong Xuejiao, Li Jiuyu, Yuan Jinhua, et al. Adsorption of Cu(II) by biochars generated from three crop straws[J]. Chem Eng J, 2011, 172(2/3): 828-834.
- [5] Victor Manuel Monsalvo, Angel Fernandez Mohe-dano, Juan Jose Rodriguez. Activated carbons from sewage sludge: Application to aqueous-phase adsorption of 4-chlorophenol[J]. Desalination, 2011, 277(1/2/3): 377-382.
- [6] Li Wenhong, Yue Qinyan, Tu Peng, et al. Adsorption characteristics of dyes in columns of activated carbon prepared from paper mill sewage sludge[J]. Chem Eng J, 2011, 178(15): 197-203.
- [7] Charothon Jindarom, Vissanu Meeyoo, Boonyarach Kitiyanan, et al. Surface characterization and dye adsorptive capacities of char obtained from pyrolysis/gasification of sewage sludge[J]. Chem Eng J, 2007, 133(1/2/3): 239-246.
- [8] Wang Xuejiang, Xu Ximing, Liang Xi, et al. Adsorption of copper(II) onto sewage sludge-derived materials via microwave irradiation[J]. J Hazard Mater, 2011, 192(3): 1226-1233.
- [9] Rozada F, Otero M, Morán A, et al. Adsorption of heavy metals onto sewage sludge-derived materials[J]. Biores Technol, 2008, 99(14): 6332-6338.
- [10] 北京市环境保护监测中心. GB/T 7475—1987 水质铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1987.
- [11] 孙杰, 田奇峰, 黄浸. 松树锯末对Cu²⁺的吸附研究[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(11): 88-90.
- [12] 刘风华, 宋存义, 宋永会, 等. 活性炭对含铜制药废水的吸附特性[J]. 环境科学研究, 2011, 24(3): 308-312.
- [13] 牛耀岚, 李登新, 马承愚, 等. 麻质活性炭的制备及其对Cu²⁺的吸附研究[J]. 环境工程学报, 2010, 4(12): 2848-2852.
- [14] 梁霞, 王学江, 宁雪, 等. 污泥基活性炭吸附Cu²⁺的应用研究[J]. 环境工程学报, 2012, 6(1): 109-114.
- [15] 陈丽萍, 司秀荣, 李凌云. 磷酸活化活性炭对Cu²⁺的吸附特征研究[J]. 生态环境学报, 2011, 20(2): 353-358.
- [16] 付瑞娟, 薛文平, 马春, 等. 花生壳活性炭对溶液中Cu²⁺和Ni²⁺的吸附性能[J]. 大连工业大学学报, 2009, 28(3): 200-203.

(编辑 祖国红)

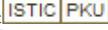
· 专利文摘 ·

一种无机-改性壳聚糖复合型高分子絮凝剂

该发明涉及一种无机-改性壳聚糖复合型高分子絮凝剂。无机-改性壳聚糖复合型高分子絮凝剂以用聚丙烯酰胺改性的壳聚糖为原料, 以甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、马来酸、硝酸铈铵为引发剂, 在弱酸性条件下合成改性壳聚糖共聚物, 并与聚合氯化铁和聚合氯化铝共混制成复合型高分子絮

凝剂。反应温度为50~60℃, 反应时间为2~3 h, 引发剂用量占体系总质量的2%。采用上述方法制备的无机-改性壳聚糖复合型高分子絮凝剂具有高效、价廉、二次污染小的特点, 与常规絮凝剂相比, 在用量较少的情况下, 对不同废水的脱色率、除浊率均可达99%以上。/CN103121742A, 2013-05-29

颗粒状污泥活性炭流化床吸附处理含铜矿山废水

作者: [万祥云](#), [朱泮民](#), [Wan Xiangyun](#), [Zhu Panmin](#)
作者单位: [河南城建学院环境与市政工程系, 河南平顶山, 467036](#)
刊名: [化工环保](#) 
英文刊名: [Environmental Protection of Chemical Industry](#)
年, 卷(期): [2013, 33\(4\)](#)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_hghb201304007.aspx