

doi: 10.3969/j.issn.0253-2417.2019.04.008

污泥与杨木屑共热解焦制活性炭及其 废水处理应用



WU Shaoji

吴少基, 江坤, 叶跃元, 刘运权*, 王夺, 李水荣

(厦门大学 能源学院 福建 厦门 361102)

摘要: 以污泥-杨木屑共热解焦为原料, 经 KOH 化学活化法制备了活性炭。对所得的活性炭进行了表征, 结果表明: 制得的活性炭以微孔为主, BET 比表面积可达 $551.0 \text{ m}^2/\text{g}$, 总孔容达 $0.294 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。以苯酚作为含酚废水模型化合物的吸附应用研究表明, 当苯酚溶液初始质量浓度为 50 mg/L 时, 活性炭的添加量以 1.75 g/L 为宜, 此时苯酚去除率可达 80.6% ; 实验还发现 pH 值 5 的弱酸性对于该活性炭吸附苯酚效果最佳。对实验数据进行关联表明该活性炭吸附苯酚的过程符合准二级动力学模型; 且其等温吸附曲线可用 Langmuir 模型关联。热力学研究表明 ΔH° 、 ΔS° 均小于零, 且 ΔG° 介于 $-0.383 \sim -0.109 \text{ J/mol}$ 之间, 说明此活性炭对苯酚的吸附是自发的、放热的、熵减过程, 且以物理吸附为主。

关键词: 污泥; 共热解焦; 活性炭; 废水处理; 吸附动力学; 吸附等温线

中图分类号: TQ424.1; TQ35

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2019)04-0056-09

引文格式: 吴少基, 江坤, 叶跃元, 等. 污泥与杨木屑共热解焦制活性炭及其废水处理应用[J]. 林产化学与工业, 2019, 39(4): 56-64.

Preparation of Activated Carbon from Co-pyrolysis Char of Sewage Sludge and Poplar Sawdust and Its Application in Wastewater Treatment

WU Shaoji, JIANG Kun, YE Yueyuan, LIU Yunquan, WANG Duo, LI Shuirong

(College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

Abstract: The co-pyrolysis chars of sewage sludge and poplar sawdust were activated by using KOH chemical activation method to produce activated carbons (AC). The physical properties of obtained activated carbons were characterized. It was found that the surface area of activated carbon reached $551.0 \text{ m}^2/\text{g}$ and the total pore volume was $0.294 \text{ cm}^3/\text{g}$, and most of pores were microporous. The phenol-adsorption experiments indicated that the activated carbon was very effective in removing phenols when phenol solution was used as the model of phenol-containing wastewater. It was also found that the phenol removal rate of 80.6% was achieved at the AC addition ratio of 1.75 g/L when the mass concentration of phenol solution was 50 mg/L . Furthermore, the adsorption of phenols could be enhanced at weakly acidic condition of pH 5. Finally, the fitting of experimental data showed that the adsorption of phenols with the prepared AC could be described by pseudo-second order kinetic law, while its adsorption isotherm could be simulated with the Langmuir model. Thermodynamic study showed that ΔH° and ΔS° were negative, and ΔG° ranged from -0.383 to -0.109 J/mol , indicating that the adsorption of phenol was a spontaneous, exothermic, entropy-decreasing, and physical-adsorption dominant process.

Key word: sewage sludge; co-pyrolysis char; activated carbon; wastewater treatment; adsorption kinetics; adsorption isotherm

随着我国经济与社会的高速发展, 城市废水处理产生的污泥也越来越多。污泥不仅数量巨大, 而且成分复杂, 对其处置不当会对环境造成严重污染^[1]。目前, 通过热解的方法将污泥转化为可燃气, 再将可燃气燃烧产生的热量来给污泥本身热解与干化供热被视为是消除污泥、拓展污泥利用性的一种好办

收稿日期: 2019-02-26

基金项目: 福建省经信委 2016 年省级企业技术创新专项资金(闽经信计财[2016]411 号)

作者简介: 吴少基(1994—)男, 湖南岳阳人, 硕士生, 研究方向为生物质热解技术; E-mail: wushaojixmu@163.com

* 通讯作者: 刘运权, 教授, 博士生导师, 主要从事生物质热化学转化研究; E-mail: yq_liu@xmu.edu.cn.

法^[2]。不过,由于污泥中灰分含量相对较高,其产生的可燃气体热值较低,故而仅靠污泥本身产生的可燃气体一般难以维持其自身热解所需的热平衡,往往需要向污泥中添加其它高含碳物质(比如生物质)进行共热解来提高可燃气体的热值^[3]。众所周知,热解过程不可避免地会产生一定量的焦炭,对于这种污泥-生物质共热解焦,目前国内外均没有较好的利用办法,一般都是作为土壤改良剂应用。由于共热解焦中含碳量较高,使得利用其制备活性炭成为可能。对于污泥活性炭,已有不少研究。Rozada 等^[4]对比了直接热解与 $ZnCl_2$ 活化后再热解的两种污泥活性炭,发现后者具有更高的比表面积和孔隙比,且对废水中重金属 Hg、Pb、Cu、Cr 的吸附量更高。邓皓等^[5]研究发现,以 NaOH 作为活化剂,制得的含油污泥活性炭的比表面积可高达 $2\ 800\ m^2/g$,平均孔径小于 $2\ nm$,总孔容大于 $2\ cm^3/g$ 。但迄今污泥-生物质共热解焦制备活性炭及其后续应用的研究报道较少。含酚废水作为一种主要来源于化工厂(比如石油裂解制乙烯、合成苯酚等生产过程)的工业废水,由于含有毒性较大的酚类物质,故必须处理达标后才能排放。若能将污泥-生物质热解焦制成活性炭并应用于含酚废水处理,则对于实现资源节约、达到“以污治污”具有重要的现实意义。因此,本研究以污泥与杨木屑(质量比为 1:1)得到的共热解焦为原料进行了活性炭制备,然后以苯酚溶液作为含酚废水模型化合物进行了活性炭吸附应用实验,以期探索这种污泥-生物质活性炭在含酚废水处理中的应用。

1 材料与方法

1.1 材料

污泥原料取自福建省厦门市灌口镇,含水率约 80%;杨木屑购自山东淄博。实验前预先将污泥自然风干,然后再将两种原料破碎并烘干至一定程度备用。原料的工业分析和元素分析结果见表 1。

表 1 原料的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis for feedstocks

样品 samples	工业分析 industrial analysis/%				元素分析 elemental analysis/%					低位热值/ ($MJ \cdot kg^{-1}$) low heat value
	水分 moisture	灰分 ash	挥发分 volatile	固定碳 fixed carbon	C	H	N	S	O	
污泥 sewage sludge	3.8	56.3	36.5	3.4	20.8	3.4	1.8	1.7	16.0	8.6
杨木屑 poplar sawdust	6.5	0.5	81.1	11.9	49.9	5.6	0.1	0.1	43.8	19.2

1.2 活性炭的制备

1.2.1 污泥与杨木屑共热解 对污泥热解,首先必须进行干化以降低湿污泥的含水率。污泥干化与热解集成装置的能量衡算^[3]显示:当生物质添加量为 50%(即污泥与杨木屑质量比为 1:1)时,系统能够维持自身的热量平衡,因此,后续实验都按质量比 1:1 配料。

干污泥经研磨后与杨木屑按质量比 1:1 混合配料,取混合配料 10 g,置于样品容器中放入管式炉;将管式炉以 $10\ ^\circ C/min$ 的升温速率加热至 $500\ ^\circ C$;以 N_2 为载气,设定 N_2 流量为 $300\ mL/min$;实验前预吹扫 10 min。实验时将处于低温段的样品容器迅速推入高温段,反应 10 min 后,将样品容器再推至低温段,并用 N_2 吹扫冷却。待反应器温度降至室温时,取出容器中的残留物,得到的固体产物即为污泥-杨木屑共热解焦。

1.2.2 共热解焦活化制活性炭 前期实验分别尝试了 $ZnCl_2$ 、 H_3PO_4 、尿素和 KOH 作为活化剂对共热解焦进行活化,结果发现 $ZnCl_2$ 、 H_3PO_4 、尿素这类活化剂对污泥的活化效果并不理想,所得活性炭的比表面积均低于 $250\ m^2/g$ 。因此,本研究选用 KOH 作为活化剂进行后续研究。

取 $4.0\ g$ 经研磨后的共热解焦和 $4.0\ g$ KOH 按质量比 1:1 充分混合^[6],在磁力搅拌作用下于 $250\ mL$ 烧杯中常温搅拌混合 3 h,然后置于烘箱中($105\ ^\circ C$)干燥 10 h。干燥样品在管式炉中按 $3\ ^\circ C/min$ 升温至 $800\ ^\circ C$,并恒温 1 h,在 N_2 流量 $100\ mL/min$ 的条件下进行活化。待样品冷却至室温后,用去离子水洗涤 3 次,抽滤后于烘箱中($105\ ^\circ C$)干燥 10 h 即得污泥-杨木屑共热解焦活性炭,研磨备用。

1.3 活性炭对苯酚的吸附

1.3.1 吸附量和吸附率的测定 先准确配制质量浓度为 1 g/L 的苯酚标准溶液,然后将其稀释为一系列不同质量浓度(10、20、30、40 和 50 mg/L)的苯酚测试液,用于工作曲线的测定。吸附实验前通过分光光度法测得苯酚溶液在 270 nm 波长处有一个最大吸收峰,对所有的测试液进行吸光度(A)测定,得到苯酚溶液的工作曲线, $C = 66.030A + 0.247$ ($R^2 = 0.999$), C 为苯酚溶液质量浓度 mg/L。

准确量取不同质量浓度的苯酚溶液各 100 mL,分别置于锥形瓶中;再加入一定量活性炭,于 25 °C 恒温摇床中,恒速(180 r/min)振荡 4 h,待吸附结束后,取样测量。根据所测苯酚工作曲线可计算出苯酚吸附量(q_e)和脱除率(η),每组实验各重复 3 次,取平均值作为最终结果。

$$q_e = (C_0 - C_e) V/m \quad (1)$$

$$\eta = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中: q_e —平衡吸附量 mg/g; C_0 —苯酚溶液的初始质量浓度 mg/L; C_e —吸附平衡时苯酚溶液的质量浓度 mg/L; V —溶液体积 L; m —活性炭的添加量 g。

1.3.2 不同因素对吸附效果的影响

1.3.2.1 吸附时间 在 250 mL 锥形瓶中准确加入 100 mL 初始质量浓度为 50 mg/L 苯酚溶液,然后加入 0.05 g 活性炭,于恒温摇床中进行吸附实验。从加入活性炭开始进行计时,分别在 5、10、20、40、60、80、160 和 240 min 这 8 个时间点取样,用紫外分光光度计测定样品的吸光度并计算吸附量,以确定最优吸附时间。

1.3.2.2 活性炭用量 在 8 组 250 mL 锥形瓶中加入 100 mL 初始质量浓度为 50 mg/L 的苯酚溶液,然后分别称取 0.025、0.05、0.075、0.1、0.125、0.15、0.175 和 0.2 g 活性炭加入锥形瓶中,于恒温摇床中进行吸附实验。在最优吸附时间点取样,用紫外分光光度计测定样品的吸光度并计算其吸附量。

1.3.2.3 苯酚浓度 在 5 组锥形瓶(250 mL)中分别加入 50、100、150、200、250 mg/L 苯酚溶液各 100 mL,然后准确称取 0.05 g 活性炭于锥形瓶中,在恒温摇床中进行吸附实验。在最优吸附时间点取样,用紫外分光光度计测定样品的吸光度并计算其去除率。

1.3.2.4 pH 值 在 5 组锥形瓶(250 mL)中准确加入 100 mL 初始质量浓度为 50 mg/L 的苯酚溶液,并分别用盐酸或者氢氧化钠调节溶液 pH 值至 3、5、7、9 和 11,然后准确称取 0.05 g 活性炭于锥形瓶中,在恒温摇床中进行吸附实验,在最优吸附时间点取样,用紫外分光光度计测定样品的吸光度并计算其吸附量。

1.3.3 吸附动力学的分析 通过研究苯酚吸附量随吸附时间的变化,可确定活性炭吸附苯酚的动力学参数。为此,分别采用准一级、准二级动力学模型和颗粒内扩散模型对实验结果进行了拟合处理^[7],动力学方程见式(3)~式(5)。准一级动力学模型认为吸附速率是孔隙扩散步骤控制;准二级动力学模型认为吸附速率是由化学吸附控制;颗粒内扩散模型是通过考察所拟合的曲线是否通过原点,来确定吸附速率到底是由两种或两种以上的扩散机理共同决定。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

$$q_t = k_3 t^{\frac{1}{2}} + C \quad (5)$$

式中: q_t — t 时刻对应的苯酚吸附量 mg/g; t —吸附时间 min; k_1 —准一级动力学吸附速率常数; k_2 —准二级动力学吸附速率常数; k_3 —颗粒内部扩散速率常数; C —涉及厚度、边界层的常数。

1.3.4 吸附等温线的分析 吸附等温线描述的是活性炭吸附过程中吸附量与吸附质平衡浓度之间的定量关系,对优化吸附过程具有重要意义。常用的吸附等温线模型主要包括 Langmuir 模型和 Freundlich 模型,Langmuir 模型假设均相吸附剂表面上发生单层吸附,而 Freundlich 模型不局限于吸附形式为单层吸附,可描述吸附点位不均匀的情况,由这两个模型拟合得到的参数可有效地反映活性炭对苯酚的吸附机理^[8],模型方程见式(6)和式(7)。

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

式中: q_{\max} —苯酚饱和吸附量, mg/g; q_e —苯酚平衡吸附量, mg/g; C_e —吸附平衡浓度, mg/L; K_L —Langmuir 吸附常数; K_F —Freundlich 吸附常数; n —Freundlich 方程的无量纲指数。

1.3.5 吸附热力学的分析 控制不同温度条件, 研究活性炭对苯酚的吸附热力学, 以进一步了解活性炭的吸附行为。利用式(8)~式(11)评估活性炭吸附苯酚的热力学参数:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D \quad (8)$$

$$K_D = q_e / C_e \quad (9)$$

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

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (11)$$

式中: ΔG° —吉布斯自由能, kJ/mol; R —气体常数, 8.314 J/(K·mol); T —绝对温度, K; K_D —平衡常数; ΔH° —焓变, kJ/mol; ΔS° —熵变, kJ/(mol·K)。

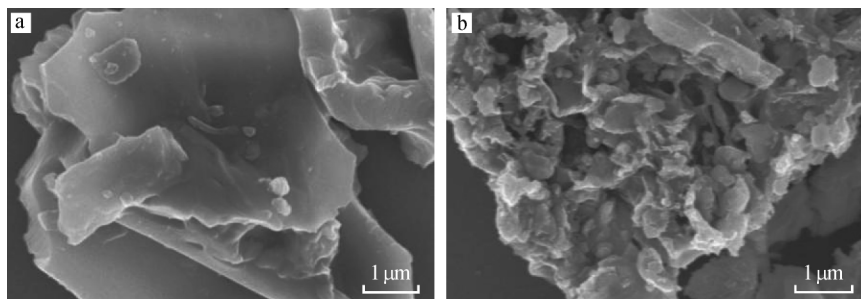
1.4 分析和表征

样品的工业分析依照 GB/T 212—2008 测定; 元素分析采用德国 ElementarInc 公司生产的 ElementarVario EL III 元素测定仪测定; 元素组成分析采用德国布鲁克公司生产的 D8ADVANCE 型 X 射线衍射(XRD)仪分析; 形貌表征采用德国卡尔蔡司公司生产的 SUPRA55 型扫描电镜(SEM)进行分析; 官能团采用美国尼高力仪器有限公司生产的 iS50 型傅里叶红外光谱仪(FT-IR)分析; 样品比表面积采用麦克默瑞提克(上海)仪器有限公司生产的 ASAP 2020 型仪器测定; 溶液中苯酚溶液吸光度值采用上海美谱达仪器有限公司生产的 UV-4200 紫外可见光分光光度计测定。

2 结果与讨论

2.1 污泥-杨木屑共热解焦活性炭的表征

2.1.1 SEM 分析 图1是共热解焦活化前后的 SEM 图像。由图可见, 在活化前共热解焦表面几乎无明显孔隙, 表面较平整; 而活化后活性炭表面孔隙显著增多, 表面凹凸不平。说明共热解焦经 KOH 活化后, 在形貌上发生了较大的改进, 特别是比表面积有了很大的提高, 这是由 KOH 的超强活化能力所致。



a. 活化前 before activation; b. 活化后 after activation

图1 共热解焦扫描电镜图

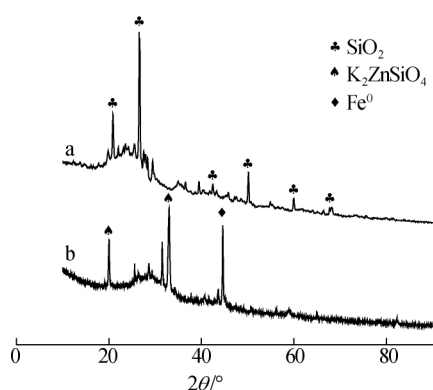
Fig. 1 SEM images of co-pyrolysis char

KOH 作为活化剂, 能产生大的比表面积的原因: 一方面, 当温度处于 400~600 °C 时, KOH 与碳源会发生氧化还原反应, 从而形成多孔网络结构^[9]; 另一方面, 当活化温度达到 800 °C 时, 钾化合物(如 K₂O)会逐渐被还原成钾(其沸点为 762 °C), 故在高温(比如 800 °C)条件下钾会气化, 产生的钾蒸气冲击碳层, 从碳源表面逸出, 形成了孔隙, 进而提高了活性炭的比表面积^[10]。

2.1.2 XRD 分析 图2是共热解焦活化前后的 XRD 衍射图谱。由图可见, 在活化前, SiO₂为共热解焦的主要无机成分; 而在活化后, SiO₂特征峰消失, 但出现了 Fe 和 K₂ZnSiO₄ 新特征峰。由此可见, 共热解

焦在活化过程中,同时伴随着 Fe 的生成和 SiO_2 在碱性条件下的碱硅反应而消除,使活性炭的成分发生了变化,Fe 主要来源于污泥灰分。在活化温度低于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时,铁在混合物中主要以 Fe_2O_3 的形式存在;当温度达到 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时, Fe_2O_3 会与热解焦中还原剂反应生成 Fe_3O_4 ; 当温度达到 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, Fe_3O_4 进一步被还原,开始出现 Fe。这与 Kong 等^[11] 的报道一致。

2.1.3 FT-IR 分析 图 3 是共热解焦活化前后的红外光谱分析图。由图可见, 3450 cm^{-1} 处均有一个宽而扁平吸收峰,这是羟基峰,表明样品表面含有羟基($\text{O}-\text{H}$);而在 1620 cm^{-1} 附近的峰为芳环($\text{C}=\text{C}$)伸缩振动峰;在 1069 cm^{-1} 处的强吸收带与含 $\text{C}-\text{O}$ 的醇和酚有关^[12]。活化前后样品表面官能团基本相同,但吸收峰强度有所变化,可能是因为高温及碱性条件下,共热解焦中组分发生反应而导致有机质逸出^[13]。



a. 共热解焦 co-pyrolysis char; b. 活性炭 carbon

图 2 共热解焦活化前后 XRD

Fig. 2 XRD of co-pyrolysis char before and after activation

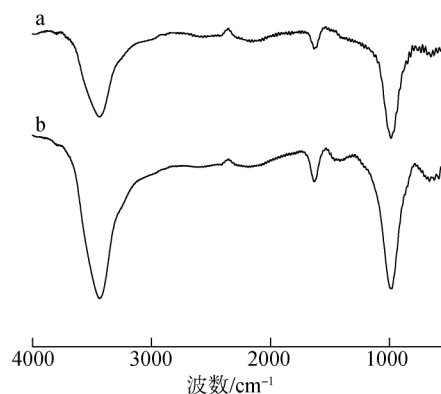
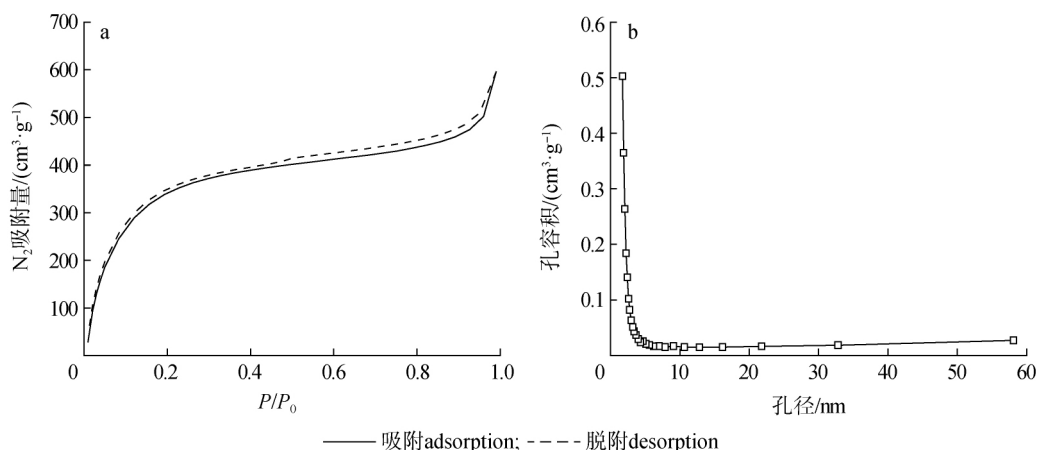


图 3 共热解焦活化前后红外光谱分析图

Fig. 3 FT-IR spectra of co-pyrolysis char before and after activation

2.1.4 孔结构分析 图 4 是活性炭的氮气吸附脱附等温线和孔径分布曲线,共热解焦活化前后的孔结构数据示于表 2 中。



a. N_2 吸附-脱附等温线 N_2 adsorption-desorption isotherm; b. 孔径分布曲线 pore size distribution curve

图 4 样品的孔结构分析

Fig. 4 Pore characterization of the activated carbon

由图 4 (a) 可知,此活性炭的氮气吸附脱附等温线呈现出 I 型和 IV 型两种类型(根据 IUPAC 分类)。由图 4 (b) 和表 2 可知,此活性炭的 BET 比表面积和孔容(由 BJH 方法计算得到)主要由微孔贡献,其中,微孔比表面积约占总比表面积的 69.7%。经 KOH 活化后,样品的总比表面积、微孔比表面积均有很大的提升,分别由 $70.5\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $7.5\text{ m}^2/\text{g}$ 增长至 $551.0\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $383.8\text{ m}^2/\text{g}$,总孔容积和微孔容积也大幅

度提升,表明 KOH 对微孔的形成有很大帮助,能够有效增强活性炭对某些易被微孔吸附的物质(如苯酚)的吸附效果^[14]。

表 2 共热解焦活化前后样品的结构表征

Table 2 Textural parameters of co-pyrolysis char before and after activation

样品 samples	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	微孔比表面积 / $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ micropore specific surface area	总孔容积 / $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ total pore volume	微孔容积 / $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ micropore volume	平均孔径 / nm average pore size
共热解焦 co-pyrolysis char	70.5	7.5	0.124	0.003	15.0
活性炭 activated carbon	551.0	383.8	0.294	0.169	2.7

2.2 活性炭对苯酚的吸附

2.2.1 吸附性能的影响因素 活性炭对苯酚的吸附效果随吸附时间的变化情况见图 5(a)。由图可知,在吸附时间达 60 min 时,此时苯酚吸附量(40.1 mg/g)约为实际最大吸附量(40.6 mg/g)的 98.7%,之后增加幅度不大,表明活性炭在此时基本达到吸附平衡。特别是在吸附初期,吸附速率快,随着苯酚分子扩散到微孔中,吸附阻力逐渐增加;同时,随着吸附的进行,最终吸附与脱附速率达到平衡,活性炭吸附达到饱和状态^[15]。因此,宜选择吸附时间为 60 min,再增加意义不大。

不同初始质量浓度(C_0)苯酚溶液对活性炭吸附效果的影响可见图 5(b)。由图可知,随着苯酚溶液初始质量浓度由 50 mg/L 增至 100 mg/L,苯酚吸附量增加趋势明显,苯酚吸附量由 40.6 mg/g 增至 54.3 mg/g,增加了 33.7%;但之后随着苯酚初始质量浓度继续增加至 150 mg/L,苯酚吸附量仅增长了 2.9%;特别是当初始质量浓度达到 200 mg/L 以上时,苯酚吸附量达到最大值 57.4 mg/g,之后无明显变化。这是因为对于一定量的活性炭,其吸附面积有限,表面的微孔数目也有限。当质量浓度较低时,苯酚吸附主要发生在活性炭外部,导致吸附量较小;随着质量浓度增加,活性炭内部便开始聚集苯酚分子,活性炭吸附量增加;但随着质量浓度进一步增加,受活性炭饱和和吸附容量的限制,苯酚吸附量增加较为缓慢^[6]。

逐渐增加活性炭添加量,吸附效果变化可见图 5(c)。由图可知,对于初始质量浓度 50 mg/L,溶液体积为 100 mL 的苯酚溶液,当活性炭添加量为 0.175 g 时,溶液中苯酚的脱除率(η)可达 80.6%;添加量增至 0.20 g 时,苯酚的脱除率仅增长 1.2%(几乎没增加),故从节省成本综合考虑,宜选择活性炭添加量为 0.175 g。可能是因为对于一定质量浓度的苯酚溶液,随着吸附的进行,苯酚的质量浓度不断降低,造成其传质推动力下降,从而导致吸附速率也下降,这时再增加活性炭的用量,其增长幅度变缓^[16]。

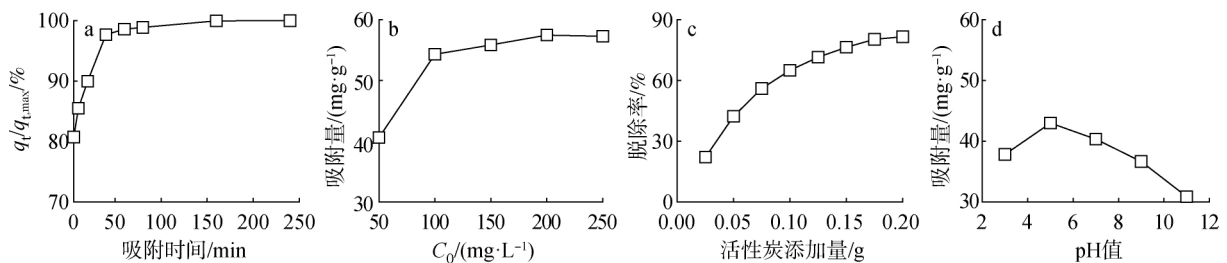


图 5 不同因素对活性炭吸附苯酚性能的影响

Fig. 5 Effect of different factors on adsorption of phenol by activated carbon

吸附效果随苯酚溶液初始 pH 值的变化情况见图 5(d)。由图可知,当 pH 值 5 时,苯酚吸附量达到最大值;低于或高于此 pH 值,吸附量都降低。特别是当 pH 值 > 5 时,随着 pH 值的增加,苯酚吸附量反而下降。这可能是因为苯酚溶液呈弱酸性,当调节苯酚溶液至酸性时,溶液中苯酚多以分子的形式存在;而调节苯酚溶液至碱性时,苯酚离子增加,分子形态减少,活性炭对苯酚的吸附能力减弱,且碱性越强,降低幅度越大。这与房平等^[16]的研究结果一致。因此,宜选择弱酸性(pH 值 5)进行苯酚的吸附。

2.2.2 吸附动力学 图 6 分别是 3 种吸附动力学模型拟合曲线。

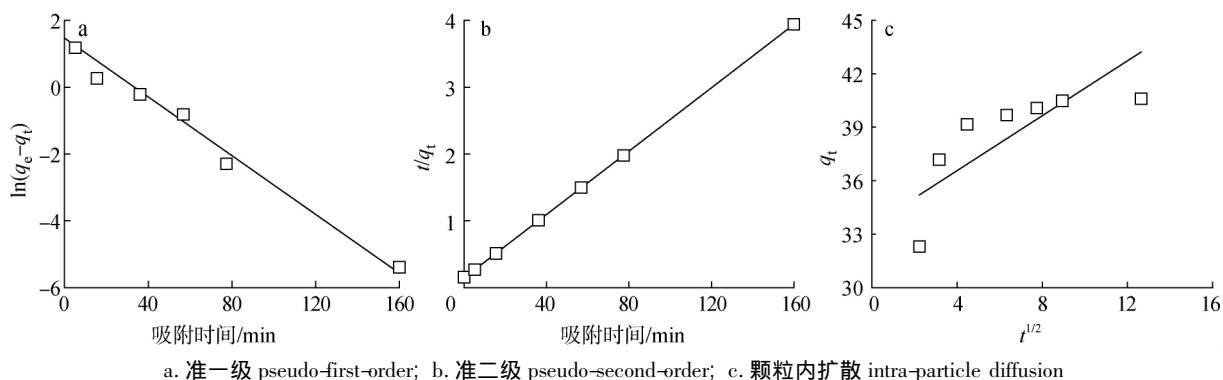


图6 吸附动力学模型拟合曲线

Fig. 6 Fitting curves for adsorption kinetic models

对图6数据进行拟合发现,准一级、准二级动力学模型所拟合的动力学方程的相关系数 R^2 分别为0.975和0.999,吻合度高,但准一级动力学方程计算得到的苯酚饱和和吸附量($q_e = 5.6 \text{ mg/g}$),与实验所测苯酚饱和和吸附量($q_t = 40.6 \text{ mg/g}$)严重不符。而准二级动力学所测苯酚饱和和吸附量($q_e = 40.8 \text{ mg/g}$)则非常接近实验值,这表明准二级动力学能更好地描述苯酚吸附过程^[17]。而颗粒内扩散模型的拟合度较差(其相关系数 R^2 为0.577,远小于准二级动力学方程),拟合曲线没有经过原点,说明颗粒内扩散模型不能较好地反映实际情况,这也间接证明了此活性炭对苯酚的吸附过程更符合准二级动力学方程。

2.2.3 吸附等温线 采用Langmuir和Freundlich模型对吸附量与质量浓度之间的关系进行了关联,拟合结果见图7。

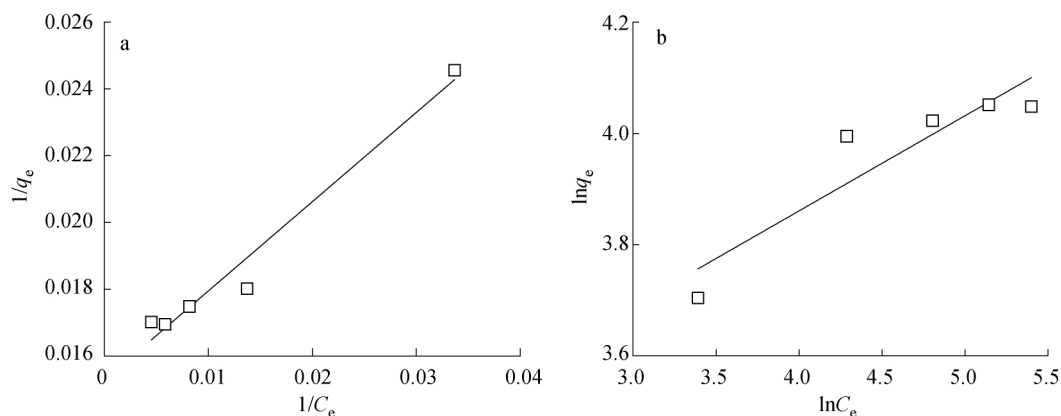


图7 Langmuir(a)和Freundlich(b)吸附等温线拟合曲线

Fig. 7 Langmuir (a) and Freundlich (b) fitting curves of adsorption isotherm

对图7数据进行整理发现, Freundlich模型所拟合曲线的相关系数 R^2 为0.847,远小于Langmuir模型所拟合曲线的相关系数 R^2 (0.971),表明活性炭吸附苯酚的过程更符合Langmuir模型,这说明在吸附过程中主要以单分子层吸附占主导地位^[18]。

2.2.4 吸附热力学 活性炭对苯酚的吸附热力学参数根据式(8)~式(11)计算得到,结果见表3。

表3 活性炭对苯酚的吸附热力学参数

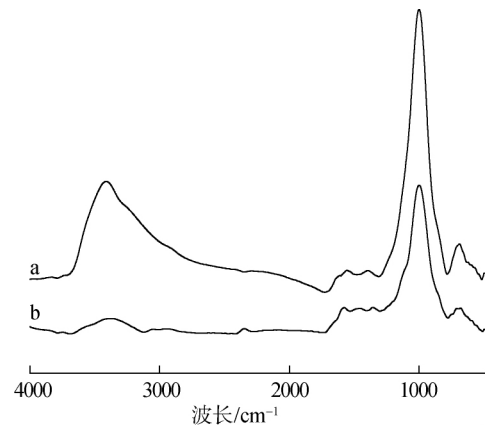
Table 3 Thermodynamic parameters of phenol adsorption to activated carbon

T/K	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$\ln K_D$	$\Delta G^\circ / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H^\circ / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S^\circ / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
293.15	36.910	0.157	-0.383		
303.15	35.721	0.106	-0.266		
308.15	35.325	0.088	-0.226	-4.169	-12.892
313.15	34.268	0.042	-0.109		

由表3可知4个温度条件下 $\Delta G^\circ < 0$ 表明此吸附是自发过程。当 ΔG° 值处于 $-20 \sim 0$ kJ/mol之间时,吸附过程以物理吸附为主,在 $-400 \sim -80$ kJ/mol范围内以化学吸附为主^[19],由表3可知, ΔG° 介于 $-0.383 \sim -0.109$ J/mol之间,即此活性炭对苯酚的吸附过程以物理吸附为主。此外,温度越高,活性炭对苯酚的吸附量越低, $\Delta S^\circ < 0$,说明此活性炭对苯酚的吸附过程是熵减小过程,表明在活性炭吸附苯酚过程中,苯酚在固液界面处的自由度降低;且 $\Delta H^\circ < 0$,表明此吸附是放热过程,降低温度有利于吸附过程。

2.2.5 吸附机理 活性炭表面与有机物之间的吸附作用力有 π - π 堆积作用、氢键和供电子-受电子作用等^[20]。为进一步研究共热解活性炭吸附机理,对吸附前后的活性炭进行了FT-IR表征分析,结果如图8所示。

由图8可见,对于未吸附的活性炭,在 3369 、 1582 、 1466 和 1004 cm^{-1} 处的特征吸收峰分别对应活性炭表面的O—H、芳环C=C、C=O(—COOH)和C—O(烷氧基)的振动。在活性炭吸附苯酚后,O—H的特征吸收峰移至 3417 cm^{-1} ,C=O的特征吸收峰移至 1548 cm^{-1} ,C=C特征吸收峰移至 1620 cm^{-1} ,均发生蓝移现象。杨晓霞等^[20]认为,活性炭吸附苯酚时,最主要的作用力是活性炭表面的羰基(C=O)、羟基(O—H)等官能团与苯酚之间的供电子-受电子作用和氢键作用。一方面,活性炭上羰基因为高偶极矩而作为供电子基团,苯酚的芳环则为受电子基团,二者相互作用形成稳定的H供体-H受体复合物;而C=O发生蓝移可能是因为活性炭表面与苯酚的取代基之间存在吸电子诱导效应,改变分子中电子分布密度,使羰基双键性增加,从而C=O的特征吸收峰向高波数移动^[21]。另一方面,O—H特征吸收峰的移动证明了苯酚的取代基(O—H)与活性炭表面O—H存在偶极-偶极吸引力(即氢键相互作用),其中,苯酚取代基中氧原子充当H受体,活性炭表面羟基(O—H)充当H供体^[22]。



a. 吸附后 after adsorption; b. 吸附前 before adsorption

图8 活性炭吸附苯酚前后红外光谱分析图

Fig. 8 FT-IR spectra of the activated carbon before and after adsorption of phenol

3 结论

3.1 以污泥-杨木屑共热解焦为原料,经KOH活化法得到了共热解焦活性炭,对活性炭进行表征,结果表明:污泥-杨木屑活性炭BET比表面积可达 551.0 m^2/g ,微孔的BET比表面积可达 383.8 m^2/g ,总孔容积提升至 0.294 cm^3/g ,且以微孔为主。

3.2 活性炭对苯酚具有较好的去除效果,苯酚溶液初始质量浓度 50 mg/L ,活性炭添加量 1.75 g/L 时,苯酚去除率达 80.6% 。同时,弱酸性可进一步促进活性炭对苯酚的吸附, pH 值 5 时吸附效果最佳。

3.3 对实验数据进行拟合发现,活性炭吸附苯酚的过程符合准二级动力学模型;吸附等温线的拟合表明:共热解活性炭吸附苯酚的过程可用Langmuir模型较好地描述。热力学研究表明:活性炭对苯酚的吸附以物理吸附为主。

参考文献:

- [1] KOULOUMBIS P, RIGAS F, MAVRIDOU A. Environmental problems from the disposal of sewage sludge in Greece [J]. International Journal of Environmental Health Research, 2000, 10(1): 77-83.
- [2] DENG S H, TAN H Z, WANG X B, et al. Investigation on the fast co-pyrolysis of sewage sludge with biomass and the combustion reactivity of residual char [J]. Bioresource Technology, 2017, 239(3): 302-310.
- [3] DING H S, JIANG H. Self-heating co-pyrolysis of excessive activated sludge with waste biomass: Energy balance and sludge reduction [J]. Bioresource Technology, 2013, 133(1): 16-22.
- [4] ROZADA F, OTERO M, MORÁÑA, et al. Adsorption of heavy metals onto sewage sludge-derived materials [J]. Bioresource Technology, 2008,

- 99(14):6332-6338.
- [5] 邓皓,王睿沙,张明栋,等.含油污泥制备高比表面积活性炭[J].山东大学学报(工学版) 2014,44(2):69-75.
DENG H,WANG R S,ZHANG M D,et al. Preparation of activated carbon with high specific surface area using oily sludge[J]. Journal of Shandong University(Engineering Science) 2014,44(2):69-75.
- [6] 闫中亚,王俊芬,吴玉英,等. KOH 活化脱墨污泥基活性炭的制备及表征[J]. 中国造纸学报 2016,31(1):32-36.
YAN Z Y,WANG J F,WU Y Y,et al. Preparation and characterization of activated carbon from deinking sludge activated by potassium hydroxide[J]. Transactions of China Pulp and Paper 2016,31(1):32-36.
- [7] 陈佼,张建强,陆一新,等.玉米芯生物炭对含盐污水中氨氮的吸附特性[J].安全与环境学报 2017,17(3):1088-1093.
CHEN J,ZHANG J Q,LU Y X,et al. Study on the adsorption feature of ammonium nitrogen in the salt-laden sewage by the corn cob biochar[J]. Journal of Safety and Environment 2017,17(3):1088-1093.
- [8] 彭小明.介孔碳材料制备及对两类典型有机污染物的吸附性能研究[D].南京:东南大学,2015.
PENG X M. The preparation of ordered mesoporous carbon materials and studies of adsorption properties for two typical organic pollutants[D]. Nanjing: Southeast University 2015.
- [9] OTOWA T,TANIBATA R,ITO M. Production and adsorption characteristics of MAXSORB: High-surface-area active carbon[J]. Gas Separation & Purification,1993,7(4):241-245.
- [10] FU Y H,SHEN Y F,ZHANG Z D,et al. Activated bio-chars derived from rice husk via one-and two-step KOH-catalyzed pyrolysis for phenol adsorption[J]. Science of the Total Environment 2019,646:1567-1577.
- [11] KONG L,ZHU Y,LIU M,et al. Conversion of Fe-rich waste sludge into nano-flake Fe-SC hybrid Fenton-like catalyst for degradation of AOH[J]. Environmental Pollution 2016,216(2):568-574.
- [12] DENG L,XU G,YAN Z,et al. Removal effect of Cr(VI) by adsorbent made from sewage sludge[J]. Water Science & Technology 2010,62(12):2961-2969.
- [13] 谷麟,杨文昊,崔建军,等.尿素活化污泥制备生物质活性炭的研究[J].现代化工 2018,38(9):124-127.
GU L,YANG W H,CUI J J,et al. Synthesis of biomass-based activated carbon from urea activated sludge[J]. Modern Chemical Industry, 2018,38(9):124-127.
- [14] SHAN D,DENG S,ZHAO T,et al. Preparation of ultrafine magnetic biochar and activated carbon for pharmaceutical adsorption and subsequent degradation by ball milling[J]. Journal of Hazardous Materials 2016,305(2):156-163.
- [15] 李露露,虞宇翔,常建民.成型生物质快速热解炭制备活性炭活化工艺研究及其性能表征[J].化工新型材料 2018,46(3):239-243.
LI L F,YU Y X,CHANG J M. Activation process and characterization of activated carbon derived from fast pyrolytic char[J]. New Chemical Materials 2018,46(3):239-243.
- [16] 房平,邵瑞华,任娟.活性炭对苯酚的吸附研究[J].炭素技术 2011,30(2):12-16.
FANG P,SHAO R H,REN J. Adsorption of phenol on activated carbon[J]. Carbon Techniques 2011,30(2):12-16.
- [17] GHAZY M,HARBY K,ASKALANY A,et al. Adsorption isotherms and kinetics of activated carbon/difluoroethane adsorption pair: Theory and experiments[J]. International Journal of Refrigeration 2016,70(2):196-205.
- [18] YU F,YA S,ZHEN Z,et al. Activated bio-chars derived from rice husk via one-and two-step KOH-catalyzed pyrolysis for phenol adsorption[J]. Science of The Total Environment 2019,646(5):1567-1577.
- [19] KUO C,WU C,WU J,et al. Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: Determination of equilibrium kinetics and thermodynamics parameters[J]. Journal of Colloid and Interface Science 2008,327(2):308-315.
- [20] 杨晓霞,陈浩敏,高晓明,等.活性炭吸附对硝基苯酚的动力学和热力学研究[J].离子交换与吸附 2018,34(3):59-70.
YANG X X,CHEN H M,GAO X M,et al. Adsorption kinetics and thermodynamics of *p*-nitrophenol on activation carbon[J]. Ion Exchange and Adsorption 2018,34(3):59-70.
- [21] GOKCE Y,AKTAS Z. Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol[J]. Applied Surface Science 2014,313(10):352-359.
- [22] MAJA T,NIKOLA B,ALEKSANDAR S,et al. Surface functionalised adsorbent for emerging pharmaceutical removal: Adsorption performance and mechanisms[J]. Process Safety and Environmental Protection 2019,125(3):50-63.