

矿化垃圾静态吸附处理模拟印染废水试验研究

唐朝春, 敖永波, 刘占孟, 聂发辉

(华东交通大学 土木建筑学院, 江西 南昌 330013)

摘要:采用静态吸附方法,考察了不同条件下矿化垃圾对亚甲基蓝溶液吸附处理效果的影响,并用 Langmuir、Freundlich 等温吸附方程进行了拟合。结果表明,矿化垃圾处理初始浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 亚甲基蓝溶液的最佳的矿化垃圾用量为 $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、最佳 pH 为 10,震荡最佳时间为 7 h,脱色率达到 98.83 %;矿化垃圾对亚甲基蓝的吸附能用 Langmuir、Freundlich 等温吸附方程进行较好的拟合。

关键词:矿化垃圾;印染废水;亚甲基蓝;吸附

中图分类号:X705

文献标识码:A

印染废水由染整工序中排出的助剂、染料、浆料等组成。印染废水色度的来源是排放出的染料,印染加工过程中约有 10%~20% 的染料随废水排出,废水中的染料能吸收光线,降低水体透明度,对水生生物和微生物造成影响,不利于水体自净,同时造成视觉上的污染,给环境构成较大破坏。而且随着花色品种的增加,染整工艺不断更新,其中某些工艺导致了污染的加重。如近年来广泛使用的碱减量工艺,由于纤维中大量的对苯二甲酸被溶出,导致 COD 含量大幅增加,其废水中 COD 可达 $20\,000 \sim 80\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,这些新工艺的采用为印染废水的处理增加了难度和成本^[1]。

垃圾填埋龄在 8~10 年以上(北方地区 10~15 年以上)、表面沉降量小于 $10 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$ 、垃圾中有机质含量小于 10%、易降解物质完全或接近完全降解、垃圾自身几乎不再产生渗滤液、填埋气体和异味,此时的垃圾称为矿化垃圾^[2~4]。矿化垃圾是一个微生物数量种类繁多、水力渗透性能优良、多相多孔的生物活体,具有优良的理化和生化性质。

此外,根据赵由才,柴晓利等人对上海市老港生活垃圾填埋场填埋 8 年以上的矿化垃圾重金属浸出质量浓度进行的分析研究表明^[5]:矿化垃圾重金属浸出质量浓度(《国家危险废物浸出毒性程序测定》GB5085.3—1996),与《地面水环境质量标准》(GB3838—2002)的比较,除重金属 Cu 浸出质量浓度略高(但也能达到二类标准),其余各重金属浸出质量浓度均达到一类标准。因此,利用矿化垃圾处理污水不存在重金属污染的问题。

将矿化垃圾作为污水处理吸附材料或填料是填埋垃圾资源化的有效手段之一,采用矿化垃圾吸附处理印染废水可以达到“以废治废”的目的,在实现废水无害化的同时,实现填埋场垃圾的资源化利用。

1 试验材料与方法

1.1 矿化垃圾

试验所用的吸附材料均取自江西省麦园垃圾填埋场填埋 9 年的矿化垃圾。在实验室自然风干后,经简单的分选,剔除其中颗粒较大的石子、碎玻璃、未完全降解的橡胶塑料以及木棒、纸类等杂物后,再选取经过筛后的粒径小于 2 mm 的矿化垃圾作为试验材料。

1.2 试验水样

印染废水可以用亚甲基蓝溶液来表征,本试验水样采用亚甲基蓝(MB)配制。

收稿日期:2008-12-22

基金项目:江西省教育厅科技项目(DJJ09208)

作者简介:唐朝春(1964-),男,安徽和县人,教授,主要从事水处理技术研究。

1.3 试验方法

1.3.1 吸附效果试验

分别称取不同质量的矿化垃圾加入到初始浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 体积为 200 mL 的亚甲基蓝溶液中, 在不同的时间段取样后, 以转速 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min , 测定平衡液中亚甲基蓝的浓度, 计算脱色率, 然后分别调节不同 pH 值、不同初始亚甲基蓝浓度, 同样探讨对亚甲基蓝吸附处理的影响。

1.3.2 等温方程拟合试验

配置一系列不同浓度的亚甲基蓝溶液, 分别取此溶液 200 mL , 加入 5 g 矿化垃圾, 震荡 12 h 后取样测定平衡液中亚甲基蓝的浓度, 计算吸附容量。并对吸附等温方程进行拟合。

1.3.3 吸附剂的染料吸附量和去除率的测定

吸附剂的染料吸附量 $q_e / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$:

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{m_s}$$

式中, C_o 为吸附前染料浓度 $/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_e 为吸附后染液中的染料浓度 $/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; m_s 为吸附剂浓度 $/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

去除率按下式计算:

$$D\% = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100\%$$

式中, C_o 和 C_e 分别是反应前后亚甲基蓝的浓度。

1.4 试验仪器

台式回转振荡器(太仓市科教器材厂)、800 型离心沉淀器(上海手术器械十厂)、756PC 紫外可见分光光度计(天津普瑞斯仪器有限公司)、电导率仪 PP-20E、电子天平 AB204-N(上海梅特勒-托利多仪器有限公司)。

2 试验结果与分析

2.1 亚甲基蓝最大吸收波长的确定

配制一定浓度的亚甲基蓝(MB)溶液, 在 $400 \sim 800 \text{ nm}$ (包含可见光范围)内以 0.5 nm 为扫描间隔、 $100 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ 为扫描速度对 MB 溶液的吸光度进行光谱扫描, 测定不同波长下 MB 溶液的吸光度其结果见图 1, 测得其最大吸收波长为 665.0 nm 。

2.2 标准曲线的绘制

配制浓度分别为 $0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MB 标准溶液, 在波长 $\lambda = 665.0 \text{ nm}$ 处测其吸光度。以染料浓度为横坐标, 吸光度为纵坐标, 即得标准曲线, 见图 2。在测定染料的一未知浓度染液时, 以其 λ_{max} 处测得的吸光度值从该染料标准曲线查得所测定染液的染料浓度。

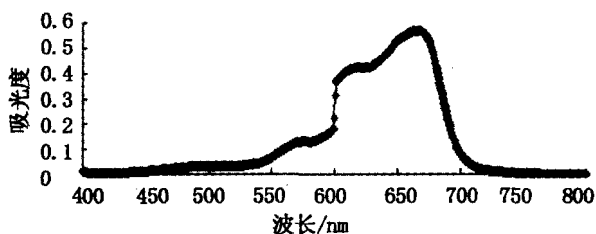


图1 MB 光谱扫描

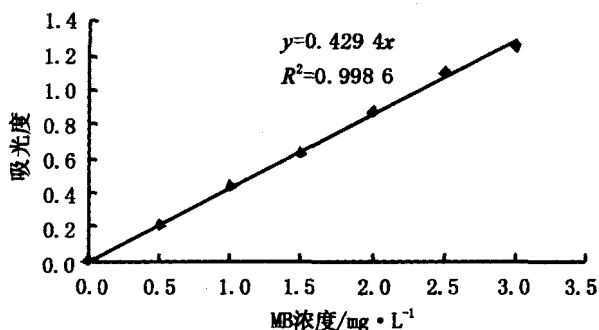


图2 MB 标准曲线

2.3 吸附平衡时间的确定

取浓度分别为 10, 20, 25, 30, 40, 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝溶液各 200 mL, 调节到一定的 pH 和离子强度, 然后加入 5 g 矿化垃圾, 震荡后在不同时间段取样以转速 4 000 min^{-1} 离心 10 min 分析溶液中亚甲基蓝浓度。

从图 3 可以看出, 对与不同初始浓度的亚甲基蓝溶液, 在开始的 3 h 内溶液中亚甲基蓝浓度都急剧减少, 随着吸附的进行, 溶液中亚甲基蓝浓度减少的趋势变得平缓, 7 h 基本都达到了吸附平衡。为了保证吸附进行的更彻底, 在后续的试验中取 12 h 即可认为吸附完全达到平衡。同时还可以看出不同初始浓度对亚甲基蓝的吸附平衡时间影响不大。

2.4 矿化垃圾不同用量对亚甲基蓝脱色率的影响

改变矿化垃圾的用量 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6 g, 在 pH = 10, 震荡时间为 12 h 的条件下吸附处理初始浓度为 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、体积为 200 mL 的亚甲基蓝溶液, 处理结果如下:

从图 4 可以看出, 随着矿化垃圾用量的增加, 亚甲基蓝的脱色率会逐渐上升, 当矿化垃圾的用量为 2 g 时, 脱色率增加减缓, 当矿化垃圾用量为 5 g 时, 脱色率达到最大的 98.83 %, 此后脱色率有下降的趋势。为此确定矿化垃圾的最佳用量为 25 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

取浓度为 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、体积为 200 mL 的亚甲基蓝溶液, 加入 5 g 矿化垃圾, pH 分别为 3, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 震荡 12 h 后考察不同 pH 对相同浓度亚甲基蓝的吸附性能影响。

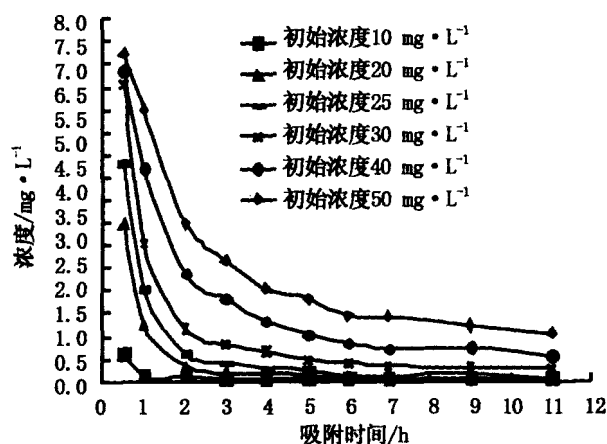


图3 不同浓度亚甲基蓝溶液平衡时间

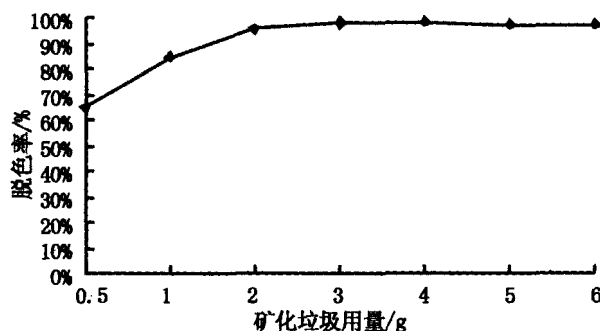


图4 不同矿化垃圾对脱色率的影响

2.5 pH 值对吸附容量的影响

从图 5 可以看出, 随着 pH 值的增加, 吸附容量也随着增加。在碱性条件下有利于吸附的进行, 而且当 pH 为 10 时吸附容量的增速放缓, 为此可以认为 pH 为 10 时吸附性能最好, 同时也可以看出改变 pH 范围对吸附容量的增加趋势很缓慢, 即 pH 对吸附性能的影响不是很明显。

2.6 不同初始浓度对亚甲基蓝脱色率的影响

改变亚甲基蓝溶液初始浓度分别为 10, 15, 20, 25, 30, 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 为 10, 体积为 200 mL, 矿化垃圾用量为 25 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 震荡时间为 12 h。

从图 6 中可以看出, 随着初始浓度的增加, 脱色率也随着增加, 但当初浓度为 20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时脱色率达到最大的 94.69 %, 此后, 随着初始浓度的增加脱色率逐渐下降, 但总体的脱色率都在 90 % 以上。因此, 矿化垃圾对亚甲基蓝的最大吸附浓度为 20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时吸附脱色效果最好。

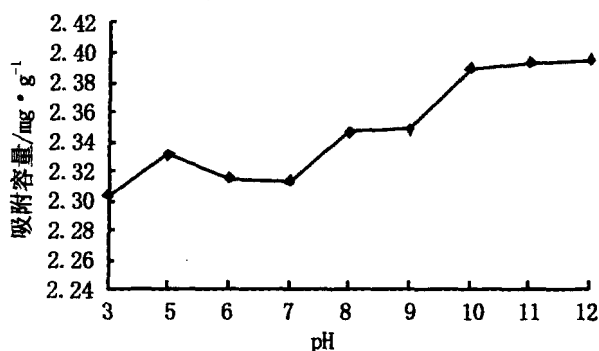


图5 pH值对吸附容量的影响

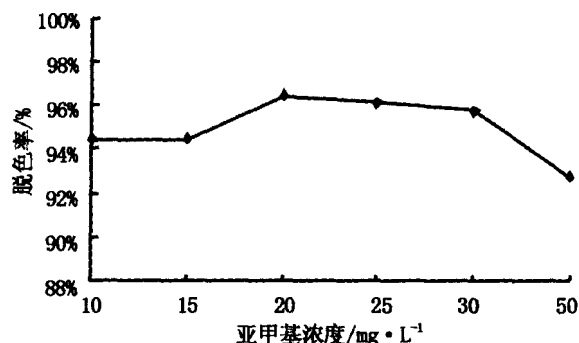


图6 不同初始浓度对亚甲基蓝脱色率影响

2.7 吸附等温线

吸附曲线主要反映固体吸附气体时,吸附量和温度、压力的关系。实验证明,对一定的吸附体系来说,吸附量 $r = f(T, p)$ 。在一定温度下,改变气体的压力并测定相应压力下的平衡吸附量,作 $r-p$ 曲线,此曲线称为吸附等温线。当考察固体对液体的吸附时,可以采用固体吸附气体的等温线方法。

取浓度分别为 10, 20, 30, 40, 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝溶液 200 mL, 调节 $\text{pH} = 10$, 加入 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$, 加入矿化垃圾 5 g, 在 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 震荡 12 小时, 测平衡浓度。其等温吸附线如图 7 所示

由图 7 可见,该等温线为第 I 类吸附等温线, Langmuir 称之为单分子吸附类型,也称为 Langmuir 型。化学吸附通常也是这种等温线。为此可以初步判定矿化垃圾对亚甲基蓝的吸附为单分子吸附类型,且为化学吸附。

2.8 矿化垃圾对亚甲基蓝的 Langmuir 等温吸附方程拟合

Langmuir 吸附等温方程假设吸附发生在吸附剂表面特定的均一性点位上,主要用于描述单分子层吸附。Langmuir 等温方程的线性形式为^[6]:

$$C_e/q_e = 1/bQ_m + C_e/Q_m$$

式中, C_e 为平衡浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; q_e 为平衡吸附量/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; b 为 Langmuir 常数/ $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; Q_m 为吸附剂的饱和吸附量/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

Q_m 和 b 的值可以通过直线 $C_e/q_e - C_e$ 的斜率和截距计算得到。在不同浓度的亚甲基蓝溶液下,震荡 12 h, 平衡后以 $C_e/q_e - C_e$ 作图即得到 Langmuir 等温吸附模拟如图 8 所示。

由图 8 可以看出该吸附符合 Langmuir 吸附等温方程,说明亚甲基蓝在矿化垃圾表面发生的是单分子吸附。此结果也验证了图 7 的等温线推测结果。

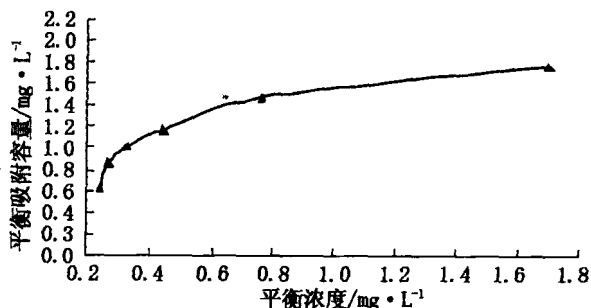


图7 吸附等温线

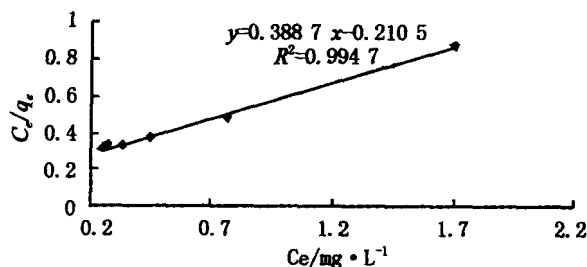


图8 Langmuir等温吸附方程拟合

2.9 矿化垃圾对亚甲基蓝的 Freundlich 等温吸附方程拟合

Freundlich 吸附等温方程是一个经验公式,它的线性对数形式为^[6]:

$$\ln q_e = 1/n \cdot \ln C_e + \ln K$$

式中, n 为浓度指数, $1 < n < 10$ 则为优惠吸附, 当 $1/n$ 介于 $0.1 \sim 0.5$ 之间时, 表示吸附质易于被吸附; K 为 Freundlich 常数。

K 和 n 的值可以通过 $\ln q_e - \ln C_e$ 直线的斜率和截距得到。在不同浓度的亚甲基蓝溶液下, 震荡 12 h, 平衡后以 $\ln q_e - \ln C_e$ 作图即得到 Freundlich 等温吸附模拟如图 9 所示。

由图 9 的线性关系可知, 该吸附也能用此等温方程较好地拟合, 可以得到 n 为 0.646, 为此表示吸附质不易被吸附。且相关系数为 0.924 3 小于 Langmuir 吸附等温方程拟合的相关线性系数 0.994 7, 为此 Langmuir 方程能更好的拟合等温吸附过程。

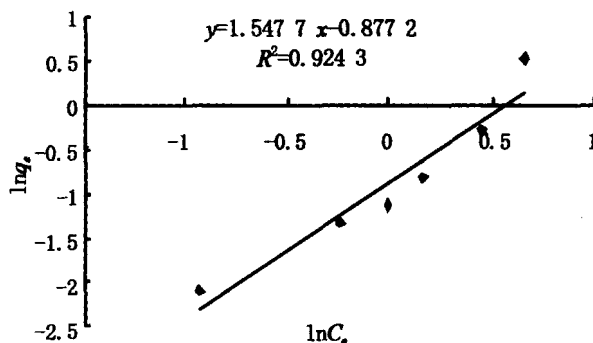


图9 Freundlich 等温吸附方程拟合

3 结论

(1) 用矿化垃圾吸附处理初始浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝溶液 200 mL, 最佳矿化垃圾用量为 $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 为 10, 在此条件下, 处理最佳的亚甲基蓝浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 脱色率可达 98.83 %。

(2) 对不同初始浓度的亚甲基蓝溶液用矿化垃圾进行吸附, 7h 基本都达到了吸附平衡。且不同初始浓度对亚甲基蓝的吸附平衡时间影响不大。

(3) 矿化垃圾对亚甲基蓝的吸附等温线为第 I 类吸附等温线, 并能用 Langmuir 等温吸附方程较 Freundlich 更好的拟合吸附过程, 在矿化垃圾表面发生的是单分子吸附。

参考文献:

- [1] 中国化工防治污染技术协会组织编写. 化工废水治理技术[M]. 化学工业出版社, 2000, 4.
- [2] 钱小青, 牛冬杰, 楼紫阳, 等. 填埋场矿化垃圾资源综合利用研究进展[J]. 环境卫生工程, 2006, 14(2): 62 - 64.
- [3] 石磊. 矿化垃圾生物反应床处理填埋场渗滤液的工艺与机理研究[D]. 同济大学, 2005.
- [4] 李华, 赵由才. 填埋场稳定化垃圾的开采、利用及填埋场土地利用分析[J]. 环境卫生工程, 2000, 8(2): 56 - 57.
- [5] 赵由才, 柴晓利, 牛冬杰. 矿化垃圾基本特性研究[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2006, 34(10): 1362 - 1363.
- [6] Kannan N, Sundaram M M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-a comparative study [J]. Dyes and Pigments, 2001, 51(1): 25 - 40.

Experimental Study on the Treatment of Simulation Dyeing Wastewater by Aged-refuse with Static Absorption

TANG Chao-chun, AO Yong-bo, LIU Zhan-meng, NIE Fa-hui

(School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: The effects of absorption treatment of methylene blue solution by aged-refuse and isotherm models are studied by means of static absorption under different conditions. In the meantime, Langmuir and Freundlich isotherm equation are fit. The results show that when the initial concentration of treated methylene blue solution is $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the best parameters are as follows: the amount of aged-refuse is $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, the best pH is 10, the best time for the shock is 7h, decoloring rate is up to 98.83%. The equilibrium data in aqueous solutions is well represented by the Langmuir and Freundlich isotherm models.

Key words: aged-refuse; dyeing wastewater; methylene blue; adsorption

(责任编辑:王全金)