

印染废水吸附平衡关系研究及吸附反应柱设计

张梅¹, 李毅¹, 丁纯², 李洁¹

(1. 昆明理工大学 建筑工程学院, 云南 昆明 650224; 2. 云南交通职业技术学院, 云南 昆明 650101)

摘要: 各种吸附剂对溶液中(废水)染料成份的吸附能力各不相同, 并且其吸附能力的大小关系到吸附工艺的处理成本, 如何在开发具有产业价值的吸附柱反应装置过程中, 应用已有的成果, 文章试图利用活性炭固定床对Telon Blue 吸附研究, 获得了一系列非常有价值的设计运行参数关系式。

关键词: 吸附剂; 吸附能力; 活性炭固定床对Telon Blue 吸附

中图分类号: TU99 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007- 855X(2003)04- 0104- 05

Research on the Dyes Adsorption Equilibrium and Column Design

ZHANG Mei¹, LI Yi¹, DING Chun², LI Jie¹

(1. Faculty of Architectural Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China;

2. Yunnan College of Vocational Education of Traffic, Kunming 650101, China)

Abstract: The ability of several adsorbents to adsorb dyes from solution has been studied and the relative costs of dye removal are reported based on the adsorption capacity. The application of the achievements to batch systems has been discussed. A detailed study of the adsorption of Telon Blue dye on carbon has been undertaken by using fixed beds to obtain the data correlated into a design model using the bed depth service time (BDSST) method.

Key words: adsorption dye; adsorption ability; using fixed beds of activated carbon to adsorb Telon Blue dye

0 引言

所有的企业均采用染料或涂料装饰, 包装自己的产品. 此过程中消耗的许多染料是中性的. 对所获取的水样分析结果报告中, 能测到的染料物质的浓度范围也是在无毒范围内的. 但这种情况并非就能忽视这一问题, 相反、水体中的色素很容易引起人们对水体的心理反感, 甚至于厌恶. 同时还应记住, 全世界每年要生产、消耗大量的染料(见表 1), 这一产业的市场根据业内专业人士保守的估计, 大约年均在 80 亿人民币左右, 工程迅速增长之势.

生产和使用过程中有大量的燃料物质被排入环境, 特别是水体, 它们在水体中多呈溶解状或悬浮状, 稳定性千差万别, 主要来源是轻工产业中印染业. 这些物质在水体中浓度只需不到 1 ppm, 就能让水体具有十分明显的颜色, 并大大降低水的商业价值, 尤其是水的景观使用价值. 染料物质都有极为稳定的特征, 难以自行分解或相当一部分被降解, 固而常规的废水处理工艺难以凑效. 虽说更为经济、方便、适用的新工艺仍不断在研究探索之中, 但就目前而言, 纺织、印染、造纸、皮革业的生产废水多采用吸附工艺. 昆明理工大学给排水实验室采用多种吸附剂在开发新型具有产业价值的吸附反应柱的长期试验探索中, 获取了一定的经验, 现就

表 1 2000 年染料的产销量

	产 量 / 1000 t	产 值 / 亿美元
法 国	38	150
德 国	157	980
苏 黎 士	42	400
英 国	70	293
其它欧洲国家	45	
日 本	90	402
美 国	203	842

收稿日期: 2003- 12- 03.

第一作者简介: 张梅(1967.10~), 女, 实验师; 主要研究方向: 水处理技术. E-mail: chengqinghua_202@Sina.com

主要的成果扼要介绍.

1 吸附装置

1.1 吸附平衡操作过程——泄漏试验

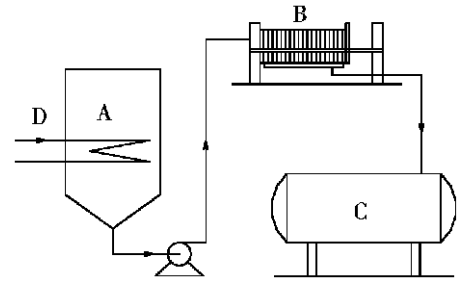
通过一定量的吸附剂对不同浓度的染料物质(配置溶液)进行吸附, 保证适当的吸附时间, 由此据泄漏试验可获得各种吸附剂相应的吸附能力.

1.2 反应时间的因素

实验通过小型化的阻尼搅拌反应装置, 对吸附接触反应时间, 及影响反应速率及去除程度的相关参数进行了研究, 这些参数包括染料浓度; 吸附颗粒粒径; 搅拌强度; 温度; pH 值; 盐份和吸附剂的溶解度.

1.3 吸附试验装置

产业化过程中如何选择适宜的吸附反应装置? 装置中的固体吸附剂如何设置? 进流度的水力过程如何实施? 为慎重起见, 试验进行了三种反应装置的对比实验.



A 混合反应装置(有机玻璃) B 过滤反应装置 C 水处理容器 D 自动检测仪 E 温度控制装置

图 1 接触过滤装置工艺图(一段吸附)

1) 序批式装置

图 1 为实验所用的序批式工艺过程简图, 染料溶液与吸附剂在反应器中充分混合, 并具备足够的接触时间, 以保证吸附已达吸附平衡, 并从溶液中过滤分离出已吸附饱和的吸附剂. 装置亦可设置为多段组合式的, 若配置离心分离装置或旋转过滤装置, 整组工艺还可按连续流工艺运行.

2) 固定床反应装置(图 2).

3) 流化床反应装置(图 2).

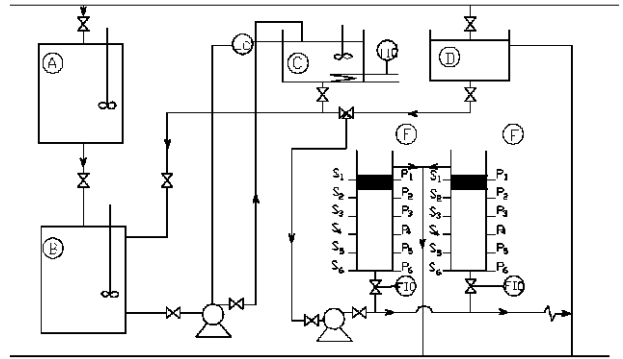


图 2 吸附柱实验用装置配置图

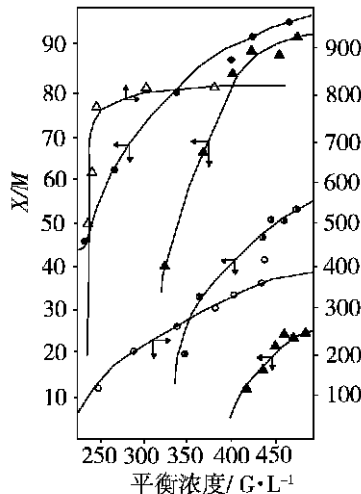
2 染料及吸附剂

染料实验中选用了 Telon 蓝(C. I. 酸蓝 25) 及 Aserazone 蓝(C. I. 荃蓝 69), 溶液浓度测定仪为索尼 SP800 色普仪(范围: 600~ 585 nm), 吸附剂有: 木材、泥炭、漂白土、矾土、石英砂、硅藻土、焦炭, 颗粒级配选定在 150~ 250 μm.

3 吸附平衡实验研究

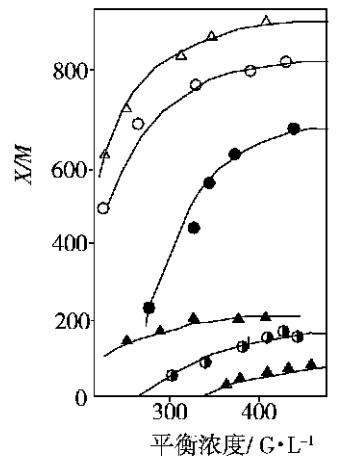
图 3 和图 4 是通过多种吸附剂进行试验获得的吸附平衡等温线, 吸附对象选用的是 Telon Blue(C. I. 酸蓝 25) 及 Astrazone 蓝(C. I. 荃蓝 69), 曲线纵坐标为 X/M, 横坐标为 M 吸附后溶液中的残值浓度, 当达到平衡浓度 C_e 时, 可知 Mmg 吸附剂所吸附的杂质质量为 X = V(C₀ - C_e) mg, 因而每毫克吸附剂吸附的杂质质量为:

$$V(C_0 - C_e) / M = X / M$$



○漂白土 ●木材 ●泥炭 △活性炭 ▲石英砂 ▲铝盐

图 3 不同吸附剂对 C. I. 酸蓝 25 的吸附等温线



○漂白土 ●木材 ●泥炭 △活性炭 ▲石英砂 ▲铝盐

图 4 不同吸附剂对 C. I. 酸蓝 69 的吸附等温线

式中: V 为反应器容积.

吸附过程的极限(饱和状态)从图中的平稳曲线可以获得,它对反应器设计及运行成本有极大的影响.

表2中列出各种吸附剂相对吸附成本,每去除1g染料所需费用.从表中可知把活性炭作为参考标准,对于酸性染料的实验结果表明泥煤的吸附能力最大,其后依次为矾土、脱色煤、木屑、漂白土及石英砂.从经济角度看待上述吸附剂,木屑是最便宜的,其后为泥炭,相比之下,活性炭大约为它们的65倍左右.上述多种吸附剂性能表现良好,吸附能力较高,特别是脱色煤、漂白土及泥炭的性能尤为出色,当然吸附周期及再生利用也是非常重要.图4确定各吸附剂吸附特性.

表2 处理相对成本比较

吸附剂	染料	吸附能量 (mg 染料/g 吸附剂)	相对 吸附价	每克吸附 去除价
活性炭	酸蓝	83	1.0	1.00
漂白土	酸蓝	36	0.66	1.52
石英砂	酸蓝	23	1.50	5.40
木材	酸蓝	53	0.01	0.0155
泥炭	酸蓝	99	0.04	0.334
矾土	酸蓝	96	1.82	1.57
活性炭	基蓝	985	1.0	1.00
漂白土	基蓝	827	0.66	0.786
石英砂	基蓝	35	1.50	42.2
木材	基蓝	120	0.01	0.082
泥炭	基蓝	660	0.04	0.060
硅藻土	基蓝	200	0.50	2.46

4 单级吸附床

图5为单级吸附单元装置,浓度为 C_0 , 处理后为 C_e , 总质量为 G_g , 吸附剂起始浓度为 $X_0 = 0$, 平衡时为 X_1 , 投加总吸附剂为 L_g , 则下式成立:

$$G(C_0 - C_e) = L(X_1 - X_0) = LX_1 \tag{1}$$

将 X_1 用 Langmuir 和 Freundlich 平衡等温式代换, 根据浓度的变化便可获得图6. (初始浓度为 $C_0 = 200 \text{ mg/L}$) 这一结果可直接用作吸附装置单元的设计模型. 在试验过程中也发展间断式操作的不足, 表现为: ①吸附过程持续时间太长. ②搅拌和过滤可能会增加造价. ③过滤又额外增加的过程时间.

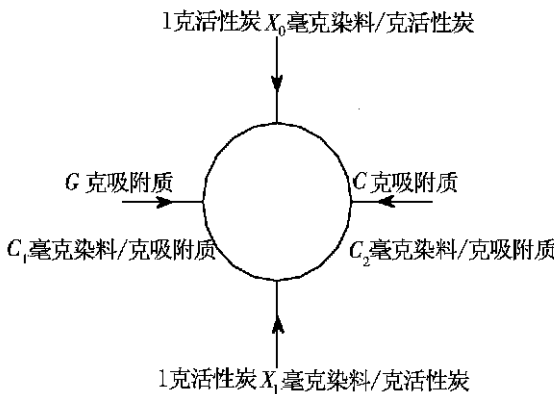


图5 单级吸附床计算示意图

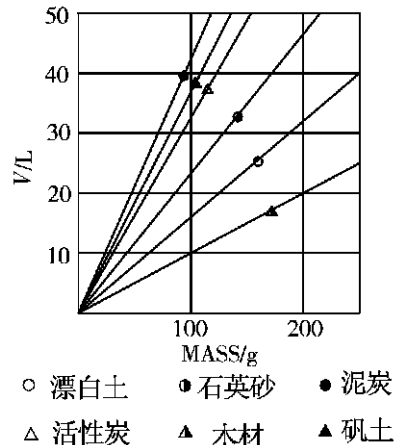


图6 吸附操作线(吸附质为剂对 C. I. 酸蓝 25)

5 不稳定状态固定床

为获取用于实际生产规模的吸附装置的设计参数, 必须要进行规模的装置试验, 最终确定残留浓度及吸附床深度、吸附周期和再生过程. 通过泄漏浓度的确定, 可知吸附柱吸附有机物的总量及有效参量, 它代表了吸附柱的处理合格出水的能力, 这与流速有直接关系, 图7反应了这一事实. 图7 流速对吸附能力的影响吸附剂为 $500 \sim 710 \mu\text{m}$ 的粒状活性炭, 吸附质为 Telon 兰. (浓度 $C_0 = 200 \text{ mg/L}$)

吸附周期是吸附单元装置设计过程中最关键的运行参数, 它不仅反应出装置的净化能力, 且直接影响

装置的运行成本, 是吸附工艺是否具有商业利用前途的试金石^[2,3]. 吸附周期可用下式计算:

$$T = / C_0 U [L - U / K N_0 \times \ln(C_0 / C_x - 1)] \tag{2}$$

式中: N_0 — 吸附能力; K — 吸附常数; U — 流速; L — 吸附床深度

上式可简化为:

$$t = aL + b \tag{3}$$

式中: $a = N_0 / C_e U$; $b = \ln(C_0 / C_t - 1) / K C_0$

以式(3)中可得知吸附周期与吸附床深度线性关系, 这用于确定装置的 BDST 极有益处. 图 8 是实验所获得吸附床深度对吸附过程影响的结果. 从中可看出不同的吸附床深度对应的泄露量是完全不同的.

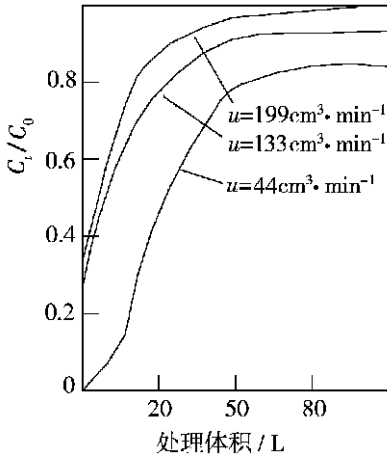


图 7 染料溶液流速对吸附的影响
吸附剂为 500~ 710 μm 粒状活性炭
吸附质为 Telon 蓝, 浓度 200 mg/cm

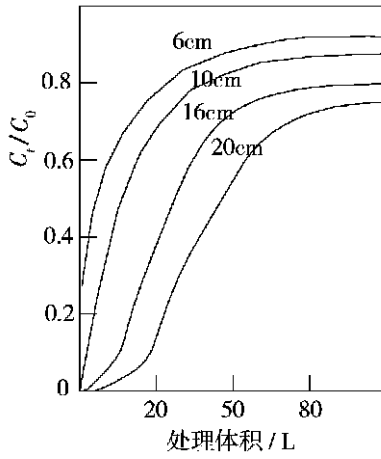


图 8 吸附床深度对吸附的影响
吸附剂为活性炭 500~ 710 μm, 吸附质为
Telon 蓝 200 mg/dm, 流速为 199 cm/min

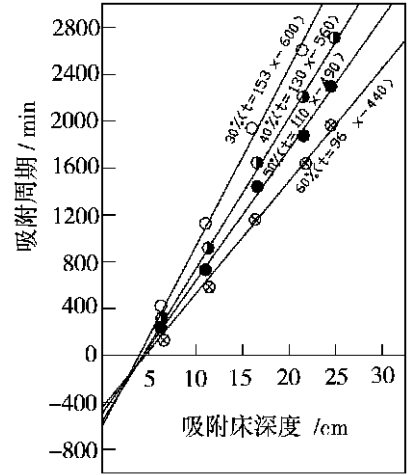


图 9 吸附周期对吸附的影响
吸附剂为活性炭 710~ 850 μm
吸附剂为 Telon 蓝

图 7 染料溶液流速对吸附的影响

图 8 吸附床深度对吸附的影响

图 9 吸附周期对吸附的影响

图 9 为实验所得的吸附床深度与吸附周期(BDST)的另一曲线, 结果与(3)式所述特征完全吻合. 实验所确定的(BDST)吸附周期列于下表 3.

固定床式吸附柱的接触时间是反应装置设计中的核心参数, 吸附床深度以及过流速度也是重要因素, 同时设计参数中还必须考虑诸如:

- (1) 溶液浓度, (2) 溶液组份, (3) pH, (4) 温度,
- (5) 吸附剂粒径, (6) 吸附剂特质, (7) 吸附特性曲线, (8) 装置规模化等问题. 特别强调生产装置对 BDST 动力学模型的修正及流速的选取.

图 10 不同流速下活性炭吸附 Telon 蓝的

吸附周期与吸附床深度的关系

5.1 流速的影响

对 Telon 蓝染料废水的流速的影响进行了各种吸附柱的实验. 用 4 种流速即 44, 75, 133 及 200 cm³/min 进行了实验, 其中诸如粒径等变量是定值. 图 10 中的斜线及根据实验数据而得的 A 式显示了实验结果. 横坐标上的截距是吸附床的临界深度, 该深度随流速的增加而减小. 此临界深度是实验室条件下获得满意出水所必须的最小值.

图 10 中的数据均是去除率为 40% 的结果, 在一种流速下所得的数据可用于确定不同的流速与吸附床深度的关系式. 当流速为 133 cm³/min, 吸附柱的横截面积为定值, 吸附柱内的体积流速与废水的流速呈一次方的线性关系, 其它流速下的关系可这样得到: 以原流速(133 cm³/min)与其它流速的比值同比增大原流速下的曲线的斜率(见图 10), 从而得到新的关系式. 可以看出, 流速对曲线截距的影响甚小. 图中虚

表 3 BDST 与 Telon 蓝去除率

(实验用活性炭粒径 710~ 850 μm, 流速为 75 L/min)

添料床 深度 / cm	泄露时间(BDST) — 吸附周期对应去除程度			
	30%	40%	50%	60%
6	405	250	180	135
11	1 100	850	720	580
16	1 980	1 620	1 330	1 110
21	2 850	2 190	1 800	1 560
25	3 240	2 700	2 250	1 760

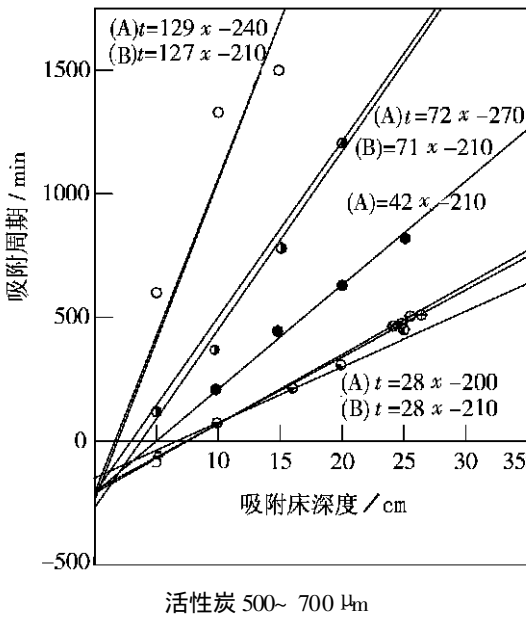


图 10 吸附周期在不同流速下与吸附床深度的关系

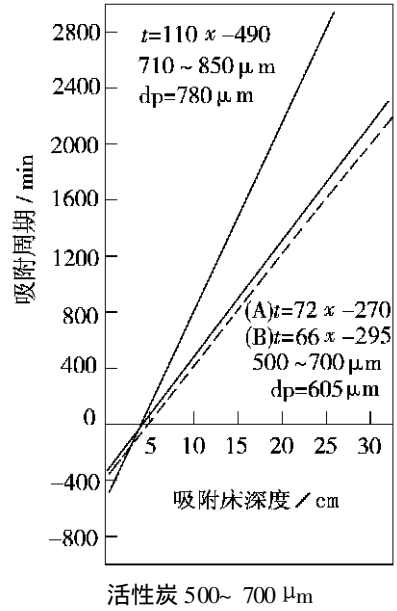


图 11 吸附周期/吸附床深度与吸附剂颗粒粒径的关系

线代表的是理论关系式,与实验所得的完全吻合。

5.2 颗粒直径的影响

图 11 显示的是不同粒径范围即 500~710 μm 和 710~850 μm 对 BDST 的影响。除了粒径以外的参数均为定值,式 A 表示的是实验中 BDST 的关系。当没有可借鉴的数据时,合理的两式关系可通过下式得以修正

$$t = (d_1/d_2)^2 [al + b] \quad (4)$$

d_1 和 d_2 为颗粒直径,式中 $d_2 = 780 \mu\text{m}$

因而,图 11 中的 B 式与实验所得的关系式能较好的吻合。

由于是基于单组数据,其相互关系有着明显的局限性,然而,[9]的著者在活性炭吸附 Basic Yellow 11 的实验过程中得到了同样的关系。

6 结论

吸附等温线实验结果表明了更经济的吸附剂在对去除染料废水同样有较好的效果。若干种吸附剂测算得出:每去除 1 kg 染料的成本远低于活性炭,这一结论尚未包括有关吸附剂再生,生产,加工制作的相关费用。实验室条件下通过活性炭对 Telon 蓝的吸附结果表明云南寻甸蕴藏的硅藻土(低品质)的应用尤其具有广泛的优势。在吸附装置产业化过程中,围绕设计过程的(1)吸附剂与吸附质,(2)吸附床温度,(3)废水流速,(4)吸附颗粒粒径等因素可使用吸附周期(BDST)统一概括,成为设计核心参数。这样的结论既适用与固定床工艺装置也可适用与序批式工艺装置中。

参考文献:

- [1] 李风婷,陆雪非,张冰如. 印染废水脱色方法[J]. 水处理技术, 2002, (12): 12~14.
- [2] Hanger D G, Industrial Wastewater Treatment by Granular Activated Carbon[J]. Am Dyestuff Reporter, 1998, 62(11): 70~75.
- [3] uyar A. A Review of Decolorisation Treatments of Textile Waste Water[J]. JSAC, 1997, (110): 210~215.