



磁性污泥基活性炭制备及其除污染效能研究

研究生姓名：孙中恩；导师姓名：张立秋 教授

研究背景

- 土壤和水体重金属污染已经成为一个亟待解决的重要环境问题。
- 药物类等稳定性有机物虽然在水中的暴露含量极低，但有些污染物具有“三致”毒性，有可能通过饮用水进入人体，严重威胁人类的健康与生存。
- 以剩余污泥为原料制备污泥活性炭（SAC）既能解决剩余污泥的出路问题，又可以获得具有高效吸附效果且价格低廉的材料；但是SAC为粉末状，实际使用中卫生条件不好，分离回收困难。

研究内容

以铁氧化物为磁源制备MSAC，用以解决粉末状SAC的分离回收难题，并将其用于吸附去除水中重金属和催化臭氧氧化去除水中微量稳定性有机物。

- (1) 将MSAC用于吸附去除水中Cu(II)、Pb(II)两种重金属离子，并通过吸附动力学和等温吸附实验以及模型计算，分析其对重金属的吸附去除效能。
- (2) 考察MSAC和过渡金属掺杂时MSAC对IBP的催化臭氧氧化去除效能，筛选适宜的制备方法和最佳的制备工艺参数。通过结构表征，分析其晶相组分、表面化学组成、孔隙结构和磁分离性能。
- (3) MSAC催化臭氧氧化去除IBP效能的影响因素及稳定性和重复利用性研究；
- (4) 通过自由基抑制、活性物种测定以及改性实验，探讨MSAC催化臭氧氧化的活性位点和反应机制。

研究方法

磁性污泥基活性炭制备方法



MSAC改性方法

- 去矿化改性：去除金属矿物
- 氧化改性：增加酸性基团
- 还原改性：增加碱性基团

浸渍液浓度：0.625 mol/L、1.25 mol/L、2.5 mol/L 和 5 mol/L；掺杂过渡金属（M=Mn、Cu、Co、Ni，Fe:M=0.5, 1, 2, 4），保持过渡金属盐和硝酸铁总摩尔浓度为2.5 mol/L。

研究结果

MSAC吸附去除水中重金属的效能

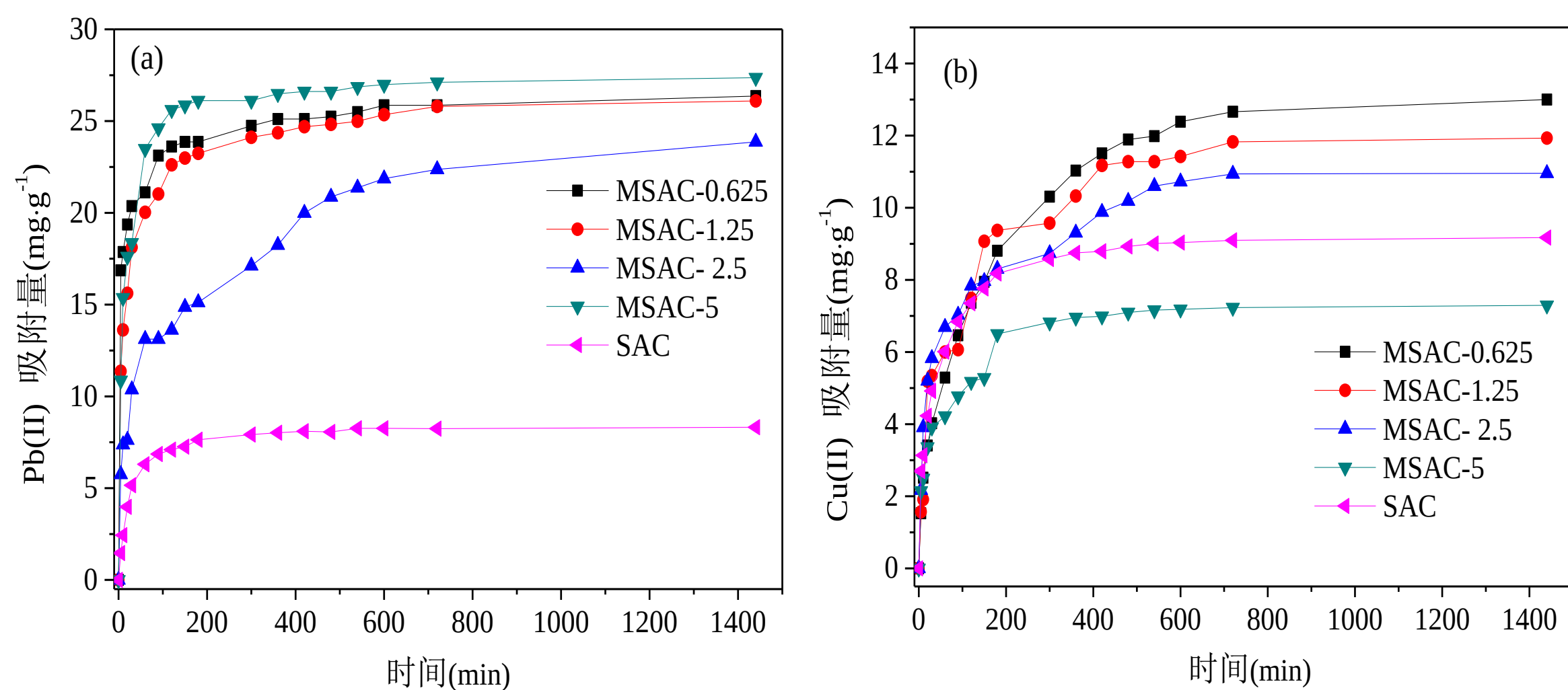


图1 MSAC对重金属离子Pb(II)的吸附效果(a) Pb(II)；(b) Cu(II)

- MSAC中铁元素含量对其吸附Pb(II)的能力影响较小，而MSAC-0.625由于其出色的吸附能力、更为经济的原料投入，相对于其他MSAC具有更好的实用价值。
- 在SAC中加入少量的铁元素制备成MSAC时，有助于提高其对Cu(II)的吸附能力，但是当MSAC中铁元素含量较高时，其对Cu(II)的吸附量则受到了明显影响。

表2 Langmuir和Freundlich吸附等温式拟合参数

	温度 (°C)	Langmuir			Freundlich		
		qm	b	R ²	Kf	n	R ²
Pb(II)	25	26.21	0.0749	0.928	4.047	2.279	0.954
	30	23.36	0.0932	0.935	4.618	2.605	0.957
	40	21.59	0.0855	0.951	4.084	2.563	0.968
Cu(II)	25	13.12	0.0565	0.973	2.243	2.632	0.959
	30	16.52	0.0391	0.850	1.839	2.172	0.887
	40	18.91	0.0321	0.778	1.642	1.980	0.870

- MSAC对Pb(II)和Cu(II)的吸附是
- 有利吸附。
- MSAC对Pb(II)的吸附是放热过程
- 而MSAC对Cu(II)的吸附则是吸热过程。

表1 单独铁负载的磁性污泥炭中铁含量

样品	Fe (wt%)
MSAC-0.625	5.827
MSAC-1.25	8.772
MSAC-2.5	14.169
MSAC-5	18.676

MSAC催化臭氧氧化去除IBP的效能

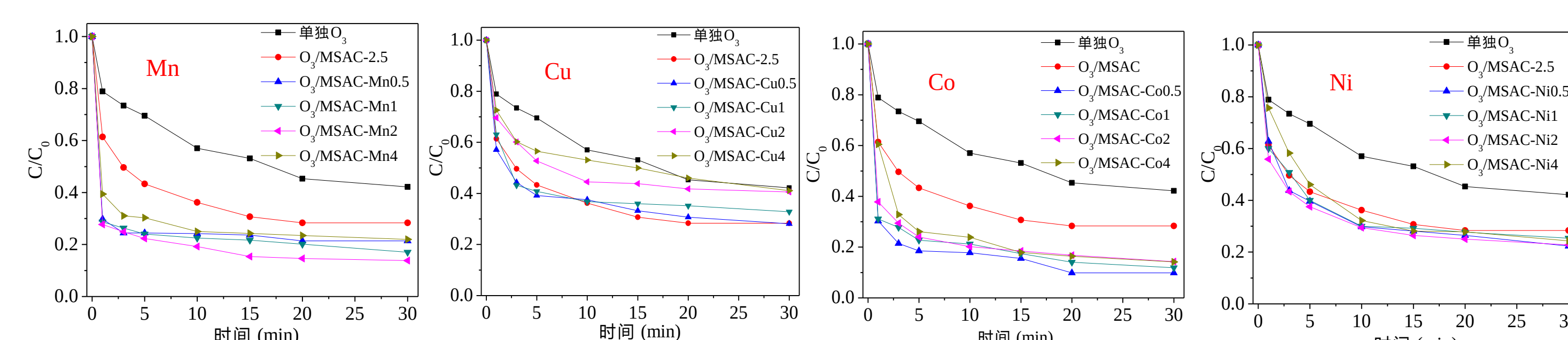


图2 不同过渡金属掺杂的MSAC的催化效能

- 在所有掺杂比例下，Mn、Co掺杂的MSAC对IBP的去除率均高于MSAC-2.5催化臭氧氧化工艺。
- Cu掺杂的MSAC在所有掺杂比例下，催化活性均不高于MSAC-2.5
- Ni掺杂的MSAC在所有掺杂比例下，催化活性与未MSAC-2.5相比未有明显提高。
- MSAC-Mn2和MSAC-Co2催化臭氧氧化去除IBP的效率几乎相同，在反应初始阶段MSAC-Mn2催化活性更高。
- 选择MSAC-Mn2作为后续研究的主要催化剂。

催化剂表征结果

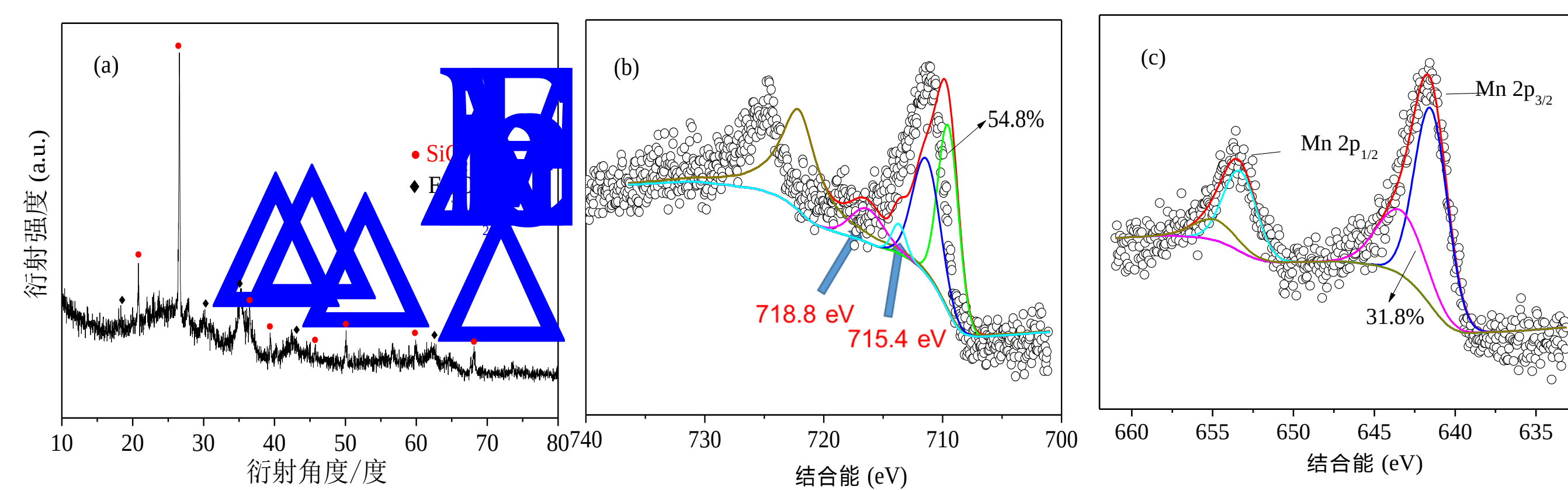


图3 MSAC-Mn2结构表征(a) XRD谱图；(b) Fe 2p XPS谱图；(c) Mn 2p XPS谱图

MSAC-Mn2中主要有Fe₃O₄、SiO₂、MnFe₂O₄等物相，Fe(III)/Fe(II)和Mn(III)/Mn(II)氧化还原电对的存在提高了催化剂的催化活性。

MSAC稳定性和重复利用性

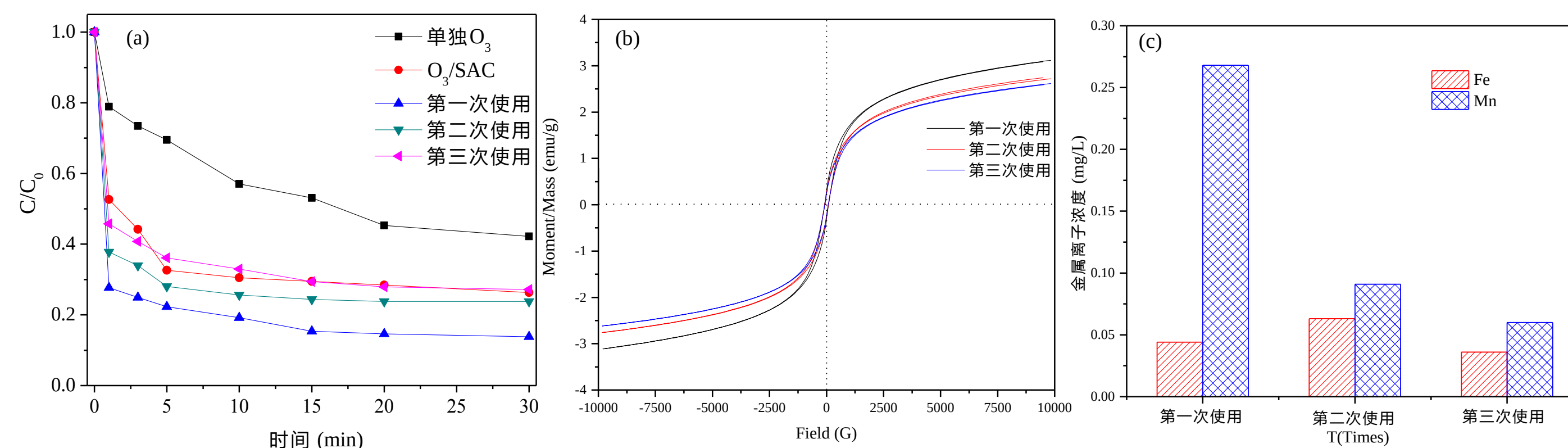


图4 MSAC-Mn2稳定性和重复利用性(a) 催化效能；(b) 磁滞回线；(c) 金属离子溶出

重复使用后MSAC-Mn2催化活性有所降低，使用三次后磁分离性能仍良好，金属离子在第一次使用后溶出稳定，总浓度低于我国城镇污水处理厂污染物排放标准（GB18918-2002）中规定的上限浓度。

MSAC催化臭氧氧化去除IBP机制

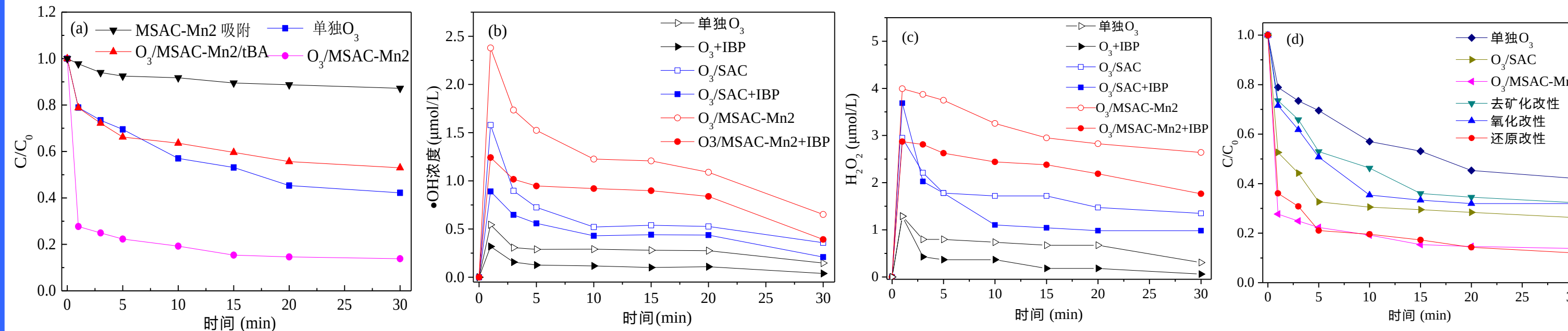


图5 MSAC催化臭氧氧化去除IBP机制(a) 叔丁醇抑制实验；(b) •OH测定；(c) H₂O₂测定；(d) 改性MSAC催化效能

MSAC催化臭氧氧化去除IBP遵循羟基自由基(•OH)反应机理，H₂O₂是反应过程中的重要活性物种；反应初始阶段体系中•OH含量最高，IBP得到了快速去除；催化活性位点可能是碱性官能团和金属组分共同起作用的。

研究结论

- MSAC中较低铁元素含量有利于其吸附水中Pb(II)和Cu(II)，平衡吸附量显著提高。MSAC对Pb(II)和Cu(II)的吸附过程均为有利吸附，化学吸附过程是影响整个吸附过程的限制因素。
- MSAC-Mn2是一种更适合实际应用的催化剂，铁氧化物除主要以Fe₃O₄形式存在外，还存在少量γ-Fe₂O₃或FeO等其他形态的铁氧化物，Mn元素主要是以二价和三价为主，并且能够形成氧化还原电对，从而提高催化活性。
- OH在MSAC催化臭氧氧化去除IBP起主要作用，催化剂表面的碱性官能团和金属氧化物在产生•OH过程中起到活性位点的作用，并在反应初期阶段（5.0 min）反应体系中•OH含量最高从而能够快速去除水中IBP。

课题来源

国家自然科学基金(No. 51178046)和北京市支持中央在京高校基金资助(2015GJ-02)。

取得的主要研究成果：

- (1) Zhongen Sun, Li Feng, Siying Lu, Liqiu Zhang. Magnetic Sludge-based Activated Carbon: Preparation, Characterization and Application in the Catalytic Ozonation of Ibuprofen (修改中)
- (2) 孙中恩, 卢思颖, 封莉, 张立秋. 磁性污泥基活性炭催化臭氧氧化去除布洛芬的研究. 环境科学与技术. 2016
- (3) 孙中恩, 唐翔, 封莉, 张立秋. 磁性污泥活性炭吸附去除水中重金属效能研究. 2016年第13届全国水处理化学大会暨学术研讨会论文摘要集. 2016