

Adsorption Equilibrium, Physicochemical Parameters and Colour Deactivation Effects of Activated Carbon for Dye for Waste Water Treatment

Alhassan, M.^{1*} Muhammad Sani Aleiro² Umar, A.U.¹

1. Department of Chemistry, Sokoto State University, Sokoto, Nigeria

2. Department of Chemistry, Kebbi State University of Science and Technology, Aleiro, Kebbi State, Nigeria

Abstract

Effluents from dye and dyeing industries constitute serious environmental threat and attracting serious attention. Activated carbon prepared from guinea corn husk and maize cobs waste materials was used as a precursor to prepare activated carbon. Variable ratios of the constituent ashes (1:1, 1:3 and 3:1) were prepared. The husk and cobs were ashed in a muffle furnace at 400-500°C for 2.5 h. Acid activation was carried out by washing with HCl (1M) after which it was characterized using XRF which revealed (in variable proportions) the presence of SiO₂, Al₂O₃ and Fe₂O₃ as dominant oxides in the ashes. Waste water decolourization efficiency of the adsorbents was tested using dye waste water at same contact time using variable adsorbent dosage. Higher moisture (96.80±0.56), Ash (12.90±0.35), pH (6.3±0.17), Conductivity (208±1.34) and Bulk density (12.27±0.61) were obtained for guinea corn husk. The best clarity was obtained after batch adsorption experiments at 1:1 which gave the highest adsorption at equilibrium (Q_e) of 28.55 compared to 12.750 and 10.900 obtained for 1:3 and 3:1 respectively.

Keywords

Adsorption equilibrium; Dye waste water; Activated carbon; Decolourization

活性炭在染料废水处理中的吸附平衡、物理化学参数及脱色效果

Alhassan, M.^{1*} Muhammad Sani Aleiro² Umar, A.U.¹

1. Department of Chemistry, Sokoto State University, Sokoto, Nigeria

2. Department of Chemistry, Kebbi State University of Science and Technology, Aleiro, Kebbi State, Nigeria

摘要

染料和染色工业的废水构成了严重的环境威胁，引起了人们的重视。以高粱壳和玉米穗轴废料为原料制备活性炭，可制备可变比例的组成灰（1:1、1:3、3:1），方法是高粱壳和玉米穗轴在 400–500°C 的马弗炉中煅烧 2.5 小时，用 HCl（1M）进行酸活化，然后用光谱仪（XRF）对其进行表征。结果表明，灰中以 SiO₂、Al₂O₃ 和 Fe₂O₃ 为主氧化物（比例不同）。以相同接触时间、不同吸附剂投加量的染料废水为对象，考察了吸附剂对染料废水的脱色效果。结果显示，高粱壳的水分（96.80±0.56）、灰分（12.90±0.35）、pH 值（6.3±0.17）、电导率（208±1.34）和容重（12.27±0.61）较高。以 1:1 的比例进行间歇吸附实验，得到了最佳的澄清度，其平衡吸附（Q_e）最高为 28.55，而 1:3 和 3:1 的平衡吸附分别为 12.750 和 10.900。

关键词

吸附平衡；染料废水；活性炭；脱色

1 序言

活性炭作为一种具有很大非晶态结构的多孔、高比表面积吸附材料已被许多作者写进不同目的的文章。它主要由随机交联连接的碳原子的芳香构型组成^[1]。它也是原料在高温反应下加工而成的具有较大内比表面积和高度发达的多孔结构的碳质材料。它含有 87% 到 97% 的碳，但也含有其他元素，这取决于使用的加工方法和原材料^[2]。

活性炭是一种处理碳的形式，这种处理方式可以使它非常多孔，从而有非常大的表面积可用于吸附化学物质^[3]、重金属^[4]、有毒化学物质，分离气体，回收溶剂，去除有机污染物、石化物质等。根据 Bansal^[5]，活性炭以其多孔性和吸附能力而闻名，因此它被用于环境污染控制以及工业中各种液相和气相吸附。

染料在水溶液中的去除过程繁琐，可能是因为它们在水溶液中的较低的浓度，惰性合成性能以及其他阻力^[6-7]。从水溶液中去染料措施包括离子交换（Labanda 等人^[8]）、光催化降

【通讯作者】Alhassan, M; mansuralhassan@gmail.com

解 (Lenzy 等人^[9])、混凝 (shi 等人^[10])、物理化学处理 (Akrabi 等人^[11]; Pia 等人的^[12])、吸附 (Han 等人^[13]; shen 等人^[14]; Lazim 等人^[15])、电化学 (Tadda 等人^[7]; Mittal^[16])。

由于其有效、易操作、能去除染料、低成本、以及可以在低染料浓度下操作,这种吸附方法比其他方法更具优势 (Ngah 等人^[17]; Mahmoodi 等人^[18]; Kiakhani 等人^[19])。

用于化工废水脱色的吸附剂越来越受到人们的重视。这些吸附剂的合成活性成分很容易得到,并且可以有效地处理染料和废物,但是价格昂贵。

另一方面,天然活性植物材料 (如叶子、种子、树皮等) 已经经过脱色测试。目前已有的脱色剂大多脱色效果较好,但活性较低,需要大量的吸附剂来处理较少的水^[20]。

水仍然是各种动植物生命的重要支柱。近年来,人们对有机和无机化合物,特别是重金属污染环境的认识日益提高,促使废水在排入自然水体前进行净化处理。已考虑将许多传统的处理技术方法用于处理被有机或无机物质污染的废水。

因此,仍然需要开发含有活性合成化合物的吸附剂,这些合成化合物遍布于天然载体,比如从高粱壳和玉米穗轴中提取的碳化木炭,这些吸附剂比合成的同类产品更便宜、更环保,从现成的废料中提取的速度比传统吸附剂更快^[19,20]。

2 染料废水与活性炭前体

废水处理特别是印染工业废水处理是指利用染色废水的措施,这些废水来自含有不同浓度染料的染色槽中。由于废水排放前需要脱色,即去除染料颜色,以尽量减少污染,因此这一处理过程是必要的,每个环境法律都会有此规定^[12]。

此外,染料颜色的敏感性增强,特别是存在媒染剂的情况下 (媒染剂为添加到染色槽中以控制或促进纺织染料作用的物质,如硫酸钠),可能会增加处理不当的染料有害性质^[15]。

大量高色度废水从纺织、染色厂中排出。Aziz 和他的同事报告说^[20],生物处理方法通常廉价且易于应用,但这些方法通常只在生化需氧量 (BOD) 和悬浮物去除方面有效,在很大程度上对废水脱色无效。

本文的目的在于以玉米穗轴为原料制备活性炭,并对其去除选矿废水中重金属的效果进行评价。采用两步活化过程:先将玉米穗轴样品碳化,然后在不同活化时间下对衍生炭进行水蒸气活化,得到不同表面积和孔隙特征的活性炭。将活性炭与含重金属浓度较高的溶液进行接触,评价其对重金属

的吸附效率^[21]。

为了从农业废弃物中获得低成本的活性炭,做了多种尝试,几乎任何含碳量高、无机成分低的含碳材料都可以作为制备活性炭的前体,如椰壳、玉米穗轴、稻壳、小米壳、玉米壳、高粱壳等。

大多数行业 (如石油和天然气、食品、制药、水和废水处理、黄金回收) 所需的活性炭是从中国、斯里兰卡和荷兰等国家进口的,花费巨大。通过在尼日利亚使用国内采购的原料生产活性炭,有机会降低成本^[23]。

尽管据报道称,对进口活性炭的高度依赖与该领域的研究很少有关,但 Odebunmi 和 Okeola^[24] 以及 Itodo^[25] 还是对从选定的农业废物中制备、吸附和评价活性炭进行了比较研究。

3 实验

3.1 方法

(1) 实例采购与处理

分别从 dundaye 地区的一个农场和 Sokoto 的一个染色点获得玉米穗轴、高粱壳和染料废水。亚甲基蓝染料是从尼日利亚索科托州的一家化学商店购买的。

采用^[25-28]的方法去除表面杂质和砂粒,玉米穗轴和高粱壳用清水清洗、过滤、晒干,105°C 烘干一夜、研磨、筛分至粒度 < 2mm 孔径筛。

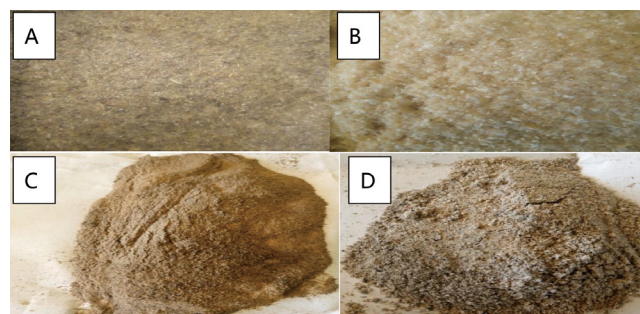


图1 灰化前高粱壳 (A) 和灰化前玉米穗轴 (B), 灰化后高粱壳 (C) 和灰化后玉米穗轴 (D)

(2) 碳化与活化

3套预先称重的灰化坩埚标记为 A、B、C。A 包含 50% 重量比的玉米穗轴和高粱壳,均按 1:1 比例混合。B 中玉米穗轴和高粱壳重量比为 1:3,分别占 25% 和 75%; C 中玉米穗轴和高粱壳重量比为 3:1 (75% : 25%)。在马弗炉中以 400–500°C 进行灰化,持续 2.5 h。反复冷却和加热,直到获得恒定重量的炭化样品,如^[25,28]所述。炭化后的样品用 10% 的盐

酸洗涤以去除表面灰分,然后用热水洗涤,用蒸馏水漂洗以去除残留的酸^[29],固体残余物风干,在105℃烘箱中烘干1 h^[24]。

(3) 碳化收率

碳化产率分别从碳化前和碳化后的重量计算。%收率采用^[31]报告的方法计算。

$$\text{产率}(\%) = \text{Wac}/\text{Wbc} \times 100 \cdots \cdots (1)$$

Wac = 碳化后重量

Wbc = 碳化前重量

(4) 亚甲基蓝标准与吸附测试 (w/v)

将100g亚甲基蓝溶解在1,000cm³容量瓶的蒸馏水中,做标记。本溶液连续稀释,分别配制100、80、60、40、20g/dm³标准品。将准确称重0.2g的每种吸附剂,分别放入含10–50mg/l MB的20ml溶液中,静置平衡8 h^[26]。经过滤后,用紫外–可见分光光度计测定滤液在630 nm波长处的吸光度^[26]。

3.2 特性描述

X射线衍射的测定采用Alhassan等人的方法,其辐射源为Cu–K α 或Al–K α 辐射。光谱给出了每秒钟(cps)对2 θ 度衍射角的计算强度,其中最强烈峰值在 μ s。在2 θ 范围内(20°–120°),以1和4°/min的扫描速率,测量了X射线衍射图谱

采用cary 630型分光光度计进行红外光谱分析。在加速电压为10 kV、放大倍数为500倍的条件下,利用SEM Leica 440仪器记录了活性炭组分的扫描电镜(SEM)光谱。

3.3 结果

表1 玉米穗轴与高粱壳灰的理化性质

参数	玉米穗轴	高粱壳
残余水分 (%)	92.40 ± 1.25	96.80 ± 0.56
灰分 (%)	7.3 ± 0.41	12.90 ± 0.35
pH 值	5.1 ± 0.45	6.3 ± 0.17
电导率 (μs/cm)	167 ± 0.82	208 ± 1.34
体积密度 (%)	10.13 ± 0.12	12.27 ± 0.61

表2 660 nm 的吸附平衡 (Qe)

摩尔比 (s)	增加的重量 (g)	Ce	Qe
1:1	3	0.453	–6.459
	2	0.487	–11.084
	1	0.520	28.550
1:3	3	0.786	–12.009
	2	0.801	–18.934
	1	0.836	12.750
3:1	3	0.801	–12.259
	2	0.827	–19.634
	1	0.873	10.900

Co 为亚甲基蓝标准品的平均吸光度 (100、80、60、40、20、0g/dm³) ; Qe=(Co–Ce)v/w 方程采用可变权重。

表3 活性炭样品的 XRF 分析 (主要元素 / 氧化物构成)

主要 氧化物 / 元素	构成 (%)		
	A (1:1) 玉米 / 高粱	B (1:3) 玉米 / 高粱	C (3:1) 玉米 / 高粱
Fe ₂ O ₃	3.2851	3.26	2.1180
MgO	1.16	0.41	0.81
Al ₂ O ₃	3.356	2.600	3.166
SiO ₂	83.951	87.53	75.417
Traces	8.2479	6.200	18.489

其 他 = ZrO₂、Y₂O₃、SrO、RbO₂、Br、As₂O₃、CeO₂、La₂O₃ 等约 20 种氧化物

表4 从灰中回收吸收剂的收率

初始吸附剂剂 量 (g)	样品	恢复质量 (g)	产量 (%)
1	A (1:1)	0.09	9.79
	B (1:3)	0.0732	7.32
	C (3:1)	0.0667	6.67
2	A (1:1)	0.213	10.65
	B (1:3)	0.195	9.75
	C (3:1)	0.108	5.40
3	A (1:1)	0.4794	15.98
	B (1:3)	0.5031	16.77
	C (3:1)	0.4092	13.64

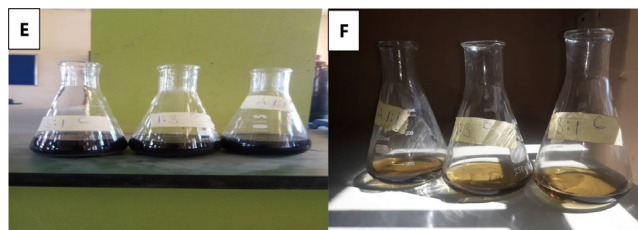


图2 染料废水吸附剂脱色前 (E) 和吸附剂脱色后 (F)

4 讨论

表1为制备的吸附剂的理化性质。高粱壳的残余水分(96.80 ± 0.56)高于玉米穗轴(92.40 ± 1.25)。高粱壳的灰分质量(12.90 ± 0.35)也在7.3 ± 0.4以上。Umar等人记录残余水分分为1.04 ± 0.15和6.00 ± 0.12^[30]。

高粱壳的pH值(6.3 ± 0.17)、电导率(208 ± 1.34)和容重(12.27 ± 0.61)也较高。由吸附剂的理化参数可知,玉米穗轴比高粱壳轻,水分最少(92.40 ± 1.25),较高粱壳而言更耐久而不变质。这可能是为什么玉米穗轴灰分为7.3 ± 0.41,而高粱壳灰分为12.90 ± 0.35的原因。

因此,高粱壳的高pH值(6.3 ± 0.17)保证了高粱壳对酸的吸附速度比玉米穗轴慢,而玉米穗轴的酸性更强(pH值

为 5.1 ± 0.45)。高粱壳的容积密度 (12.27 ± 0.61) 高于玉米穗轴 (10.13 ± 0.12)，这实际上说明高粱壳比玉米穗轴重，密度更大。

表 2 显示用 660 nm 方法的吸附平衡 (Q_e) 值。以不同摩尔比的吸附剂投加量 (1g、2g、3g) 对相同条件下染料废水的脱色效果进行测试。它们的初始和最终吸光度被用来估计 Q_e 值。很明显，当 Q_e 值为 28.55 时，在 1:1 时达到了最高的吸附平衡，这是由计算的可变剂量吸附剂的产率所支持的 (表 4)，显示了在 1:1 剂量下的最佳清澈度。 Q_e 值以 6 个吸光度值 2.189、1.404、1.631、0.834、0.486 和 0.000 的平均值表示，而体积 (v) 为 50cm^3 ，重量 (w) 为 1g、2g、3g 的 Co 作为初始值，分别为 100、80、60、40、20、0 g/cm^3 [18]。

表 3 显示了不同活性炭组分 (1:1、1:3、3:1) 中主要氧化物或元素的 XRF 结果，显示了每种组分中可用氧化物的百分比。很明显，样品中氧化物是相同的，但浓度不同。这是由组成样品的高粱和玉米壳的摩尔比的变化引起的。同样，每种制备的碳中主要氧化物为 SiO_2 ，其百分比组成在 1:1、1:3 和 3:1 的组分中分别为 83.951、87.530 和 75.417。因此，制备后的灰渣中痕量氧化物的含量分别为 8.2479 和 6.200 (1:1 和 1:3)，但样品 C (高粱壳与玉米穗轴的比例为 3:1) 中微量元素的含量是前两种氧化物的两倍，为 18.489。很明显，样品 C 中玉米穗轴的量超过了高粱壳。从表 1 的结果可以看出，由于大小差异、水分含量和质地等原因，高粱壳的燃烧能力要优于玉米穗轴。Odewumi 和合作者报告了以 SiO_2 为主的斑状花岗岩、中粒花岗岩、花岗岩片麻岩、早期片麻岩和平均花岗岩岩石的近似值 [33]。

所有结果表明， Al_2O_3 和 Fe_2O_3 为中等含量的主要氧化物，居于 SiO_2 之后。Zhang 和他的同事报告说，类似的前体材料显示出相似但不精确的氧化物值 [34]。表 1 所示的氧化物成分证实了这一点。

染料废水中各组分过滤后的吸附剂回收率见表 4，吸附剂的回收质量以可变比率表示。组分 1:1 的吸附剂产量最高，用量为 3g、2g 和 1g 时分别为 15.98%、10.65% 和 9.79%；组分 1:3 的吸附剂具有中等回收率 16.77%、9.75% 和 7.32%；组分为 3:1 的吸附剂用量为 3g、1g 和 2g 时，回收率分别为 13.64%、6.67% 和 5.40%。这与 [18] 的研究结果一致，吸附剂用量随接触时间和温度的变化而变化。

5 结论

本研究的结果验证了 Mahmoodi 等人 [18] 和 Aziz 等人 [20] 关于用纤维素材料制备的吸附剂可以有效脱色染料废水的观点。此外，吸附剂用量对脱色效果也有一定的促进作用。进一步的工作将涉及动力学研究、完全表征和吸附等温线。

参考文献

- [1] Bansode, R. R., Lorso, J. N., Marshal, W. E., Rao, R. M. and Portier, J. (2002). Adsorption of metal ions by pecan shell granular activated carbon, *Bioresource Technol.*, 89: p 115 - 119.
- [2] Garg, V., Amita, M., Kumar R., Gupta, R (2004). Basic dye (methylene blue) removal from simulated waste water by adsorption using Indian rosewood sawdust. *Dye and Pigment.* 63(1): p243-250.
- [3] Malik, P.K.(2004) "Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics," *Journal of Hazardous Materials.*, Volume 113, Issues 1 - 3, 10, p 81 - 88
- [4] JyotsnaGoel, Krishna Kadirvelu ChitraRajagopal, Vinod Kumar Garg,(2005) "Removal of lead(II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies" ,*Journal of Hazardous Materials.*, Volume 125, Issues 1 - 3, 17, p211 - 220
- [5] Bansal, R. P. and Goyal, M. (2005). *Activated Carbon Adsorption*, CRC Press, Taylor & Francis Group, 6000 Broken Sound Parkway N.W, Suite 300 Boca Raton, FL, USA.
- [6] Crini G, badot, PM (2008) *Progres in Polymer Science* 33 399
- [7] Tadda , M.A. Ahsan, A , Shitu, A, ElSergany, M, Arunkumar, T. Bipin, J. Abdur Razzaque M. Nik Daud. N (2017). A Review on Activated Carbon: Process, Application and Prospects. *Journal of Advanced Civil Engineering Practice and Research.* 2(1):7-13,
- [8] Labanda J, sabete, J Liorens, J (2009) *journal of membrane science* 340 234
- [9] Lenzy GG, Evangelista, RF, Duarte, ER, Colpini, LSM, Fornari AC, Neto RM, Jorge, LMM, and Santos OAA (2016) desalination and water treatment 57(30) 14132
- [10] Shi, B, Li B Wang D Feng H and Tang H (2007) *journal of hazardous materials* 143 567
- [11] Akbari A, Remigy JC, and Aptel P (2002) *Chemical Engineering Process* 41 601

- [12] Pia AB, Roca, JAM, Miranda MIA, Clar AI, and Clar MII (2003) Desalination 157 73
- [13] Han R, Zhang J, Han P Wang y, Zhao Z and tang M (2009) Chemical engineering Journal 145 496
- [14] Shen, Y fan, CC, wei YZ, Du J, Zhu, HB and Zhao Y (2012) Dalton Trans 45 10909.
- [15] Lazim, ZM, Mzuin E, hadibarata T and Yusop Z (2015) Journal of Teknogi 74(11) 129
- [16] Mittal, A, Jain, R, Mittal J, Varshey S and Sikarwar S (2010) International Journal of Environmental Pollution 43 308
- [17] Ngh, WS, Teong LC, and hanafiah, MAKM (2011) carbohydrate Polymers 83 1446
- [18] Mahmoodi NM, Arami M and Gharanjig K (2013) Journal Of Environmental And Chemical Engineering 1 406
- [19] Kiakhani, MS, Arami, M and gharanjig, K (2013) Journal Of Environmental and Chemical Engineering 1 406
- [20] Aziz, H.A., Aliaz, S., Adian, M.N., faridah, Assari, A.H. and Zahari, M.S. (2007) Color removal from landfill leachate by coagulation and Flocculation processes. Bioresource Technology. 98 218–220
- [21] Buah. W. MacCarthy, J. Ndur, S.(2016). Conversion of Corn Cobs Waste into Activated Carbons for Adsorption of Heavy Metals from Minerals Processing Wastewater. International Journal of Environmental Protection and Policy. 2330–7536
- [22] Galvan–Ruiz, M., Hernandez, J., Banos, L., Noriega–Mntes, J. and Rodriguez–Garcia, M.E (2019). Chaarcterization of Calcium Carbonate, Calcium Oxide and Calcium Hydroxide as Starting Point to the Improvement of Lime for Their Use in Construction. American Society of Civil Engineers (ASCE) 1–20 available online at <https://www.researchgate.net/publication/232815496>
- [23] Kaghazchi T, Madadi M, Yeganeh, M. Soleimani,(2006) in proc. Of CHISA (Ed: Jan Novosad), Czech Society Chemical Engineers, Prague, Czech Republic,
- [24] Odebunmi, E., Okeola, F (2001). Preparation and characterization of activatd carbon from waste material. Journal chemical society of Nigeria 26(2): 49–155.
- [25] Itodo, U.A (2010); Comparative Studies on the preparation, Adsorption and Evaluation of Activated carbon from selected Animals and agricultural wastes. a Ph.D thesis UDUS
- [26] Omomnhenle, S., Ofomaja, A., Okiemen, F (2006) sorption of methylene blue by unmodified and modified citric acid saw dust. Journal chemical society of Nigeria. 390 (1 and 2): p161–164.
- [27] Zahangir, A., suleyman A. and Noraini, K (2008) production of Activated carbon from oil palm empty fruit Bunch for Zn Removal. Bul. Conference proceedings 12th int’ l water Tech conf. IWTC12 Egypt. P373–383.
- [28] Gimba, C., Ocholi, O., Nok, A (2004). Preparation of activated carbon from agricultural \coastes ii. cyanide binding with activated carbon matrix from groundnut shell. nig journal of scientific research. 4 (2); p106–110.
- [29] Rahman, A., Saad, B., Shaidan, S. and Rizal, S. (2002). Adsorption characteristics of malachite Green on ctivated Carbon Dervied from Rice Husks produced by Chemical Thermal process. Bioresearches Technology, 90(14): p1578–1583
- [30] Umar, K. J., Alhassan, M. Ahmad, T. I., Zauro, S. A., Sani, N. A., Lawal, A. M. & Hassan, L. G.(2012). The Proximate, Mineral And Fatty Acids Profile Of White Grubs (Scarabidae) African Journal of Natural Sciences 2012, 15, 7 – 11
- [31] Yoshiyuki, S., Yutaka, K. (2005) paralysis of plant, animal and Human waste; physical chemical charctristics of the pyrolytic product. Bioresoruce Technology 90(3); p241–247
- [32] Alhassan, M., Faruq, U.Z. and Galadima, A. (2019). Mixed–Metal Oxide Catalyst for Liquid Phase Benzene Alkylation. Earthline Journal of Chemical SciencesISSN (Online): 2581–9003 Volume 2, Number 2, 2019, Pages 217–234 <https://doi.org/10.34198/ejcs.2219.217234>
- [33] Odewumi, S.C., Adekeye, J.I.D. and Ojo, O.J. (2012) Petrogenesis and Geotectonic settings of the Granitic rocks of Idefin–Osi–Eruku Area, South western Nigeria Using trace Elements and Rare Earth Element Geochemistry. African jurnal of Natural Sciences 15, 39–51
- [34] Zhang, B. , Ji, Y., Wang, Z., Liu, Y., Sun, H., Yang, W. and Wu, P. (2012) Liquid–phase alkylation of benzene with ethylene over postsynthesized MCM–56 analogues, Applied Catalysis A:General 443–444; 103–110. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.07.028>.