多孔污泥基活性炭对罗丹明 B 的吸附行为研究①

李丽华, 邓思瑶, 袁铭浩, 高佳月, 陶永康, 王鑫
(辽宁科技大学 化工学院, 辽宁 鞍山 114051)

摘　要: 以污泥为主要原料、玉米秸秆为增碳剂,采用 $ZnCl_2$ 活化法制备了多孔污泥基活性炭(PSAC),考察了其对有机染料罗丹明 B(Rh B)的吸附性能,并探讨了其吸附机理。结果表明,PSAC 具有丰富的孔隙结构和较高的比表面积(703.14 m^2/g),且含有丰富的含氧官能团,零电荷点 pH_{PZC} 为 4.2。PSAC 对 Rh B 的吸附动力学遵循 Lagergren 准二级动力学模型,吸附等温线更符合 Langmuir 方程。在 298 K 下,PSAC 对 Rh B 的饱和吸附量达到 196.08 mg/g。吸附过程以化学吸附为主,是自发、吸热熵驱动过程。静电作用、氢键作用、π-π 作用及疏水作用在吸附过程中均发挥了一定作用,其中静电作用是主要作用力。

关键词: 活性炭; 污泥; 染料废水; 吸附剂; 孔隙结构; 罗丹明 B; 吸附性能
中图分类号: X703.1　　**文献标志码**: A　　doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2026.01.28
文章编号: 0253-6099(2026)01-0168-07

Adsorption Behavior of Porous Sludge-Based Activated Carbon for Rhodamine B Removal

LI Lihua, DENG Siyao, YUAN Minghao, GAO Jiayue, TAO Yongkang, WANG Xin
(*School of Chemical Engineering*, *University of Science and Technology Liaoning*, *Anshan* 114051, *Liaoning*, *China*)

Abstract: With sludge as the main raw material and corn straw as a carbon raiser, porous sludge-based activated carbon (PSAC) was prepared by adopting the $ZnCl_2$ activation method. The adsorption performance of PSAC for removal of organic dye Rhodamine B (Rh B) was investigated, and the corresponding adsorption mechanism was also explored. Results indicate that PSAC has a rich pore structure, a high specific surface area (703.14 m^2/g), and abundant oxygen-containing functional groups, with a point of zero charge (PZC) of 4.2. The adsorption kinetics of Rh B onto PSAC follows the Lagergren's pseudo-second-order kinetic model, and the adsorption isotherm is better fitted to the Langmuir equation. At 298 K, the saturated adsorption capacity of PSAC for Rh B reaches 196.08 mg/g. The adsorption process is dominated by chemical adsorption, and is spontaneous, endothermic and entropy-driven process. Electrostatic interaction, hydrogen bond interaction, π-π interaction and hydrophobic interaction all play certain roles in the adsorption process, among which electrostatic interaction is the main driving force.

Key words: activated carbon; sludge; dye wastewater; adsorbent; pore structure; Rhodamine B; adsorption performance

染料废水具有色度大、毒性强、有机成分复杂、含盐量高、可生化性差等特点,属于典型难降解有机废水,采用传统生物法很难实现其达标排放[1]。吸附法因操作简单、处理效率高及适用范围广而备受关注[2-3]。在众多的吸附材料中,比表面积大和吸附容量高的活性炭受到研究者青睐。因此,寻求价格低廉且来源广泛的活性炭制备原料一直是国内外学者关注的焦点[2-3]。

与此同时,污水处理厂每天都会产生大量剩余污泥,妥善、科学地处理剩余污泥是一个亟待解决的环境问题。传统污泥处置方法,如焚烧、填埋和海洋倾倒等,均存在处理成本高、工艺设备复杂、二次污染严重等弊端。因此,研发能同时实现污泥资源化、无害化以及减量化的处置技术已经成为该领域的重要研究方向[4-5]。已有研究表明,污泥中含有丰富的有机物,以脱水污泥为主要原料制备污泥基活性炭(SAC)具有经济和以废治废的优势,为解决剩余污泥"三化"处置提供了新思路[5-6]。鉴于污泥中缺乏促进活性炭孔隙结

① **收稿日期**: 2025-08-30
基金项目: 辽宁省自然科学基金(20170540452)
作者简介: 李丽华(1971—),女,云南昆明人,博士,副教授,主要从事工业废水处理技术研究。E-mail:lilh2011@163.com

构发育所需的纤维素和半纤维素,在制备过程中通过添加适宜的增碳剂改善 SAC 的吸附性能已成为该领域的研究热点[5]。罗丹明 B (Rh B)是一种被广泛用于皮革、纸张、有色玻璃及织物的着色和生物染色等方面的阳离子染料,具有较高的化学稳定性和致癌作用,是一种典型难降解有机染料[6]。本文以脱水污泥为主要原料,以玉米秸秆为增碳剂,采用 $ZnCl_2$ 活化法制备多孔污泥基活性炭(PSAC),研究其对水中 Rh B 的吸附性能,并初步探讨其吸附机理,以期为剩余污泥的资源化利用和难降解染料废水的治理提供科学依据。

1　实验部分

1.1　实验材料及仪器

实验材料主要包括脱水污泥(取自鞍山市某污水处理厂浓缩池)和玉米秸秆(取自辽宁科技大学附近玉米地),两者的基本性质如表 1 所示。实验试剂主要有氯化锌、氯化钙、氢氧化钠、盐酸及 Rh B,其中 Rh B(购自天津染料厂)为工业纯,其他试剂(购于国药集团化学试剂有限公司)均为分析纯。Rh B 的性质如表 2 所示。

实验仪器主要包括电热恒温干燥箱、管式电阻炉及水浴恒温摇床。

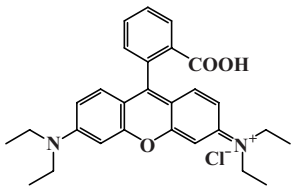
表 1　原料和增碳剂的基本性质

Table 1　Fundamental properties of raw material and carbon raiser

材料名称	含水率/%	灰分/%	挥发分/%	w(N)/%	w(C)/%	w(H)/%	w(S)/%	w(O)/%
秸秆	5.43	5.17	80.30	0.70	41.54	5.23	0.17	52.36
污泥	78.84	40.94	40.41	5.98	30.06	3.77	1.63	58.56

表 2　Rh B 的性质

Table 2　Properties of Rh B

分子式	分子量/(g·mol^{-1})	分子结构式	K_{ow}	pK_a	分子几何尺寸/nm
$C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$	479.01		190	3.0	1.5×1.31×0.51

注:K_{ow} 为正辛醇-水分配系数;pK_a 为酸解离常数。

1.2　材料制备方法

PSAC 制备方法如下:首先,对 105 ℃下干化处理后的污泥和玉米秸秆进行研磨,过 200 目(74 μm)筛,并按质量比 2∶1 进行混合;其次,将上述混合样品按固液比 1∶2 浸泡在 30%$ZnCl_2$ 溶液中 24 h,然后置于烘箱中烘干至恒重;随后,取 15 g 干燥后活化样品置于电阻炉中,在氮气保护下以 5 ℃/min 升温至600 ℃,恒温 1.5 h 完成炭化过程;待自然冷却至室温后,将产物取出,用 3 mol/L 盐酸溶液浸渍并加热煮沸30 min,再用 70 ℃去离子水多次洗涤,直至样品达到中性;最后,将所得样品置于烘箱中,在 120 ℃下烘干 24 h,备用。此外,为证明玉米秸秆增碳剂的作用,只以污泥为原料按以上流程制备了 SAC 样品作为对照。

1.3　吸附实验

吸附实验均在转速为 150 r/min 的恒温摇床内避光进行。具体步骤如下:准确称取 0.1 g PSAC 和 50 mL不同浓度的 Rh B 溶液置于 250 mL 锥形瓶中,密封后在不同温度(288、298、308、318 K)下恒温振荡吸附一定时间。其中,吸附等温曲线测试实验中 Rh B 质量浓度分别为 100、150、200、250、300、350、400、450、500 mg/L,吸附时间为 12 h。吸附动力学实验中,Rh B质量浓度和吸附温度分别设定为 300 mg/L 和 298 K,每隔 1 h 取样一次。pH 值影响实验中,使用 1%HCl 和 0.1 mol/L NaOH 溶液调节 pH 值至 2~10,吸附时间为 12 h。在共存离子影响实验中,选用 $CaCl_2$ 作为共存离子源,将其浓度调节至 0~1.0 mol/L。吸附完毕后,以 8 000 r/min 转速离心 10 min 后取上清液测量浓度。并按式(1)和(2)分别计算去除率和吸附容量。

$$D = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \tag{1}$$

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \tag{2}$$

式中:D 为去除率,%;C_0 为 Rh B 的初始质量浓度,mg/L;C_e 为吸附平衡时 Rh B 的质量浓度,mg/L;q 为吸附容量,mg/g;V 为溶液体积,L;W 为 PSAC 质量,g。

1.4 表征和分析方法

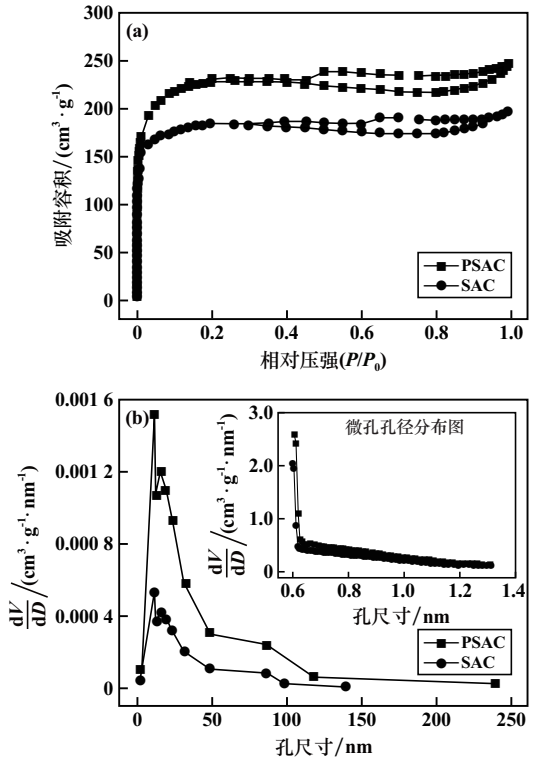
采用全自动比表面积分析仪(美国 Micromeritcs, ASAP2020)测定 PSAC 和 SAC 比表面积及孔结构参数;采用场发射扫描电子显微镜(SEM,德国 Zeiss, EVO18)分析 PSAC 的表面形貌特征;采用酸碱电位滴定法测定 PSAC 的零电荷点(pH_{PZC});采用傅里叶红外变换光谱仪(FT-IR)(北京百万电子科技有限公司,JC1516-F500)分析 PSAC 吸附 Rh B 前后的表面官能团及化学结构;采用分光光度法、利用紫外-可见分光光度计(上海仪电,L5s)在 552 nm 处检测 Rh B 溶液的质量浓度。

2 实验结果与讨论

2.1 生物炭的表征

2.1.1 比表面积及孔结构参数表征结果

图 1 为 PSAC 和 SAC 的 N_2吸附-脱附曲线和孔径分布测试结果,表 3 则列出 PSAC 和 SAC 比表面积、平均孔径及总孔容积等物理性能参数。测试结果表明,PSAC 和 SAC 的 N_2吸附-脱附曲线均呈现 I 型,并伴有 H_4型回滞环[7],二者的孔径分布均以微孔为主。其中 PSAC的平均孔径、比表面积、总孔容积显著高于 SAC的对应值,且远优于文献报道的仅以城市污泥为原料制备的 SAC 相应值[4-5]。这一结果表明,本研究引入的玉米秸秆作为增碳剂发挥了关键作用,有效促进了 PSAC 孔隙结构的发育并提升了其比表面积,进而有利于增强 PSAC 对污染物的吸附性能。



(a) N_2吸附-脱附曲线;(b) 孔径分布图

图 1 PSAC 和 SAC 的 N_2 吸附-脱附曲线和孔径分布图

Fig. 1 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of PSAC and SAC

表 3 PSAC 和 SAC 的物理性能参数

Table 3 Physical parameters of PSAC and SAC

样品名称	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	平均孔径/nm	总孔容积/($cm^3 \cdot g^{-1}$)
PSAC	703.14	2.17	0.381 5
SAC	410.36	0.85	0.157 7

2.1.2 SEM 表征结果

图 2 为 PSAC 的 SEM 图。由图 2 可知,PSAC 表面较为粗糙,交错分布着许多大小不一、形状各异的孔道,具有发达的孔隙结构,有利于其对污染物的吸附。

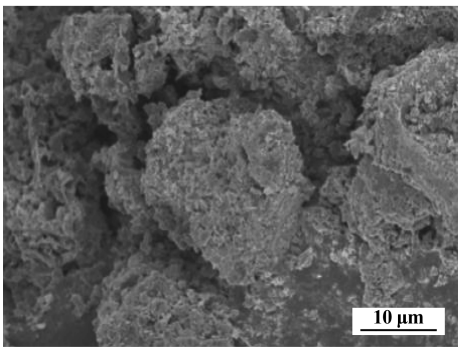


图 2 PSAC 的 SEM 图

Fig. 2 SEM image of PSAC

2.1.3 零电荷点(pH_{PZC})测试结果

PSAC 零电荷点的测试结果见图 3。由图 3 可知,所制备 PSAC 的 pH_{PZC}为 4.2。

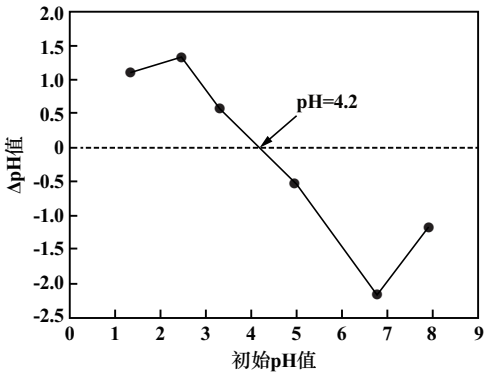


图 3 PSAC 零电荷点测试结果

Fig. 3 pH_{PZC} of PSAC

2.2 吸附等温线及吸附热力学解析

2.2.1 吸附等温线

采用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 三种不同吸

附等温线方程[式(3)~(5)]对 288、298、308 及318 K 下 Rh B 在 PSAC 上的吸附数据进行拟合,拟合结果见图 4 和表 4。

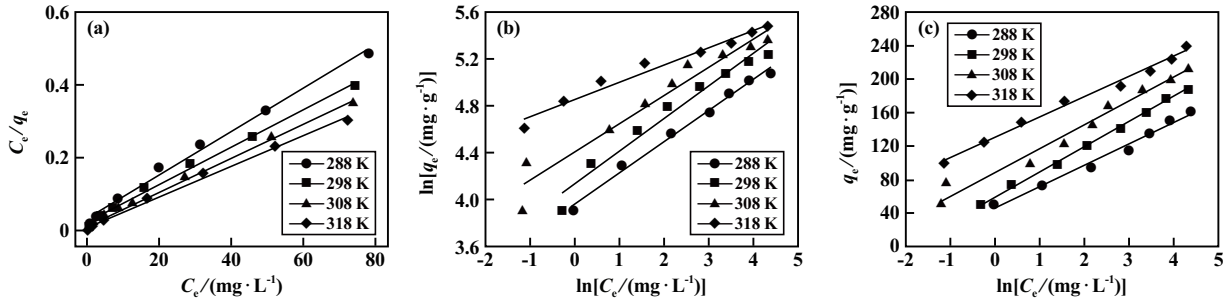
$$\frac{C_e}{q_e}=\frac{C_e}{q_{sat}}+\frac{1}{k_L q_{sat}} \tag{3}$$

$$q_e=k_F C_e^{1/n} \tag{4}$$

$$q_e=\frac{RT}{b}\ln k_t+\frac{RT}{b}\ln C_e \tag{5}$$

式中:q_e 为平衡吸附量,mg/g;q_{sat}为饱和吸附量,mg/g;k_L 为 Langmuir 吸附常数,L/mg;k_F 和 n 均为 Freundlich 吸附常数,分别与吸附容量和吸附强度有关;k_t 为 Temkin吸附常数,L/g;R 为气体常数,R=8.314 J/(mol·K);b 为 Temkin 常数,与吸附热有关。

由表 4 可知,3 种吸附等温方程中,利用 Langmuir 方程拟合的相关系数 R_L^2最高,均大于 0.99,这表明 PSAC 对 Rh B 的吸附过程更接近于单分子层吸附,且碳素材料与芳香族类化合物之间存在的 π-π 堆叠作用在吸附过程中发挥了一定作用[8]。Temkin 吸附等温方程拟合的 R_T^2>0.97,这说明在 PSAC 对 Rh B 的吸附过程中,正负电荷间的静电作用发挥了重要作用[8]。此外,通过 Freundlich 吸附等温方程拟合后得到的 n 均大于 1,这意味着 PSAC 对 Rh B 的吸附容易进行[8]。同时,由 Langmuir 方程拟合结果可知,在常温 298 K 下,PSAC 对 Rh B 具有较好的吸附性能,其饱和吸附量高达 196.08 mg/g。



(a) Langmuir;(b) Freundlich;(c) Temkin

图 4　不同温度下 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 吸附等温模型拟合情况

Fig.4　Fitting results of Langmuir, Freundlich and Temkin adsorption isotherm models at different temperatures

表 4　不同吸附等温模型参数拟合结果

Table 4　Fitting parameters of various adsorption isotherm models

T/K	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	q_{sat}/(mg·g^{-1})	k_L/(L·mg^{-1})	R_L^2	1/n	k_F	R_F^2	k_t/(mg·L^{-1})	b	R_T^2
288	169.49	0.18	0.992 2	0.27	52.51	0.991 5	1.74	52.273	0.987 2
298	196.08	0.24	0.996 4	0.28	62.56	0.966 3	1.66	41.894	0.987 9
308	217.39	0.36	0.996 6	0.24	82.35	0.948 2	1.38	28.936	0.974 1
318	238.10	0.54	0.995 8	0.15	127.70	0.973 8	1.20	20.325	0.980 9

2.2.2　吸附热力学解析

为进一步研究 PSAC 对 Rh B 的吸附机理,对吸附过程进行了热力学解析,采用式(6)和(7)计算吸附 ΔG、ΔS 和 ΔH 热力学状态函数。

$$\Delta G=-RT\ln k_D \tag{6}$$

$$\ln k_D=\frac{\Delta S}{R}-\frac{\Delta H}{RT} \tag{7}$$

式中:T 为绝对温度,K;k_D 为表观吸附平衡常数,L/mol。

由前所述,不同温度下 PSAC 对 Rh B 的吸附行为均更符合 Langmuir 等温吸附模型,因此用 k_L代替式(6)和(7)中的 k_D。以 lnk_L对 1/T 进行线性拟合,由斜率和截距可以确定 ΔH 和 ΔS,见图 5,计算结果列于表 5 中。由表 5 可知:① ΔG<0,且温度升高,ΔG 减小,表明 PSAC 对 Rh B 的吸附过程可自发进行,且温度越高,自发程度越大;② ΔS>0 且 ΔH<$T\Delta S$,意味着吸附过程中固-液界面的混乱度有所增加,是由熵驱动的过程;③ ΔH>0,说明 PSAC 对 Rh B 的吸附属于吸热过程,升高温度有利于吸附的进行。已有的研究表明,当 2.1 kJ/mol<ΔH<20.9 kJ/mol 时,以物理吸附为主,而当 20.9 kJ/mol<ΔH<418.4 kJ/mol 时,则以化学吸附为主。本研究中 ΔH 为 27.576 kJ/mol,虽略高于物理吸附阈值(20.9 kJ/mol),但接近该临界值,表明 PSAC 对 Rh B 的吸附是物理吸附和化学吸附并存,且以化学吸

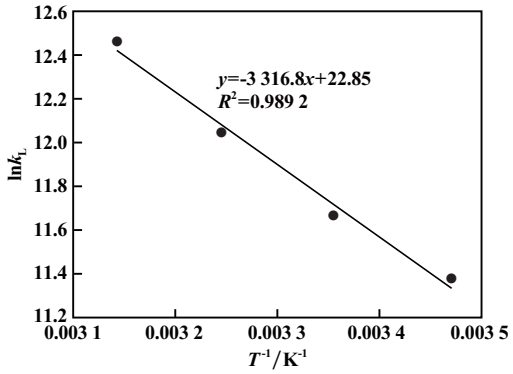


图5 吸附热力学计算线性拟合结果

Fig.5 Linear fitting curve of adsorption thermodynamics

表5 PSAC对RhB的吸附热力学状态函数

Table 5 Thermodynamic parameters for adsorption of Rh B onto PSAC

T/K	ΔH/(kJ·mol^{-1})	ΔS/(kJ·mol^{-1}·K^{-1})	ΔG/(kJ·mol^{-1})
288	27.576	0.190	-27.240
298			-28.911
308			-30.852
318			-32.944

附为主[9]。此外,不同研究指出,主导作用力亦与ΔH相关:当2 kJ/mol<ΔH<10 kJ/mol时,以范德华力为主要作用力;当10 kJ/mol<ΔH<29 kJ/mol时,以偶极力为主要作用力;而当29 kJ/mol<ΔH<40 kJ/mol时,则氢键作用成为主导力量[9-11]。结合吸附等温方程拟合结果,可以推断PSAC对Rh B的吸附是静电作用、π-π作用、氢键作用等共同作用的结果。

2.3 吸附动力学解析

图6给出了298 K下PSAC对Rh B的吸附动力学曲线。由图6可知,当吸附时间小于8 h时,随着吸附时间延长,吸附量显著增大;而当吸附时间大于8 h后,吸附量的增幅明显放缓。这主要是因为,在吸附初期,PSAC表面存在大量吸附活性位点,随着吸附不断进行,越来越多活性位点被染料分子所占据,导致吸附速率逐渐降低,吸附8 h时,基本达到吸附平衡。

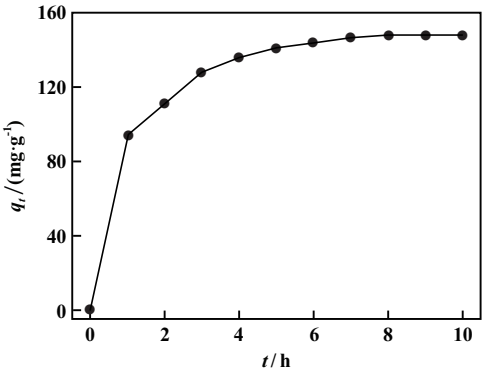


图6 PSAC对Rh B的吸附动力学曲线

Fig.6 Adsorption kinetics curve of Rh B on PASC

为进一步研究PSAC对Rh B的吸附动力学特性,分别采用Lagergren准一级动力学方程[式(8)]和准二级动力学方程[式(9)]对图6的实验数据进行拟合,拟合结果见表6。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \tag{8}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^{\ 2}} + \frac{t}{q_e} \tag{9}$$

式中:t为吸附时间,min;q_t为t时刻的吸附量,mg/g;K_1为准一级吸附速率常数,min^{-1};K_2为准二级吸附速率常数,g/(mg·min)。

表6 吸附动力学方程拟合结果

Table 6 Fitting of adsorption kinetics models

实测	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
q_e/(mg·g^{-1})	q_e/(mg·g^{-1})	K_1/min^{-1}	$R_1^{\ 2}$	q_e/(mg·g^{-1})	K_2/(g·mg^{-1}·min^{-1})	$R_2^{\ 2}$
144.841	145.006	0.849	0.972 5	161.290	0.008	0.999 0

由表6可知,准二级动力学方程可更好地描述PSAC对Rh B的吸附行为,拟合相关系数$R_2^{\ 2}$接近1。上述实验结果进一步说明PSAC对Rh B的吸附以化学吸附为主[12]。

2.4 吸附机理解析

通常认为吸附机理与吸附剂和吸附质的表面化学基团、表面电荷及孔结构等因素有关[11]。鉴于本研究制备的PSAC具有大量微孔、比表面积较高,平均孔径为2.17 nm,而Rh B的分子几何尺寸为1.5 nm×1.31 nm×0.51 nm,因此可以推断微孔填充是其吸附机理之一。此外,从热力学解析结果来看,PSAC对Rh B的吸附过程以化学吸附为主,兼有物理吸附,并且在此过程中存在静电作用。再者,由于活性炭等碳素材料不仅含有存在于芳香π-共轭体系中的疏水性sp^{2}杂化碳原子,还包含酚羟基、羧基、醌/羰基和内酯基等亲水性含氧官能团,这些材料能够与芳香族有机污染物形成较

强的 π-π 共轭作用及疏水作用,同时也能与极性有机污染物产生氢键作用[8]。本文选择的目标污染物属于典型碱性阳离子三苯甲烷类染料,不仅具有一定的疏水性(K_{ow}=190),还含有苯环和 N、O 等电负性较大的杂原子,可以与 PSAC 同时形成 π-π 作用、疏水作用和氢键作用。因此,可以推断包括 π-π 作用、疏水作用、静电作用和氢键作用在内的多种机制均对 PSAC 吸附 Rh B 作出了一定贡献。

为进一步解析和验证上述吸附作用机理,首先在不调整 pH 值(pH=6.0)条件下,对 Rh B 及其吸附前、后的 PSAC 进行了 FT-IR 表征,结果如图 7 所示。由图 7 可知,吸附前,PSAC 在 3 225 cm^{-1}附近出现了较宽的吸收峰,这应归属于—OH 的伸缩振动。此外,在 1 595 cm^{-1}处同样观察到较强的吸收峰,这与芳环 sp^2 杂化C═C和 C═O 的伸缩振动相关。值得注意的是,在指纹区 1 065 cm^{-1}和 790 cm^{-1}处也分别检测到了明显的吸收峰,分别对应于 C—O 伸缩振动以及芳环上 C—H 面外弯曲振动[11]。上述测试结果表明,PSAC 中的碳主要以 sp^2杂化形式存在,具有较强的芳香性,且其上含有羟基、羧基、醌/羰基等含氧官能团。相比之下,吸附后,PSAC 的—OH 伸缩振动峰强度有所增加,同时峰形变宽,其波数也由原来的 3 225 cm^{-1}红移至 3 190 cm^{-1}。这表明 Rh B 分子中电负性较大的 N 和 O 原子与 PSAC 上羧基、酚羟基等官能团发生了氢键作用;此外,在 790 cm^{-1}处代表苯环 C—H 面内弯曲振动的吸收峰强度也略有提高,并且波数红移至 780 cm^{-1},这说明 PSAC 上 sp^2杂化碳原子形成的芳环结构与 Rh B 中的芳环结构发生了 π-π 相互作用。同时,在 1 595 cm^{-1}、1 065 cm^{-1}处的吸收峰强度亦相应提高,其波数分别红移至 1 580 cm^{-1}、1 040 cm^{-1},进一步证明 PSAC 上 sp^2杂化 C═C,以及 C═O、C—O 均参与了该过程,与 Rh B 之间确实存在 π-π 作用。

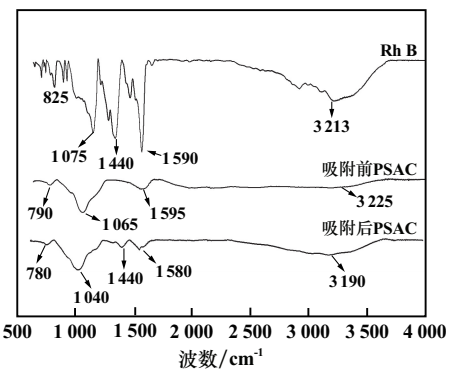
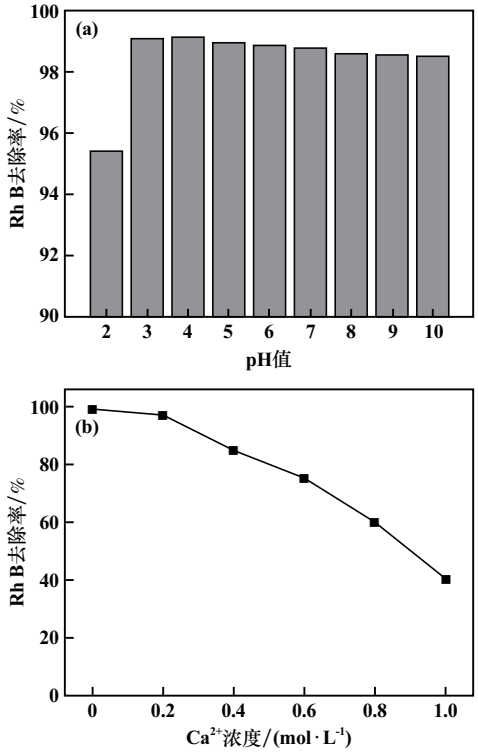


图 7　Rh B 及吸附前、后 PSAC 的 FT-IR 光谱图

Fig. 7　FT-IR spectra of Rh B and PSAC before and after adsorption

为验证静电作用在吸附过程中的主导作用,重点考察了溶液 pH 值及共存 Ca^{2+}对 PSAC 吸附 Rh B 的影响(见图 8)。由图 8(a)可知,pH=4 时,PSAC 对 Rh B 吸附去除率最高(99.12%),整体而言,pH 值的影响相对有限,这主要源于 PSAC 表面带电状态和 Rh B 在水溶液中存在形式皆受 pH 值调控。PSAC 的表面带电状态取决于其自身的 pH_{PZC}。当溶液 pH < pH_{PZC}时,PSAC 表面的酸性含氧官能团(如羧基)发生质子化而带正电;当溶液 pH > pH_{PZC}时,PSAC 表面酸性官能团解离,致使其带负电。相应地,Rh B 的存在形式则与其 pK_a 相关。当溶液 pH < pK_a 时,Rh B 上羧基未发生解离,加之季铵阳离子的存在,使其整体带正电;当溶液 pH > pK_a 时,羧基解离形成—COO^-,促使 Rh B 转变为两性分子。因此,当溶液 pH < pK_a 时,带正电的 PSAC 与阳离子态的 Rh B 之间产生静电排斥作用,从而抑制了二者间 π-π 作用和氢键的形成,进而阻碍吸附的进行,导致 Rh B 去除率降低。当 pK_a < pH < pH_{PZC} 时,Rh B 以两性分子形式存在的比例增加,有利于其与带正电的 PSAC 发生静电吸引,但 Rh B 上的季铵阳离子在一定程度上限制了 π-π 作用和氢键作用对吸附的贡献。当 pH > pH_{PZC}时,PSAC 表面开始带负电,且随着 pH 值升高,其表面负电荷逐渐增多,此时可通过与 Rh B 上季铵阳离子的静电引力促进吸附进行;不过,Rh B 上的—COO^-同样限制了 π-π 作用和氢键作用对吸附的贡献。文献[13]指出 pH 值 4~7 时,Rh B两性分子的羧基和氧杂蒽基极易形成二聚体,该二聚体难以进入孔径约为 2.17 nm 的 PSAC 孔道,极易引发孔道阻塞,导致吸附量显著下降。但在本研究中并未观测到这一现象,推测是带负电的 PSAC 与Rh B 上季铵阳离子间的静电引力有效抑制了二聚体的形成,故而使整体吸附量仅略有下降。上述 pH 值响应特性,进一步证实了静电作用在 Rh B 吸附去除过程中发挥着主导作用。图 8(b)进一步揭示了未调整 pH 值(pH=6.0)条件下共存 Ca^{2+}浓度对 PSAC 吸附 Rh B 的影响规律:随 Ca^{2+}浓度增加,Rh B 去除率显著下降,Ca^{2+}浓度 1 mol/L 时,Rh B 去除率降至 40.50%。这表明在此 pH 值条件下,Ca^{2+}与 Rh B 之间存在对 PSAC 表面吸附位点的竞争作用。鉴于该条件下 Ca^{2+}可与 PSAC 表面解离后带负电的酸性含氧官能发生强烈络合作用,上述竞争效应再次为静电作用在吸附过程中的主导地位提供了有力支撑。

基于上述分析可以得出,包括静电作用、π-π 作用、氢键作用和疏水作用在内的多种机制均对 PSAC 吸附 Rh B 有一定贡献,其中静电作用发挥主导作用。



(a) pH 值; (b) 共存 Ca^{2+}

图 8 pH 值和共存 Ca^{2+} 对 Rh B 去除率的影响

Fig. 8 Effects of initial solution pH and coexisting Ca^{2+} ions on removal rate of Rh B

3 结论

1) 以污泥为主要原料,玉米秸秆为增碳剂,采用 $ZnCl_2$ 活化法制备出 PSAC 材料;该材料具有丰富的孔隙结构和较高的比表面积(703.14 m^2/g),含有丰富的含氧官能团,零电荷点 pH_{PZC} 为 4.2。

2) PSAC 对 Rh B 具有良好的吸附性能,常温下的饱和吸附量为 196.08 mg/g。PSAC 对 Rh B 的吸附动力学遵循 Lagergren 准二级动力学模型,吸附等温线更符合 Langmuir 方程,吸附过程是一个以化学吸附为主的、自发的、吸热的熵驱动过程。

3) 静电作用、氢键作用、π-π 作用及疏水作用在吸附过程中均发挥了一定作用,其中静电作用是主要作用力。

参考文献(References):

[1] SONG Y, WANG L, QIANG X, et al. An overview of biological mechanisms and strategies for treating wastewater from printing and dyeing processes[J]. Journal of Water Process Engineering, 2023, 55:104242.

[2] JI D, GAI D, XU Y, et al. The use of pyrolytic char derived from waste tires in the removal of malachite green from dyeing wastewater[J]. Nanomaterials, 2022,12:4325.

[3] HOCK P E, ZAINI M A A. Zinc chloride-activated glycerine pitch distillate for methylene blue removal-isotherm, kinetics and thermodynamics[J]. Biomass Conversion and Biorefinery, 2022,12(7):2715-2726.

[4] AI J, ZHANG W, LIAO G, et al. A novel waste activated sludge multistage utilization strategy for preparing carbon-based Fenton-like catalysts: Catalytic performance assessment and micro-interfacial mechanisms[J]. Water Research, 2019,150:472-487.

[5] KACAN E. Optimum BET surface areas for activated carbon produced from textile sewage sludges and its application as dye removal[J]. Journal of Environmental Management, 2016,166:116-123.

[6] XU D, MA H. Degradation of rhodamine B in water by ultrasound-assisted TiO_2 photocatalysis[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 313:127758.

[7] 殷新坤,傅凯放. $FeCl_3$ 活化法制备污泥基活性炭及其对刚果红吸附性能的研究[J]. 科学技术创新, 2024(5):5-8.
YIN Xinkun, FU Kaifang. Preparation of sludge-based activated carbon by $FeCl_3$ activation method and its adsorption performance for congo red[J]. Scientific and Technological Innovation, 2024(5):5-8.

[8] 丁杰,沙焕伟,赵双阳,等. 磁性氧化石墨烯/壳聚糖制备及其对磺胺嘧啶吸附性能研究[J]. 环境科学学报, 2016,36(10):3691-3700.
DING Jie, SHA Huanwei, ZHAO Shuangyang, et al. Synthesis of grapheme oxide/magnetite chitosan composite and adsorption performance for sulfadiazine[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36(10):3691-3700.

[9] 张建强,黄雯,陈佼,等. 羊粪生物炭对水体中诺氟沙星的吸附特性[J]. 环境科学学报, 2017,37(9):3398-3408.
ZHANG Jianqiang, HUANG Wei, CHEN Jiao, et al. Adsorption characteristics of norfloxacin in aqueous solution by sheep manure biochar[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017,37(9):3398-3408.

[10] FAN S, TANG J, WANG Y, et al. Biochar prepared from co-pyrolysis of municipal sewage sludge and tea waste for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions: Kinetics, isotherm, thermodynamic and mechanism[J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 220:432-441.

[11] TANG J, LV H, GONG Y, et al. Preparation and characterization of a novel graphene/biochar composite for aqueous phenanthrene and mercury removal[J]. Bioresource Technology, 2015,196:355-363.

[12] 张景奇,张覃,卯松. 油酸根离子在氟磷灰石和白云石表面吸附动力学与吸附热力学研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(1):60-67.
ZHANG Jingqi, ZHANG Qin, MAO Song. Kinetics and thermodynamics of oleate ion adsorption on fluorapatite and dolomite[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2024,44(1):60-67.

[13] 孙何,李群艳,韦奇,等. 有序介孔碳对罗丹明 B 的吸附行为研究[J]. 化学反应工程与工艺, 2012,28(3):225-231.
SUN He, LI Qunyan, WEI Qi, et al. Study on adsorption process of Rhodamine B on ordered mesoporous carbon[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2012,28(3):225-231.

引用本文:李丽华,邓思瑶,袁铭浩,等. 多孔污泥基活性炭对罗丹明 B 的吸附行为研究[J]. 矿冶工程, 2026,46(1):168-174.

LI Lihua, DENG Siyao, YUAN Minghao, et al. Adsorption behavior of porous sludge-based activated carbon for rhodamine B removal[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2026,46(1):168-174.