

酸化污泥膨润土的颗粒化制备

岳钦艳¹, 原爱娟¹, 李倩¹, 贾洪玉², 高宝玉¹, 国新毅³, 李静¹, 于慧¹

(1. 山东大学环境科学与工程学院, 山东 济南 250100; 2. 山东省环境保护科学研究设计院, 山东 济南 250013;
3. 山东大学控制科学与工程学院, 山东 济南 250061)

摘要:以污泥为添加剂,研究了制备多孔污泥膨润土颗粒及其酸化的最佳条件.考察了焙烧温度与时间及配料比对颗粒孔隙的影响和酸种类、液固比、酸浓度、活化温度及活化时间对染料脱色效果的影响,并对颗粒的性能指标(比表面积、散失率、吸水率和形貌等)进行了表征.结果表明,酸化污泥膨润土颗粒的优化制备工艺条件为:污泥/膨润土最佳质量比1:3,焙烧温度700℃,焙烧时间7h,硫酸浓度6 mol/L,液固比25 mL/g,常温下酸活化4h.将其用于活性翠蓝染料的脱色,常温下反应2h的脱色率可达47%,效果明显优于不规则炭、柱状炭和酸化前颗粒.

关键词:酸化污泥膨润土颗粒;硫酸;酸活化;活性翠蓝;脱色

中图分类号: X705

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2008)06-1126-06

1 前言

膨润土是一种以蒙脱石为主要矿物成分的粘土矿物,不仅具有较好的吸附和离子交换性能,而且资源丰富、价格便宜.因此,相对于活性炭等其他成本和能耗较高的吸附剂,膨润土在环保领域有着更为广泛的应用前景^[1-5].但粉末状膨润土悬浮分散性好^[6],具有溶胀性,遇水形成泥浆,浊度高且通透性能很差^[7].随着环保需求和生产过程的自动化程度不断提高,粉状产品颗粒化已经成为粉体后处理技术的必然趋势.因此将粉末状膨润土制成具有一定强度、大小和比表面积的颗粒状吸附剂,具有重要的现实意义和应用价值.陈继浩等^[6]以硅酸钠作为粘结剂、聚乙烯醇为增孔剂,对盐酸酸化膨润土进行增孔复合颗粒的制备,并考察了该颗粒吸附剂对Cr⁶⁺的吸附和抗菌性能;庞秀等^[7]以AlCl₃为粘结剂,分别考察了氨水、淀粉、聚乙烯醇和活性炭等致孔剂对膨润土颗粒强度和吸附性能的影响;杨莹琴等^[8]以淀粉作为粘结剂、易燃煤粉为致孔剂,对粉状膨润土进行颗粒化实验,并将制备的颗粒吸附剂用于水处理中阴离子PO₄³⁻的去除.目前膨润土的颗粒化主要集中在添加化学粘结剂使粉状膨润土成型的研究上,而以固体废物污泥为致孔剂,利用膨润土本身的粘结性能使其成型的研究尚未见报道.

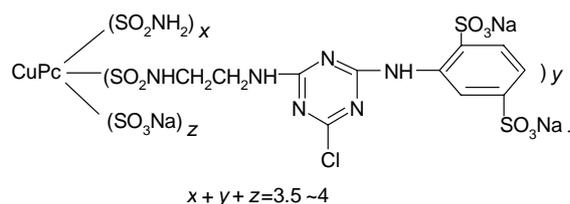
本工作主要利用污泥本身含有的大量碳质有机物和高热值^[9],将其作为致孔剂,通过高温灼烧有机质产生孔隙,从而制得多孔污泥膨润土颗粒.既达到膨润土颗粒化的目的,大大拓宽了膨润土在水处理中的应用领

域,同时也解决了污泥产生的污染^[10]问题,实现污泥的资源化.在此基础上,为了改善污泥膨润土颗粒的吸附性能,又避免由于颗粒表面粘结剂的覆盖造成孔隙的堵塞^[11],采用硫酸对污泥膨润土颗粒进行活化改性,从而提高其对染料的脱色效果,达到以废治废的目的.

2 实验

2.1 材料

灰白色钠基膨润土(山东潍坊),经研磨过200目(75 μm)筛,阳离子交换容量为60 meq/g,膨胀倍数为15 mL/g,胶质价为100 mL/15 g,化学成分(%、ω): SiO₂ 69.32, Al₂O₃ 14.27, MgO 2.69, CaO 1.99, Na₂O 1.85, Fe₂O₃ 1.84, K₂O 1.38.污泥(山东水质净化一厂)含水率75.03%,挥发份(干基)22.63%,热值(干基)14.842 MJ/kg.硫酸、硝酸均为优级纯(山东省莱阳经济技术开发区精细化工厂),盐酸(优级纯,山东省淄博化学试剂厂有限公司),磷酸(优级纯,国药集团化学试剂有限公司);活性翠蓝K-GL,其结构式如下:



2.2 仪器和设备

KSY-6D-16 型可控硅温度控制器(山东省龙口市先科仪器公司),AL204 型电子天平(Mettler-Toledo Group),

收稿日期: 2008-07-15, 修回日期: 2008-09-25

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划基金资助项目(编号: 2006BAJ08B05-2); 山东省科技发展计划基金资助项目(编号: GG20006003); 济南市科技发展计划基金资助项目(编号: 061073)

作者简介: 岳钦艳(1958-),女,山东省菏泽曹县人,博士,教授,研究方向: 水处理, Tel: 0531-88365258, E-mail: qyyue@sdu.edu.cn.

DHG-9245A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海一恒科技有限公司), 可调万用电炉(山东龙口市电炉制造厂), YX-ZR 天鹰自动量热仪(长沙友欣公司), SSM-5000A 固体 TOC 测定仪(日本岛津), HY-4 调速多用振荡器(江苏省金坛市医疗仪器厂), SHZ-88 水浴恒温振荡器(江苏省金坛市医疗仪器), pH_S-2 型酸度计(上海理达仪器), UV-754 分光光度计(上海第三分析仪器厂), ST-08A 型比表面积测定仪(北京北分华谱分析仪器技术有限公司), Hitachi S-520 扫描电镜(SEM, 日本日立).

2.3 实验方法

2.3.1 污泥基本特性的测定

在制备污泥活性炭前, 首先对原料污泥的基本性质进行测定. 含水率用 DHG-9245A 型电热恒温鼓风干燥箱测定, 挥发份(干基)用可调万用电炉测定, TOC(干基)用 SSM-5000A 固体 TOC 测定仪测定, 发热量(干基)用 YX-ZR 天鹰自动量热仪测定.

2.3.2 污泥膨润土颗粒的制备

以粉状钠基膨润土为原料, 添加适量污泥, 混合均匀后加水搅拌至合适粘度, 挤压成直径为 1 mm 的颗粒, 于 105 °C 烘干, 然后在马弗炉中高温焙烧. 焙烧过程中由于失去颗粒内部结晶水和污泥本身有机物的燃烧, 形成大量的微孔, 冷却后即得到多孔污泥膨润土颗粒.

2.3.3 有机物组分含量的测定

颗粒矿物骨架层间有机物和污泥有机质含量用 700 °C 的灼烧减量(烧失量)表示^[12].

将污泥膨润土颗粒样品放于坩埚中, 在电热恒温鼓风干燥箱中 105 °C 下烘干, 冷却后准确称量坩埚与颗粒总重(w_a)、坩埚净重(w_b); 然后在马弗炉中 700 °C 下焙烧一定时间, 取出后干燥、冷却, 称量坩埚与污泥膨润土颗粒总重(w_c). 平行实验 2 次, 污泥膨润土颗粒的烧失量 S (mg/g) = $(w_a - w_c) / (w_a - w_b) \times 1000$.

2.3.4 酸化污泥膨润土颗粒的制备

用硫酸对污泥膨润土颗粒进行酸活化. 准确称取 4.00 g 颗粒于 250 mL 锥形瓶中, 加入一定浓度的硫酸, 常温下反应一定时间后, 用去离子水冲洗数次, 烘干, 即得酸活化污泥膨润土颗粒.

2.3.5 颗粒的性能表征

酸化前后污泥膨润土颗粒的比表面积采用 ST-08A 型比表面积测定仪进行测定, 用 Hitachi S-520 扫描电镜(SEM)对酸化前后污泥膨润土颗粒进行表面微观形貌及结构的表征.

硫酸酸化改性污泥膨润土颗粒的机械强度对污染物的去除有影响. 用散失率衡量颗粒的机械强度^[6]. 称取 2.00 g(w_1)酸化污泥膨润土颗粒于 50 mL 锥形瓶中,

加入 25 mL 去离子水, 以最大频率 360 次/min 振荡反应 30 min, 过筛. 取筛上未散碎颗粒 105 °C 烘干至恒重(w_2), 重复实验 3 次. 散失率 D (%) = $(w_1 - w_2) / w_1 \times 100\%$.

吸水率测定方法按国家标准《轻质骨料试验方法》(GBJC/T789-81)的规定进行. 将制备的颗粒放入电热恒温鼓风干燥箱中烘至恒重, 分成 3 份分别称重(w_3), 放入盛水的容器中. 如有颗粒漂浮于水上, 必须设法将其压入水中. 浸水 1 h 后过 20 目(830 μm)筛, 滤水 1~2 min, 然后倒在拧干的湿毛巾上, 用手抓住毛巾两端, 使其成槽形, 让颗粒在毛巾上往返滚动 4 次后, 将颗粒倒入瓷盘中. 拧干毛巾, 重复上述步骤 1 次, 然后称重(w_4). 颗粒 1 h 的吸水率 W_c (%) = $(w_4 - w_3) / w_3 \times 100\%$.

2.3.6 模拟染料废水的配制及脱色实验

(1) 模拟染料废水的配制及标准曲线

配制浓度为 50 mg/L 的模拟染料废水活性翠蓝 K-GL, 将其稀释为一系列不同浓度的试样, 分别测定吸光度, 绘制吸光度与浓度的标准曲线, 线性回归方程为 $y = 0.01106x + 0.00238$, $R^2 = 0.99998$.

(2) 模拟染料废水的脱色实验

称取一定量的酸活化污泥膨润土颗粒于锥形瓶中, 加入活性翠蓝溶液反应一定时间后, 取上清液过滤, 在最大吸收波长 597 nm 下测吸光度 A . 平行实验进行 3 次. 脱色率 η (%) = $(1 - A/A_0) \times 100\%$, A_0 为原液吸光度.

3 结果与讨论

3.1 颗粒化过程影响因素

考察焙烧温度与时间及污泥含量等因素对膨润土成型条件的影响, 以确定粉状膨润土的最佳颗粒化条件.

3.1.1 焙烧温度

污泥膨润土颗粒中由于污泥含有大量的有机质, 故在高温焙烧过程中, 可燃烧形成大量微孔, 从而有利于改善颗粒的吸附性能. 由于不同温度导致有机质烧失程度不同, 因此首先对焙烧温度进行研究.

将污泥与膨润土质量比为 1:5 制得的颗粒在马弗炉中分别以不同温度焙烧 4 h, 烧失量结果如图 1 所示. 由图可见, 随着焙烧温度的升高, 颗粒的烧失量不断增加. 在 700 °C 时烧失量为 133.54 mg/g, 基本达到平衡; 升温至 800 °C, 烧失量增为 134.83 mg/g, 改变较小. 故选择 700 °C 作为最佳焙烧温度.

3.1.2 焙烧时间

固定焙烧温度 700 °C, 考察焙烧时间对污泥膨润土颗粒烧失量的影响, 结果见图 2. 由图可见, 随着焙烧时间的增加, 烧失量不断增大. 焙烧 7 h 时烧失量为 149.65 mg/g, 继续增加焙烧时间, 烧失量改变较小, 此

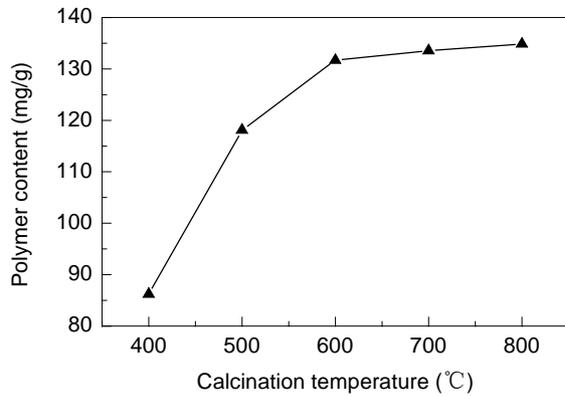


图1 焙烧温度对烧失量的影响

Fig.1 Effect of calcination temperature on ignition loss

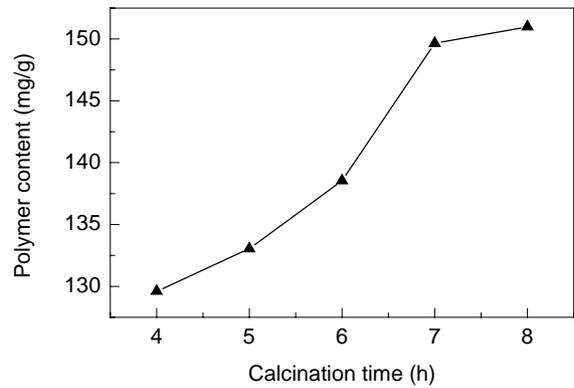


图2 焙烧时间对烧失量的影响

Fig.2 Effect of calcination time on ignition loss

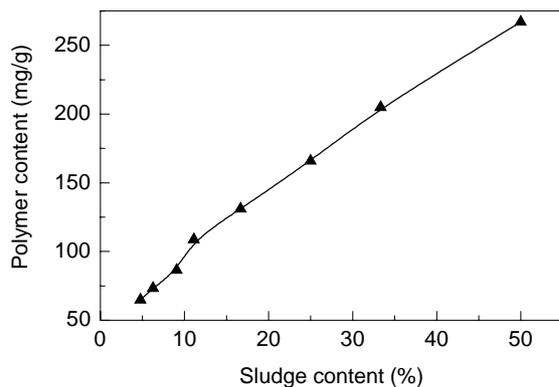


图3 污泥含量对烧失量的影响

Fig.3 Effect of sludge content on ignition loss

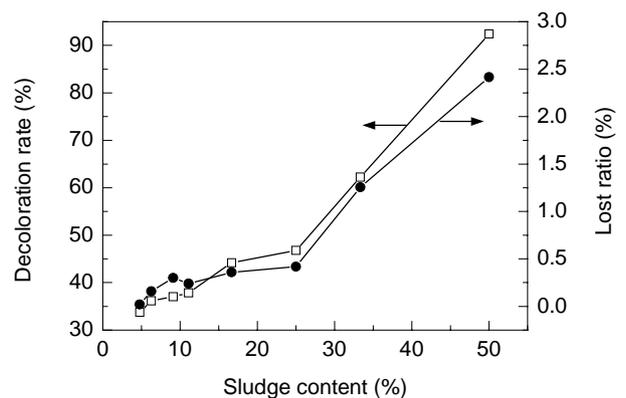


图4 污泥含量对染料脱色率和颗粒散失率的影响

Fig.4 Effect of sludge content on decoloration rate of Turquoise Blue and lost ratio of granules

时颗粒内部的污泥有机质已经烧失完全. 从节约资源和成本的角度考虑, 选择焙烧时间为 7 h.

3.1.3 污泥含量

作为致孔剂, 污泥含量对粉末膨润土的成型效果会产生直接影响. 因此考察污泥含量对膨润土颗粒化的影响.

固定焙烧温度 700 °C, 焙烧时间 7 h, 改变污泥含量为 4.76%, 6.25%, 9.09%, 11.11%, 16.67%, 25%, 33.33%和 50%(即污泥和膨润土的质量比分别为 1:20, 1:15, 1:10, 1:8, 1:5, 1:3, 1:2 和 1:1)对膨润土进行颗粒化研究, 通过颗粒的烧失量考察污泥含量对颗粒孔隙的影响, 结果如图 3 所示.

以 1:1 硫酸活化制得一系列酸化污泥膨润土颗粒产品, 考察其散失率和对活性翠蓝的脱色效果, 结果如图 4 所示.

由图 3, 4 可以看出, 污泥膨润土颗粒的烧失量、散失率和对染料的脱色率随污泥含量变化的趋势一致. 说明随着污泥含量的增加, 烧失量增加、孔隙增多, 从而导致对染料的脱色效果增大; 但另一方面散失率增大,

颗粒的机械强度降低. 在污泥含量为 25%(泥土质量比为 1:3)时颗粒内部污泥燃烧完全, 酸化污泥膨润土颗粒对活性翠蓝的脱色率为 46.79%, 吸附量也达到 2.36 mg/g, 且此时颗粒的散失率低于 0.42%, 具有较好的机械强度. 污泥含量进一步增大, 脱色率虽然增大, 但由于污泥掺入过多, 有机质含量过高, 导致颗粒内部的污泥燃烧不完全且颗粒的散失率也相应增大、机械强度减弱. 因此综合考虑, 选择 25%为污泥最佳含量, 即污泥/膨润土(质量比)为 1:3.

3.2 膨润土颗粒活化过程影响因素

由于膨润土颗粒本身具有阳离子交换能力和亲水疏油的特性, 在非极性或弱极性溶剂中不能很好表现其吸附特性^[13]. 因此选用无机酸对污泥膨润土颗粒进行活化改性. 这是因为在强酸性溶液中, H⁺离子能够置换颗粒表面和层间的可交换阳离子及蒙脱石八面体中的 Al³⁺和 Mg²⁺等阳离子^[14], 使颗粒结构和组分发生变化, 增强颗粒的吸附和离子交换性能^[15], 从而提高了对染料的脱色效果.

3.2.1 活化剂的选择

活化剂的酸度和氧化性能的差异对颗粒的酸化效果会产生不同的影响. 因此本工作首先考察酸种类对活性翠蓝染料脱色效果的影响. 所选取的 4 种酸分别是优级纯的硫酸、硝酸、磷酸和盐酸.

取制备的污泥膨润土颗粒于浓度为 2 mol/L 的 4 种酸溶液中, 以 25 mL/g 的液固比在常温条件下振荡反应 4 h, 制得酸化污泥膨润土颗粒. 将其用于活性翠蓝的脱色实验, 吸附量和脱色率结果如表 1 所示. 由表可以看出, 各种酸化剂制备的颗粒的脱色效果比酸化前颗粒均有所改善, H_2SO_4 活化的污泥膨润土颗粒对活性翠蓝的吸附量(Q)和脱色率明显高于其他 3 种酸. 因此选择 H_2SO_4 于常温下振荡活化污泥膨润土颗粒.

表 1 酸化剂对活性翠蓝常温吸附和脱色效果的影响
Table 1 Effect of acidifier on adsorption and decoloration of Turquoise Blue at room temperature

Acidifier	Q (mg/g)	Decoloration rate (%)
H_2SO_4	1.25	24.33
HNO_3	0.22	4.24
H_3PO_4	0.43	8.32
HCl	0.09	1.78
Raw granules	0.05	0.99

3.2.2 固液比

污泥膨润土颗粒质量和硫酸体积的比例不同, 将影响颗粒的酸活化效果. 实验固定硫酸浓度 2 mol/L, 改变液固比考察酸化后污泥膨润土颗粒对活性翠蓝的脱色效果. 结果如表 2 所示. 由表可见, 活化剂与颗粒的液固比越大, 对活性翠蓝染料的脱色效果越好. 在液固比 25 mL/g 时, 酸化颗粒对染料的脱色率为 24.33%, 吸附量为 1.25 mg/g. 相较于液固比为 12.5 mL/g 时脱色率改变较大, 因此, 最佳液固比确定为 25 mL/g.

表 2 液固比对活性翠蓝常温吸附和脱色效果的影响
Table 2 Effect of ratio of liquid to solid on adsorption and decoloration of Turquoise Blue at room temperature

Liquid-to-solid ratio (mL/g)	Q (mg/g)	Decoloration rate (%)
12.5	$1.05 \pm 4.36\%$	$20.45 \pm 4.36\%$
25	$1.25 \pm 2.64\%$	$24.33 \pm 2.64\%$
50	$1.32 \pm 2.34\%$	$25.86 \pm 2.34\%$

3.2.3 硫酸初始浓度

以硫酸为污泥膨润土颗粒的活化剂, 进一步考察其初始浓度对染料脱色效果的影响, 结果如图 5 所示. 可见改变硫酸浓度对染料的吸附效果有较大的影响. 硫酸浓度为 4~6 mol/L 时, 随着硫酸浓度的增加, 颗粒对染料的吸附量急剧增大, 浓度为 6 mol/L 时吸附量为 2.98 mg/g, 且脱色率达到 60.25%. 此后继续增大浓度, 吸附量和脱色率的增加均逐渐减缓. 因此选取 6 mol/L 作为活化污泥膨润土颗粒的最佳硫酸浓度.

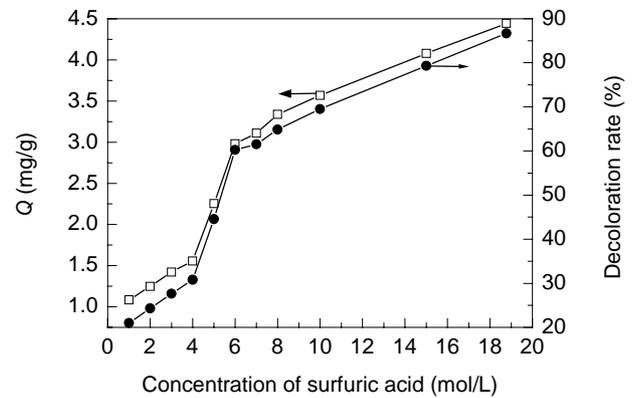


图 5 硫酸初始浓度对染料吸附和脱色效果的影响
Fig.5 Effect of concentration of sulphuric acid on adsorption and decoloration of Turquoise Blue

3.2.4 活化温度

活化温度对酸化污泥膨润土颗粒的脱色效果也产生影响, 不同温度条件下制备的酸化污泥膨润土颗粒对活性翠蓝脱色效果的影响结果如表 3 所示. 由表可知, 较低活化温度条件下制备的酸化污泥膨润土颗粒对染料的脱色效果较好, 说明酸活化是放热反应. 因此实验选用常温对污泥膨润土颗粒进行酸化即可.

表 3 活化温度对活性翠蓝吸附和脱色效果的影响
Table 3 Effect of reacting temperature of the granules on adsorption and decoloration of Turquoise Blue

Temperature ($^{\circ}C$)	Q (mg/g)	Decoloration rate (%)
20	2.98	60.25
30	2.38	49.48
40	2.34	34.06

3.2.5 酸活化时间

其他条件固定不变, 考察酸化时间对活性翠蓝脱色效果的影响. 结果如表 4 所示. 由表可知, 随着酸化时间的增加, 酸化颗粒对活性翠蓝的吸附量逐渐增加. 在酸化时间为 4 h 时, 颗粒对染料的吸附量为 2.98 mg/g, 脱色率增至 60.24%, 继续增加酸化时间对脱色效果影响不大. 因此污泥膨润土颗粒的最佳活化时间为 4 h.

表 4 酸化时间对活性翠蓝吸附和脱色效果的影响

Time (h)	Q (mg/g)	Decoloration rate (%)
1	2.33	47.76
2	2.43	49.87
3	2.47	50.60
4	2.98	60.24
5	3.14	64.28
6	3.16	64.75
7	3.06	62.73

3.3 颗粒吸附剂对染料脱色效果的影响

常温下, 固定液固比 100 mL/g, 反应时间 2 h, 选用不规则炭颗粒[过 10~20 目(830~1700 μm)筛]、柱状活

性炭颗粒、原污泥膨润土颗粒 3 种不同的颗粒吸附剂与实验制得的酸化污泥膨润土颗粒对浓度为 50 mg/L 的活性翠蓝染料进行脱色效果的比较实验, 结果见表 5。

表 5 颗粒吸附剂对活性翠蓝吸附和脱色效果的影响
Table 5 Effect of different granular adsorbents on adsorption and decoloration of Turquoise Blue

Granular adsorbent	Q (mg/g)	Decoloration rate (%)
Irregular carbon	0.02	0.36
Cylindrical carbon	0.25	4.96
Raw granules	0.04	0.85
Acidified granules	2.35	47.18

分析发现, 酸化后的污泥膨润土颗粒对活性翠蓝的脱色效果大大优于其他 3 种颗粒脱色剂, 因此作为一种新型的颗粒吸附剂, 酸化污泥膨润土颗粒为进一步实现动态处理染料废水的应用提供了理论基础。

4 酸化污泥膨润土颗粒的性能及结构

4.1 性能表征

对酸化前后的污泥膨润土颗粒进行性能测定, 其比表面积、散失率和吸水率如表 6 所示。可以看出, 硫酸活化后的污泥膨润土颗粒比原土颗粒的比表面积有所减小, 而其对活性翠蓝的脱色效果却显著提高(表 5)。这

是由于硫酸氧化除去了颗粒孔隙间的杂质, 打开孔道使微孔变成大孔, 虽然导致颗粒比表面积降低, 但吸附空位增加, 有利于染料大分子的吸附, 从而改善了对染料的脱色效果。酸化后颗粒的机械强度和吸水率变化不大, 表明制备的产品具有较好的抗破碎性能和较多的孔隙, 有利于吸附质的多次反复利用, 提高其使用效率。

表 6 污泥膨润土颗粒酸化前后的性能表征
Table 6 Characterization of the granules before and after acidification

Sample	Specific surface area (m^2/g)	Lost ratio (%)	Water absorption (%)
Acidified granules	4.71	0.56	17.65
Raw granules	8.16	0.42	20.43

4.2 结构表征

图 6 为酸化前后污泥膨润土颗粒的高清晰度 SEM 图。观察发现, 污泥膨润土颗粒由于污泥所含有有机物的燃烧导致颗粒表面产生大量孔隙且凹凸不平; 而酸化后表面孔隙有所增加, 说明硫酸的氧化作用去除了一部分颗粒表面和内部的杂质, 一定程度上打开了颗粒表面和层间的通道, 增大了孔隙面积, 从而提高了对染料的脱色效果。

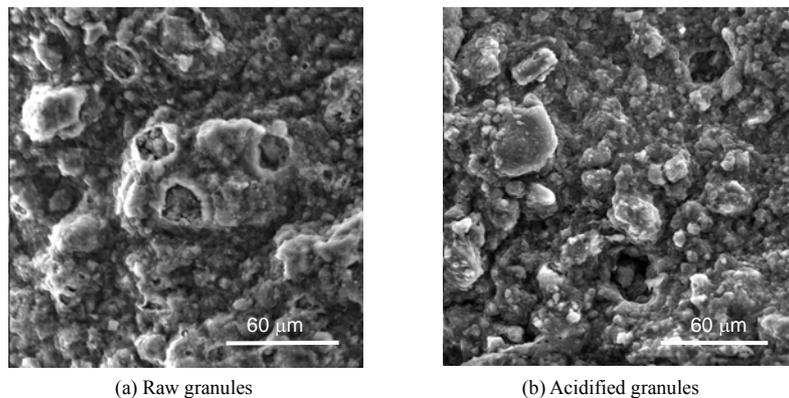


图 6 原土颗粒和酸化颗粒的扫描电镜图片
Fig.6 SEM pictures of raw and acidified granules

5 酸化污泥膨润土颗粒经济价值分析

从经济价值角度分析, 市售不规则煤质颗粒活性炭的价格约为 5000 元/t, 柱状炭的价格上万元/t, 而市售粉状钠基膨润土的价格仅为 400 元/t, 而且污泥预处理、运输等费用对颗粒制备成本的影响较小, 若能充分利用污泥堆放场的自然干燥过程, 还可省去大量干燥所需的能耗。虽然市售硫酸的价格约为 1500 元/t, 但实验发现, 活化剂反复利用 5 次后所制备的颗粒吸附剂对活性翠蓝的吸附效果基本没有影响, 综合能源消耗等诸多因素,

酸化污泥膨润土颗粒的成本低于 1000 元/t, 比颗粒活性炭的成本有显著的优势; 另一方面, 本工作制备的新型颗粒吸附剂对活性翠蓝染料有较好的脱色效果, 而且实验利用固体废物污泥为添加剂, 实现了经济效益、社会效益和社会效益的统一。因此, 酸化污泥膨润土颗粒作为一种新型的颗粒吸附剂材料, 为污泥的资源化、膨润土的更广泛利用开辟了新的途径。

6 结论

以城市污水处理厂的脱水污泥作为致孔剂, 对粉状

膨润土的颗粒化进行了研究,并采用无机酸对其改性处理,得出如下结论:

(1) 以污泥为致孔剂,高温条件下灼烧污泥中的大量有机物产生孔隙,可制得多孔污泥膨润土颗粒. 污泥膨润土颗粒成型的最佳条件为:泥/土(质量比)1:3,焙烧温度 700 °C,焙烧时间 7 h.

(2) 通过比较不同活化剂制备的酸化颗粒对活性翠蓝染料的脱色效果,选用硫酸对其酸化改性. 酸化污泥膨润土颗粒的最佳制备工艺为:硫酸浓度 6 mol/L,液固比 25 mL/g,常温下酸化时间 4 h.

(3) 对酸化污泥膨润土颗粒与不规则炭、柱状炭和酸化前颗粒 3 种颗粒吸附剂进行脱色效果比较,结果表明酸化颗粒的脱色性能较好.

(4) 酸化后颗粒的比表面积减小、散失率和吸水率变化不大,说明其具有较好的机械强度和较多的颗粒孔隙;同时通过成本分析,说明本工作所制酸化污泥膨润土颗粒具有较好的经济价值,因而在水处理领域具有较好的应用前景.

参考文献:

- [1] Bulut E, Özacar M, Şengil İ A. Adsorption of Malachite Green onto Bentonite: Equilibrium and Kinetic Studies and Process Design [J]. Microporous Mesoporous Mater., 2008, 115(3): 234–246.
- [2] Özcan A S, Erdem B, Özcan A. Adsorption of Acid Blue 193 from Aqueous Solutions onto BTMA–Bentonite [J]. Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 2005, 266: 73–81.
- [3] Li Q, Yue Q Y, Su Y, et al. Cationic Polyelectrolyte/Bentonite Prepared by Ultrasonic Technique and Its Use as Adsorbent for Reactive Blue K–GL Dye [J]. J. Hazard. Mater., 2007, 147: 370–380.
- [4] Noyan H, Önal M, Sarikaya Y. The Effect of Sulphuric Acid Activation on the Crystallinity, Surface Area, Porosity, Surface Acidity, and Bleaching Power of a Bentonite [J]. Food Chem., 2007, 105(1): 156–163.
- [5] 李倩, 岳钦艳, 高宝玉. 阳离子聚合物聚环氧氯丙烷二甲胺/膨润土纳米复合吸附材料的制备与性能 [J]. 过程工程学报, 2007, 7(3): 598–603.
- [6] 陈继浩, 汤庆国, 梁金生, 等. 膨润土增孔复合颗粒对 Cr⁶⁺的吸附和抗菌性能研究 [J]. 非金属矿, 2006, 29(5): 50–62.
- [7] 庞秀, 曹吉林, 谭朝阳, 等. 膨润土及柱撑膨润土的成型及其结构变化 [J]. 中国非金属矿工业导刊, 2006, (4): 24–27.
- [8] 杨莹琴, 郭鹏. 多孔有机膨润土的合成及其影响因素 [J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2005, 33(3): 84–86.
- [9] 岳钦艳, 解建坤, 高宝玉, 等. 污泥活性炭对染料的吸附动力学研究 [J]. 环境科学学报, 2007, 27(9): 1431–1438.
- [10] 张树国, 吴志超, 张善发, 等. 上海市污水处理厂污泥处置对策研究 [J]. 环境工程, 2004, 22(1): 75–78.
- [11] Lee J F, Lee C K, Juang L C. Size Effects of Exchange Cation on the Pore Structure and Surface Fractality of Montmorillonite [J]. J. Colloid Interface Sci., 1999, 217: 172–176.
- [12] 余丽秀, 孙亚光. 分散性有机膨润土评价方法研究 [J]. 非金属矿, 2004, 27(3): 9–11.
- [13] 朱利中, 刘文涵. 改性膨润土在废水处理方面的应用研究 [J]. 环境化学, 1997, 16(3): 233–237.
- [14] Onal M, Sarikaya Y, Alemdaroglu T. The Effect of Acid Activation on Some Physicochemical Properties of a Bentonite [J]. Turkish Journal of Chemistry, 2002, 26(3): 409–416.
- [15] Yildiz N, Çalimli A. Alteration of Three Turkish Bentonites by Treatment with Na₂CO₃ and H₂SO₄ [J]. Turkish Journal of Chemistry, 2002, 26(3): 393–401.

Preparation of Acidified Sludge–Bentonite Granules

YUE Qin-yan¹, YUAN Ai-juan¹, LI Qian¹, JIA Hong-yu², GAO Bao-yu¹, GUO Xin-yi³, LI Jing¹, YU Hui¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Jinan, Shandong 250100, China;

2. Shandong Academy of Environmental Science, Jinan, Shandong 250013, China;

3. School of Control Science and Engineering, Shandong University, Jinan, Shandong 250061, China)

Abstract: Taking sludge as pore-forming agent, the optimized conditions for preparation and acidification of bentonite granules were investigated. The effects of calcination temperature, roasting time and sludge content on the porosity of granules were investigated to obtain porous samples with better mechanical strength, which were further treated with sulphuric acid activation. By altering acid type, acid concentration, ratio of liquid to solid, activation temperature and activation time, the acid activated bentonite granular adsorbent with better decoloration properties was obtained and characterized in specific surface area, lost ratio, water absorption and morphology. The results indicate that the optimal preparation conditions of porous bentonite granules are calcination temperature 700 °C, calcination time 7 h, and mass ratio of sludge to bentonite 1:3. And the granules are acidized by the sulphuric acid of 6 mol/L to react for 4 h at ambient temperature and ratio of H₂SO₄ to granules 25 mL/g. The decoloration rate of Turquoise Blue by the prepared granules reaches 47% in 2 h, which is more excellent than that of other three granular adsorbents, irregular carbons, cylindrical carbons and raw material.

Key words: acidified sludge–bentonite granules; sulphuric acid; acid activation; Reactive Turquoise Blue; decolorization