

文章编号: 1000-5862(2013)03-0306-04

脱水污泥活性炭的制备及其吸附特性研究

方卢秋¹, 李 秋²

(1. 长江师范学院化学化工学院, 重庆 408100; 2. 重庆西彭镇第一中学, 重庆 401326)

摘要: 以城市污水处理厂产生的脱水污泥为原料, 采用化学活化法并结合传统的直接加热技术制备脱水污泥活性炭, 研究了影响脱水污泥活性炭吸附特性的各种因素. 研究表明: 制备脱水污泥活性炭的优化条件是活化剂为 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ZnCl}_2 + 5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 混合溶液, 固液比为 1: 2.5, 复配比为 2: 1, 浸渍时间为 24 h, 活化温度为 $600 \text{ }^\circ\text{C}$, 活化时间为 20 min. 制备的脱水污泥活性炭碘吸附值为 $939.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 产率为 69.03%, 其吸附特性优于商品活性炭.

关键词: 脱水污泥; 脱水污泥活性炭; 制备; 吸附特性; 碘吸附值

中图分类号: TQ 424.1; X 788

文献标志码: A

0 引言

脱水污泥是城市污水处理厂处理污水时所产生的固体废弃物, 其质量约占污水总处理量的 0.3% ~ 0.5%^[1]. 脱水污泥中含有大量的有机物、重金属盐类和各种致病微生物, 具有容量大、易腐败、不稳定、有恶臭的特点, 直接排放会造成严重的环境二次污染^[2]. 传统的脱水污泥处理方法有卫生填埋、农田和森林施肥、焚烧、投海等. 卫生填埋是主要的处理方式, 但占地面积巨大, 需要大量土地, 已不能适应可持续发展的要求; 农田和森林施肥受到接纳土地环境容量的限制及潜在重金属污染的限制; 焚烧技术涉及灰渣处理和烟气处理等问题, 能耗大, 成本高. 因此, 寻求低成本的脱水污泥处理新技术一直是各国关心的问题^[3].

活性炭是一种具有发达细孔结构和巨大比表面积的含碳吸附剂, 能有效地吸附污染物. 脱水污泥活性炭是利用城市污水处理厂产生的脱水污泥而制备的活性炭, 是 20 世纪 80 年代后期出现的一种新型污泥利用途径^[4]. 干燥的脱水污泥含有 84% 的有机物, 有机物中含碳 49.0%、氧 39.0%、氢 8.0%、氮 3.7%, 是制造脱水活性炭所需的原料成分. 将脱水污泥作为脱水活性炭的生产原料, 让脱水污泥由低价值的废弃物转变为高使用价值的活性炭, 这不但能更好地保护环境、节约能源, 还从根本上解决了脱

水污泥处理难的问题^[5-7]. 制备的脱水污泥活性炭用途广泛, 可用于城市污水处理、恶臭处理、净化室内空气、去除有毒有害物质, 具有良好的环境效益、社会效益和生态效益, 引起了国内外研究人员的关注.

许多学者对脱水污泥制备污泥活性炭的可行性、吸附性和安全性进行了一些探讨, 制备活性炭的加热方法多数采用传统的马弗炉加热法, 具有设备简单、易于操作的特点. 污泥活性炭制备的传统方法主要有化学活化法、物理活化法、物理化学法, 物理活化法污染较小, 但活性炭的性能较差; 物理化学活化法和化学活化法吸附性能普遍优于物理法^[8-9]. 近年来, 采用微波加热技术制备活性炭能效高且易于控制而受到关注, 以农业废物为原料采用微波法制备活性炭已有大量相关报道^[3]. 从现有文献资料来看, 无论是直接加热法, 还是采用微波加热法, 利用脱水污泥制备脱水污泥活性炭的研究报道仍然不多.

制造脱水污泥活性炭的关键工艺是活化. 活化法分为气体活化法和化学活化法 2 种, 其中化学活化法中常用的活化剂有氯化锌、磷酸、氢氧化钾、硫酸、硫酸钾等.

本文研究了化学活化法结合直接加热技术处理脱水污泥来制备脱水污泥活性炭, 研究了制备脱水污泥活性炭的影响因素, 对样品进行了对比分析. 利用优化的制备条件, 制得的脱水污泥活性炭碘吸附

收稿日期: 2013-02-26

基金项目: 重庆市教育委员会科学技术研究(KJ071304)资助项目.

作者简介: 方卢秋(1965-) 男, 四川遂宁人, 教授, 主要从事化学发光分析与应用、环境监测与污染控制方面的研究.

值高、产率大、工艺简单,适合脱水污泥的最终处理。

1 实验研究

1.1 仪器和试剂

仪器: SX2-4-10 型箱式实验电阻炉(重庆实验电炉厂); WXK-0401 型温度测量控制器(余姚市第二热工仪表厂); CS101-AB 型电热鼓风干燥箱(重庆试验设备厂); ZX-1A 型旋片式真空泵(沈阳教学仪器厂); HY-8 型调速振荡器(国华电器有限公司)。

试剂: 氯化锌、氯化钙、氯化铵、氯化铜、氯化钾、氯化铁、氯化亚铁、硫酸铜、硫酸锌、硫酸亚铁、硫酸铵、硫酸钾、硝酸锌、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸氢钠、碳酸钠、盐酸、硫酸、磷酸、碘化钾、碘、硫代硫酸钠,所有试剂均为分析纯;实验用水为2次蒸馏水;商品活性炭。

1.2 脱水污泥样品的处理

从污水处理厂取回的脱水污泥含水率较高(涪陵区污水处理厂,湿基含水率为80%,干基有机碳含量为40%),自然风干5d后,在120℃的电热鼓风干燥箱中烘干到含水率小于10%,然后研磨,过筛分成粒径小于2mm的小颗粒,保存于棕色广口瓶中,用于后续实验。

1.3 实验方法

称取干污泥样品,用一定浓度的活化剂,按一定

的比例进行混合、搅拌,浸渍一定时间后抽滤。将抽滤后的活化污泥放入坩埚中,盖上盖,放入箱式实验电阻炉,按处理工艺流程对活化污泥进行处理。

活化后的污泥活性炭样品含有大量的活化剂,用70℃以上的蒸馏水清洗,洗至pH值>5,再放入120℃的干燥箱中干燥2h。干燥后的污泥活性炭研磨过100目样品筛后即为污泥活性炭,将其保存于试剂瓶中,用于后续实验。测定不同工艺条件下制备的污泥活性炭的碘吸附值,进行比较,选择制备污泥活性炭的较优条件。

制备污泥活性炭的工艺流程为:脱水污泥→干燥污泥(含水率<10%)→浸渍→活化→水洗→高温干燥→筛分(过100目筛)→污泥活性炭。

2 结果与讨论

以脱水污泥活性炭的碘吸附值作为吸附特性的量化指标,用此来选择制备污泥活性炭的优化条件。

2.1 不同活化剂种类的处理与选择

取干污泥样品10g、活化剂25mL进行混合、搅拌,浸渍24h后抽滤,在600℃下活化30min制备污泥活性炭。其它条件不变,改变活化剂的种类进行对比实验研究,结果见表1。实验结果表明:在常见的活化剂中,以 $5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ZnCl}_2 + 5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 的混合溶液作为活化剂,碘吸附值为 $940.6\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,产率为69.98%,活化效果最好。

表1 不同活化剂处理的碘吸附值

编号	活化剂种类	碘吸附值/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	产率/%
1	40% H_3PO_4 溶液	799.7	72.50
2	35% H_3PO_4 溶液	332.0	69.04
3	$3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液	98.3	46.59
4	$5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液	158.1	56.32
5	$\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ 混合溶液	535.3	52.66
6	KOH 溶液	663.7	52.43
7	NaHCO_3 溶液	58.2	50.14
8	NaOH 溶液	0	0
9	40% ZnCl_2 溶液	492.1	60.84
10	ZnCl_2 溶液	531.4	66.72
11	$\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液	204.4	50.11
12	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液	103.2	48.21
13	CaCl_2 溶液	123.7	38.38
14	$\text{FeSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液	94.5	40.20
15	NH_4Cl 溶液	222.7	54.00
16	$\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液	127.1	32.89
17	$\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液	97.4	55.28
18	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液	165.2	56.11
19	K_2SO_4 溶液	141.1	40.82

续表 1

编号	活化剂种类	碘吸附值/(mg·g ⁻¹)	产率/%
20	KCl 溶液	141.1	41.10
21	FeCl ₂ ·6H ₂ O 溶液	52.5	32.19
22	FeCl ₃ ·6H ₂ O 溶液	52.5	32.19
23	40% ZnCl ₂ + 40% H ₂ SO ₄ 溶液	776.4	77.72
24	5 mol·L ⁻¹ ZnCl ₂ + 5 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄ 溶液	940.8	69.99

2.2 浸渍时间的影响

在选定的活化剂种类不变的情况下,对浸渍时间进行处理与选择.从表 2 可以看出,当浸渍时间为 24 h 时,污泥活性炭的碘吸附值和产率都相对较好.浸渍时间过短或过长,会使污泥不能完全活化或者活化过度,从而使碘吸附值和产率都较低,不利于脱水污泥的活化处理.

表 2 不同浸渍时间处理的碘吸附值

编号	浸渍时间/h	碘吸附值/(mg·g ⁻¹)	产率/%
1	6	882.3	47.89
2	12	929.0	67.71
3	24	941.6	69.88
4	30	905.6	61.67
5	36	654.6	64.29
6	48	851.7	61.19

2.3 活化温度的影响

在活化剂和浸渍时间都不变的情况下,对活化温度进行实验研究.从表 3 可以看出,当活化温度为 600 °C 时,污泥活性炭的碘吸附值和产率都较好.随着温度的升高,不利于活化,对活性炭的烧损也越严重,对产率也有一定的影响.

表 3 不同活化温度处理的碘吸附值

编号	活化温度/°C	碘吸附值/(mg·g ⁻¹)	产率/%
1	400	759.8	67.81
2	500	967.7	66.29
3	550	905.6	68.36
4	600	940.8	69.78
5	650	780.3	65.14
6	700	551.4	65.48
7	800	635.9	62.38

2.4 污泥活化时间的影响

在其它条件不变的情况下,对活化时间进行实验.结果见表 4.由表 4 可知,随着活化时间的增加,碘吸附值没有明显的升高,但能源的消耗却在增加.考虑时间、经济效益,活化时间为 20 min 时较好,脱水污泥活性炭的碘吸附值和产率都相对较高.

2.5 固液比的影响

其它条件不变,对固液比进行研究,结果见表 5.从表 5 可以看出,当固液比为 1:2.5 时活化效果

较好,脱水污泥活性炭的碘吸附值和产率都相对较高.比例较小时,不能完全地浸渍脱水污泥,不能使污泥完全活化;当比例较大时,虽然碘吸附值和产率相差不大,但以 1:2.5 可以节约试剂,减少污染.

表 4 不同活化时间处理的碘吸附值

编号	活化时间/min	碘吸附值/(mg·g ⁻¹)	产率/%
1	10	937.7	57.34
2	15	924.6	62.98
3	20	940.9	69.95
4	25	923.1	61.36
5	30	861.9	66.02
6	35	934.8	62.28

表 5 不同固液比处理的碘吸附值

编号	固液比	碘吸附值/(mg·g ⁻¹)	产率/%
1	1:1	876.5	61.14
2	1:1.5	895.4	58.30
3	1:2	732.2	63.27
4	1:2.5	942.6	69.68
5	1:3	926.1	65.40
6	1:3.5	895.0	65.12
7	1:4	717.9	62.05

2.6 复配比的影响

其它条件不变,对复配比进行选择,结果见表 6.从表 6 可以看出,当复配比为 2:1 时效果较好,脱水污泥活性炭的碘吸附值和产率都相对较高.当复配比较小时,以硫酸的活化为主;当复配比较大时,以氯化锌活化为主,二者的单独活化都不如二者共同活化的效果好.

表 6 不同复配比处理的碘吸附值

编号	复配比	碘吸附值/(mg·g ⁻¹)	产率/%
1	1:3	419.0	59.93
2	1:2	430.7	59.70
3	1:1	650.9	62.42
4	2:1	942.4	69.58
5	2.5:1	732.5	60.59
6	3:1	715.0	60.87
7	3.5:1	417.6	60.71

2.7 氯化锌溶液浓度的影响

在其它条件不变的情况下,对氯化锌溶液浓度的影响进行研究,结果见表 7.由表 7 可知,当氯化

锌溶液的浓度为 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时活化效果较好,脱水污泥活性炭的碘吸附值和产率都较高。

表7 不同氯化锌溶液浓度处理的碘吸附值

编号	ZnCl ₂ 溶液的浓度 / ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	碘吸附值 / ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	产率 / %
1	3	763.1	59.35
2	4	655.7	63.53
3	5	941.3	69.48
4	6	573.6	61.03
5	7	690.2	63.35

2.8 硫酸溶液浓度的影响

在其它条件不变的情况下,研究了硫酸溶液浓度的影响,结果见表8。从表8可以看出,当硫酸溶液的浓度为 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时效果较好,脱水污泥活性炭的碘吸附值和产率都相对较高。当硫酸的浓度较低时,不能完全地活化脱水污泥;当硫酸浓度较高时,容易使污泥炭化,产生过多的灰份。

表8 不同硫酸溶液浓度处理的碘吸附值

编号	硫酸溶液的浓度 / ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	碘吸附值 / ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	产率 / %
1	3	739.8	62.12
2	4	646.5	59.55
3	5	941.2	69.38
4	6	666.9	60.03
5	7	742.7	63.37

3 脱水污泥活性炭样品的分析

在优化的制备条件下,进行了3次重复实验,制备的脱水污泥活性炭的吸附特性指标见表9。

表9 优化条件下碘的吸附值

编号	碘吸附值 / ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	产率 / %
1	940.6	68.96
2	936.3	69.02
3	942.1	69.10
平均值	939.7	69.03

实验表明:在相同条件下制备的污泥活性炭,碘吸附值和产率相差不大,说明本实验制备的脱水污泥活性炭具有稳定的吸附特性。

脱水污泥活性炭与商品活性炭的碘吸附值对比分析表明:商品活性炭的碘吸附值为 $853.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,脱水污泥活性炭的碘吸附值为 $939.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,脱水污泥活性炭比商品活性炭的碘吸附值相对较高,表明脱水污泥活性炭的吸附性能较好,可以用于脱水污泥制备脱水污泥活性炭,从而为脱水污泥的资源化利用找到一条较好的途径。

4 结论

以重庆涪陵区污水处理厂脱水污泥为原料,采用化学活化法结合直接加热技术制备脱水污泥活性炭。在制备过程中,以碘吸附值作为污泥活性炭的吸附特性指标,选择较优的制备条件,主要包括选择活化剂、浸渍时间、活化温度、活化时间、固液比、复配比、氯化锌溶液的浓度、硫酸溶液的浓度。实验结果,得出了优化的制备条件为:活化剂为 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ ZnCl}_2 + 5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 混合溶液,固液比为 1:2.5,复配比为 2:1,浸渍时间为 24 h,活化温度为 $600 \text{ }^\circ\text{C}$,活化时间为 20 min。制备的脱水污泥活性炭碘吸附值为 $939.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,产率为 69.03%。与商品活性炭相比较,具有较高的碘吸附值。

本文研究结果表明,在优化的脱水污泥活性炭制备条件下,完全可以处理脱水污泥。脱水污泥制备脱水活性炭是对脱水污泥的资源化处理,可以防止直接排放脱水污泥所产生的二次污染,使脱水污泥变废为宝。

5 参考文献

- [1] 梁鹏,黄霞,钱易. 污泥减量化技术的研究进展 [J]. 环境污染治理技术与设备 2003 4(1):44-52.
- [2] 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.
- [3] 蔺丽丽,蒋文举,金燕,等. 微波法制备污泥活性炭研究 [J]. 环境工程学报 2007 1(4):119-122.
- [4] 任爱玲,王启山,郭斌. 污泥活性炭的结构特征及表面形分分析 [J]. 化学学报 2006 64(10):1068-1072.
- [5] Zhang Fushen, Jerome O Nriagu, Hideaki Itoh. Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge [J]. Water Res 2005 39:389-395.
- [6] Hu Zhonghua. Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons [J]. Carbon 2001 39(6):877-886.
- [7] Rio S, Faur Brasquet Cathenne, LeCoq L, et al. Preparation and characterization of activated carbon from sewage sludge: Carbonization step [J]. Water Science and Technology 2004 49(1):139-146.
- [8] Chen Xiage, Jeyaseelan S, Graham N. Physical and chemical properties study of the activated carbon made from sewage sludge [J]. Waste Management 2002 22(7):755-760.
- [9] 吕春祥,李开喜. 沥青基球状活性炭的医用性能评价 [J]. 新型活性炭 2002 17(3):11-14.

(下转第330页)

Spatial Structure of the Central Soviet Area in Southern Jiangxi in High-Speed Railway Era

CHEN Lin¹, ZHONG Ye-xi^{1,2*}, WEN Yu-zhao^{1,2}

(1. College of Geography and Environment, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China;

2. Institute of Regional Development and Planning, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China)

Abstract: As a transport facility can significantly change the regional accessibility, high-speed railway has a key influence on the change of the regional space structure. Taking ArcGIS as a platform, and with the support of socio-economic database and the traffic geographic database, this article measures the regional space structure from three angles which concludes the pattern of each city's average accessibility, the central cities and the division of their hinterlands, as well as space economic network in Southern Jiangxi Central Soviet Area based on the traffic network perspective. The results show that: in high-speed railway era, the accessibility has been significantly improved, and the time-space compression effect is clear in the inner Central Soviet Area. Besides, urban groups which have the best accessibility are gathering along Nanchang-Ji'an-Ganzhou high-speed railway. What's more, the division of central cities' hinterlands based on time-based area displaces that, the hinterland of Ganzhou is the biggest, while the hinterland of Jinggangshan is smallest; at the same time, there exists a little difference in hinterlands' scope of Ji'an, Ruijin, and Nanchang. Therefore, in the Central Soviet Area, its inner network of economic communication forms a multi-central radial pattern while its foreign network of economic relation has an obvious spatial differentiation.

Key words: high-speed railway; accessibility; spatial structure; the Central Soviet Area

(责任编辑: 刘显亮)

(上接第 309 页)

Study on Absorption Characteristic and Preparation of Dewatered Sludge Active Carbon

FANG Lu-qiu¹, LI Qiu³

(1. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Yangtze Normal University, Chongqing 408100, China;

2. First Middle School in Xipeng Town, Chongqing 401326, China)

Abstract: Dewatered sludge active carbon was prepared by dewatered sludge of municipal wastewater treatment plant adopting chemical activation method combined with direct pyrogenation technology. Various factors influenced the absorption characteristic of dewatered sludge active carbon was investigated carefully. The results show that: optimization condition of preparation dewatered sludge active carbon is $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ ZnCl}_2 + 5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ compound solution as activation reagent, solid-liquid ratio is 1:2.5, ratio of $\text{ZnCl}_2 : \text{H}_2\text{SO}_4$ is 2:1, soaking time is 24 h, activation temperature is $600 \text{ }^\circ\text{C}$, activation time is 20 min. Iodine absorption value of dewatered sludge active carbon using method proposed to prepare is $939.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, produce ratio is 69.03%, absorption characteristic excelled merchandise active carbon.

Key words: dewatered sludge; dewatered sludge active carbon; preparation; absorption characteristic; iodine absorption value

(责任编辑: 刘显亮)