

以不同污泥为原料制备活性炭及其对 Cr(VI) 的吸附

赵芝清, 汪辉, 苏国栋, 张彦

(浙江工业大学浙西分校化工系, 浙江衢州 324000)

摘要: 以城市和巨化污水厂的生化污泥及剩余污泥为原料, 采用氯化锌活化法制备活性炭, 试验考察了不同污泥及制备条件对活性炭吸附性能的影响, 结果表明: 不同来源的污泥由于组成不同, 制备所得的活性炭吸附性能也有差异, 挥发份含量高的污泥制备所得的活性炭具有较高的碘值; 制备条件对活性炭吸附性能有重要的影响, 其影响程度依次为活化温度 > 活化时间 > 质量比; 在用制备的其中两种活性炭吸附含 Cr(VI) 废水试验中, 发现均具有较好的去除效果。

关键词: 污泥; 活性炭; 挥发份; 含 Cr(VI) 废水处理

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-1556(2008)02-0061-03

Preparation of Activated Carbons Produced with Different Kinds of Sludge and Their Absorption of Cr(VI)

ZHAO Zhi-qing, WANG Hui, SU Guo-dong, ZHANG Yan

(Department of Chemical Engineering, West Branch of Zhejiang University of Technology, Quzhou 324000, China)

Abstract: The activated carbon was prepared by taking biochemical sludge from city sewage and Ju Hua Plant as raw materials with $ZnCl_2$ activation method. The effect of different raw materials and preparation conditions on absorbing capability of activated carbons was studied. The result showed that the absorbing capability of activated carbons varied due to the different components of sludge. The iodine value of activated carbon from the sludge with higher volatile content was bigger. Effect of preparation conditions on the iodine value was in the following order: activation temperature > activation time > weight ratio. In the experiment of using two of those activated carbons to absorb Cr(VI), the treatment effect of two absorbents were both good.

Key words: sludge; activated carbon; volatile content; treatment of Cr(VI) wastewater

0 引言

活性污泥法是一种有效的生物处理方法, 已广泛应用于废水的生物处理。但在采用该法处理的同时会产生大量的剩余生化污泥, 由于生化污泥中含有较高的碳成分, 一般可通过化学途径制成价格低廉的吸附剂。

目前, 国内外一些学者在利用污泥制备活性炭方面做了一些基础性研究^[1~5], 而关于污泥原料对其制备所得的活性炭吸附性能的影响研究甚少。笔者以衢州市生活污水厂和巨化污水厂的污泥为原料, 采用氯化锌活化法制备污泥活性炭, 探讨污泥原料及制备条件对活性炭吸附性能的影响, 并将其中两种污泥活性炭应用于含 Cr(VI) 废水的处理, 考察其对 Cr(VI) 的去除效果。

收稿日期: 2007-12-25 修回日期: 2008-03-06

基金项目: 浙西分校资助项目(QY0635)、衢州市科技局计划项目(20061032)资助。

作者简介: 赵芝清(1979—), 女, 硕士, 讲师, 主要从事废水处理资源化方面的研究。E-mail: zhaozhiqing35@163.com

1 试验部分

1.1 原料及其处理

为了更好地考察挥发份含量对污泥活性炭碘值的影响,试验对不同类型污泥和同种类型的不同污泥进行研究。所用污泥取自衢州市生活污水厂的脱水房(记为 S_1),巨化污水厂(主要处理酸碱废水、有机废水和氨氮废水)的缺氧池(记为 G_1)、浓缩池(记为 G_2)和脱水房(记为 G_3)。

样品沉淀 24 h,倾去上清液,用蒸馏水洗涤 3 次,然后在 100℃ 下烘干,碾碎,过 100 目尼龙筛,置于带封条塑料袋中待用。酸度计法测定 pH 值;恒重法测定含水率(干基);高温灼烧法测定挥发份(干基);容量法测定腐植酸(干基);灼烧法测定有机质。测定结果见表 1。

表 1 污泥的理化性质

Table 1 Physical-chemical properties of sludge

污泥样品	含水率/%	pH	有机质/%	挥发份/%
S_1	2.93	6.60	51.03	47.56
G_1	3.15	6.80	55.67	52.50
G_2	4.24	6.86	55.59	53.28
G_3	3.75	6.98	55.56	54.02

1.2 活性炭的制备

为制得合格的含碳吸附剂,需对污泥进行改性活化,工艺流程如图 1 所示。

具体过程:先将 4 种干污泥分别与氯化锌浸渍液按一定比例搅和浸渍;然后将浸渍污泥装入坩埚放入高温马沸炉并控制一定温度进行活化,再冷却、洗涤数次;最后放入烘箱内在 105~115℃ 温度条件下干燥,即成为含碳吸附剂产品。

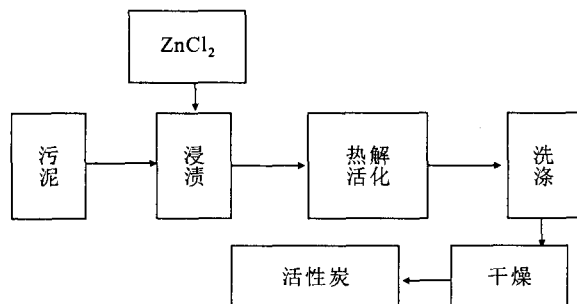


图 1 污泥制活性炭工艺流程

Fig. 1 Process of activated carbons produced with sludge

1.3 活性炭的性能评价

制备所得的活性炭通过其碘值的大小来确定其吸附性能,采用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定法,然后将活性炭

用于吸附含 Cr(VI) 废水,评价其吸附 Cr(VI) 的能力。

1.4 吸附试验

在 100 mL 的烧杯中,加入 50 mL 已知浓度的 Cr(VI) 溶液,分别称取一定量的 $S_{1活}$ 和 $G_{3活}$ 放入烧杯中,用 NaOH 和 HCl 溶液调制 pH 值至所需值,室温下用磁力搅拌器以 200~300 r/min 的速度搅拌 20 min,静置沉淀后取上清液经中速定量滤纸过滤,用二苯碳酰二肼分光光度法测定滤液中 Cr(VI) 浓度。

2 结果与讨论

2.1 不同原料制备活性炭的性能

采用 S_1 、 G_1 、 G_2 和 G_3 ,在同样的工艺条件下制备活性炭(相应编号为 $S_{1活}$ 、 $G_{1活}$ 、 $G_{2活}$ 、 $G_{3活}$),测定其碘值,结果如表 2 所示。

表 2 不同污泥制备活性炭的吸附性能

Table 2 Absorbing capability of activated carbons from different kinds of sludge

工艺条件			活性炭	碘值/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
质量比(干污泥: 氯化锌)	活化温 度 $T/^\circ\text{C}$	活化时间 t/min		
5:2	500	60		290.65
5:3	500	30	$S_{1活}$	303.14
5:4	500	90		315.64
5:2	500	60		310.64
5:3	500	30	$G_{1活}$	318.8
5:4	500	90		326.97
5:2	500	60		310.1
5:3	500	30	$G_{2活}$	341.43
5:4	500	90		372.75
5:2	500	60		354.83
5:3	500	30	$G_{3活}$	374.27
5:4	500	90		393.71

由表 2 可看出,在同样的工艺条件下,以 S_1 为原料所制备的活性炭碘值较其他原料所制备的活性炭低,而由图 2 可知挥发份高的污泥所制备的活性炭碘值较高,这是由于挥发份低的污泥在高温炭化与活化的过程中分子间热分解不充分,不利于孔隙的形成,加之灰分易堵塞微孔,造成制备的活性炭碘值较低。

2.2 工艺条件对活性炭性能的影响

选取质量比(干污泥:氯化锌)、活化温度、活化时间 3 个影响因素,设计 3 因素 3 水平的正交实验,制成的污泥活性炭通过其碘值的测定来确定最佳工艺条件。试验安排及结果见表 3。

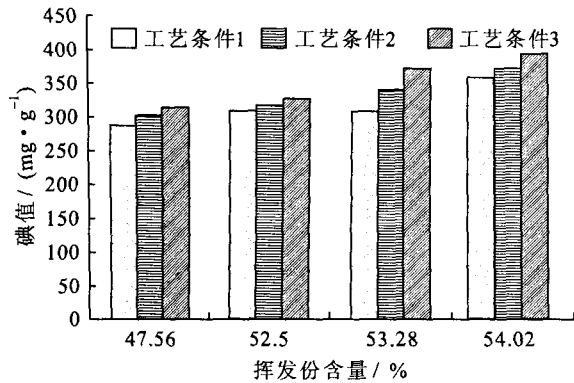


图 2 挥发份对碘值的影响

Fig. 2 Effect of volatile content on iodine value

注:工艺条件 1:质量比 5:2,活化温度 500℃,活化时间 60 min;工艺条件 2:质量比 5:3,活化温度 500℃,活化时间 30 min;工艺条件 3:质量比 5:4,活化温度 500℃,活化时间 90 min

表 3 污泥制活性炭正交试验设计和结果

Table 3 Orthogonal experiment of sewage sludge for activated carbon

序号	工艺条件			碘值(mg · g ⁻¹)	
	质量比 (干污泥: 氯化锌)	活化温度 T/℃	活化时间 t/min	S _{1活}	G _{3活}
1	5:2	400	30	283.81	392.26
2	5:2	500	60	290.65	354.83
3	5:2	600	90	302.16	419.86
4	5:3	600	60	378.13	503.38
5	5:3	400	90	253.5	357.07
6	5:3	500	30	303.14	374.27
7	5:4	500	90	315.64	393.71
8	5:4	600	30	353.33	542.74
9	5:4	400	60	307.57	335.57
S _{1活}					
K ₁		292.21	281.63	313.43	
K ₂		311.59	303.14	325.45	
K ₃		325.51	344.54	290.43	
R		33.31	62.91	35.02	
G _{3活}					
K ₁		388.95	361.63	426.42	
K ₂		411.57	374.27	397.93	
K ₃		424.01	488.66	390.21	
R		35.02	127.03	46.21	

注:K₁、K₂、K₃表示因子水平试验结果平均值,R表示级差。

从表 3 数据和级差可看出,S_{1活}和 G_{3活}碘值受各因素影响程度均为活化温度>活化时间>质量比,但各因素对 G_{3活}的影响程度大于 S_{1活}。

2.2.1 活化温度对碘值的影响

由表 3 可知,温度变化对活性炭碘值影响较大,在 400℃~600℃范围内,随着温度的升高,活性炭的吸附性能增强。整个升温过程分为三个阶段:20~200℃,水分得到充分去除,同时少部分易挥发的有机物随水蒸气一起挥发;200~500℃,炉内有机物发生初次炭化,挥发性有机物和生成的衍生油及焦油被去除;500℃以上进行深度降解、炭化,热解物质的自身组织得到进一步完善。

2.2.2 活化时间对碘值的影响

由表 3 可知,活化时间对活性炭碘值具有一定的影响,在 30~60 min 范围内,随着活化时间的延长,碘值增大;活化时间为 90 min 时,其碘值有所下降。其原因:活化时间短时,活化不充分,碘值小;活化时间过长,导致部分孔径烧结^[6]。

2.2.3 质量比对碘值的影响

由表 3 可知,质量比在 5:2~5:4 范围内时,碘值随着质量比的增大而增加。这是因为化学法是通过化学药剂脱水、缩合、润胀等作用形成的孔隙,使含碳化合物缩合成不挥发的缩聚碳,从而产生多孔结构发达的活性炭。因此,质量比增大,脱水缩合作用大,产生的多孔结构发达,吸附性能好。

2.3 对含 Cr(VI)废水的吸附作用

在投加量为 0.01 g/mL 的条件下,考察了反应时间、反应温度和起始 pH 值对 S_{1活}和 G_{3活}吸附含 Cr(VI)废水的影响。通过试验得出:随着反应时间、反应温度的改变,S_{1活}和 G_{3活}对 Cr(VI)的去除率均具有相似的变化趋势,最佳反应时间和反应温度分别为 20 min 和 25℃;随着起始 pH 值的改变,S_{1活}和 G_{3活}对 Cr(VI)的去除率均具有不同的变化趋势(见表 4),当 pH 值从 2 上升到 8 时,S_{1活}对 Cr(VI)

表 4 pH 值对 S_{1活}和 G_{3活}吸附含 Cr(VI)废水的影响

Table 4 Effect of pH on S_{1A} and G_{3A} adsorbing Cr(VI) wastewater

项目	S _{1活}	G _{3活}	项目	S _{1活}	G _{3活}	项目	S _{1活}	G _{3活}
pH	2	2	pH	5	5	pH	8	8
反应时间/min	20	20	反应时间/min	20	20	反应时间/min	20	20
投加量(g · mL ⁻¹)	0.01	0.01	投加量(g · mL ⁻¹)	0.01	0.01	投加量(g · mL ⁻¹)	0.01	0.01
反应温度/℃	25	25	反应温度/℃	25	25	反应温度/℃	25	25
进水 Cr ⁶⁺ 浓度(mg · L ⁻¹)	10	10	进水 Cr ⁶⁺ 浓度(mg · L ⁻¹)	10	10	进水 Cr ⁶⁺ 浓度(mg · L ⁻¹)	10	10
出水 Cr ⁶⁺ 浓度(mg · L ⁻¹)	0.24	0.07	出水 Cr ⁶⁺ 浓度(mg · L ⁻¹)	2.02	0.02	出水 Cr ⁶⁺ 浓度(mg · L ⁻¹)	2.57	0.02
去除率/%	99.76	99.93	去除率/%	79.85	99.8	去除率/%	74.29	99.75
滤液 pH	2.5	2.5	滤液 pH	4~5	4~5	滤液 pH	4~5	4~5

(下转第 68 页)

(上接第 63 页)

的去除率由 99.76% 降到 74.29%，而 $G_{3活}$ 对 Cr(VI) 的去除率基本不变，在最佳吸附条件下， $S_{1活}$ 和 $G_{3活}$ 对 Cr(VI) 的去除率均达到 99% 以上。

3 结 论

(1) 由于 S_1 、 G_1 、 G_2 和 G_3 组成不同，制备所得的活性炭吸附性能也有所差异，其平均碘值分别为 303.14 mg/g、318.80 mg/g、341.43 mg/g 和 374.27 mg/g。

(2) 工艺条件对污泥活性炭的吸附性能有重要影响，其影响程度依次为：活化温度 > 活化时间 > 质量比。

(3) 随着 pH 值的升高， $S_{1活}$ 对 Cr(VI) 的去除率降低，而 $G_{3活}$ 对 Cr(VI) 的去除率基本不变。

参考文献：

- [1] 卞华松, 张仲燕, 刘芝玲. 有机污泥改制含碳吸附剂工艺及应用[J]. 环境科学, 1999, 20(6): 56—59.
- [2] 余兰兰, 钟秦. 石化污泥制备吸附剂及其脱硫机理研究[J]. 化学反应工程与工艺, 2006, 22(5): 456—461.
- [3] Andrey, B., C. L. David, J. B. Teresa. H_2S adsorption/oxidation on adsorbents obtained from pyrolysis of sewage-sludge-derived fertilizer using zinc chloride activation[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, 40(16): 3 502—3 510.
- [4] Xiaoge, C., S. Jeyaseelan, N. Graham. Physical and chemical properties study of the activated carbon made from sewage sludge[J]. *Waste Management*, 2002, 22: 755—760.
- [5] Otero, M., F. Rozada, L. F. Calvo, et al. *Elimination of organic water pollutants using adsorbents obtained from sewage sludge*[J]. *Dye and Pigments*, 2003, 57: 55—65.
- [6] Lu, G. Q., J. F. Low, C. Y. Liu, et al. Surface area development of sewage sludge during pyrolysis[J]. *Fuel*, 1995, 74(3): 344—348.