

成型磁性污泥活性炭的制备与分析

徐正坦, 刘心中

(福建工程学院 生态环境与城市建设学院, 福建 福州 350108)

摘要:以城市污泥为原料,经氯化锌活化-管式炉热解、活性炭/铁氧化物共沉淀及粘接挤压成型制得一种新型磁性污泥活性炭,并通过正交实验和 BET、SEM、IR 及磁强测定等方法对活性炭制备工艺、各步产物的微观形貌与性能进行了系统研究.结果表明:在氯化锌活化剂浓度为 3 mol/L、热解温度 650 ℃、热解时间 2 h、液固比 2:1 的制备条件下,所得污泥活性炭碘值达 334.6 mg/g,活性炭、磁化活性炭、成型磁化活性炭比表面积均 $\geq 300 \text{ m}^2/\text{g}$,由于该材料使用后可经磁铁方便分离,预期具有很好的实际应用前景.

关键词:污泥;活化;活性炭;成型;磁性

中图分类号: X7

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2014.01.019

0 引言

据国家环保部门统计,到 2015 年,我国城镇污水处理率将达到 60%,届时每年全国污泥产生量将达到 3 560 万 t,污水处理厂将达到 1 800 座.传统的污泥处理处置方式如填埋、焚烧、堆肥等对环境容易产生二次污染^[1],已不能满足环保的需求,寻求新的污泥处置方式已经成为热点.

活性炭具有比表面积大、孔结构高度发达、吸附能力强等优点,是一种微晶质碳,在环境治理、化学工业、食品工业等行业具有广泛的应用^[2-4].多年来的研究表明,利用污泥制备活性炭可大大降低生产成本,但由污泥制备的活性炭主要为粉末炭,其在实际应用中存在回收困难、使用寿命短、有粉尘污染的缺点,这些使得粉末炭在环境治理领域及其他方面的应用受到极大的限制^[5].与传统的过滤分离法相比,磁分离作为一种简单高效的分离方法,可分离磁性或可磁化的吸附剂、载体等物质.因此,近几年来磁性活性炭的制备方法及其应用成为国内外研究的热点.例如刘守新等^[6]利用常压浸渍法合成了磁性椰壳活性炭;Ivo 等^[7]用化学共沉淀法合成了磁性活性炭.针对粉末活性炭易造成粉尘污染、强度低等缺点,蜂窝状、毡状、纤维状等成型炭往往可以弥补这些不足^[8-10].成

型活性炭的主要制备方法是粘接成型法,制备时将粉末炭与粘结剂、水及其它成分按一定比例均匀混合,在模具中压制成型,再经过一定温度的热处理,提高成型活性炭的水固性及强度^[11].

本研究以污水处理厂脱水污泥为原料、氯化锌为活化剂,采用正交实验方法确定污泥制备活性炭的最佳工艺参数,并在此基础上将污泥活性炭赋磁和成型技术相结合,研发新颖的成型磁性活性炭,并对粉末污泥活性炭、磁性活性炭、成型磁性活性炭的比表面积、微光形貌、磁性能进行表征与分析.

1 污泥活性炭的制备

污泥取自福州市某污水处理厂污泥房中的脱水污泥(含水率是 84.33%).将烘至恒重的污泥进行破碎,过 0.15 mm 筛,封装待用.精确称取筛分后的干污泥,与氯化锌溶液按照一定的比例混合,在 85 ℃ 水浴中加热 1 h(浸渍、搅拌),并在室温下放置 8 h,置于管式电阻炉中于一定的温度下进行炭化活化(以 N_2 作为保护气),升温速率为 20 ℃/min.冷却后取出,先用 3 mol/L HCl 清洗热解产物,然后用蒸馏水多次洗涤,直至 pH 为 6 左右.最后将获得的热解产物干燥至恒重,并用 0.15 mm 尼龙筛筛出污泥活性炭粉末,封装待用.

收稿日期:2013-09-12;修订日期:2013-11-06

基金项目:福建省重大科技攻关计划资助项目(2011H6001)

作者简介:徐正坦(1955-),男,福建福州人,福建工程学院副教授,研究方向为环境工程,Email: xuzhengtan@

126.com.

1.1 粉末磁性活性炭的制备

采用张高生等^[12]报道的活性炭/铁氧化物共沉淀法制备磁性污泥活性炭. 具体操作步骤如下: 精确称取 19.5 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (19.5 g, 70 mmol) 和 11.4 g FeCl_3 (11.4 g, 70 mmol), Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 的摩尔比为 1:1, 将二者溶于 500 mL 去离子水中, 加入 16.5 g 污泥活性炭, 搅拌 30 min, 水浴锅中将溶液加热至 65 ℃; 快速搅拌下滴加 5 mol/L NaOH 溶液, 直至溶液呈碱性, 并产生黑色沉淀, 然后把混合物放在 93 ℃ 水浴中恒温陈化 4 h; 取出待其冷却至室温, 静置, 去其上层清液, 再用去离子水反复洗涤产物, 去除盐分和水溶性物质, 过滤; 将产物置于烘箱中 90 ℃ 下干燥 4 h, 即可得到活性炭/铁氧化物磁性复合吸附材料 (此处记为磁性活性炭).

1.2 成型磁性活性炭的制备

成型磁性活性炭的制备是以羧甲基纤维素素 (CMC) 为粘结剂. 其制备方法如下: 称取一定量的 CMC 于适量的蒸馏水中, 强力搅拌 30 min, 溶解混合均匀之后, 加入一定量磁性活性炭, 搅拌 60 min; 然后将搅拌均匀的混合物置于 85 ℃ 烘箱中浓缩, 每 20 min 搅拌一次, 防止出现结块粘现象. 待烘至近干时取出, 在粒径为 2.5 mm 成球盘中挤压成球, 再经过一定温度下的炭化即可得成型磁性活性炭.

1.3 性能表征测定

1.3.1 微观形貌

污泥活性炭、粉末磁性活性炭的内部结构和表面形貌是采用扫描电镜 (S-3400N, 日本) 来表征. 扫描电镜的工作条件为: 电压 15 KV, 温度为 26 ℃.

1.3.2 比表面积及孔径分布

碘吸附值的测定按照国标 GB/T 12496.7—

90 进行. 比表面积及孔结构测试是通过北京精微高博、JW-BK 型的静态氮吸附仪上进行测得的, 测试前样品经 150 ℃ 真空脱附预处理 2 h, 然后用氮气作为样品的吸附气体, 测试温度为 77.4 K.

1.3.3 红外光谱分析

采用美国 Nicolet 公司型号为 AVAT-AR 360 型的 FT-IR 定性分析污泥活性炭、污泥基磁性活性炭和商品活性炭表面官能团的变化. 测试条件: 扫描累加次数为 20, 扫描谱的范围为 400 ~ 4 000 cm^{-1} , 测定光谱图, 并对其进行比较分析.

1.3.4 磁性能测试

成型磁性活性炭的磁性能是由振动样品磁强计 (VSM model 155) 测得的. 样品的磁性能是根据样品的磁滞回归线并加以一系列相关的运算所得, 其磁性能的表征参数为磁化强度和矫顽力.

2 制备污泥活性炭的最佳工艺条件

选取活化剂浓度、热解温度、热解时间、液固比 (体积: 质量) 4 个因素, 由于所制的活性炭孔径较大, 因此以碘值为考察评价指标, 判断所选因素对污泥活性炭吸附性能影响的强弱程度, 设计了 4 因素 3 水平正交实验. 正交实验水平表见表 1, 正交实验结果及分析见表 2.

表 1 制备污泥活性炭的正交实验因素水平表
Tab.1 Factors and levels of orthogonal design of preparation for sludge activated carbon

水平	A 活化剂浓度/ B 热解温度/ C 热解时间/ D 液固比/			
	(mol · L ⁻¹)	℃	h	(ml: g)
1	1	450	1	1.5
2	2	550	1.5	2
3	3	650	2	3

表 2 制备污泥活性炭的正交实验结果

Tab.2 Orthogonal experimental results of preparation for sludge activated carbon

编号	A	B	C	D	考察指标
	活化剂浓度/(mol · L ⁻¹)	热解温度/℃	热解时间/h	液固比/(ml: g)	碘值/(mg · g ⁻¹)
1-1	1	450	1	1.5	261
1-2	1	550	1.5	2	294
1-3	1	650	2	3	324
1-4	2	450	1.5	3	308
1-5	2	550	2	1.5	305
1-6	2	650	1	2	325
1-7	3	450	2	2	328
1-8	3	550	1	3	312

续表 2

编号	A	B	C	D	考察指标
	活化剂浓度/(mol·L ⁻¹)	热解温度/℃	热解时间/h	液固比/(ml:g)	碘值/(mg·g ⁻¹)
1-9	3	650	1.5	1.5	327
K_{1j}	879	897	898	893	—
K_{2j}	938	911	929	947	—
K_{3j}	967	976	957	944	—
R_j	96	69	59	54	—
最优方案	A ₃	B ₃	C ₃	D ₂	—

由表 2 可知,对于碘值:第 A,B,C,D 列最大 K 值分别是: K_{3A} , K_{3B} , K_{3C} , K_{2D} ,所以得到各因素的最优水平组合为:A₃B₃C₃D₂,即活化剂浓度为 3 mol/L、热解温度为 650 ℃、热解时间为 2 h、液固比为 2:1. 极差 $R_A > R_B > R_C > R_D$,说明 4 个因素中对污泥活性炭碘吸附值影响程度最大的是活化剂浓度,其次是热解温度.

3 性能表征与分析

实验采用的污泥活性炭是以活化剂浓度为 3 mol/L、热解温度为 650 ℃、热解时间为 2 h、液固比为 2:1 等实验条件下制得的.

3.1 形貌分析

图 1 为粉末污泥活性炭(a)和粉末磁性活性炭(b)在电子扫描电镜下的微观形貌照片,从图片可以看出污泥活性炭上排列着不规则的孔洞. 图 1(a)是污泥活性炭的表面结构,可以看到制得的污泥活性炭具有一个以炭为骨架形成的网状结构,孔洞较大. 图 1(b)表示的是粉末磁性污泥活性炭,可发现活性炭孔洞较多,并且大孔壁上出现一系列的小孔,同时灰分的数量也有少许增加.

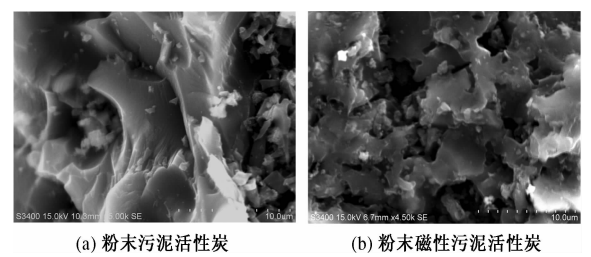


图 1 磁化前后的 SEM 微观照片
Fig.1 SEM microscopic photos

3.2 比表面积及孔径分布

将商品活性炭、污泥活性炭、磁性活性炭和成型磁性活性炭孔结构特征进行比较,结果见表 3. 由表 3 可见,商品活性炭的比表面积较大,孔径较小,而污泥活性炭以中孔为主,比表面积较小. 污泥活性炭赋磁后,由于磁粒子本身具有较小的比表面积和孔径,二者复合后减小了活性炭的比表

面积.

表 3 活性炭的孔结构特征

Tab.3 Hole structure characteristics of activated carbon

样品类型	$S_{BET}/$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	总孔容/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	平均孔径/ nm
商品活性炭	987.2	0.84	3.8
粉末活性炭	336.1	0.32	6.6
粉末磁性活性炭	312.4	0.40	6.1
成型磁性活性炭	325.1	0.43	5.4

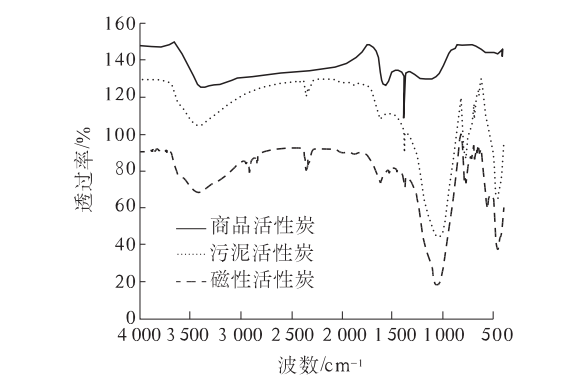


图 2 FT-IR 谱图
Fig.2 FT-IR spectra

3.3 红外光谱分析

从红外谱图 2 可以看出:商品活性炭的表面官能团数量种类较少,污泥活性炭的含氧官能团的数量和种类明显多于商品活性炭,使得污泥活性炭对重金属离子具有更强的吸附能力. 而由污泥制备的活性炭则含有丰富的活性基团. 在 3 300~3 500 cm^{-1} 处均存在吸收峰,主要是醇、酚的—OH 以及—NH,—NH₂ 的伸缩振动;邱宇平等^[13]研究表明 1 620 cm^{-1} 附近处的吸收峰主要是由苯环上的 C=C 和分子间或分子内形成氢键的内酯基、羰基或羧酸中的 C=O 的伸缩振动引起的,1 100 cm^{-1} 附近处的峰为酚类和氢氧基团中的 C=O 键伸缩振动产生的;磁性活性炭在 563.31 cm^{-1} 处出现了 Fe₃O₄ 的伸缩振动峰. 正是这些含氧基团的存在,特别是羟基、酚羟基使污泥

活性炭具有较好的吸附能力,使其表面具有商用活性炭没有的独特性质。

3.4 磁性能分析

图3中的(a)、(b)分别表示粉末磁性活性炭、成型磁性活性炭的磁滞回归线。由图可知,在一定范围内,磁化过程中磁性活性炭的磁化强度均随外加磁场的增大而增大,增至一定程度时趋向于饱和,当反向施加磁场时,磁性活性炭的比饱和磁化强度也反向趋于饱和,磁性活性炭的磁滞

回归线近似为“S”型。此外,实验测定粉末磁性活性炭的比饱和磁化强度为 25.439 1 emu/g,剩磁 3.436 2 emu/g,矫顽力 130.73 G;而成型磁性活性炭的剩磁为 2.301 5 emu/g,比饱和磁化强度为 32.051 2 emu/g,矫顽力为 47.59 G。表明粉末磁性活性炭成型之后磁力大小有所增加,具有超顺磁性,在使用过程中不会因为剩磁的作用而发生自团聚现象,使用永磁铁即可将磁性活性炭分离出来。

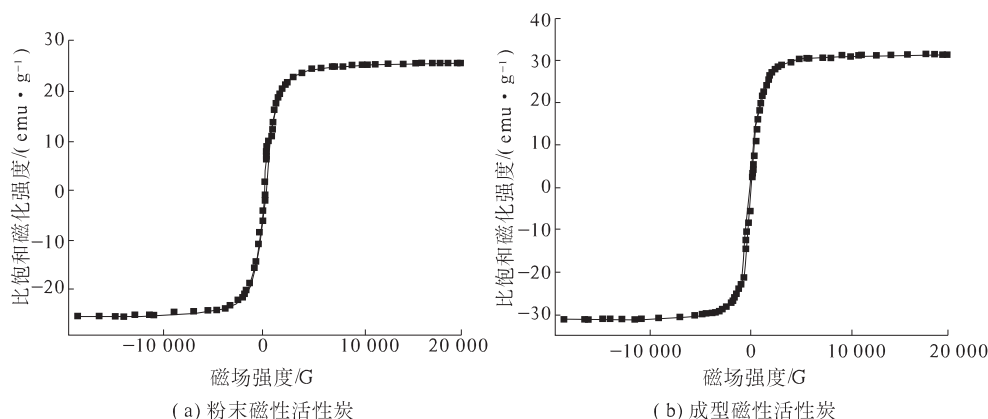


图3 VSM 测定的磁性活性炭的磁滞回归线

Fig.3 Magnetization curve obtained by VSM for magnetic activated carbon

4 结论

以福州市某污水处理厂脱水污泥为原料,采用氯化锌活化—管式电阻炉热解制备活性炭。以碘值作为考察指标,确定了污泥活性炭的最佳制备条件:活化剂浓度为 3 mol/L、热解温度为 650 °C、热解时间为 2 h、液固比为 2:1,所制得的污泥活性炭碘值为 334.6 mg/g。

(2)通过扫描电镜可以看出,污泥经过炭化活化后,呈现出不规则的多孔结构,大孔孔径达十几微米。从图片中可看到导电性不强的高点为孔表面残留的少量氯化锌,这些无机物可通过充分清洗减少表面残留,提高吸附能力。

(3)由 BET 的测试分析可知,商品活性炭的比表面积较大,孔径较小,而污泥活性炭以中孔为主,比表面积较小。污泥活性炭赋磁后,由于磁粒子本身具有较小的比表面积和孔径,二者复合后减小了活性炭的比表面积。

(4)通过磁性能分析可知,粉末磁性活性炭、成型磁性活性炭的比饱和磁化强度分别为 25.439 1 emu/g、32.051 2 emu/g,这意味着使用永磁铁即可将磁性活性炭分离出来,因而具有一

定的工业实用性。

参考文献:

- [1] 张辰. 污泥处理处置技术与工程实例[M]. 北京:化学工业出版社, 2006.
- [2] 左宋林,刘军利,杨建校,等. 磷酸活化法活性炭性质对亚甲基蓝吸附能力的影响[J]. 林产化学与工业, 2010, 30(4): 1-6.
- [3] 卢辛成,蒋剑春,孙康,等. 活性炭比表面积、孔径对 TiO₂/AC 光催化活性的影响[J]. 林产化学与工业, 2010, 30(6): 29-34.
- [4] 刘晓敏,邓先伦,朱光真. 活性炭吸附挥发性有机物的影响因素研究进展[J]. 生物质化学工程, 2010, 44(6): 52-58.
- [5] 魏娜,赵乃勤,贾威,等. 活性炭的制备及应用研究进展[J]. 炭素技术, 2003(3): 29-33.
- [6] 刘守新,孙承林. 磁性椰壳活性炭的合成研究[J]. 新型炭材料, 2002, 17(1): 45-48.
- [7] IVO A, KONSANCA N, MIRKA S. Adsorption of water-soluble organic dyes on magnetic charcoal[J]. J Chem Tech Biotechnol, 1997, 169: 1-4.

(下转第 111 页)