

# 城市污泥混掺小麦秸秆制备活性炭的研究

郭斌, 李旭光, 刘仁平, 任爱玲

(河北科技大学 环境科学与工程学院 河北省固体废物资源化工程技术研究中心, 河北 石家庄 050018)

**摘要:**以城市污泥与小麦秸秆两种固体废弃物为主要原料,选用氯化锌为活化剂,通过正交试验优化制备混合活性炭工艺条件,并对活性炭样品进行了比表面积、孔径分布,碘吸附值、SEM和FTIR分析。结果表明,混合活性炭的最佳制备工艺参数为:浸渍比2:1,活化时间60 min,原料比1:1,活化温度500℃。在此条件下所得活性炭的比表面积达到1 034.431 m<sup>2</sup>/g,碘值804.216 mg/g,产率41.28%。活性炭的大孔、中孔、小孔的容积分别为0.317、0.257和0.742 mL/g,平均孔径为2.32 nm; IR峰中C=C, O-H, C-OH, C-N是活性炭表面功能组。

**关键词:**城市污泥; 小麦秸秆; 活性炭; 正交试验

**中图分类号:** TK62      **文献标识码:** A

## 引言

活性炭是一种孔隙结构发达、比表面积大的多孔炭素材料,其应用领域广泛,如废水处理,空气净化、有机溶液回收、气体分离和提纯、制备催化剂等。近年来人们对活性炭的研究和开发极为重视<sup>[1~2]</sup>。目前我国生产活性炭的原料主要是煤、木屑以及果壳和果核等<sup>[3]</sup>,随着工业技术的发展,污泥、秸秆等制备活性炭的方法也越来越受到人们的重视,这方面的报道也日见增多<sup>[4~8]</sup>。

本研究针对污泥活性炭存在比表面积和碘吸附值偏低,而当添加一定量的生物质后,制备出的活性炭的比表面积和碘吸附值会有明显的提高的特点,以城市污泥和小麦秸秆为原料,采用氯化锌为活化剂,选用不同的掺加比例、活化温度、活化时间以及浸渍比制备混合活性炭,探讨了污泥混掺生物质制备活性炭的最佳制备工艺及其影响因素,并对制备出的活性炭进行了特性分析。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

实验所用的小麦秸秆取自石家庄市周边郊县,

城市污泥取自石家庄某污水处理厂脱水车间的脱水污泥。此污水处理厂设计处理能力为500 000 m<sup>3</sup>/d,废水主要来自生活所排放的污水,污水处理采用A/O处理工艺,包括初级处理和二级处理,消化后污泥用离心脱水机进行处理。

小麦秸秆与污泥经75℃烘干后用粉碎机粉碎,过45目筛,置于带封条塑料袋中待用。原料麦秆和污泥的工业分析及元素分析如表1所示。

表1 城市污泥和小麦秸秆的工业分析及元素分析(%)

Tab. 1 Industrial and element analysis of urban sludge and wheat straw stalk(%)

原料	M <sub>ad</sub>	A <sub>ad</sub>	V <sub>ad</sub>	FC <sub>ad</sub>	N	C	H	O	S
城市污泥	82.4	45.6	53.2	1.2	4.18	27.34	3.70	24.62	—
小麦秸秆	7.43	8.34	60.0	24.23	0.65	38.91	5.43	55.01	—

### 1.2 试剂和仪器

试剂:氯化锌、盐酸(分析纯)、可溶性淀粉、碘化钾(分析纯)、碘(分析纯)、硫酸亚铁铵(分析纯)、硫酸(分析纯)、硫代硫酸钠(分析纯)、重铬酸钾(分析纯)、硫酸银(分析纯)、硫酸汞(分析纯)。

仪器:电热鼓风干燥箱、马弗炉、坩埚、分析天平、电炉、HY-4调速多用振荡器、NOVA2000比表面积测定仪、S5000N电子扫描电镜(SEM)、IR-750型红外光谱仪。

### 1.3 制备方法

将两种原料干燥粉碎后过45目筛后烘干,称取烘干后的两种原料放入瓷坩埚中混合均匀,加入一定量的活化剂溶液并搅拌均匀,在室温下浸渍24 h。将浸渍好的料液经干燥后放入高温马弗炉中,在隔绝空气的情况下从室温升至所需活化温度,恒温一定时间;最后将活化好的样品从高温马弗炉中取出,冷却后,将样品倒入盐酸水溶液中(盐酸:蒸馏水=1:3)浸渍2 h,再用蒸馏水洗涤至pH为6~7,将洗涤好的样品放入电热鼓风干燥箱中,在105℃条件

收稿日期:2011-03-18; 修订日期:2011-04-06

基金项目:山区秸秆薪柴气化工艺与应用基金资助项目(11230909D-4)

作者简介:郭斌(1960-),男,山西太谷人,河北科技大学教授,博士。

下烘干4 h后取出并在干燥器中冷却,得到的固体产物即为活性炭,制备流程如图1所示。

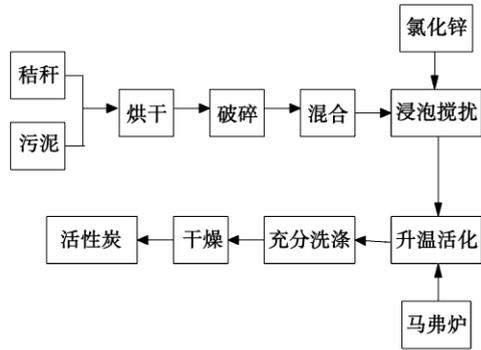


图1 活性炭制备工艺流程图

Fig. 1 Process flow chart of active carbon preparation

### 1.4 正交试验设计

以比表面积为评价目标,采用四因素三水平正交实验设计 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>)。“四因素”指原料比(污泥干重:秸秆干重) A、浸渍比(活化剂干重:原料干重) B、活化温度 C 和活化时间 D。“三水平”是指原料比 A<sub>i</sub>(分别为 2:1、1:1 和 1:2)、浸渍比 B<sub>i</sub>(分别为 1:2、1:1、2:1)、活化温度 C<sub>i</sub>(分别为 500、600 和 700 °C) 和活化时间 D<sub>i</sub>(分别为 20、40 和 60 min) (i = 1, 2, 3)。i = 1, 2, 3 顺序代表因素的各水平。正交试验的因素水平如表2所示。

### 1.5 分析方法

按 GB/T 12496.8 - 1999 方法测定碘值。采用美国产 NOVA2000e 比表面积测定仪,用液氮作载体、77.35 K 下测定污泥活性炭比表面积及孔径的分布;采用 S5000N 电子扫描电镜(SEM)对活性炭进行表面形貌分析;FT-IR 由美国 Nicolet 公司的 IR-750 型红外光谱仪测定;元素分析采用美国立克公司 CHN-1000 元素分析仪测定。

表2 制备活性炭正交试验因素水平

Tab. 2 Level indicating the factors influencing the active carbon preparation orthogonal test

水平	因素			
	原料比(A)	浸渍比(B)	活化温度(C) / °C	活化时间(D) / min
1	2:1	1:2	500	20
2	1:1	1:1	600	40
3	1:2	2:1	700	60

## 2 结果与讨论

### 2.1 比表面积

混合制备活性炭正交试验的结果如表3所示。从表3可以看出,不同的工艺条件制得的活性炭的比表面积相差较大,最小的比表面积为 666.381 m<sup>2</sup>/g, 而最大的比表面积可以达到 922.821 m<sup>2</sup>/g。为了筛选最佳工艺条件,对实验制备的混合活性炭的比表面积正交试验结果进行了进一步分析,制备所得的活性炭的比表面积正交试验结果分析如表4所示。

表3 活性炭正交试验结果

Tab. 3 Test results of the active carbon orthogonal test

试验号	A	B	C	D	比表面积 / m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup>	碘值 / mg · g <sup>-1</sup>	产率 / %
1	1	1	1	1	739.253	569.19	37.03
2	1	2	2	2	701.145	578.65	40.74
3	1	3	3	3	830.836	628.56	25.56
4	2	1	2	3	94.190	658.25	38.97
5	2	2	3	1	666.381	512.37	43.33
6	2	3	1	2	922.821	678.89	35.18
7	3	1	3	2	734.025	556.36	39.78
8	3	2	1	3	742.296	578.62	43.78
9	3	3	2	1	720.003	575.34	46.38

表4 活性炭比表面积正交试验结果分析表

Tab. 4 Table for analyzing the results of an active carbon specific-surface-area orthogonal test

水平	因素							
	原料比(A)		浸渍比(B)		活化温度(C) / °C		活化时间(D) / min	
	M	m	M	m	M	m	M	m
1	2271.234	757.078	2367.468	789.156	2404.371	801.457	2125.638	708.546
2	2483.391	827.797	2109.822	703.274	2315.337	771.779	2357.991	785.997
3	2196.324	732.108	2473.659	824.553	2231.241	743.747	2467.323	822.441
R	95.689		121.279		57.710		113.895	

注: M—某因素和水平下各条指标值的和; m—M 的平均值; R—极差, m 的极大值与极小值的差。

从表 4 可以得出各因素对活性炭比表面积的影响,从大到小依次为浸渍比 > 活化时间 > 原料比 > 活化温度,相对最优制备工艺条件为 B<sub>3</sub> D<sub>3</sub> A<sub>2</sub> C<sub>1</sub>,即浸渍比 2:1,活化时间 60 min,原料比 1:1,活化温度 500 °C。在此工艺条件下进行多次试验,结果发现活性炭的平均比表面积达到 1 034. 431 m<sup>2</sup>/g,碘值 804. 216 mg/g,产率 41. 28%。

### 2.2 活性炭产率

从表 3 可以看出,不同条件下制得的活性炭的产率也有不同,活性炭的产率主要集中在 40% 左右,从表 3 的数据可以看出,随着活化时间的延长产率逐渐降低,这是有机物大量损失造成的;由于秸秆的热解温度较低,所以当原料中秸秆比例较大时产率较低。

### 2.3 碘吸附值

由表 3 可以看出,活性炭碘吸附值大致与比表面积的趋势相同,经分析后得出以碘吸附值为正交结果加以分析后得到的最优工艺条件同样为浸渍比 2:1,活化时间 60 min,原料比 1:1,活化温度 500 °C。而且本实验最优工艺条件下的活性炭碘值为 804. 216 mg/g,达到了商业活性炭的标准。碘吸附值的结果分析如表 5 所示。

表 5 活性炭碘吸附值正交试验结果分析表

Tab. 5 Table for analyzing the results of an active carbon iodine-adsorption-value orthogonal test

水平	因素			
	原料比(A)	浸渍比(B)	活化温度(C) /°C	活化时间(D) /min
	m	m	m	m
1	592. 133	594. 600	608. 900	552. 300
2	616. 503	556. 547	604. 080	604. 633
3	570. 107	627. 597	565. 763	621. 810
R	46. 396	71. 050	43. 137	69. 510

### 2.4 孔径分布

混合活性炭比表面积及孔径的分布测定结果如表 6 所示,N<sub>2</sub>吸附/脱附等温线如图 2 所示。所得活性炭的比表面积为 1034. 4 m<sup>2</sup>/g,大孔 (> 50 nm)、中孔(2 ~ 50 nm)、小孔(< 2 nm)的比容分别为 0. 317、0. 257 和 0. 742 mL/g,平均孔径为 2. 32 nm。

### 2.5 扫描电镜(SEM)

对最优工艺参数下制备出的活性炭进行电镜扫描观察其表面形貌如图 3 所示。由 SEM 图可以看出,活性炭颗粒呈不规则状,粒度分布不均匀,颗粒具有一定的晶型结构。高倍情况下可以看到制备的

活性炭有发达的孔隙结构,这样就大大增加了其表面积,有利于提高活性炭的吸附性能。

表 6 活性炭比表面积、孔容、平均孔径、孔径分布

Tab. 6 Distribution of active carbon specific surface area, pore volume, mean pore diameter, pore diameter

样品	BET 表面积 /m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup>	大孔孔容 /mL · g <sup>-1</sup>	中孔孔容 /mL · g <sup>-1</sup>	微孔孔容 /mL · g <sup>-1</sup>	平均孔径 /nm
活性炭	1 034. 4	0. 317	0. 257	0. 742	2. 32

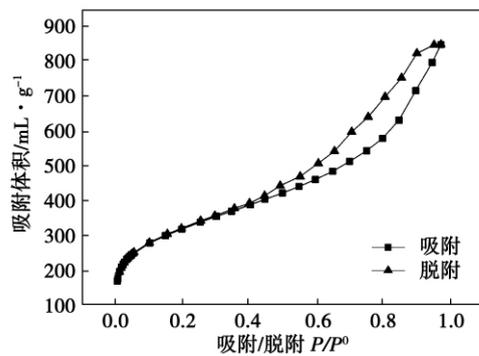


图 2 N<sub>2</sub> 吸附/脱附等温线

Fig. 2 N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms

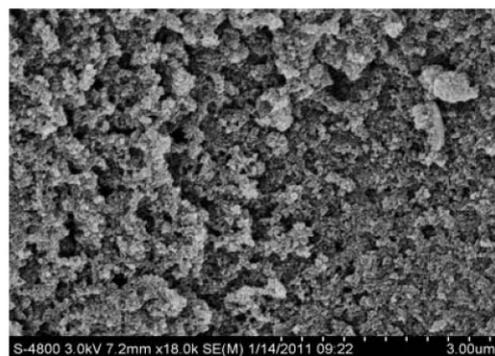
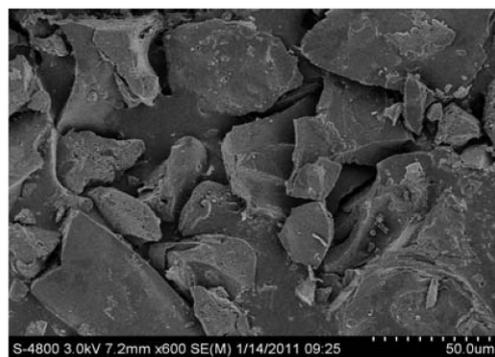


图 3 活性炭的 SEM 图

Fig. 3 SEM diagram of active carbon

## 2.6 红外光谱分析

红外光谱是对化学基团进行定性和半定量分析的有效手段,图4为混合活性炭的红外光谱。从图4可以看出,在 $3200.2\text{ cm}^{-1}$ 处出现O-H峰, $1588.9\text{ cm}^{-1}$ 处为C=C峰(来自原料活性炭中的石墨微晶层面碳原子的伸缩振动), $1274.5\text{ cm}^{-1}$ 处出现C-N峰, $1164.1\text{ cm}^{-1}$ 处出现C-OH峰, $1094.7\text{ cm}^{-1}$ 出现的峰可以认为是C-OH峰。

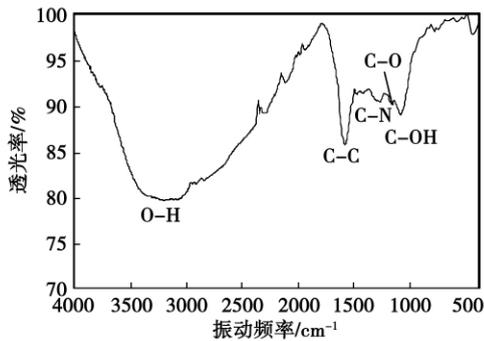


图4 活性炭的红外光谱图

Fig.4 Infrared spectrogram of active carbon

## 3 结 论

以城市污泥和小麦秸秆为原料,在不同的工艺条件下制备活性炭,各因素对活性炭比表面积的影响从大到小依次为:浸渍比 > 活化时间 > 原料比 > 活化温度,相对最优制备工艺条件为浸渍比2:1,活化时间60 min,原料比1:1,活化温度 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,最优条件下活性炭的平均比表面积可达 $1034.431\text{ m}^2/\text{g}$ ,平均碘值为 $804.216\text{ mg/g}$ 。活性炭的大孔、中孔、

小孔的容积分别为 $0.317$ 、 $0.257$ 和 $0.742\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ ,平均孔径为 $2.32\text{ nm}$ ;IR峰中C=C,O-H,C-OH,C-N是活性炭表面功能组。

## 参考文献:

- [1] MOHANTY K, NAIDU J T, MEIKAP B C, et al. Removal of crystal violet from waste-water by activated carbons prepared from rice husk [J]. Ind Eng Chem Res, 2006, 45(14): 5165-5171.
- [2] TURGAY TAY, SUAT UCARB, SELHAN KARAG. Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 165: 481-485.
- [3] 余筱洁,周存山,王允祥,等.山核桃壳活性炭制备及其吸附苯胺特性[J].过程工程学报,2010,10(1):65-69. YU Xiao-jie, ZHOU Cun-shan, WANG Yun-xiang, et al. Mountain walnut hull-based active carbon preparation and its aniline adsorption characteristics [J]. Journal of Process Engineering, 2010, 10(1): 65-69.
- [4] MÉNDEZ A, GASCÓ G, SIEBIELEC G, et al. Preparation of carbon-based adsorbents from pyrolysis and air activation of sewage sludges [J]. Chemical Engineering Journal, 2005, 108: 169-177.
- [5] MARIA J. MARTIN, ADRIANA ARTOLA, et al. Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions [J]. Chemical Engineering Journal, 2003, 94(3): 231-239.
- [6] ROZADA F, OTERO M, MORAN A, et al. Activated carbons from sewage sludge and discarded tyres: production and optimization [J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 124(1-3): 181-191.
- [7] ROS A, LILLO-RO M A DENAS, FUENTE E, et al. High surface area materials prepared from sewage sludge-based precursors [J]. Chemosphere, 2006, 65: 132-140.
- [8] IOANNIDOU O, ZABANIOTOU A. Agri-cultural residues as precursors for activated carbon production—A review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007(11): 1966-2005.

(丛敏编辑)

## 撰写论文摘要注意事项

《热能动力工程》期刊是国内外公开出版物,它不仅是国家核心期刊,还被多家国外重要检索机构数据库收录。为使语言规范,请在撰写论文摘要时,注意以下事项:

1. 论文摘要200字为宜,要求语言通顺、精炼,具有实质性内容,全面地将论文主要内容反映出来。
2. 将研究目的、试验方法、结果和结论等部分要表述清楚。
3. 语法运用恰当,逻辑关系清楚,指代明确,词句搭配合理;开头不用“本文”字样。
3. 对背景材料、评论性语言和公式不宜写入摘要中。
4. 必须将摘要译成英文。摘要中的英文缩略语在第一次出现时,应标注全称。

ted flywheel, magnetic bearing, integrated controller, DSP ( digital signal processing) , FPGA ( Field-programmable gate array)

进气管通道直径对直接内部甲烷蒸汽重整性能的影响 = **Influence of the Passage Diameter of an Inlet Pipe on the Direct Steam Reforming Performance of Inner Methane** [刊,汉] YU Jian-guo, WANG Yu-zhang, WENG Shi-lie ( Education Ministry Key Laboratory on Power and Mechanical Engineering, College of Mechanical and Power Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai, China, Post Code: 200240) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2011, 26(6) . -760 ~763

Steam reforming boasts very obvious edges for utilizing methane and other fuels in solid oxide fuel cells. Based on the commercial software CFD and various programs developed for the complicated physical process and electrochemical reactions relating to multi-component flow and dispersion, heat and mass transfer, electrochemical reactions and electric current field inside the porous media of fuel cells etc. , numerically calculated was the steam reforming process of methane inside a planar-electrode-support solid fuel cell ( PES-SOFC) with distributions of such parameters as various gas component mole fraction, temperature, temperature gradient and output voltage in the fuel cell under different diameters of the exhaust pipe being obtained. The calculation results show that when the passage diameter is 0.0045 m, the output voltage is the highest, reaching 0.4923 V and in the meantime, when such a diameter ranges around 0.0045 - 0.005 m, a relatively optimized temperature distribution can be guaranteed. **Key words:** solid oxide fuel cell, reforming, passage diameter, voltage

城市污泥混掺小麦秸秆制备活性炭的研究 = **Study of the Preparation of Activated Carbon By Using Urban Sludge Mixed With Wheat Straws** [刊,汉] GUO Bin, LI Xu-guang, LIU Ren-ping, et al( College of Environment Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, China, Post Code: 050018) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2011,26(6) . -764 ~767

With two kinds of solid waste, urban sludge and wheat straw, serving as the main raw materials and zinc chloride being chosen as the activation agent, through a orthogonal test, optimized were the technological conditions for preparing hybrid activated carbon and performed were an analysis of the specific surface area, hole diameter distribution, iodine adsorption value, SEM and FTIR relating to the specimen of the activated carbon. It has been found that the optimum technological parameters for preparation of activated carbon can be listed as follows: immersion ratio 2:1, activation time duration 60 minutes, raw material ratio 1:1 and activation temperature 500 °C. Under such conditions, the specific surface area of the activated carbon thus obtained can be as high as 1034.431 m<sup>2</sup>/g, iodine value 804.216 mg/g and production rate 41.28%. The volumes of the big, intermediate and small holes inside the activated carbon are 0.317 mL/g, 0.257 mL/g and 0.742 mL/g respectively with the mean hole diameter being 2.32 nm. In the IR (infrared) peaks, C=C, O-H, C-OH and C-N represent the surface function group of the activated carbon. **Key words:** urban sludge, wheat straw, activated carbon, orthogonal test