

# 微波法制污泥含碳吸附剂吸附性能研究

普红平<sup>1</sup> 梅向阳<sup>2\*</sup> 马文会<sup>2</sup> 黄小凤<sup>1</sup> 吴剑坤<sup>1</sup>

(1 昆明理工大学 环境科学与工程学院, 昆明 650093; 2 昆明理工大学 材料与冶金学院, 昆明 650093)

**摘要** 通过氯化锌浸渍微波辐射法制备了活性污泥吸附剂,探讨了制备过程中制备条件对污泥吸附剂吸附性能的影响,通过单因素实验和正交实验确定了制备污泥吸附剂的适宜条件为:污泥炭的最佳制备条件是微波功率 595W,辐照时间 4.0min,氯化锌溶液浓度 40%。从而为污泥的资源化提供了一条高效、经济的新途径。

**关键词** 微波 污泥 碘 亚甲基蓝

**中图分类号**: TQ424; X705 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-8098(2009)01-0073-04

## Research on Carbonaceous Adsorbent Derived from Sewage Sludge by Microwave

Pu Hongping<sup>1</sup> Mei Xiang yang<sup>2</sup> Ma Wenhui<sup>2</sup> Huang Xiaofeng<sup>1</sup> Wu Jiankun<sup>1</sup>

(1 Department of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093; 2 Department of Material and Metallurgy, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093)

**Abstract** By means of maceration-wave, author added  $ZnCl_2$  to the sewage sludge, to produce a new adsorbent, which adsorbing ability was discussed by the adsorbing capability to  $I_2$  and methylene blue with single factor and multifactor experiment. The result showed that the optimal adsorbent manufacture process were based on the following conditions: the power of microwave was 595W, the time of radicalization was 4min, and the solution concentration of  $ZnCl_2$  was 40%. This method had provided a new high effect and economical way to make sewage sludge as a resource.

**Key words** microwave sewage sludge  $I_2$  methylene blue;

城市污水污泥产量巨大,约占处理水量的 0.3%~0.5% (污泥含水率按 97% 计),如果进行深度处理,污泥量会增加到 0.5%~1%<sup>[1]</sup>。随着废水处理技术的进一步推广和发展,以及废水排放标准制定的日趋严格,污泥产量会越来越大。因此,如何安全、经济、合理地利用产量巨大、成份复杂的污泥,已成为世界环境界深为瞩目的课题之一。

随着人们对环境质量要求的日益提高,填埋、焚烧、投海和直接土地利用这些传统的污泥处置方式暴露出越来越多的弊端<sup>[2]</sup>,主要表现在侵占土地,易腐变臭,污染土壤和地下水及河流、湖泊、海洋等地表水体,影响环境卫生状况(蚊蝇孳生、臭气、含致病生物密度大的空气等)及破坏城市景观,导致水体的加速淤积,并且其中的重金属和毒性有机物还容易通过生态系统中的食物链迁移富集,对生态环境和人体健康产生长期潜在的危害<sup>[3]</sup>,因此,传统的污泥处置方法受到越来越多人的质疑。近年来,由于资源短缺危机的加剧,污泥以其有机物、营养元素含量高<sup>[4-5]</sup>而受到越来越多的关注,污水污泥是一种非常有用的资源的观点被广泛接受。许多学者认为污泥的资源化利用是污泥最终处置的根本出路,并且进行了大量的资

源化利用途径的实验研究,主要集中在:污泥热解制油,污泥堆肥土地利用,污泥制备建筑材料,污泥制备吸附剂等<sup>[6]</sup>。本实验首次利用节能的微波制备污泥吸附剂,为污泥资源化利用开辟了一条新的道路。

### 1 实验研究

**1.1 实验材料** 实验用城市污水污泥取自昆明市第四污水处理厂的脱水污泥。该厂采用二级生物处理,产生的剩余污泥经浓缩池、均质池,在投加 PAM 后进入脱水机房,然后通过带式压滤机进行脱水。经实验测定污泥上清液的 pH 值为 6.7。污泥的成分(质量百分比):水分 83.84%,挥发分(干基) 60.7%,灰分(干基) 39.3%。

**1.2 实验仪器** HY-2 调速多用震荡仪, DF205 电热鼓风干燥箱, 751 分光光度计, PHS-2C 数字酸度计, LG-700W 微波炉, D3cm×h40cm 石英玻璃管等。

**1.3 实验方法** 晾晒污泥一段时间,然后将污泥放入烘箱中,在 108℃ 左右干燥 24h,研磨,筛分成粒径小于 3mm 的小颗粒。取筛分后的干污泥样品 15g,室温下用一定浓度的氯化锌充分浸泡、搅拌, 24h 后充分滤干,然后将浸渍后的污泥放入石英管中,送入微波炉中在一定的功率下进行微波处理。用 70℃ 以上的热水充分浸洗,然后将吸附剂产品用稀盐酸反复漂洗,再用蒸馏水充分洗涤,使其 pH 值大于 5。将制备

收稿日期: 2008-10-05

\*通讯作者: E-mail: lan\_xin\_hai@hotmail.com; Tel: 13888148767

的产品放入烘箱中,在 120℃ 左右进行干燥。烘干后放入干燥器中进行冷却,然后研磨至 220 目。研磨后的样品放入干燥器中保存以备后续试验使用。以碘值和亚甲基蓝作为考察指标,比较不同工艺条件下制备的污泥含碳吸附剂的吸附性能。

## 2 结果与分析

### 2.1 单因素制备条件对污泥含碳吸附剂吸附性能的影响

2.1.1 微波功率的影响:取充分浸渍滤干后的污泥原料于石英管中,固定微波辐照时间 4min,氯化锌溶液浓度 35%,干污泥与氯化锌溶液的重量比 1:3.0,改变微波功率,研究其对制备的污泥含碳吸附剂的碘吸附值与亚甲基蓝吸附值的影响(图1)。在吸附实验中,用于吸附实验的亚甲基蓝溶液浓度为 1000mg/L,吸附剂的投加量为 1.5g;用于吸附实验的碘标准溶液浓度为 25400mg/L,吸附剂的投加量为 0.5g。

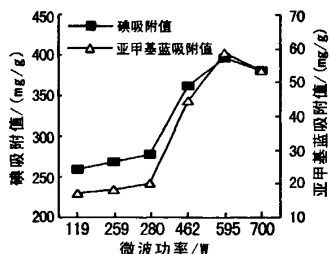


图1 微波功率对吸附性能的影响

从图1可知,吸附剂的碘吸附值与亚甲基蓝吸附值随功率的变化表现出相似的变化规律。随后随着微波功率的增大,碘吸附值与亚甲基蓝吸附值均增长,当功率为 595W 时,吸附剂的吸附性能达到最好,此时碘的去除率为 46.8%,吸附量为 396.25mg/g,其亚甲基蓝的去除率为 58.77%,吸附值为 58.77 mg/g。微波功率接着增大时,碘和亚甲基蓝吸附值反而出现下降的趋势。这是因为微波功率直接决定着反应原料的加热温度的高低,功率越大,原料加热的温度越高。当功率较低时,加热温度没有达到污泥的炭化活化温度,所以此时的吸附剂吸附性能较差。随着功率的增大,加热温度也在不断升高,当温度达到污泥的炭化活化温度时,污泥发生热分解,挥发性有机物和生成的衍生油以及焦油被去除,最后得到具有发达的孔径结构和相应比表面积的吸附剂。当功率继续增大,温度也持续上升,高温条件下氯化锌的蒸汽压高,药剂的损失严重。此时对于污泥原料而言,高的活化温度使微晶的碳素损失增多,烧失后漏出的是吸附性能差的灰分构成的表面。此外,对于吸附剂本身来讲,温度升高,容易出现缩水现象,导致表面孔隙性能下降。

2.1.2 微波辐照时间的影响:固定微波功率为 595W,改变辐照时间,其它的条件如 2.1.1 节。实验结果如图2,从图2可看出,碘与亚甲基蓝吸附值随着微波辐照时间的延长而增大,当辐照时间为 4min 时,所制得的吸附剂的吸附性能最好,此时碘的去除率为 46.8%,吸附量为 396.25mg/g,其亚甲基蓝的去除率为 58.77%,吸附值为 58.77mg/g。随着辐照时间的进一步延长,碘及亚甲基蓝吸附值反而减小。分析其原因,这主要是因为活化时间直接决定原料污泥的活化程度。随着活化时间的延长,制备的吸附剂的活化效果越明显,其孔隙结构越发达。但微波活化速率非常快,继续延长时间会使本已形成的微孔和中孔孔径变大,活性炭的表面积变小,孔容收缩,从而降低了吸附剂的吸附能力,碘和亚甲基蓝吸附值均变小。因此,辐照时间太短,炭化反应不充分;而辐照时间太长,则会导致部分孔径烧结,所以取 4min 为最佳的微波辐照时间,与采用常规加热进行热解需要的 1h 相比,明显缩短了反应时间,充分显示了微波加热的优越性,节约了能源。

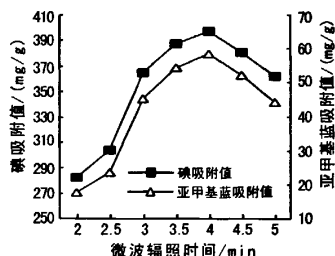


图2 微波辐照时间对吸附性能的影响

2.1.3 活化剂氯化锌浓度的影响:固定微波功率 595W,辐照时间为 4min,其它的条件如 2.1.1 节。结果如图3,从图3可看出,碘与亚甲基蓝吸附值随着氯化锌浓度的增加而增大,当氯化锌浓度为 40% 时,达到最大值,此时碘的去除率为 48.71%,吸附量为 412.43mg/g,其亚甲基蓝的去除率为 65.14%,吸附值为 65.14 mg/g。但当浓度超过 40% 后,其吸附性能反而下降。氯化锌作为化学活化剂,其主要作用是脱水,防止热解过程中产生焦油,促进纤维素的降解,提高吸附剂中的含碳量,对微孔的形成起到了非常重要的作用。通过化学药剂脱水、缩合、溶胀等作用,使含碳化合物合成不挥发的缩聚炭,使原料形成多孔隙的结构,从而形成多孔结构发达的吸附剂。一般来讲,活化剂的浓度越高时,脱水缩合作用就越大,最终得到的吸附剂多孔结构也就越发达,吸附性能就越好。另一方面,氯化锌是强吸波物质,若浓度太高,则加强了物料的吸波能力,从而使活化温度升高,使碳成分含

量下降,灰分含量增加,导致吸附剂的吸附性能降低。此外,活化剂浓度太高,氯化锌晶体将堵塞部分大孔,且在洗涤过程中得不到充分去除,从而使吸附剂的比表面积和吸附能力下降。

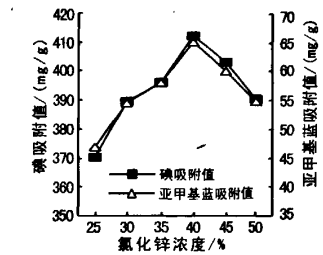


图3 氯化锌浓度对吸附性能的影响

2.1.4 干污泥与氯化锌溶液的重量比的影响:固定微波功率595W,辐射时间为4min,氯化锌浓度为40%,其它的条件如2.1.1节。结果如图4。从图4可知,干污泥与氯化锌溶液的重量比越小,所得到的吸附剂吸附性能越好,这是因为使用较多的活化剂溶液,可使颗粒状干污泥得到充分的浸润,氯化锌在热解过程中的作用得到充分发挥。但是如果干污泥与过多的氯化锌溶液浸渍,会使热解原料中水分的含量过高,需要较长的升温时间,此外还会造成氯化锌的浪费。因此从经济角度考虑,干污泥与氯化锌溶液的重量比取1:3.0为佳,此时碘的去除率为48.71%,吸附量为412.43mg/g,其亚甲基蓝的去除率为65.14%,吸附值为65.14mg/g。

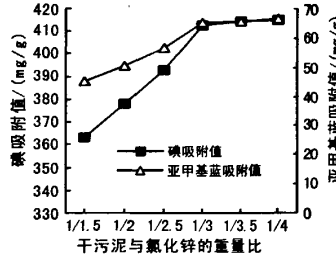


图4 污泥与氯化锌重量比对吸附性能的影响

2.2 正交实验设计 为了研究污泥含碳吸附剂制备的最优条件,采用正交实验设计方法。经过前面的单因素实验研究,综合考虑各因素对所制吸附剂的吸附性能的影响,选取微波辐照功率,辐照时间以及活化剂——氯化锌溶液的浓度3个主要影响因素为影响因子,以碘值和亚甲基蓝吸附值为考察评价指标,进行实验。每个因素取三个水平,按照正交表 $L_9(3^3)$ 安排正交实验,见表1。在吸附实验中,用于吸附实验的亚甲基蓝溶液浓度为1000mg/L,吸附剂的投加量为1.5g;用于吸附实验的碘标准溶液浓度为25400mg/L,吸附剂的投加量为0.5g。

表1 正交实验考察的因素和水平

水平	因素		
	A 微波辐照功率/W	B 辐照时间/min	氯化锌浓度/%
1	462	3.5	35
2	595	4.0	40
3	700	4.5	45

3 实验结果及讨论

3.1 实验结果 以氯化锌为活化剂的微波法污泥含碳吸附剂的正交实验结果,见表2。

表2 正交实验表 $L_9(3^3)$ 及结果

实验序号	A	B	C	碘吸附值/(mg/g)	亚甲基蓝吸附值/(mg/g)
1	1	1	1	363.11	44.67
2	1	2	2	392.59	56.22
3	1	3	3	380.89	52.62
4	2	1	2	391.33	55.42
5	2	2	3	403.33	60.81
6	2	3	1	393.11	57.81
7	3	1	3	373.96	47.89
8	3	2	1	370.66	47.23
9	3	3	2	386.29	53.45

3.2 碘吸附值 以碘吸附值为考察指标的极差分析,见表3。

表3 以碘值为指标的正交实验极差分析

微波功率	辐照时间	氯化锌浓度
A	B	C
$K_{11}=1136.59$	$K_{12}=1128.4$	$K_{13}=1126.88$
$K_{21}=1187.77$	$K_{22}=1166.58$	$K_{23}=1170.21$
$K_{31}=1130.91$	$K_{32}=1160.29$	$K_{33}=1158.18$
$k_{11}=378.86$	$k_{12}=376.13$	$k_{13}=375.62$
$k_{21}=395.92$	$k_{22}=388.86$	$k_{23}=390.07$
$k_{31}=376.97$	$k_{32}=386.76$	$k_{33}=386.06$
$R_1=18.95$	$R_2=12.73$	$R_3=14.44$

在表3中, $K_{ij}$ 代表第*j*列中相应于表中水平号为*i*的各实验结果的总和, $k_{ij}=K_{ij}/3$ 即为相应的平均值,由正交性可知,这两项可表征各因子在不同水平下的反应程度。 $R_j$ 是各列中对应的 $K_{ij}$ 值中最大者与最小者之差,即 $R_j=\max(K_{ij})-\min(K_{ij})$ 。它可以在一定的程度上反映各因子对反应的影响大小。从表3中可以得出,各因素对污泥含碳吸附剂的碘值的影响从大到小依次为:微波功率>氯化锌的浓度>辐照时间,相应的最优制备条件为 $A_2B_2C_2$ ,即微波辐照功率595W,辐照时间为4min,氯化锌浓度为40%。

在最优的制备条件下,进行三次实验,制备的污泥含碳吸附剂的碘值分别为413.56mg/g,412.58mg/g,412.71mg/g。

3.3 亚甲基蓝吸附值 以亚甲基蓝为考察指标的极差分析,见表4。

表4 以亚甲基蓝为指标的正交实验极差分析

微波功率 A	辐照时间 B	氯化锌浓度 C
$K_{11}=153.51$	$K_{12}=147.98$	$K_{13}=149.71$
$K_{21}=174.04$	$K_{22}=164.26$	$K_{23}=165.09$
$K_{31}=148.57$	$K_{32}=163.88$	$K_{33}=161.32$
$k_{11}=51.17$	$k_{12}=49.32$	$k_{13}=49.90$
$k_{21}=58.01$	$k_{22}=54.75$	$k_{23}=55.03$
$k_{31}=49.52$	$k_{32}=54.62$	$k_{33}=53.77$
$R_1=8.49$	$R_2=5.43$	$R_3=5.13$

由表4可知,各因素对污泥含碳吸附剂亚甲基蓝吸附值的影响,从大到小依次为微波辐照功率>辐照时间>氯化锌浓度。相应的最优制备条件为A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>,即功率为595W,辐照时间为4min,氯化锌溶液浓度为40%。

在最优制备条件下,进行三次重复实验,得到的污泥含碳吸附剂的亚甲基蓝吸附值分别为67.14 mg/g, 67.38mg/g 和 67.22mg/g。

4 结论与建议

通过大量的单因素和正交实验,氯化锌为活化剂,微波法污泥含碳吸附剂的制备条件对产品碘吸附值的影响顺序为:微波功率>氯化锌浓度>辐照时间;

(上接第55页)

2.8 酸浸时间的确定 盐酸浓度取最佳浓度10%,用量取3.84%,其它条件不变,改变酸浸时间进行试验。不同酸浸时间对提纯效果的影响,见图9。

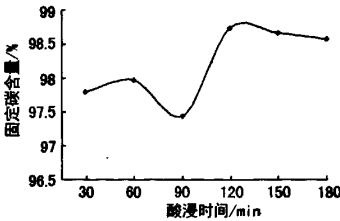


图9 酸浸时间对提纯效果的影响

由结果可知石墨固定碳含量基本上随着酸浸时间增加而增加,在120min时提纯效果最好,之后石墨纯度随着时间的延长而降低。这是因为反应中生成的H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>在放置时逐渐缩合形成多分子硅酸溶胶,从而影响了石墨的提纯效果,因此这里确定酸浸时间为120min。

3 结论

本研究采用碱熔酸浸法对大田浮选石墨精矿进行提纯试验研究,获得的最佳工艺条件为:NaOH溶

对产品亚甲基蓝吸附值的影响顺序为:微波功率>辐照时间>氯化锌浓度,污泥炭的最佳制备条件是微波功率595W,辐照时间4.0min,氯化锌浓度40%。与普通的加热方式相比,微波加热的速度快,效果好,显著节约了能源。利用此方法给污泥的资源化利用开辟了一条新路。然而,本实验只是研究了污泥活性炭的制备和吸附性能的研究,没有对污泥活性炭的应用和吸附后的再生做更加深入的研究,在减少成本方面,这一个必要的程序,有待以后的实验研究来加以完善。

参考文献:

[1] 张自杰. 排水工程(下册),第四版[M]. 北京:中国建筑工业出版社, 2002, 328-329.  
[2] 乔亚亮, 骆永明, 吴胜春. 污泥的土地利用及其环境影响[J]. 土壤, 2000, 32(2): 79-85.  
[3] 周立祥, 胡露堂, 戈乃珍, 等. 城市污泥土地利用研究[J]. 生态学报, 1999, 19(2): 186-191.  
[4] EPA. Process design manual for sludge treatment and disposal [M]. Center for environmental research information technology transfer USA, 1979: 10-74.  
[5] 谭江月. 城市污水处理厂污泥的处理处置及有效利用[J]. 新疆环境保护, 2003, 25(1): 21-23.  
[6] 蒋成爱, 黄国锋. 城市污水污泥处理利用研究进展[J]. 农业环境与发展, 1999, 59(1): 13-29.

▲

液浓度38%, NaOH与石墨质量比26.8%,焙烧温度600℃,焙烧时间90min;盐酸浓度10%, HCl与石墨质量比3.84,酸浸温度70℃,酸浸时间120min。经过最佳工艺条件实验所得的石墨固定碳含量达到98.74%,达到了提纯的目的。

参考文献:

[1] 李玉峰,等. 细鳞片石墨的提纯研究[J]. 化学工程师, 2007(7): 51-53.  
[2] 谢有赞. 炭石墨材料工艺[M]. 长沙: 湖南大学出版社, 1987.  
[3] 王文利. 石墨深加工技术发展现状及市场分析[J]. 中国建材, 2002 (1): 81-82.  
[4] 冯其明,等. 隐晶质石墨提纯研究[J]. 矿产保护与利用, 2003(3): 20-22.  
[5] 李继业, 姚绍德. 用氯化焙烧法生产高碳石墨的研究[J]. 中国矿业, 1996, 25(3): 45-48.  
[6] 赖奇,等. 攀枝花细鳞片石墨制备高纯石墨的几种方法比较[J]. 攀枝花学院学报, 2007, 24(3): 10-14.  
[7] 刘槐情, 谢有赞, 等. 隐晶质石墨的高温碱焙烧法提纯工艺研究[J]. 碳素技术, 2000(1): 12-14.  
[8] 刘建平. 隐晶石墨纯化研究[D]. 长沙: 中南大学资源与生物工程学院, 2004.

▲