

玉米芯掺杂对污泥基活性炭性能的影响

李道静 封莉* 张立秋

(北京林业大学环境科学与工程学院, 北京 100083)

摘要 针对以城市污水厂剩余污泥为原料制备的污泥基活性炭微孔性差、比表面积低的缺陷, 将一定比例玉米芯掺杂到污泥中以期改善活性炭性质。通过对活性炭的比表面积、孔结构、碘值、表面官能团测定以及表面电镜分析, 探讨了不同比例玉米芯掺杂对活性炭物理化学性质的影响, 并以苯酚和硝基苯为目标物, 对比考察所制活性炭对有机物的吸附性能。实验结果表明, 随着玉米芯掺杂比例的提高, 活性炭微孔体积及比表面积明显增大, 但活性炭表面官能团种类及数量变化不明显。所制活性炭表面都以酸性基团为主。结果显示苯酚和硝基苯吸附值与活性炭表面酸性基团含量关系密切, 因此, 玉米芯的掺杂对苯酚和硝基苯的吸附没有明显的促进作用。

关键词 剩余污泥 玉米芯 活性炭 苯酚 硝基苯

中图分类号 X71 **文献标识码** A **文章编号** 1673-9108(2012)03-1010-05

Effects of corncob addition on properties of sludge activated carbon

Li Daojing Feng Li Zhang Liliu

(College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract Due to the poor microporosity and small surface area of activated carbon derived from sewage sludge, corncob was added to improve the properties of the activated carbon. By analyzing the surface area, pore structure, iodine adsorption value, superficial morphology and surface functional groups, the effects of corncob addition on the physicochemical properties of the activated carbons were discussed. Phenol and nitrobenzene were selected as the target pollutants and their adsorption behaviors were studied accordingly. Results indicate that the micropore volume and surface area of the activated carbon are greatly increased by the addition of the corncob but the species and quantities of functional groups don't change much. The surfaces of all the activated carbons are dominated by acid groups. Results indicate that phenol and nitrobenzene adsorption capacities are highly associated with the acid groups and thus are not promoted by the corncob addition.

Key words sewage sludge; corncob; activated carbon; phenol; nitrobenzene

剩余污泥是城市污水处理厂产生的副产物, 产量巨大^[1], 其处理处置已成为城市发展过程中一个亟待解决的环境问题。以剩余污泥制备活性炭, 原料成本低廉, 且能解决污泥处置中的一系列难题, 已成为国内外研究的热点。不过已有研究表明, 污泥基活性炭多呈现比表面积低、微孔性差、中孔居多的特点^[2-5], 其应用受到了限制。因此, 对污泥基活性炭制备的中间过程和方法进行改进以提高污泥基活性炭吸附性能成为国内外研究的重点^[6,7]。这些方法所针对的问题都源于作为原料本身的污泥具有含碳量较低、灰分较高的特性。因此, 提高污泥基活性炭最直接有效的方法是改善原料的性质。研究显示, 在污泥中加入增碳剂能明显改善污泥基活性炭的吸附性能^[6,8], 但目前对增碳剂的具体影响仍没有全面细致的描述。因此, 对加入增碳剂的研究

是污泥基活性炭吸附性能改进研究的新方向, 具有现实意义。玉米芯作为玉米加工过程中的副产品, 2009年我国产量在0.225亿t左右, 资源十分丰富^[9]。以玉米芯为原料制备的活性炭比表面积可达2700 m²/g, 结构以微孔为主, 孔径分布窄^[10]。作为一种农业废弃物, 玉米芯目前仍然没有得到广泛利用。综上, 本实验将玉米芯作为一种增碳剂, 与未消化污泥掺杂制备活性炭, 实现2种废物资源化利用的同时, 探讨玉米芯的掺杂对污泥基活性炭物

基金项目: 国家“863”自由探索项目资助(2008AA06Z309); 北京林业大学杰出人才基金资助项目(BLJC200903)

收稿日期: 2010-07-31; **修订日期:** 2011-02-25

作者简介: 李道静(1986~), 女, 硕士研究生, 主要从事环境污染控制技术方面的研究工作。E-mail: lidaojing45@sina.com

* 通讯联系人, E-mail: fengli_hit@163.com

理化学性质的影响,并选择苯酚和硝基苯为目标物,考察玉米芯的掺杂对有机物吸附的影响。

1 材料与方法

1.1 材料特性分析

实验污泥取自北京市清河污水处理厂,该厂采用倒置 A²/O 工艺处理城市污水,污泥为未经消化的脱水污泥。污泥及玉米芯成分分析见表 1,可以看出,污泥的挥发分含量较高,对于制备活性炭有较高的利用价值,但灰分含量也高。玉米芯的挥发分比污泥稍高,灰分含量低,因此添加到污泥中可以弥补污泥的不足。玉米芯的主要组分为纤维素及半纤维素,占总成分的 70%~80% 左右^[11]。

表 1 污泥与玉米芯的成分分析

Table 1	Components of sewage sludge and corncob			
指标	水分	挥发分	灰分	固定碳
污泥	82	60	32.6	6.8
玉米芯 ^[10]	15	76	1.4	7

1.2 污泥基活性炭的制备方法

将脱水污泥于通风避光处自然风干,玉米芯于烘箱中烘干后,破碎过 3 mm 筛备用。将干燥后的玉米芯与干污泥以不同比例混合,用浓度为 30% 的氯化锌溶液以固液比(干燥污泥和无水氯化锌固体的质量之比)为 1:0.8 的比例浸渍 24 h 后,去除浮液,在 105℃ 条件下烘干 24 h,随后放入马弗炉升温至 600℃ 并保持 60 min,取出产物,稍加冷却后,用 0.1 mol/L 盐酸溶液加热煮沸 20 min,继续用 0.1 mol/L 盐酸溶液反复清洗,随之用蒸馏水清洗至残液成中性。最后干燥,磨碎,过 150 目筛得到粉末活性炭。

1.3 活性炭物理化学性质表征方法

(1)比表面积及孔径分布采用美国康塔公司 QuadraSorb Station 4 型自动比表面积与孔隙度分析仪在 77 K 条件下用液氮吸附的方法测定。

(2)碘值测定方法采用《木质活性炭实验方法 碘吸附值的测定》(GB/T 12496.8-1999)。

(3)电镜分析采用日立公司 S-3400N 型电子扫描电镜分析。

(4)表面基团测定采用 Boehm 滴定法^[12]。

1.4 活性炭苯酚及硝基苯吸附实验

分别取在不同玉米芯掺杂比条件下制备的活性炭 0.20 g(准确至 1 mg)放入干燥的 250 mL 磨口锥

形瓶中,加入 10 mmol/L 的苯酚及硝基苯溶液 50 mL,盖上瓶塞,在 25±5℃ 条件下震荡 2 h,静置 22 h,过滤。苯酚滤液浓度用《木质活性炭实验方法 苯酚吸附值的测定》(GB/T 12496.12-1999)中的方法测定,硝基苯浓度采用紫外分光光度计(上海天美 UV-2600 型)在 268 nm 条件下测定。

2 结果与讨论

2.1 玉米芯掺杂对比表面积及孔结构的影响

图 1 为不同玉米芯掺杂比情况下活性炭的比表面积分布。由图 1 可知,活性炭比表面积主要由微孔面积组成,外表面积较小。随着原料中玉米芯含量的增加,BET 比表面积及微孔面积随之增大,外表面积最初略有增大,随后减小。当玉米芯掺杂比从 0% 增大到 100% 时,BET 比表面积及微孔面积增大近 5 倍,外表面积变化较小。

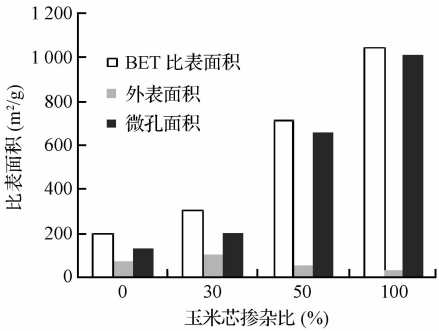


图 1 玉米芯掺杂对比活性炭比表面积的影响
Fig. 1 Effect of corncob addition on surface area of activated carbons

图 2 为不同玉米芯掺杂比情况下活性炭孔体积分布。由图 2 可知,随着玉米芯掺杂比的提高,总孔、微孔及中孔都随之增加,其中微孔增加较明显。

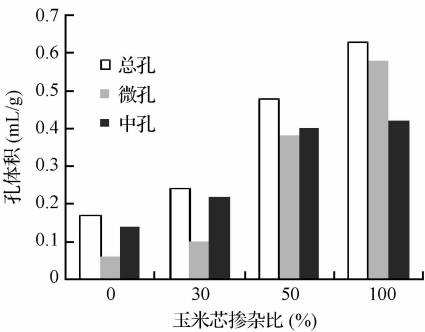


图 2 玉米芯掺杂对比活性炭孔体积的影响
Fig. 2 Effect of corncob addition on pore volume of activated carbons

活性炭碘值是表征活性炭微孔数量的指标。由图 3 可知,随着玉米芯掺杂比的增加,活性炭碘值随之增大。纯污泥制备的活性炭碘值为 307 mg/g,当原料中玉米芯含量为 50% 时,碘值增至 492 mg/g。纯玉米芯制备的活性炭碘值则达到 821 mg/g。

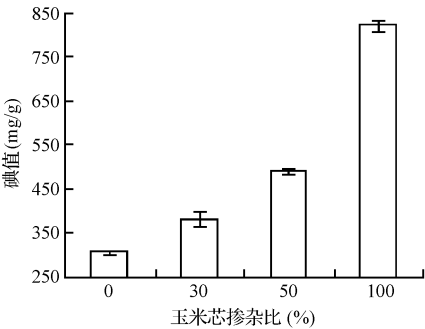


图 3 玉米芯掺杂比对活性炭碘值的影响
Fig. 3 Effect of corncob addition on iodine value of activated carbons

由以上结果均可看出,玉米芯掺杂能明显提高污泥活性炭的微孔性及比表面积。玉米芯的这一作用,可归结于以下 3 个原因。第一,污泥中的无机成分在制备过程中会降低微孔形成速度,使得微孔容积变小,比表面积降低^[13]。掺杂灰分含量相对较少的玉米芯降低了原料中的灰分含量的比例,由此提高了活性炭的微孔体积和比表面积。第二,玉米芯含有污泥所没有的大量纤维素和半纤维素,纤维素在活化过程中链状大分子之间的横向结合被破坏,胶束之间及胶束内部的空隙增加^[14],这一过程为孔隙结构的发展做出了贡献。图 4 为活性炭的电镜扫描图,由图 4 可知,纯污泥制备的活性炭尽管有明显的活化痕迹,但是没有完整的孔隙结构。相比之下,纯玉米芯和掺杂玉米芯所制得的活性炭能看到以玉米芯本身结构为基础而发展的较为良好的孔隙结构。证实了玉米芯纤维素及半纤维素结构在增加活性炭比表面积方面所起的促进作用。第三,玉米芯属于植物类原料,植物类原料内部具有较多天然孔隙,活化时活化剂容易进入到植物内部,并且植物类原料反应性能较好,得到的活性炭具有更大的比表面积^[15]。

2.2 玉米芯掺杂对活性炭表面官能团的影响

以上结果表明,玉米芯掺杂能明显改善污泥基活性炭的比表面积和孔结构。而活性炭吸附污染物性能由其物理性质(比表面积和孔结构)和化学性质(表面官能团)共同决定,孔结构影响活性炭的吸附容量,而表面官能团影响活性炭与污染物之间的

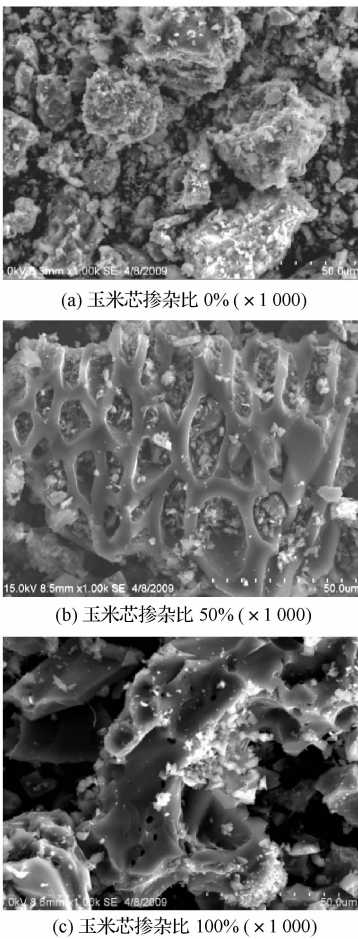


图 4 活性炭电镜图

Fig. 4 Scanning electron micrographs of activated carbon

相互作用力。因此,考察玉米芯掺杂对污泥基活性炭表面官能团的影响也同样重要。由表 2 可知,随着玉米芯掺杂比的不断增加,所制活性炭表面官能团的种类和数量没有规律性的变化,总的来看都以酸性基团为主,碱性基团极少甚至没有。在酸性官能团中,又主要以羧基及酚羟基为主。由此可见,玉米芯的掺杂对表面官能团的种类及数量没有明显的影响。由此推断活性炭的表面化学性质主要与制备方法有关。实验中采用氯化锌活化法制备活性炭,这一方法有利于酸性基团的形成^[16]。

表 2 不同种类活性炭的表面官能团

Table 2 Surface functional groups of different activated carbons (mmol/g)

玉米芯掺杂比 (%)	总酸性基团	酚羟基	羧基	内酯基	总碱性基团
0	2.934	0.855	1.268	0.811	0.000
30	2.218	1.175	1.042	0.000	0.000
50	2.160	1.193	0.967	0.000	0.012
100	2.490	0.471	1.442	0.577	0.000

2.3 玉米芯掺杂对有机物吸附的影响

不同玉米芯掺杂比条件下制备的活性炭对苯酚及硝基苯的吸附情况如图 5 所示。由图 5 可知,随着玉米芯掺杂比的提高,硝基苯吸附值先明显增大,后反而略有降低。苯酚吸附值随着玉米芯掺杂比的提高最初反而降低,后略有升高。从这一结果来看,尽管玉米芯的掺杂明显提高了活性炭的比表面积,苯酚及硝基苯的吸附值却没有随着比表面积的增大而增大。由此推断,苯酚和硝基苯的吸附受活性炭表面化学性质影响较大。观察酸性基团含量变化的曲线可发现,苯酚吸附值的变化与酸性基团含量的变化一致,硝基苯吸附值的变化与酸性基团含量的变化相反,总的来说苯酚吸附值均高于硝基苯吸附值。这一结果说明活性炭表面的酸性基团有利于苯酚的吸附,不利于硝基苯吸附。究其可能原因,一是随着酸性基团含量的增加,活性炭的亲水性加强,水分子的竞争吸附作用也就越强。苯酚的水溶性(83 g/L)远远高于硝基苯的水溶性(1.9 g/L),与活性炭的亲合力更强,而硝基苯则由于水的竞争吸附作用亲和力减弱。二是由于苯酚的电离常数较小($pK_a=9.95$),在吸附体系中($pH\ 5\sim7$)苯酚以分子态存在,此时酚羟基上的氢原子与活性炭表面的酸性含氧基团能够形成氢键,促进苯酚的吸附。由此进一步说明在特定有机污染物的吸附过程中,活性炭的表面化学性质同样发挥着重要的作用,甚至能够克服活性炭孔隙结构的不足,促进污染物的吸附。

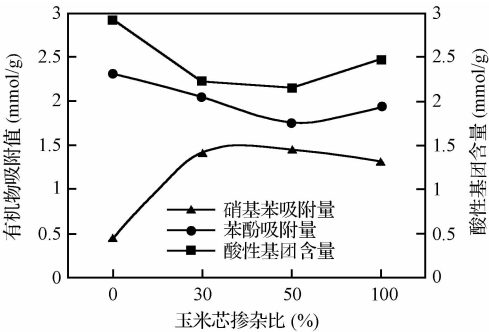


图 5 玉米芯掺杂比对苯酚吸附值及硝基苯吸附值的影响

Fig. 5 Effects of corncob addition on phenol and nitrobenzene adsorption capacity

3 结 论

在污泥基活性炭制备过程中,玉米芯的掺杂可

以明显增加活性炭的微孔数量及比表面积,大大改善了污泥基活性炭的物理性质,但对活性炭表面化学性质影响不大。而苯酚吸附值及硝基苯吸附值受表面酸性基团含量影响较大,因此,单纯掺杂玉米芯对苯酚和硝基苯的吸附没有明显的促进作用。所制活性炭表面酸性基团含量较高,高含量的酸性基团能够促进苯酚的吸附而不利于硝基苯的吸附。

参 考 文 献

[1] 苏铭华. 污泥质废弃物衍生燃料的研制开发. 中国资源综合利用, **2009**, 27(7):14-15
Minghua Su. Research and development of sludge derived fuel. China Resources Comprehensive Utilization, **2009**, 27(7):14-15 (in Chinese)

[2] Smith K. M., Fowler G. D., Pullket S., et al. Sewage sludge-based adsorbents; A review of their production, properties and use in water treatment applications. Water Research, **2009**, 43(10): 2569-2594

[3] Xiaoge Chen, Jeyaseelan S., Graham N. Physical and chemical properties study of the activated carbon made from sewage sludge. Waste Management, **2002**, 22(7): 755-760

[4] Maria J. Martin, Adriana Artola, Ma Dolors Balaguer, et al. Towards waste minimisation in WWTP: Activated carbon from biological sludge and its application in liquid phase adsorption. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, **2002**, 77(7):825-833

[5] Khalili N. R., Vyas J. D., Weangkaew W., et al. Synthesis and characterization of activated carbon and bioactive adsorbent produced from paper mill sludge. Separation and Purification Technology, **2002**, 26(2-3): 295-304

[6] Tay J. H., Chen X. G., Jeyaseelan S., et al. Optimising the preparation of activated carbon from digested sewage sludge and coconut husk. Chemosphere, **2001**, 44(1): 45-51

[7] 任爱玲,王启山,郭斌. 污泥活性炭的结构特征及表面分形分析. 化学学报, **2006**,64(10):1068-1072
Ren Ailing, Wang Qishan, Guo Bin. Structure characterization and surface fractal analysis of sludge activated carbon. Acta Chimica Sinica, **2006**,64(10):1068-1072 (in Chinese)

[8] 吴键,乔华. 利用污水污泥制取活性炭的试验研究. 中国给水排水, **1990**, 6(3):19-23
Wu Jian, Qiao Hua. Study on producing activated carbon from sewage sludge. China Water & Wastewater, **1990**, 6(3):19-23 (in Chinese)

- [9] 曹青,吕永康,鲍卫仁,等. 玉米芯制备高比表面积活性炭的研究. 林业化学与工业, **2005**, 25(1):66-68
Cao Qing, Lu Yongkang, Bao Weiren, et al. Preparation of activated carbon with high specific surface area from corn cob. Chemistry and Industry of Forest Products, **2005**, 25(1):66-68 (in Chinese)
- [10] 田宜水,孟海波. 农作物秸秆开发利用技术. 北京:化学工业出版社, **2008**
- [11] 易守连,潘丽军,杨培周,等. 玉米芯纤维素、半纤维素分离及水解成可发酵性糖初步研究. 包装与食品机械, **2009**, 27(6):35-40
Yi Shoulian, Pan Lijun, Yang Peizhou, et al. Separating cellulose and hemicelluloses and hydrolyzing the pure cellulose to fermentable sugars. Packaging and Food Machinery, **2009**, 27(6):35-40 (in Chinese)
- [12] Tsai Jiun-Horng, Chiang Hsiu-Mei, Huang Guan-Yinag, et al. Adsorption characteristics of acetone, chloroform and acetonitrile on sludge-derived adsorbent, commercial granular activated carbon and activated carbon fibers. Journal of Hazardous Materials, **2008**, 154(1-3):1183-1191
- [13] 陈仁辉,邵素华. 活性炭的无机成分——活性炭的无机成分对其制造过程和性能的影响. 炭素, **1995**, (3):28-35
Chen Renhui, Zhao Suhua. The effect of inorganic composition on preparation and properties of activated carbon. Carbon, **1995**, (3):28-35 (in Chinese)
- [14] 立本英机,安部郁夫. 活性炭的应用技术. 南京:东南大学出版社, **2002**
- [15] 王新征. 活性炭材料的制备与研究. 天津:河北工业大学出版社, **2003**
- [16] 刘一星. 木质废弃物再生循环利用技术. 北京:化学工业出版社, **2005**