

# 污泥基活性炭-甲醇工质对吸附/解吸特性

公绪金<sup>1\*</sup>,董玉奇<sup>1</sup>,李伟光<sup>2</sup> (1.哈尔滨商业大学能源与建筑工程学院,黑龙江 哈尔滨 150028;2.哈尔滨工业大学环境学院,黑龙江 哈尔滨 1500090)

**摘要:** 将市政生物污泥资源转化与吸附制冷能效提升相交叉融合,通过炭素前驱体进行复配、KOH催化炭化及磷酸催化活化相结合的压块炭改进工艺对污泥基活性炭的孔结构进行原位调控,制备了4种新型污泥基活性炭(WNC-4/3/2/1);对比研究了以污泥炭和甲醇制冷剂为工质对的吸附制冷床的吸附/脱附循环、制冷量及制冷功率变化特性.结果表明:KOH和磷酸浸渍过程可分别促进微孔及中孔结构的发育,WNC-4的总孔、微孔及中孔容积分别达到0.6960,0.1641和0.5319 cm<sup>3</sup>/g,比表面积与孔结构容积水平的同步提升与甲醇制冷剂吸附/脱附量呈良好的相关性( $R^2 > 0.90$ ).基于Langmuir吸附等温模型( $R^2 = 0.9939$ )计算的最大吸附量 $Q_L^*$ 达到(552.67±23.83)mg/g;基于Sokoda-Suzuki方程计算的40min内的平衡吸附量和脱附量分别为(372.94±9.504)和(412.55±8.309)mg/g.脱附温度为100℃时,WNC-4吸附制冷系统的稳定脱附量、制冷量和制冷功率分别达到(328.81±10.74)mg/g,(300.34±9.81)kJ/kg和(600.68±19.62)kJ/(kg·h).

**关键词:** 市政生物污泥;活性炭;吸附制冷;甲醇;制冷量

中图分类号: X705,TU992.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-6923(2021)08-3626-09

**Adsorption/desorption characteristics of sludge-based activated carbon and methanol.** GONG Xu-jin<sup>1\*</sup>, DONG Yu-qi<sup>1</sup>, LI Wei-guang<sup>2</sup> (1.School of Energy and Civil Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150028, China; 2.School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China). *China Environmental Science*, 2021,41(8): 3626~3634

**Abstract:** Interdisciplinary research was conducted between sewage sludge reclamation and adsorption refrigeration. Pore structure regulation was investigated using sewage sludge as the main carbon precursor, and effects of KOH-catalytic carbonization and phosphoric-acid catalytic activation were clarified. And four new types of sludge-based activated carbons (WNC-4/3/2/1) were prepared by innovative procedure. Performances in terms of adsorption/desorption capacities, refrigerating capacities and refrigerating power were conducted, based on WNC-methanol adsorption refrigeration working pair. Results suggested that the impregnation process of KOH and phosphoric acid resulted in increasing of microporous and mesoporous structures, respectively. Especially, total-, micro- and meso-porous volumes of the new carbon WNC-4 researched to 0.6960, 0.1641 and 0.5319 cm<sup>3</sup>/g, respectively, which was prepared by combined catalysis of KOH and phosphoric acid. The correlation analysis between the specific surface area/pore structure distribution and  $Q_L^*$  showed that degree of mesoporous volumes have the most significant correlation with methanol adsorption capacity ( $R^2 > 0.90$ ). The maximum adsorption capacity ( $Q_L^*$ ) calculated by Langmuir adsorption isotherm model ( $R^2 = 0.9939$ ) reached to 552.67±23.83 mg/g. The equilibrium adsorption and desorption capacities within 40min obtained by Sokoda-Suzuki equation were (372.94±9.504) and (412.55±8.309) mg/g, respectively. The desorption capacity, refrigerating capacity and power reached to (327.95±10.56)mg/g, (299.55±7.87)kJ/kg and (599.10±8.15) kJ/(kg·h), respectively, under 100℃ of desorption temperature.

**Key words:** sewage sludge; activated carbon; adsorption refrigeration; methanol; refrigerating capacity

环境领域内以市政生物污泥资源化为核心的生物质能源开发利用<sup>[1-2]</sup>,以及制冷空调领域内以吸附式制冷技术为代表的非电式制冷技术<sup>[3-6]</sup>,已成为解决资源环境及能源问题的优良方案.

其中,以市政生物污泥为炭素前体物的污泥基活性炭材料已广泛应用于吸附科学、能源开发、生态修复及农业科学研究及工程中.吸附式制冷技术作为一种节能型的绿色制冷技术,其以环保友好型吸附工质对为基础,可有效利用低品位热能(60℃~150℃)进行制冷,为低品位热能的回收和高效利用

提供了一条有效途径.其中,以活性炭-甲醇为工质对的吸附制冷系统实现高能效的关键在于真空条件下活性炭与甲醇蒸气之间的吸附-脱附循环的高效性及稳定性.吸附-脱附循环是促进甲醇制冷剂在制冷蒸发器和冷凝器之间的流动及相态变化的动力,起到制冷压缩机的作用.活性炭与甲醇之间的平

收稿日期:2021-01-20

**基金项目:**国家自然科学基金资助项目(51708162);2020年度哈尔滨商业大学青年学术骨干支持计划项目(2020CX06);黑龙江省普通本科高等学校青年创新人才培养计划项目(UNPYSCT-2018131)

\* 责任作者,博士,kimkung@126.com

衡吸附/脱附量与吸附制冷量及制冷功率呈正相关。但目前,由于吸附-脱附效能及稳定性不足所造成的制冷效率偏低一直是制约吸附式制冷技术关键瓶颈问题.前期相关研究证实:基于压块工艺的孔结构原位调控是实现强化活性炭吸附制冷材料高效性、稳定性及传热传质特性的有效途径<sup>[3]</sup>。

基于上述分析,环境领域内市政污泥资源转化(炭材料制备)可为吸附制冷系统提供新型炭材料,针对该交叉领域的研究目前尚属空白.基于此,本文拟将环境工程领域的市政生物污泥资源化与制冷空调领域的吸附制冷能效提升相交叉融合.上述领域的交叉融合研究,具有重要的理论及实际应用价值.但目前该交叉领域内,单纯以市政污泥为炭素前驱体的活性炭材料在孔结构分布特性、产率、比表面积及传热性能等方面仍存在不足<sup>[7]</sup>.基于此,本文旨在通过市政污泥基活性炭的制备工艺优化及结构调控,探究污泥基复配活性炭结构调控对甲醇吸

附制冷过程中的吸附/解吸特性的影响。

1 材料与方法

1.1 市政污泥特性参数

本文所采用的市政污泥来源于哈尔滨市文昌污水处理厂的离心脱水后的生物污泥,其物化特性参数见表 1。

表 1 市政污泥物化特性参数  
Table 1 Physical and chemical characteristics of sewage sludge

| 特性参数           | 数值         | 特性参数            | 数值         |
|----------------|------------|-----------------|------------|
| $M_a$ (wt%)    | 81.02±3.24 | $FC_{ad}$ (wt%) | 27.58±2.58 |
| $M_{ad}$ (wt%) | 3.67±0.62  | $A_{ad}$ (wt%)  | 30.72±3.35 |
| $V_{ad}$ (wt%) | 38.02±3.47 | 热值 (MJ/kg)      | 13.29±2.17 |

注： $M_a$ :新鲜污泥含水率; $M_{ad}$ :干燥污泥含水率; $V_{ad}$ :挥发性固体含量; $FC_{ad}$ :固定碳; $A_{ad}$ :灰分。

1.2 污泥基活性炭制备及表征

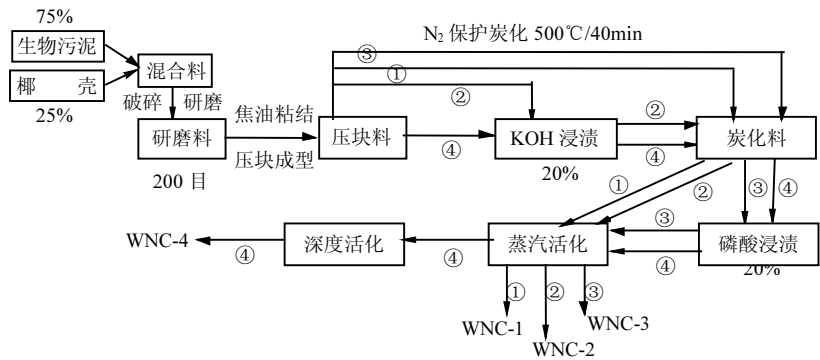


图 1 活性炭制备流程  
Fig.1 Preparation method of sewage sludge-based activated carbons

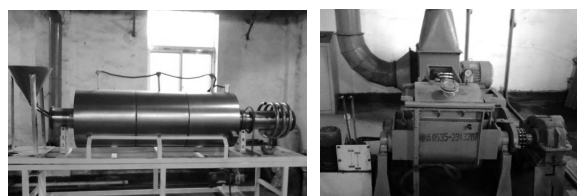
市政污泥基活性炭材料的制备方法如图 1 所示。由于单纯以市政污泥为炭素前驱体制备的活性炭材料的产率较低,表面积及孔容水平低于木质及煤质活性炭.因此,本文在制备以市政污水处理厂干化生物污泥为主要炭素前驱体(75%)时,添加了 25% 的椰壳粉末作为添加物质。

此外,强化传热和强化传质是提升吸附制冷系统的制冷量和制冷功率的两个关键点;在强化传热方面,将活性炭床进行致密化(压块成型等过程)是提升炭材料传热的一种有效途径.因此,本文采用了区别于常规管式炉制备粉末活性炭的方法,即采用了具有致密化过程的压块活性炭制备工艺路线.图 2

为产量为 100kg 级的炭化炉(图 2(a), $D\times L=0.50m\times 1.80m$ )和活化炉(图 2(b), $V=0.3m^3$ )进行污泥基活性炭的制备.以上改进方法旨在实现市政污泥资源化的基础上,进一步增强污泥基活性炭对甲醇制冷剂的吸附/脱附性能及吸附床传热性能。

如图 1 所示,本文通过不同的制备工艺共制备了 4 种污泥基活性炭.其中,污泥基炭 WNC-1 主要经过了炭化和蒸汽活化过程.WNC-2 和 WNC-3 制备过程分别增加了氢氧化钾(KOH)浸渍和磷酸浸渍阶段.WNC-4 则采用 KOH 与磷酸联合浸渍及深度活化过程.以 WNC-4 为例,污泥基炭材料的制备过程如下:

(1)在研磨设备中分别将炭素前驱体(市政污水处理厂干化生物污泥、椰壳)研磨成 90%可通过 200 目筛网的粉末料;然后以质量比为 75%干化污泥+25%椰壳的比例进行充分混合。



(a) 炭化装置

(b) 活化装置

图 2 活性炭制备中试装置

Fig.2 Pilot plant for activated carbon preparation

(2)向混合料内添加一定质量比例的焦油(15%)作为粘结剂,然后通过干法成型处理设备的螺旋输送机输送至两个压辊之间,通过高压挤压成压块料,成型压力为 15MPa;成型料粉碎再经破碎至 5~20mm 的压块成型破碎料。

(3)将压块成型破碎料浸渍于体积浓度为 20% 的 KOH 溶液中,浸渍比为 500mL/(kg 破碎料),浸渍时间为 1.0h。

(4)KOH 浸渍料经过低温烘干(80℃)后,在炭化炉(图 2(a))内以氮气作为保护环境,以 5℃/min 的升温速率升温至 500℃,保持温度 40min 后得到炭化料。

(5)氮气环境下炭化炉降温到常温后,再将炭化料浸渍于 20%的磷酸溶液中,浸渍比为 500mL/(kg 炭化料),浸渍时间为 0.5h。

(6)磷酸浸渍料经过低温烘干(80℃)后,在活化炉(图 2(b))内以水蒸气为活化剂(0.6mL/(h·kg));以 15℃/min 的升温速率升温至 850℃,保持温度 120min;进一步升高温度至 900℃,保持 30min,得到成品活性炭样品 WNC-4。

采用 ASAP2020 全自动分析仪表征样品的比表面积及孔结构分布参数<sup>[8]</sup>。炭样表面的酸性含氧官能团及碱性基团的含量采用 Boehm 滴定法进行测定,以碱标准溶液(0.05mol/L)的消耗量为表面酸性官能团的探针;并使用盐酸标准溶液(0.05mol/L)的消耗量来表征活性炭样品表面的碱性基团<sup>[2]</sup>。各类指标测定采用三次平行试验的总体均值及标准偏差进行统计分析。

### 1.3 活性炭-甲醇吸附/脱附特性表征装置与方法

采用液位法测定 4 种污泥基活性炭材料在真空条件下对甲醇气体的吸附/脱附速率及等温线,实验装置如图 3 所示。测试装置由填装活性炭样品的吸附床( $D \times H=110 \times 530 \text{mm}$ ,高 500mm)、液位蒸发器(有效容积 1300mL,液位量程 0~1000mL)、二级真空泵(OLF750AF)、真空隔膜阀、压力传感器及电磁阀们组成。其中,吸附床为不锈钢材质,内设 9 排导热翅片、主/辅传质管(DN20/DN15)和 U 型循环水路(DN20)。

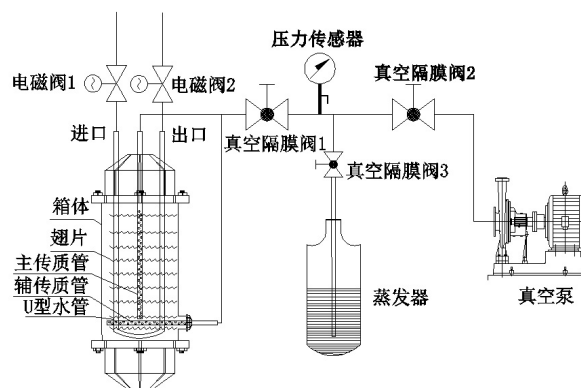


图 3 活性炭-甲醇吸附/脱附特性实验装置

Fig.3 Experimental apparatus for adsorption/desorption characteristics of activated carbon and methanol

测试系统工作时为真空环境,基本过程包括:

(1)系统抽真空:向蒸发器内灌注甲醇液体(600g)并关闭隔膜阀 3;将待测定的活性炭样品( $W_{AC}=1250 \text{g}$ )填入吸附床内;向 U 型循环水路内通入 100℃的热水对吸附床进行加热升温,压力稳定后关闭热水循环;然后开启真空隔膜阀 1 和 2 对系统抽真空。

(2)系统初始状态调整:开启真空隔膜阀 3,当吸附床压力稳定至设定压力时,关闭真空泵和隔膜阀 1/2;标记此时蒸发器液位为  $V_0$ 。

(3)冷却吸附:向 U 型循环水路内通入冷却水( $25 \pm 2$ )℃,开启隔膜阀 1 和 3;根据设定实验时间间隔,记录蒸发器液位体积  $V_1$ ;通过公式  $Q_{AD} = \rho(V_0 - V_1)/W_{AC}$  计算甲醇吸附量,记录系统相对压力( $P/P_0$ )。

(4)加热脱附:开启热水循环(100℃)对吸附床加热脱附,释放出的甲醇气体在蒸发器中冷凝;根据设定实验时间间隔,记录蒸发器液位体积  $V_2$ ;通过公式  $Q_{DE} = \rho(V_2 - V_1)/W_{AC}$  计算脱附量。

通过上述(1)~(3)过程进行活性炭-甲醇吸附等温线的测定,实验过程中以系统相对压力( $P/P_0$ )为横

坐标.通过上述(1)~(4)的过程,对不同类型活性炭-甲醇体系的吸附/脱附速率进行测定,横坐标为设定的吸附/脱附时间(min).

#### 1.4 吸附等温模型及吸附动力学方程

采用公式(1) Langmuir 吸附等温模型对活性炭-甲醇吸附等温线进行拟合.

$$Q_L = \frac{k_L \cdot Q_L^* \cdot \left(\frac{p}{p_0}\right)}{1 + k_L \cdot \left(\frac{p}{p_0}\right)} \quad (1)$$

式中: $Q_L$  为甲醇吸附量,mg/g; $K_L$  为 Langmuir 吸附等温常数; $Q_L^*$  为基于 Langmuir 吸附等温模型计算的最大吸附量,mg/g; $p$  为气体压力,Pa; $p_0$  为饱和状态气体压力,Pa.

采用公式(2) Sokoda-Suzuki 方程计算设定的吸附/脱附循环时间内活性炭-甲醇的平衡吸附/脱附量及吸附速率常数<sup>[9]</sup>.

$$Q(t) = Q^* - (Q^* - Q_{ini}) \cdot \exp(-k \cdot t) \quad (2)$$

$$k = \frac{15D_{S_0}}{R_p^2} \cdot \exp\left[\frac{-E_a}{RT}\right] \quad (3)$$

式中: $Q(t)$  为  $t$  时刻的甲醇吸附/脱附量,mg/g; $t$  为时间,min; $Q^*$  为平衡吸附/脱附量,mg/g; $Q_{ini}$  为初始吸附/脱附量,mg/g; $k$  为吸附速度常数,min<sup>-1</sup>; $D_{S_0}$  为表面扩散系数,m<sup>2</sup>/s; $E_a$  为表面扩散活化能,J/mol; $R_p$  为吸附剂颗粒平均直径,m; $T$  为开尔文温度,K.

利用公式(4)在不同脱附温度及制冷时间下,分别计算不同工质对的制冷量及制冷功率.

$$Q_{ref} = \frac{V \cdot \Delta H_{ev}}{W_{AC}} \quad (4)$$

$$N_{ref} = \frac{Q_{ref}}{t_{ad}}$$

式中: $Q_{ref}$  为单位质量吸附剂的制冷量,kJ/kg; $V$  为吸附剂的脱附工质(制冷剂)量, L/kg; $\Delta H_{ev}$  为制冷剂在蒸发温度下的汽化潜热,722.53J/mL; $W_{AC}$  为吸附剂用量; $N_{ref}$  为吸附剂制冷功率,kJ/kg·h; $t_{ad}$  为吸附剂制冷时间,min.实验数据处理采用 Origin2018 和 SPSS 进行统计,平均值取 3 次重复性实验数据.

## 2 结果与讨论

### 2.1 污泥基活性炭孔结构分布特性

#### 2.1.1 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线及比表面积 图 4(a)中的

N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线变化趋势表明:4 种污泥基活性炭均存在脱附回滞区域( $P/P_0 > 0.2$ ),表明均存在一定程度的中孔结构发育.其中,WNC-4 呈现显著的 IV 型等温线,表明其中孔结构可能得到了较好的发育;当相对压力  $P/P_0$  接近 1.0 时,其对应的 N<sub>2</sub> 吸附量( $Q_N$ )达到 500.271cm<sup>3</sup>/g-STP;WNC-3 次之(361.52cm<sup>3</sup>/g-STP).

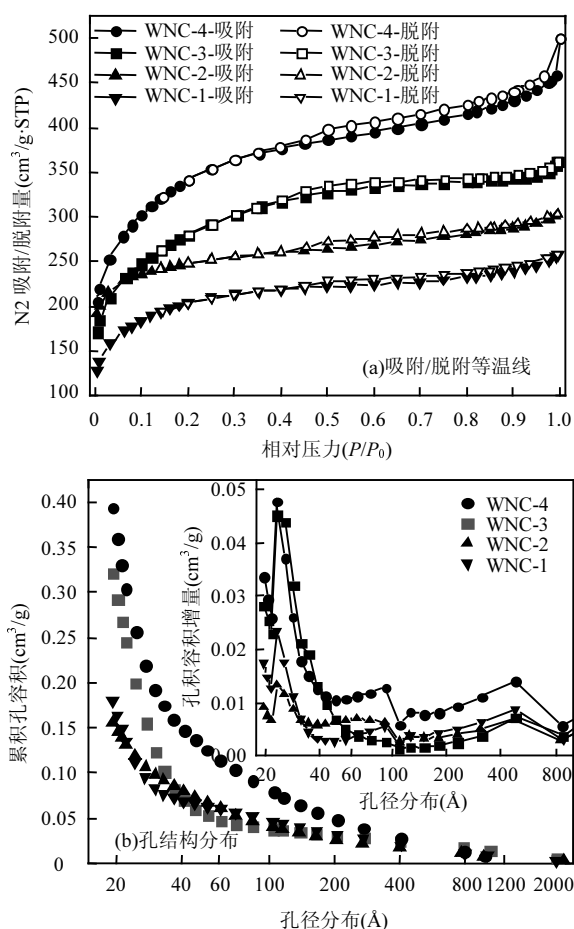


图 4 N<sub>2</sub> 吸附等温线及孔结构分布特性

Fig.4 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms and pore structure distributions

表 2 中根据吸附等温线计算的比表面( $S_{BET}$ )的变化趋势与 N<sub>2</sub> 吸附量一致:WNC-4(1011.09m<sup>2</sup>/g)>WNC-3(990.87m<sup>2</sup>/g)>WNC-2(841.22m<sup>2</sup>/g)>WNC-1(713.65m<sup>2</sup>/g).通过上述  $Q_N$  和  $S_{BET}$  的表征结果证实,与 WNC-1 相比,单独在炭化前增加 KOH 浸渍(WNC-2),及单独在活化前增加磷酸浸渍(WNC-3)可以进一步提高活性炭的  $S_{BET}$  和  $Q_N$ ;且磷酸浸渍对  $Q_N$  和  $S_{BET}$  的促进程度高于 KOH 浸渍.

2.1.2 孔结构分布特性 由图 4(b)和表 2 可知,WNC-1 的微孔容积(0.1327cm<sup>3</sup>/g)占总孔容积

(0.3877cm<sup>3</sup>/g)的比例为 34.23%.KOH 浸渍过程促进了 WNC-2 的总孔(0.4579cm<sup>3</sup>/g)和微孔容积(0.2716cm<sup>3</sup>/g)的提升,但其中孔容积较 WNC-1 下降了 0.0687cm<sup>3</sup>/g;这进一步表明 KOH 浸渍过程促进了

后续形成更加丰富的微孔结构的微细孔道基础.相关研究亦证实:通过 KOH 与炭素前驱体进行浸渍,可提高有机物质的热化学反应活性及材料内部孔隙的形成<sup>[10-11]</sup>.

表 2 活性炭样品孔结构分布及物化特性参数表  
Table 2 Pore structure distribution and surface physico-chemical properties of carbons

| 参数                                          | 污泥基活性炭  |           |           |           |
|---------------------------------------------|---------|-----------|-----------|-----------|
|                                             | WNC-4   | WNC-3     | WNC-2     | WNC-1     |
| 比表面积 $S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$  | 1011.09 | 990.87    | 841.22    | 713.65    |
| 总孔容积 $V_{\text{T}}(\text{cm}^3/\text{g})$   | 0.6960  | 0.5425    | 0.4579    | 0.3877    |
| 微孔容积 $V_{\text{mi}}(\text{cm}^3/\text{g})$  | 0.1641  | 0.1214    | 0.2716    | 0.1327    |
| 中孔容积 $V_{\text{mes}}(\text{cm}^3/\text{g})$ | 0.5319  | 0.4211    | 0.1863    | 0.2550    |
| BJH- $V_{\text{ads}}(\text{cm}^3/\text{g})$ | 0.3931  | 0.3213    | 0.1555    | 0.1807    |
| BJH- $V_{\text{des}}(\text{cm}^3/\text{g})$ | 0.3976  | 0.3297    | 0.1632    | 0.1852    |
| $D(\text{\AA})$ (4V/A by BET)               | 22.987  | 21.901    | 21.773    | 21.728    |
| $D(\text{\AA})$ (4V/A-BJH adsorption)       | 34.149  | 29.980    | 40.734    | 34.549    |
| $D(\text{\AA})$ (4V/A-BJH desorption)       | 33.458  | 29.297    | 37.971    | 33.826    |
| 含氧酸性官能团(mmol/g)                             | 羧基      | 6.21±0.15 | 6.82±0.11 | 4.68±0.12 |
|                                             | 酚羟基     | 4.14±0.13 | 4.72±0.06 | 4.27±0.11 |
|                                             | 内脂基     | 0.32±0.08 | 0.40±0.03 | 0.16±0.06 |
| 碱性基团(mmol/g)                                |         | 5.22±0.09 | 4.36±0.14 | 8.25±0.16 |

注:  $V_{\text{mes}} = V_{\text{T}} - V_{\text{mi}}$ ; BJH- $V_{\text{ads}}$ :基于BJH模型根据氮气吸附等温线计算的孔容积增量(孔径分布范围在17.000 至3000.000Å). BJH- $V_{\text{des}}$ : 基于BJH模型根据氮气脱附等温线计算的孔容积增量(孔径分布范围在17.000 至3000.000Å).

磷酸浸渍过程则显著促进了 WNC-3 中孔结构的发育程度,其中孔容积(0.4211cm<sup>3</sup>/g)较 WNC-1 和 WNC-2 分别提升了 0.2348 和 0.1661cm<sup>3</sup>/g.但与 KOH 浸渍炭(WNC-2)相比,磷酸催化活化过程产生的扩孔作用造成了 WNC-4 微孔容积的下降.

当 KOH 和磷酸浸渍联合时,WNC-4 的总孔(0.6960cm<sup>3</sup>/g)及中孔(0.5319cm<sup>3</sup>/g)容积均显著提升,并保持了一定的微孔(0.1641cm<sup>3</sup>/g)水平容积.这主要是因为 KOH 催化炭化过程中形成的更加丰富的微孔结构,在磷酸催化活化和深度活化阶段形成了更加丰富的中孔结构.表 2 表明基于 BJH 模型计算的孔容积增量(17.000~3000.000Å)的变化趋势与上述情况基本一致.

对图 4(b)中孔隙容积增量曲线的分析则进一步表明:WNC-4 的中孔容积主要由分布在 20~90Å 和 120~420Å 范围的孔结构构成. WNC-3 的中孔容积则主要由 20~90Å 范围内的孔结构构成.因此,磷酸催化活化在一定程度上促进了 120~420Å 范围的孔结构的形成.

2.1.3 表面有机官能基团变化性 炭材料制备工艺的改进也会对炭表面的化学性质产生影响.因此,

本文采用 Boehm 滴定法对比分析了 4 种污泥基活性炭表面含氧酸性官能团和碱性基团的变化,如表 2 所示,KOH 浸渍过程促进了 WNC-2 表面碱性基团含量的升高最为显著,达(8.25±0.16) mmol/g.磷酸单独浸渍及与 KOH 联合浸渍过程则分别显著促进了 WNC-3 和 WNC-4 表面的羧基含量;碱性基团的含量则较 WNC-2 降低.

2.2 污泥基活性炭-甲醇吸附/解吸速率

2.2.1 甲醇气体吸附量变化特性 由图 5(a)可知,甲醇吸附量均随吸附时间逐渐升高.其中,WNC-2 在最开始 5min 内的吸附量增加速率最大.但 WNC-4 和 WNC-3 在 5min 之后的吸附量显著提升;当吸附时间达到 40min 时,对应的甲醇气体吸附量分别达到 367.57 和 322.10mg/g;显著优于 WNC-2 (273.08mg/g)和 WNC-1(187.26mg/g).

针对吸附时间与吸附量的 Sokoda-Suzuki 动力学方程拟合表明,相关性系数  $R^2$  均大于 0.98. 如表 4 所示,基于 Sokoda-Suzuki 动力学拟合曲线计算的平衡吸附量顺序为 :WNC-4(372.94±9.50)mg/g> WNC-3(335.59±8.69)mg/g> WNC-2(307.06±24.31) mg/g> WNC-1(208.84±16.69)mg/g;对应的吸附速率

常数分别为(0.08558±0.00764)、(0.07813±0.00669)、(0.05278±0.0113)5 和(0.05967±0.01202) min<sup>-1</sup>.

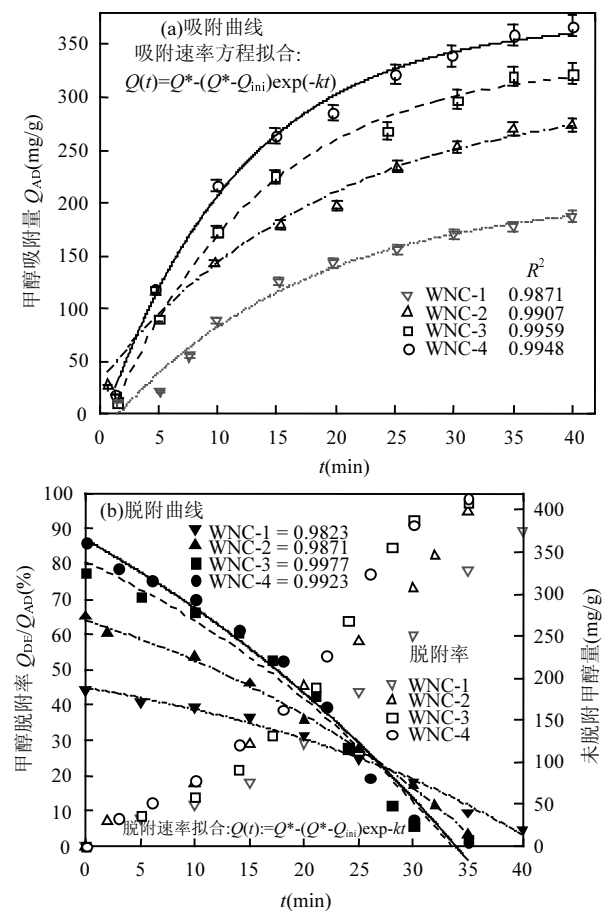


图 5 甲醇气体吸附量变化特性

Fig.5 Variation characteristics of adsorption capacities for methanol vapor

图 5(b)所示为未脱附甲醇量及脱附率变化曲线。从甲醇脱附率的变化情况可知,在升温脱附的前 10min 内,4 种活性炭对应的甲醇脱附率相差不大 (<8%);之后 WNC-4 和 WNC-3 对应的甲醇脱附率较 WNC-2/1 的上升幅度更加显著.当达到 30min 时,WNC-3 和 WNC-4 的脱附率(量)已分别达到 92.43%(300.17mg/g) 和 91.01%(328.13mg/g); 此时,WNC-1 和 WNC-2 对应的脱附率为 59.70%和 73.20%.

继续延长脱附时间至 35min 时,WNC-4 和 WNC-3 的脱附率基本接近;对应的脱附率、量分别为 WNC-4(98.43%、354.85mg/g)>WNC-3(97.50%、316.63mg/g)>WNC-2(94.88%、227.47mg/g)> WNC-1(78.32%、146.07mg/g).基于此,本文后续在循环脱附-吸附阶段选定的脱附时间为 35min.

表 3 甲醇气体吸附速率常数

Table 3 Adsorption rate constants of methanol vapor

| 炭样    | $R^2$  | $Q^*$<br>(mg/g) | $k$<br>(min)    |
|-------|--------|-----------------|-----------------|
| WNC-1 | 0.9871 | 208.84±16.69    | 0.05967±0.01202 |
| WNC-2 | 0.9907 | 307.06±24.31    | 0.05278±0.01135 |
| WNC-3 | 0.9959 | 335.59±8.687    | 0.07813±0.00669 |
| WNC-4 | 0.9948 | 372.94±9.504    | 0.08558±0.00764 |

此外,经过公式(3)所得甲醇在不同类型活性炭表面的扩散系数( $15D_{S0}/R_p^2$ )拟合结果表明: WNC-4(189.18±34.18)s<sup>-1</sup>>WNC-3(153.45±19.57) s<sup>-1</sup>>WNC-2(89.12±44.52)s<sup>-1</sup>>WNC-1(29.65±18.56) s<sup>-1</sup>.甲醇在中孔发达的 WNC-4 和 WNC-3 上表面扩散显著,表明中孔分布在表面扩散中发挥了重要优势.

通过分析可知,孔结构分布对污泥基活性炭-甲醇工质对的平衡吸附/脱附量及速率有着显著的影响.WNC-2 较高的微孔容积水平 (0.2716cm<sup>3</sup>/g)促进了其微孔结构内的甲醇气体的毛细凝聚作用,从而促进了其在吸附初期(5min)的吸附量快速增加;但总孔及中孔容积水平的不足,则限制了后续甲醇气体的吸附总量及速率.随着中孔容积水平的提升,甲醇气体在 WNC-4 和 WNC-3 的孔道内的扩散速率( $15D_{S0}/R_p^2$ ),吸附量及脱附率也随之升高.

2.3 甲醇气体吸附/解吸等温线拟合

2.3.1 吸附/解吸等温线 由图 6 可知,随着相对压力( $P/P_0$ )的升高,各类活性炭对甲醇气体的吸附量均呈上升趋势;当  $P/P_0$  大于 0.25 时,吸附量逐渐趋于稳定.针对 4 类活性炭吸附曲线的 Langmuir 等温模型拟合表明,相对系数均大于 0.99.如表 4 所示,基于 Langmuir 方程计算的最大吸附量( $Q_L^*$ )顺序为: WNC-4(552.67±23.83)mg/g>WNC-3(411.37±10.08) mg/g>WNC-2(343.52±5.909) mg/g>WNC-1 (283.71±6.543) mg/g.

表 4 工质对等温线拟合

Table 4 Fitting of working pairs adsorption isotherms

| 炭样    | Langmuir 等温线拟合参数 |                |             |                |
|-------|------------------|----------------|-------------|----------------|
|       | $R^2$            | $Q_L^*$ (mg/g) | $K_L$       | c              |
| WNC-1 | 0.9930           | 283.71±6.543   | 89.43±34.12 | -0.3732±0.1024 |
| WNC-2 | 0.9969           | 343.52±5.909   | 51.65±10.99 | -0.259±0.0564  |
| WNC-3 | 0.9958           | 411.37±10.08   | 31.18±7.568 | -0.072±0.0598  |
| WNC-4 | 0.9939           | 552.67±23.83   | 16.88±5.066 | 0.0227±0.0709  |

**2.3.2 吸附/解吸相关性分析** 图 6(b)所示为孔容分布与 Langmuir 最大甲醇气体吸附量  $Q_L^*$  相关性拟合曲线. 拟合过程中同时引入了前期研究中获得的煤质活性炭 GHUM 的相关数据<sup>[8]</sup>. 拟合结果表明, 总孔、中孔及微孔容积与  $Q_L^*$  的线性相关性系数  $R^2$  存在较大的差异, 顺序为中孔 ( $R^2=0.9001$ ) > 总孔 ( $R^2=0.8413$ ) > 微孔 ( $R^2=0.1402$ ). 说明中孔结构的发育程度与  $Q_L^*$  的相关性较好 ( $R^2>0.85$ ), 总孔容积与  $Q_L^*$  的相关性次之; 但微孔容积水平与  $Q_L^*$  的相关性并不显著. 这表明, 单纯的通过微孔容积水平选择用于甲醇吸附制冷系统的活性炭并不合理, 更应在保证总孔及中孔容积水平的基础上, 尽量选取微孔容积水平较高的活性炭, 以提高总体吸附量和吸附初期的吸附速率<sup>[3,12-13]</sup>.

前期相关研究证实<sup>[8]</sup>, 微孔结构 (<2nm) 凝聚作用和中孔 (2~50nm) 结构内的扩散速率对促进炭材料吸附甲醇气体均具有重要影响. 而本文制备的 WNC-4 型活性炭较其他类型炭具有更高的孔容积水平, 且中、微孔同步发育程度高, 因而具有更好的微孔凝聚和中孔扩散速率. 因此, WNC-4 对甲醇具有较大的吸附/脱附量和较快的速率.

如表 2 和图 6(c) 结果所示,  $S_{BET}$  的增加与  $Q_L^*$  的增长趋势保持了一定的线性相关性, 拟合系数  $R^2$  达到 0.9156. 酸性及碱性基团与  $Q_L^*$  的线性相关性拟合结果则表明, 表面有机官能基团含量的变化与  $Q_L^*$  的线性相关并不显著 ( $R^2<0.60$ ).

基于上述分析可知, 本文提出的改进工艺路线提升甲醇吸附量的关键在于比表面积与孔容积水平的同步提升, 及孔结构分布范围的有效拓展.

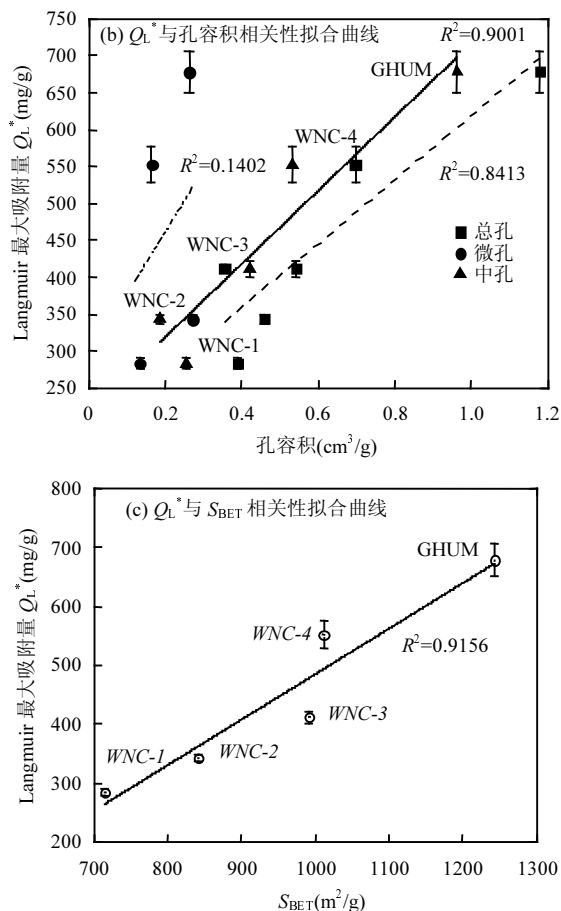
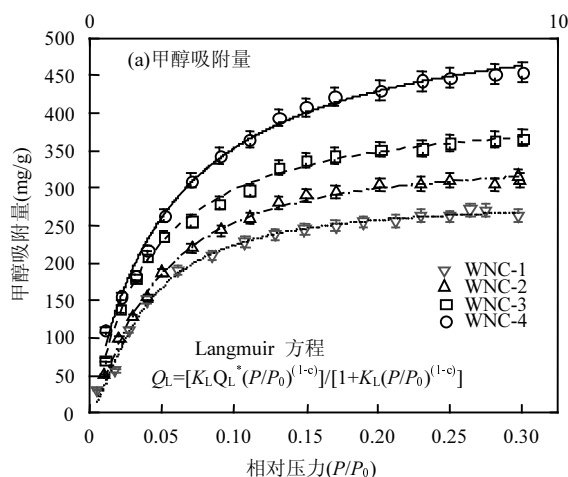


图 6 甲醇吸附等温线拟合

Fig.6 Adsorption isotherm of methanol vapor

## 2.4 制冷床吸附/解吸循环特性

以活性炭为吸附剂的吸附制冷系统的吸附-脱附过程是不断循环的, 从而实现循环制冷过程. 活性炭-甲醇组成的吸附制冷工质对的循环吸附-脱附过程的稳定性相对较好, 并可在长期使用中保持性能的相对稳定. 因此, 本文选择了稳定制冷期内的连续三个吸附-脱附循环中, 不同类型污泥基活性炭对甲醇气体吸附量动态变化过程. 在本阶段各吸附床的循环总时间均选定为 60min, 以保证各炭床均能较好的实现脱附过程, 以进行横向对比分析. 但当吸附速率快的炭床达到吸附量峰值时, 吸附床将被切换至升温脱附模式. 图 7(a) 所示为实际制冷床内甲醇气体吸附/脱附量变化曲线.

由图 7(a) 可知, WNC-1 分别在 29、91 和 149min 时达到吸附峰值, 均值为  $(140.55 \pm 1.53)$  mg/g. WNC-2 在 25、85 和 144min 处达到峰值, 均值为  $(175.51 \pm 3.26)$  mg/g. WNC-3 和 WNC-4 的峰值出现时间基本接近, 均值亦较 WNC-1/2 显著提升, 分别达

到(246.18±2.27)mg/g 和(308.45±8.84)mg/g. 和制冷功率见表 5.结果表明,WNC-4-甲醇工质对的制冷能效优于其他类型活性炭.

基于不同类型活性炭构建的工质对的制冷量

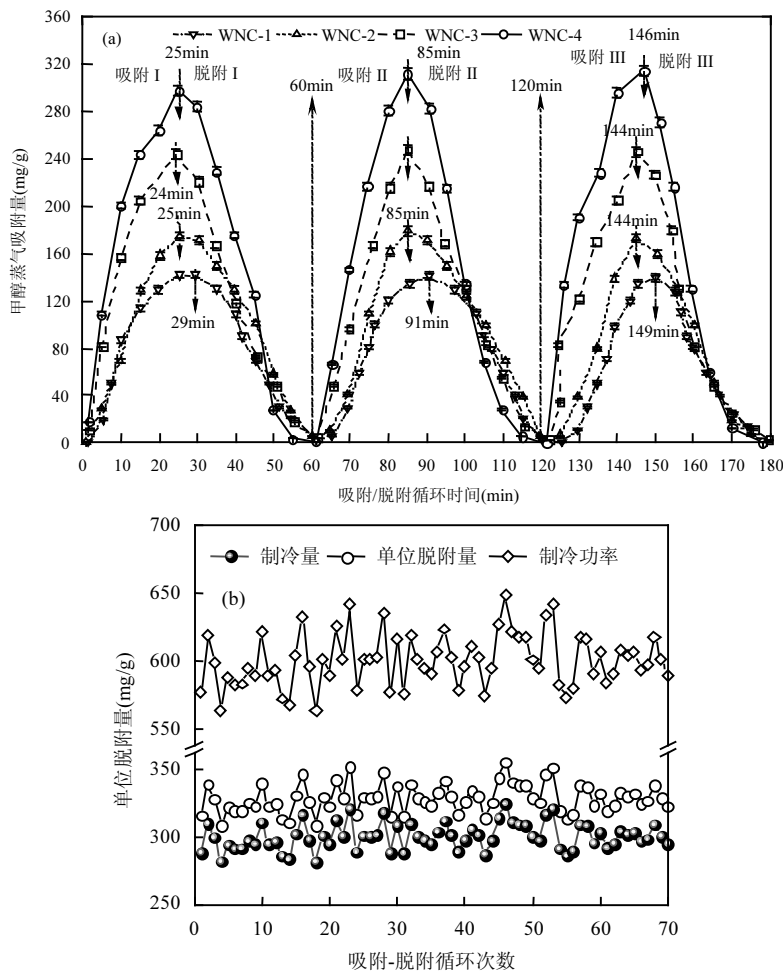


图 7 实际制冷床内甲醇气体吸附/脱附量变化特性

Fig.7 Variation characteristics of adsorption-desorption capacities for methanol vapor

表 5 吸附工质对的单位脱附量、制冷量及制冷功率

Table 5 Desorption capacities, refrigerating capacities and cooling efficiencies of adsorption working pairs

| 工质对      | 单位脱附量 $Q$<br>(mg/g) | 制冷量 $Q_{ref}$<br>(kJ/kg) | 制冷功率 $N_{ref}$<br>(kJ/kg·h) |
|----------|---------------------|--------------------------|-----------------------------|
| WNC-1-甲醇 | 140.55±1.53         | 128.38±1.39              | 256.77±2.79                 |
| WNC-2-甲醇 | 175.51±3.26         | 160.32±2.98              | 320.64±5.96                 |
| WNC-3-甲醇 | 246.18±2.27         | 224.87±2.07              | 449.75±4.15                 |
| WNC-4-甲醇 | 308.45±8.84         | 281.75±8.07              | 563.50±16.15                |

以 WNC-4 为研究对象,统计在长期吸附-脱附制冷循环过程中吸附/脱附量及制冷能效的稳定性.统计分析结果(图 7(b))表明:经历 70 次循环吸附-脱附过程,吸附床的单位脱附量  $Q$  达到(328.81±10.74)mg/g,对应的制冷量和制冷功率的变化范围为(300.34±9.81)kJ/kg 和(600.68±19.62)kJ/(kg·h).

### 3 结论

3.1 以市政生物污泥(75%)和椰壳(25%)为混合炭素前体物的活性炭材料的制备工艺改进研究发现,KOH 催化炭化和磷酸催化活化过程分别促进了微孔及中孔容积的提升.

3.2 当 KOH 和磷酸浸渍联合时,WNC-4 的总孔及中孔容积均显著提升,并保持了一定的微孔容积;中孔容积主要由分布在 20~90Å 和 120~420Å 范围的孔结构构成.

3.3 针对 WNC-4,基于 Sokoda-Suzuki 方程计算甲醇平衡吸附量为(372.94±9.50)mg/g,吸附速率常数为(0.08558±0.00764)min<sup>-1</sup>.100℃下,脱附时间为 35min 时,甲醇脱附率(量)为 98.43%(354.85mg/g).基

于 Langmuir 方程计算的最大吸附量( $Q_L^*$ )为  $(552.67 \pm 23.83) \text{ mg/g}$ .

3.4 比表面积、孔容积水平与  $Q_L^*$  的相关性较高, 其中,  $S_{\text{BET}}$  和中孔容积水平的线性相关性系数( $R^2$ )分别达到 0.9156 和 0.9001. 但炭表面酸性及碱性基团含量与  $Q_L^*$  的线性相关性并不显著( $R^2 < 0.60$ ).

3.5 脱附温度为  $100^\circ\text{C}$  时, WNC-4-吸附制冷系统稳定运行阶段的脱附量、制冷量和制冷功率分别达到  $(328.81 \pm 10.74) \text{ mg/g}$ 、 $(300.34 \pm 9.81) \text{ kJ/kg}$  和  $(600.68 \pm 19.62) \text{ kJ/(kg} \cdot \text{h)}$ .

#### 参考文献:

- [1] 周天水, 崔荣煜, 王东田, 等. 市政污泥和工业污泥资源化处置利用技术 [J]. 环境科学与技术, 2016, 39(S2): 251-255.  
Zhou T, Cui R, Wang D, et al. Resource utilization and disposal technology of municipal and industrial sludge [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 39(S2): 251-255.
- [2] Wu C, Li L, Zhou H, et al. Effects of chemical modification on physicochemical properties and adsorption behavior of sludge based activated carbon [J]. Journal of environmental sciences, 2021, 100: 340-52.
- [3] 公绪金, 董玉奇. 孔结构分布对活性炭-甲醇工质对吸附制冷特性的影响 [J]. 制冷学报, 2020, 41(5): 48-57.  
Gong X, Dong Y. Effect of pore structure distribution on adsorption refrigeration with activated carbon-methanol working pair [J]. Journal of Refrigeration, 2020, 41(5): 48-57.
- [4] 彭佳杰, 潘权稳, 葛天舒, 等. 太阳能热驱动的吸附式冷热联供系统性能测试 [J]. 上海交通大学学报, 2020, 54(7): 661-7.  
Peng J, Pan Q, Ge T, et al. Performance test of an adsorption cooling and heating cogeneration system driven by solar thermal energy [J]. Journal of Shanghai Jiaotong University, 2020, 54(7): 661-667.
- [5] Pinto S P, Karanam P, Raghavendra B G, et al. Development and studies of low capacity adsorption refrigeration systems based on silica gel-water and activated carbon-R134a pairs [J]. Heat & Mass Transfer, 2019, 55(2): 513-531.
- [6] Rivero Pachó A M, Critoph R E, Metcalf S J. Study of thermal conductivity and geometry wall contact resistance effect of granular active carbon for refrigeration and heat pumping systems [J]. Heat Transfer Engineering, 2016, 37(7/8): 720-728.
- [7] Guo C, Ding L, Jin X, et al. Application of response surface methodology to optimize chromium (VI) removal from aqueous solution by cassava sludge-based activated carbon. Journal of Environmental Chemical Engineering [J]. 2021, 9(1): 104785.
- [8] 公绪金, 董玉奇, 李伟光. 原位载铁中孔活性炭吸附 As 和天然有机物效能 [J]. 中国环境科学, 2019, 39(9): 3857-3865.  
Gong X, Dong Y, Li W. Adsorption of As and natural organic matter by in situ iron loaded mesoporous activated carbon [J]. China Environmental Science, 2019, 39(9): 3857-3865.
- [9] Dieng B, Solly M L, Cisse M L. Influence of operating temperatures on the solar adsorption refrigeration machine using the activated carbon-methanol pair [J]. International Journal of Advanced Research, 2020, 8(7): 250-259.
- [10] Li W, Gong X, Wang K, et al. Adsorption characteristics of arsenic from micro-polluted water by an innovative coal-based mesoporous activated carbon [J]. Bioresource technology, 2014, 165: 166-73.
- [11] Gong X, Li Y, Dong Y, et al. Arsenic adsorption by innovative iron/calcium in-situ-impregnated mesoporous activated carbons from low-temperature water and effects of the presence of humic acids [J]. Chemosphere, 2020, 250: 126275.
- [12] Zhao C, Wang Y, Li M, et al. Impact of three different enhancing mass transfer operating characteristics on a solar adsorption refrigeration system with compound parabolic concentrator [J]. Renewable Energy, 2020, 152: 1354-1366.
- [13] Sur A, Pandya S, Sah R P, et al. Influence of bed temperature on performance of silica gel/methanol adsorption refrigeration system at adsorption equilibrium [J]. Particulate Science and Technology, 2020, 1: 1-8.

**作者简介:** 公绪金(1985-), 男, 山东临沂人, 讲师, 博士, 主要从事活性炭材料产业化、市政污泥资源化、饮用水深度处理及吸附制冷技术研究. 发表论文 30 余篇.