

ZnCl₂ 催化污泥活性炭的正交实验及热动力学分析

彭蕾¹, 张其武^{1,2}, 刘心中¹, 翁晴¹, 刘惠萍³, 余根鼎¹

(1. 福建工程学院 生态环境与城市建设学院, 福建 福州 350118;

2. 日本东北大学 多元物质科学研究所, 宫城 仙台 980-8577;

3. 福建金中闽环保节能工程有限公司, 福建 福州 350000)

摘要: 以城市污水厂脱水污泥为原料, 采用 ZnCl₂ 活化法制备污泥活性炭, 以品红吸附值及比表面积为评价指标设计正交实验。结果表明: 主要影响因素为热解温度, ZnCl₂ 浓度, 浸泡时间及固液比的影响较小。最佳制备条件为: 热解温度 550 °C, ZnCl₂ 浓度 3 mol/L, 浸泡时间为 5 h, 固液比 1:3。采用 Coats-Redfern 积分法对 ZnCl₂ 活化后的污泥热失重过程中 450 °C ~ 650 °C 温度段进行分析, 该温度段在 $n=2$ 时方程拟合线性较好。反应活化能为 146.04 KJ/mol, 频率因子为 $3.95 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, 动力学方程为: $\frac{d\alpha}{dt} = 3.95 \times 10^7 \exp\left(-\frac{17565.9191}{T}\right) (1-\alpha)^2$ 。

关键词: 污泥; 活性炭; 正交实验; 热动力学; ZnCl₂

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 1672-4348(2014)06-0551-06

Orthogonal experiment and thermodynamical analysis of ZnCl₂ catalyzed sludge activated carbon

Peng Lei¹, Zhang Qiwu^{1,2}, Liu Xinzong¹, Weng Qing¹, Liu Huiping³, Yu Gending¹

(1. College of Ecological Environment and Urban Construction, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China;

2. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan;

3. Fujian Jin Zhongmin Environmental Protection and Energy Saving Co., Ltd, Fuzhou 350000, China)

Abstract: Sludge activated carbon was prepared by ZnCl₂ activation using dewatered sludge of a municipal wastewater treatment plant as the raw material. An orthogonal test was conducted by using the adsorption property of fuchsin and specific surface area as the evaluation indicators. The main influential factor of preparing the sludge activated carbon is pyrolysis temperature, followed by the concentration, the soaking time of the activator and the solid-liquid ratio. The optimum preparation conditions were pyrolysis temperature of 550 °C, ZnCl₂ concentration of 3 mol/L, soaking time of 5h, and solid-liquid ratio of 1:3, respectively. The integral method of Coats-Redfern was employed to analyse the pyrolysis process of the sludge activated by ZnCl₂ at the temperature range of 450 ~ 650 °C. A kinetic equation of $\frac{d\alpha}{dt} = 3.95 \times 10^7 \exp\left(-\frac{17565.9191}{T}\right) (1-\alpha)^2$ was presented. The results indicate that the linearity fits well during the temperature range when $n=2$ with the activation energy and the frequency factor being 146.04 kJ/mol and $3.95 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, respectively.

Keywords: sewage sludge; activated carbon; orthogonal experiment; thermodynamics; ZnCl₂

收稿日期: 2014-10-28

基金项目: 福建工程学院科研发展基金项目(GY-Z11059); 福建省科技厅科技重大项目(2011H6001); 福建工程学院科研启动基金(GY-Z14016)

第一作者简介: 彭蕾(1987-), 女(汉), 河南南阳人, 实验师, 硕士, 研究方向: 固体废弃物资源化。

城市生活污水处理逐步得到了普及,但却没有真正消除污染,而是把污染物转移到了污泥当中,这使得污泥当中含有大量的有机物质及微生物。如果污泥得不到妥善处置,污泥里面的有机物质及微生物类很可能将二次污染环境。相反,污泥里面的有机物质是制备活性炭吸附剂的前提,如果污泥能够制备成活性炭加以利用,则能够达到以废治废的目的。国内外的很多研究者将污泥作为原料,采用不同的催化剂及活化方法将污泥制备成活性炭后用于废水、废气等的去除。陈建发等人^[1]利用工业污泥,以 $ZnCl_2$ 为活化剂,采用微波活化的方式制备活性炭,发现活性炭对含铬废水有较好的处理效果。曹群等人^[2]以市政污泥及玉米秸秆为原料, $ZnCl_2$ 为活化剂高温热解制备活性炭,通过对垃圾渗滤液尾液动态吸附实验表明污泥基活性炭深度处理效果良好。李璐等人^[3]利用剩余污泥及玉米芯为原料,采用 $ZnCl_2$ 为活化剂制备污泥活性炭,实验表明污泥活性炭可以显著提高臭氧对氯苯甲酸的氧化去除效果。F. Rozada 等人^[4]以剩余污泥及废旧轮胎为原料制备活性炭,产物的最高碘值可达 1 358.5 mg/g。国内外研究中关于热分解的方法主要有管式炉加热和微波加热,常用的活化剂主要有 $ZnCl_2$ 、 H_3PO_4 、 H_2SO_4 等,大部分的研究表明 $ZnCl_2$ 活化剂制得的活性炭不仅产率高,并且可以在较低温度下得到孔隙结构发达的活性炭^[5]。

印染废水是一种排放量大,成分复杂,色度深,毒性大的工业废水,酸性品红是其中的一种三苯甲烷染色剂,广泛用于棉、人造纤维、纸张、皮革、丹宁、羊毛等的印染。因酸性品红在溶液中容易电离出阳离子 Na^+ ,使本身变成带负电荷的阴离子而被称为酸性染色剂,用碱、亚硫酸等可以使酸性品红褪色,但大部分无法破坏其共轭结构而容易使其恢复色度。活性炭对酸性品红可以起到很好的去除效果。

本实验利用城市生活污水处理厂的脱水污泥为原料,采用 $ZnCl_2$ 为催化剂,通过管式电阻炉对污泥进行热解活化,以酸性品红的吸附值及活性炭的比表面积为评价指标,研究污泥活性炭对印染废水中酸性品红的去除效果及影响因素。

1 实验部分

1.1 实验仪器与材料

101A-2E 型鼓风干燥箱、KTL1400-III 型管式电阻炉、SHZ-82 型恒温振荡器、TU1901 型紫外分光光度计、JW-BK 型静态氮吸附仪、ALC-210.4 型分析天平、STA449F3 型热分析仪。

品红($C_{20}H_{19}N_3$, AR)、氯化锌($ZnCl_2$, AR)、盐酸(HCl, AR)、污泥取自某污水处理厂脱水机后脱水污泥,含水率 80.34%,灰分 43.62%,挥发分 48.64%。

1.2 实验方法

将烘干至恒重的污泥研磨后过 100 目筛,将过筛后的污泥与 $ZnCl_2$ 溶液混合,在 40 °C 下浸渍一定的时间后置于干燥箱中烘干。将烘干后的污泥放入管式炉的坩埚中,以 200~300 mL/min 的速率通入 N_2 保护,管式炉的升温速率为 15 °C/min。产物冷却取出后用 3 mol/L 的 HCl 清洗产物 3 次,再用蒸馏水反复洗涤直至出水 pH > 5,以去除可溶性的残渣及残留的 Zn^{2+} 及 Cl^- 等。得到的产物低温干燥至恒重后即得污泥活性炭。将得到的污泥活性炭置于 100 mg/L 的品红溶液中,于常温下振荡 24 h 后过滤,测定滤液的吸光度。

1.3 实验设计

为了研究污泥活性炭的活化过程、热解过程对产物本身及对品红的吸附影响,本实验选取了可能对产物及吸附有较大影响的因素:活化剂浓度、活化时的固液比、热解过程的温度以及活化剂浸泡时间作为研究因素,各个因素取 3 个水平,选取 4 因素 3 水平的正交实验表 $L_9(3^4)$ 设计正交实验。正交实验因素水平表及正交实验表如表 1、表 2 所示。

表 1 正交实验因素水平表

Tab. 1 Factors and levels of orthogonal design

水平	因素			
	ZnCl ₂ 浓度/ (mol · L ⁻¹)	固液比	热解温度/ °C	浸泡时间/ h
1	1	1:1	450	1
2	3	1:2	550	3
3	5	1:3	650	5

表2 正交实验表

Tab. 2 Details of orthogonal experiments

实验 编号	因素			
	ZnCl ₂ 浓度/ (mol · L ⁻¹)	固液比	热解温度/ ℃	浸泡时间/ h
1-1	1	1:1	450	1
1-2	1	1:2	550	3
1-3	1	1:3	650	5
1-4	3	1:1	550	5
1-5	3	1:2	650	1
1-6	3	1:3	450	3
1-7	5	1:1	650	3
1-8	5	1:2	450	5
1-9	5	1:3	550	1

1.4 结果讨论

根据正交实验设计,所得活性炭的比表面积及其对酸性品红的吸附值如表3所示,对正交实验进行分析的结果如表4所示。

表3 正交实验结果表

Tab. 3 Results of orthogonal experiments

实验 编号	因素				品红 吸附值/ (mg · g ⁻¹)	比表 面积/ (m ² · g ⁻¹)
	ZnCl ₂ 浓度/ (mol · L ⁻¹)	固液比	热解 温度/ ℃	浸泡 时间/ h		
1-1	1	1:1	450	1	16.3	291.7
1-2	1	1:2	550	3	30.7	362.6
1-3	1	1:3	650	5	28.1	354.9
1-4	3	1:1	550	5	39.6	437.8
1-5	3	1:2	650	1	32.6	385.8
1-6	3	1:3	450	3	29.5	356.9
1-7	5	1:1	650	3	28.5	348.4
1-8	5	1:2	450	5	25.4	336.0
1-9	5	1:3	550	1	34.2	408.2

表4反映对品红吸附值影响最大的因素是活性炭热解过程的热解温度,其次是 $ZnCl_2$ 浓度;对污泥活性炭的比表面积影响最大的也是热解温度,其次是 $ZnCl_2$ 浓度。品红吸附值的最佳条件: $ZnCl_2$ 浓度 3 mol/L,固液比 1:3,热解温度 550 ℃,

活化剂浸泡时间 5 h;污泥活性炭比表面积最佳条件: $ZnCl_2$ 浓度 3 mol/L,固液比 1:3,热解温度 550 ℃,活化剂浸泡时间 5 h。说明污泥活性炭的比表面积与品红吸附值的变化趋势较一致,活性炭比表面积大有利于对品红的吸附。

表4 正交实验结果计算表

Tab. 4 Calculation results of orthogonal experiments

指标	水平	因素			
		ZnCl ₂ 浓度/ (mol · L ⁻¹)	固液比	热解 温度/ ℃	浸泡 时间/ h
品红 吸附值	K_{1j}	25.03	28.13	23.73	27.70
	K_{2j}	33.90	29.57	34.83	29.57
	K_{3j}	29.37	30.60	29.73	31.03
	R_j	8.87	2.47	11.10	3.33
活性炭 比表面积	K_{1j}	336.40	359.30	328.20	361.90
	K_{2j}	393.50	361.47	402.87	355.97
	K_{3j}	364.20	373.33	363.03	376.23
	R_j	57.10	14.03	74.67	20.27

$ZnCl_2$ 对污泥活化的机理比较复杂,通常认为有几种机制:第1种是活化剂在浸泡污泥时对污泥的润胀作用^[6],有利于污泥热解时造孔及增大表面积,充分的浸泡时间有利于润胀污泥,正交实验的结果也正是取最长浸泡时间 5h 时,品红吸附值及活性炭比表面积最大;第2种是污泥热解时 $ZnCl_2$ 通过缩聚反应或交联反应等帮助污泥脱离结构单元的侧链和含氧官能团的分解,从而实现造孔作用^[7]。 $ZnCl_2$ 的浓度较小时,造孔主要以微孔为主,随着 $ZnCl_2$ 浓度的增大,微孔会扩展成中孔甚至大孔。而活性炭吸附作用主要依靠微孔进行,所以 $ZnCl_2$ 浓度较大反而会降低比表面积及品红吸附值,正交实验结果的最优水平是中间值 3 mol/L。热解温度过大或过小同样影响活性炭的性能,正交实验结果显示热解温度取中间水平 550 ℃时活性炭性能最好。这是因为温度低缩聚反应或交联反应难以发生,而温度过高则会使 $ZnCl_2$ 挥发,失去活化效果,同时也会使碳素损失,灰分增大,这些都不利于活性炭孔结构的生长。

2 污泥热解动力学分析

$ZnCl_2$ 催化污泥热解的机理比较复杂,国内

外的学者对污泥本身热解或燃烧机理的研究较多^[8-9],但对 $ZnCl_2$ 催化污泥热解过程的研究较少。热解温度对 $ZnCl_2$ 催化污泥制备活性炭的影响最大,对某个温度段污泥热解动力学研究有利于污泥热解制备活性炭的理论研究及工艺开发。本文对 $ZnCl_2$ 活化后的污泥进行热重分析, N_2 为保护气氛,以 $\alpha-Al_2O_3$ 为参比物,升温速率为 $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,从常温加热至 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 。

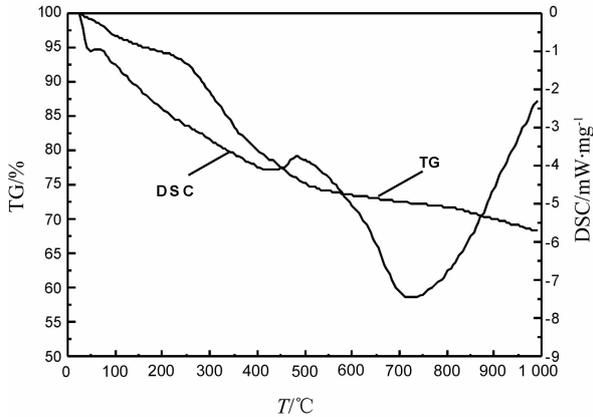


图 1 污泥的 TG 和 DSC 曲线

Fig. 1 The TG and DSC curves of sewage sludge

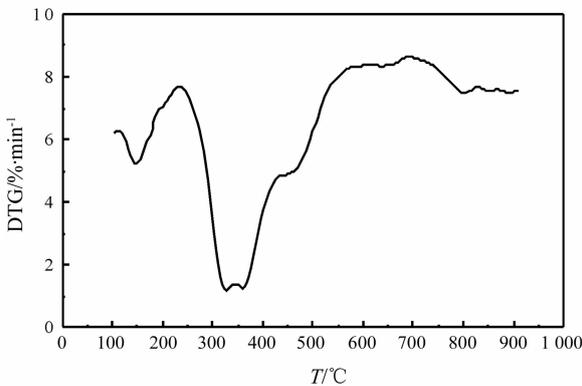


图 2 污泥的 DTG 曲线

Fig. 2 The DTG curve of sewage sludge

2.1 污泥热重结果分析

结合污泥的 TG 及 DSC 曲线,我们可以在污泥的 DTG 曲线上总结得出经 $ZnCl_2$ 活化后的污泥热分解分为 3 个阶段:室温至 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 至 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 至 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 。污泥的热解不能用单一的机理函数进行描述,在 DTG 峰值前后应采用不

同的热解机理模型^[10]。在正交实验阶段研究的温度对象为 $450\sim 650\text{ }^\circ\text{C}$,此温度阶段处于 DTG 曲线的第 2 个峰值之后,可以用一个机理函数进行描述。本文将用 Coats-Redfern 积分法求出 $450\text{ }^\circ\text{C}\sim 650\text{ }^\circ\text{C}$ 温度段的动力学参数。

2.2 污泥的热动力学分析

用 $\frac{d\alpha}{dt} = Kf(\alpha)$ 动力学方程来描述热失重过程,根据 Arrhenius 公式 $K = Ae^{-\frac{E}{RT}}$ 得 $\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-\frac{E}{RT}}f(\alpha)$ ^[11-12],其中 K 为反应速率常数, min^{-1} ; A 为频率因子, s^{-1} ; E 为反应活化能, J/mol ; R 为理想气体常数, $8.314\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; T 为热力学温度, K ; α 为相对失重 ($\alpha = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_\infty}$), W_0 为起始质量, W 为 t 时刻的质量, W_∞ 为最终质量。

根据常用的固态反应动力学模式,热失重用简单反应级数模型 $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ 表示 (n 可选择 1 级、1.5 级、2 级),升温速率 $\beta = dT/dt$,则 $\beta = \frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-\frac{E}{RT}}(1 - \alpha)^n$,对公式积分并变换后得:

$$\text{当 } n = 1 \text{ 时, } \ln \left[-\frac{\ln(1 - \alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT}$$

$$\text{当 } n \neq 1 \text{ 时, } \ln \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2(1 - n)} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT}$$

$$\text{对于大部分反应, } \frac{E}{RT} \gg 1, \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \approx 1. \text{ 令 } A = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right], B = -\frac{E}{R}, X = 1/T,$$

$$Y = \ln \left[-\frac{\ln(1 - \alpha)}{T^2} \right] (n = 1), \text{ 或 } Y = \ln \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2(1 - n)} \right] (n \neq 1), \text{ 则有 } Y \text{ 与 } X \text{ 呈线性关系,依据线性拟合相关系数最高的方程的斜率和截距求活化能 } E \text{ 和频率因子 } A.$$

由图 3、图 4、图 5 及表 5 可以得出 $450\sim 650\text{ }^\circ\text{C}$ 温度段方程拟合线性在反应级数 $n = 2$ 时最好,反应级数模型 $f(\alpha) = (1 - \alpha)^2$,这与张强^[11]的研究中 1~2 之间的反应级数能够较好描

述污泥的热解反应相符。该阶段的反应活化能为 $E = 146.04 \text{ KJ/mol}$, 频率因子 $A = 3.95 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, 这与范海宏研究中碱解污泥在同等温度下的活化能数值水平基本相当^[13]。因此, 450 ~ 650 °C 温度段的反应动力学方程为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 3.95 \times 10^7 \exp\left(-\frac{17565.9191}{T}\right) (1 - \alpha)^2.$$

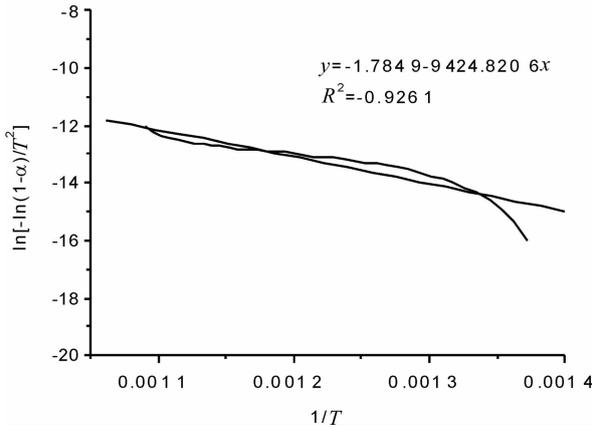


图 3 450 ~ 650 °C 阶段热解动力学拟合直线图 ($n = 1$)

Fig. 3 The pyrolysis kinetics fitting straight line graph from 450 °C to 650 °C ($n = 1$)

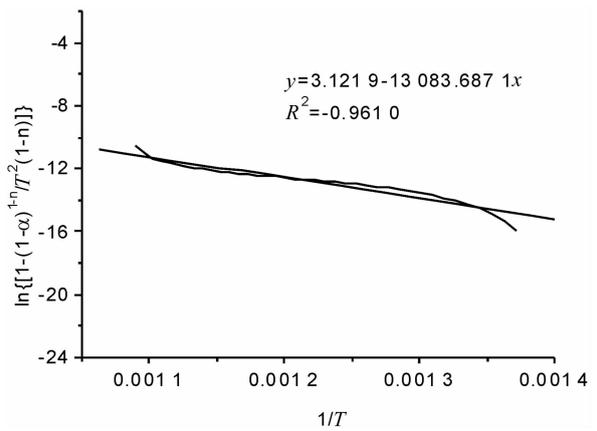


图 4 450 ~ 650 °C 阶段热解动力学拟合直线图 ($n = 1.5$)

Fig. 4 The pyrolysis kinetics fitting straight line graph from 450 °C to 650 °C ($n = 1.5$)

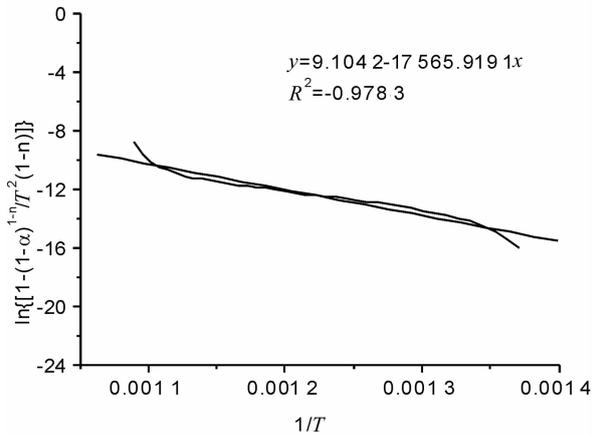


图 5 450 ~ 650 °C 阶段热解动力学拟合直线图 ($n = 2$)

Fig. 5 The pyrolysis kinetics fitting straight line graph from 450 °C to 650 °C ($n = 2$)

表 5 污泥热解动力学拟合结果

Tab. 5 The fitting results of pyrolysis kinetics parameters of sewage sludge pyrolysis

热解阶段	反应级数 n	线性拟合方程 $Y = A + BX$	相关系数 R^2	活化能 $E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	频率因子 A/s^{-1}
450 ~ 650 °C	1	$Y = -1.7849 - 9424.8206X$	-0.9261	78.36	3.95×10^2
	1.5	$Y = 3.1219 - 13083.6871X$	-0.9610	108.78	7.42×10^4
	2	$Y = 9.1042 - 17565.9191X$	-0.9783	146.04	3.95×10^7

3 结论

1) 在 ZnCl_2 的催化下, 污泥基活性炭成品的比表面积与活性炭对品红吸附值的变化趋势基本一致, 活性炭比表面积大有利于对品红的吸附。

2) 对品红吸附值及活性炭比表面积影响从大到小的因素依次是污泥热解温度、 ZnCl_2 浓度、活化剂浸泡时间及固液比。污泥活性炭制备的最佳条件是: ZnCl_2 浓度 3 mol/L, 固液比 1:3, 热解温度 550 $^\circ\text{C}$, 活化剂浸泡时间为 5 h。

3) 污泥的 TG、DSC、DTG 曲线反映: 经 ZnCl_2

活化后的污泥热分解可分为 3 个阶段: 室温至 220 $^\circ\text{C}$ 、220 ~ 650 $^\circ\text{C}$ 、650 ~ 950 $^\circ\text{C}$ 。正交实验研究的温度段 450 ~ 650 $^\circ\text{C}$ 处于 DTG 曲线的第二个峰值之后, 可以用一个机理函数进行描述。

4) 450 ~ 650 $^\circ\text{C}$ 温度段在反应级数 $n = 2$ 时方程拟合线性最好, 反应级数模型 $f(\alpha) = (1 - \alpha)^2$, 该阶段的反应活化能为 146.04 kJ/mol, 频率因子为 $3.95 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, 反应动力学方程为: $\frac{d\alpha}{dt} = 3.95 \times 10^7 \exp\left(-\frac{17565.9191}{T}\right) (1 - \alpha)^2$ 。

参考文献:

- [1] 李建发, 陈艺敏, 林常青, 等. 微波法制备工业污泥含碳吸附剂及其除铬性能[J]. 环境工程学报, 2014, 8(10): 4419 - 4426.
- [2] 曹群, 李炳堂. 污泥基活性炭深度处理垃圾渗滤液的研究[J]. 工业水处理, 2014, 34(9): 29 - 32.
- [3] 李璐, 封莉, 张立秋. 污泥基活性炭催化臭氧氧化对氯苯甲酸效能[J]. 环境工程学报, 2014, 8(9): 3613 - 3619.
- [4] Rozada F, Otero M, Moran A, et al. Activated carbons from sewage sludge and discarded tyres: Production and optimization [J]. Journal of Hazardous Materials B, 2005, 124: 181 - 191.
- [5] 李鑫, 李伟光, 王广智, 等. 基于 ZnCl_2 活化法的污泥基活性炭制备及其性质[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2013, 44(10): 4362 - 4370.
- [6] 柯玉娟. 污泥活性炭的制备、表征及其对 Cr(VI)、Cu(II) 的吸附研究[D]. 上海: 东华大学, 2009.
- [7] 黄铮. 城市污水厂污泥制备活性炭及其吸附性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009.
- [8] Nowicki L, Stolarek P, Olewski T, et al. Mechanism and kinetics of sewage sludge pyrolysis by thermogravimetry and mass spectrometry analysis [J]. Chem Process Eng, 2008, 29(3): 813 - 825.
- [9] 邵瑞华, 房平. 城市污水处理厂污泥制备活性炭过程中活化污泥的热解动力学[J]. 过程工程学报, 2013, 13(2): 217 - 223.
- [10] Stasta P, Boran J. Thermal processing of sewage sludge [J]. Applied Thermal Engineering, 2006, 26: 1420 - 1426.
- [11] 张强, 邢智炜, 刘欢, 等. 不同深度脱水污泥的热解特性及动力学分析[J]. 环境化学, 2013, 32(5): 839 - 846.
- [12] Liu Liheng, Lin Yan, Liu Yuanyuan, et al. Removal of methylene blue from aqueous solutions by sewage sludge based granular activated carbon: Adsorption equilibrium, kinetics, and thermodynamics [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2013, 58(8): 2248 - 2253.
- [13] 范海宏, 苏琦, 韩丁, 等. 利用同步热分析仪研究碱解污泥的燃烧特性[J]. 环境工程学报, 2011, 5(7): 1627 - 1632.

(责任编辑: 肖锡湘)