

Preparation and Characterization of Activated Carbon from Sewage Sludge

Yili LI, Jing TIAN, Wenjiao QIAN, Wenjun LIANG, Hong HE, Yuquan JIN

College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing, China

E-mail: liyili@bjut.edu.cn

Abstract: Sewage sludge is a kind of semi-dry solid waste with high moisture content, a large number of organic, toxic and harmful substances. Exploring new ways of sludge treatment, disposal and utilization has important significance in solving the problem of sludge pollution. Due to the increasing demand of activated carbon, the high carbon content of sludge, and sludge readily available, preparing activated carbon with sludge can help sludge utilization and gas purification. Sludge activated carbon was produced in the laboratory using wastewater sludge and zinc chloride was used as a sludge activation agent during the activation process. Its structure and adsorption ability was characterized by BET. The activation temperature, the activation time, and activation agent concentration were chosen as three impact factors. The optimal operating conditions were determined through orthogonal experiment. The iodine numbers, SEM, XRD and heavy metal content were measured. The results show that the optimal conditions are 3 mol/L ZnCl₂-immersed sludge activated at 450 °C for 30 min. And the sludge activated carbon produced in the optional conditions has BET 299.59 m²/g, macropore volume 0.53-0.58 cm³/g, mesopore 0.1365-0.1986 cm³/g, micropore volume 0.2991-0.5623 cm³/g, obviously increased C% and seldom heavy metal.

Keywords: sludge; activated carbon; characterization

污泥基活性炭的制备及其性能表征*

李依丽, 田婧, 钱文娇, 梁文俊, 何洪, 金毓崧

北京工业大学 环境与能源工程学院, 北京, 中国, 100124

E-mail: liyili@bjut.edu.cn

摘要: 污水厂污泥是一种含水率高、含大量有机物和有毒有害物质的半干性固体废物, 探索污泥处理处置和资源化新途径, 对解决污泥污染问题具有重要意义。活性炭的需求量正不断上升, 由于污泥含碳量较高, 原料易得且充足, 采用污泥制备活性炭, 有利于污泥资源化和气体净化。以城市污水厂污泥为原料, 氯化锌为活化剂, 采用化学活化法制备污泥活性炭, 以 BET 分析测试方法, 表征所制备的活性炭品质。通过正交实验, 确定了最佳工艺条件。并对污泥基活性炭的碘吸附值、表面形貌、XRD 成分分析以及重金属含量等特性进行了研究。结果表明, 采用浓度为 3 mol/L 的氯化锌为活化剂, 活化时间 30 min, 活化温度 450 °C 时制得的活性炭品质最佳, 其 BET 平均值为 299.59 m²/g; 大孔容积 0.53-0.58 cm³/g、中孔 0.1365-0.1986 cm³/g、微孔 0.2991-0.5623 cm³/g; 碳元素所占比例明显提高, 重金属含量极少, 具有良好的吸附性能。

关键词: 污泥; 活性炭; 性能

1 引言

随着现代城市市政服务水平的日益提高, 污水处理过程中产生的污泥量正逐年增加^[1]。传统的处理途径成本高昂, 而且相关标准的严格化使这些处理方式成了环保领域中的敏感问题^[2]。伴随环保要求提高, 市场上需要一种经济高效的用于废水、废气处理和土壤改良的活性炭, 常规物料和方法生产成本太高。污泥中的有机物和重金属氧化物, 不但可以作为吸附剂, 同时也是良好的催化剂。因此, 通过一定的方法

基金项目: 2010 年北京市教委项目“污泥基酸性气态污染物联合脱除剂的研究”(00500054K1007)

热解处理, 将城市污水处理厂污泥转化成含碳吸附剂, 不但成本低, 而且实现了污泥的资源化利用。国内外在利用污泥制备活性炭方面已作过一些研究^[3-5], Andrey Baqreev 等^[6]研究了污泥活性炭脱除 H₂S, Gordon Israelson^[7]将活性炭应用于吸附天然气, Zhou Anning 等^[8]探讨了活性炭表面对柴油燃料中的含硫化合物的吸附。本实验以化学活化法采用碳含量较高的二沉池剩余污泥为原料制备活性炭, 通过正交实验确定了最佳工艺条件, 并通过对污泥基活性炭进行比表面积和孔径分布测试、碘吸附值测定、表面形貌观测、XRD 成分分析以及浸出液重金属含量

测定等，进一步研究了该活性炭的特性。

1 实验部分

1.1 实验材料

污泥来自北京市高碑店污水处理厂，取自污泥房中经带式压滤机脱水的泥饼。高碑店污水处理厂是目前我国最大的污水处理厂，采用传统活性污泥法二级处理工艺，污泥处理采用中温两级消化工艺，消化后经脱水的泥饼输送到污泥房进行机械脱水处理。

污泥含水率、灰分测定分别依据 GB 7702·1-1997 和 GB7702·15-1997。测定结果为：含水率 77.50%，挥发份（干基）53.60%，灰分（干基）46.40%。

1.2 污泥活性炭制备工艺流程

活性炭是以含碳物质为原料，经高温碳化活化制备而成。

污泥制备活性炭的工艺流程如图 1 所示。

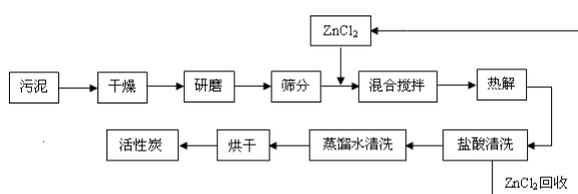


Figure 1. Flow chart of sludge activated carbon preparation

图 1. 污泥制活性炭工艺流程

将污泥经干燥、研磨、筛分后与一定浓度的氯化锌溶液混合，以氮气为保护气，采用一定的程序升温条件进行解热，热解产物经稀盐酸、蒸馏水漂洗后烘干即为成品活性炭。污泥碳化活化中产生的尾气用 NaOH 溶液吸收；活性炭洗涤过程中产生的废液回收利用。

2 结果与讨论

2.1 污泥活性炭制备的最佳工艺条件

选取活化剂氯化锌溶液浓度、活化温度及活化时间这三个影响因素，设计 3 因素 3 水平 L9(3³)正交实验，由污泥制备出 9 组活性炭样品，制成的污泥活性炭通过其比表面积的测定来确定其最佳的工艺条件，并测定碘吸附值来评价其吸附性能。3 因素是：活化温度 T、活化时间 t 和活化剂浓度 c，3 水平是：活化

温度 450 °C、550 °C、650 °C；活化时间 30、60、90 min；活化剂浓度 2 mol/L、3 mol/L、4 mol/L，试验设计及结果见表 1，污泥与活化剂的固液比为 1：2.5。

Table 1. Orthogonal experiment of sewage sludge for activated carbon

表 1. 污泥制活性炭正交实验设计和结果

序号	A 活化剂 浓度 /mol·L ⁻¹	B 活化 时间 /min	C 活化 温度 /°C	BET /m ² ·g ⁻¹	碘吸附值 /mg·g ⁻¹
1	2	30	450	259.5054	622.642
2	2	60	550	148.1145	509.396
3	2	90	650	68.0444	116.778
4	3	60	450	268.3438	846.358
5	3	90	550	145.1785	427.916
6	3	30	650	125.4767	427.146
7	4	90	450	106.6715	116.848
8	4	30	550	201.3155	573.583
9	4	60	650	106.6789	275.121
K ₁	475.66	634.52	586.30		
K ₂	539.00	494.61	523.14		
K ₃	414.67	300.20	319.89		
R	41.44	111.44	88.80		

由表 1 可看出， $K_2^A > K_1^A > K_3^A$ ， $K_1^B > K_2^B > K_3^B$ ， $K_1^C > K_2^C > K_3^C$ ，可以得出活化剂浓度为 3 mol/L，活化温度越低，活化时间越短，制备的活性炭的 BET 值最大。正交实验中碘吸附值与 BET 值的变化一致。所以，理论上活化剂浓度 3 mol/L、活化温度 450 °C 且活化时间 30 min 下的污泥活性炭比表面积最大，效果最好。由 $R^B > R^C > R^A$ 可知三个因素对污泥制作活性炭的影响大小为：活化温度>活化时间>活化剂浓度。

通过正交实验确定污泥制备活性炭的最佳工艺条件为：浓度为 3 mol/L 的氯化锌溶液为活化剂、活化时间 30 min、活化温度 450 °C，在此条件下用污泥制作活性炭两次，比表面积分别为 300.90 m²/g 和 298.23 m²/g，平均值为 299.59 m²/g。本实验制备的污泥活性炭比表面积明显高于同类研究^[9-11]，具有良好的吸附

性能及应用前景。

2.2 污泥活性炭的性能表征

2.2.1 孔径分布

测定最佳条件即活化温度 450 °C，活化时间 30 min，ZnCl₂ 浓度 3 mol/L，固液比 1 : 2.5 条件下制备的污泥活性炭的孔径分布，大孔、中孔和小孔的划分：大孔(>25 nm)、中孔(2-25 nm)、小孔(<2 nm)，相应的

孔容积分别为 0.53-0.58 cm³/g、0.1365-0.1986 cm³/g、0.2991-0.5623 cm³/g。从污泥活性炭的分析结果可知，污泥活性炭的平均孔径为 2.4864 nm，总孔体积为 0.1637 cm³/g，说明污泥活性炭以微孔和中孔为主，吸附类型属于多层吸附与毛细孔凝聚。

2.2.2 表面形貌

将干污泥和由化学活化法最佳条件下制作的活性炭筛分至粒径 1-2.5 mm，经喷金处理后进行扫描电镜观察。结果如图 2 所示。

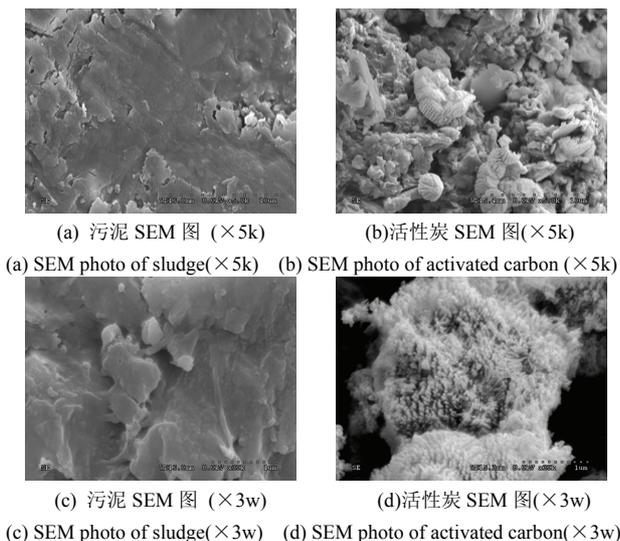


Figure 2. SEM photoes of sludge and activated carbon

图 2. 污泥和活性炭的扫描电镜照片

通过扫描电镜可以观察到(如图 2 的 (a)、(b)、(c) 和(d))，分别为污泥和污泥制备成的活性炭的 5 千倍和 3 万倍的 SEM 照片。从放大 5000 倍的(a)和(b)图来看，未经处理的污泥表面平滑，而经过化学活化后的表面结构被破坏，表面粗糙度明显增加，相比之下具有较大的孔隙结构。从放大 30,000 倍的(c)和(d)图能

看到污泥和活性炭的更大差别，活性炭孔隙结构特征明显，数量丰富，孔结构边缘清晰。

2.2.3 活性炭和污泥的 XRD 分析

将干污泥和由最佳条件下制作的活性炭筛分至粒径 1-2.5 mm，用 X 射线衍射仪进行化学成分分析。结果如图 3 和图 4 所示。

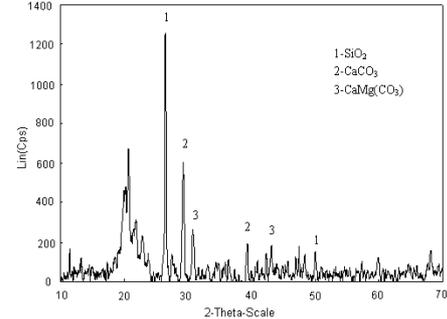


Figure 3. XRD photo of sludge

图 3. 污泥 XRD 图

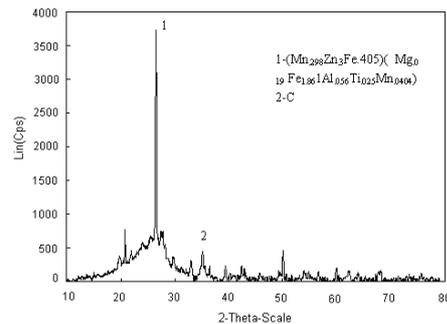


Figure 4. XRD photo of activated carbon

图 4. 活性炭 XRD 图

由图 3 可以看出，污泥的化学成分比较复杂，含有多种无机化学物质，主要化学成分有 SiO₂、CaCO₃、CaMg(CO₃)，可见污泥含有钙和镁碱土金属元素；此外，还含有其他比较复杂的成分，包括 KAl₃Si₃O₁₀(OH)₃、(NH₃)₅CNCr(ClO₄)₂(H₂O)_{0.5}、Mg₆Cr₂CO₃(OH)₁₆·4H₂O、Co₃As₂O₈·8H₂O。

由图 4 污泥经活化后含有炭成分(C)，很明显经过活化后生成了活性炭，其他含有的化学成分主要有 SiO₂、ZnCuTiO₄、Na(AlSi₂O₆)、(Na_{0.84}Ca_{0.16})Al_{1.16}Si_{2.84}O₈、Na₂Mg(SO₄)₂(H₂O)₄ 以及 (Mn₂₉₈Zn₃Fe₄₀₅)(Mg_{0.019}Fe_{1.861}Al_{0.056}Ti_{0.025}Mn_{0.0404})。另外，从生活污水处理厂取得的污泥及活性炭中都含有

Cr、Zn 和 Cu 等金属，需要进一步的分析，预防所使用的活性炭对环境造成的污染。

2.2.4 污泥活性炭浸出液重金属含量分析

对污泥活性炭进行浸出实验，并对浸出液中的重金属含量进行测定。采用 GB5086·2-1997(固体废物浸出毒性浸出方法——水平振荡法)制得污泥活性炭浸出液，用原子吸收分光光度法

(GB/T15555·2-1995、GB/T15555·6-1995、GB/T15555·9-1995)和石墨炉原子吸收法测定污泥活性炭浸出液中重金属 Ni、Cd、Cr、Pd、Cu、Zn、As 的含量，结果如表 2 所示。

Table 2. The content of metal elements in the lixivium of the sludge activated carbon

表 2. 污泥活性炭浸出液重金属含量

重金属	浸出液质量浓度 /mg·L ⁻¹	浸出液最高允许质量浓度 (GB 5085·3-1996) /mg·L ⁻¹
Pb	0.035	3.0
Cd	未检出	0.3
Cr	0.006	10.0
Cu	0.070	50.0
Zn	0.002	50.0
Ni	0.287	10.0
As	0.136	1.5

结果表明，污泥活性炭中只有微量的重金属浸出，含量满足《危险废物鉴别标准》(GB 5085-3-1996)。分析其原因，一方面可能是由于在污泥活性炭制备过程中，可溶性重金属离子转化为难溶性金属氧化物；另一方面是由于炭对金属具有亲和力^[12]。

3 结论

(1)以城市污水厂剩余污泥为原料，采用化学活化法制备污泥活性炭，以氯化锌为活化剂。正交实验结果表明最佳条件为活化温度 450 ℃，活化剂氯化锌浓度 3 mol/L，活化时间 30 min。

(2)本实验制备的污泥活性炭与国内外一些研究相比，比表面积较高，在最佳工艺条件下制备的活性炭比表面积为 299.59 m²/g，孔结构丰富，孔结构以微孔和中孔为主，正交实验中碘吸附值最大达到

846.358 mg/g，本方法制备的污泥活性炭具有优良的吸附性能。

(3)对污泥和污泥活性炭进行电镜扫描得出，污泥表面平滑，污泥活性炭呈现大量均匀的孔隙，其表面积大大增加，相应的吸附性能也大大提高。

(4)通过污泥和污泥活性炭进行 XRD 分析，结果表明污泥主要含有 Si、Ca、Fe 等元素以及 CO₃²⁻，而由污泥制备的活性炭含有较多 C 元素。

(5)测定污泥活性炭浸出液中的重金属结果表明，其中重金属含量极少，符合《危险废物鉴别标准》(GB 5085-3-1996)，不属于危险废物范围之列，不会给环境造成重大影响。

致谢

本研究受 2010 年北京市教委项目 (00500054K1007)“污泥基酸性气态污染物联合脱除剂的研究”的支持。

References(参考文献)

- [1] YIN Bingkui. Preparation of activated carbon adsorbent from sewage sludge and application in the wastewater treatment[D]. Shanghai. Shanghai Jiao Tong University, 2007(Ch). 尹炳奎. 污泥活性炭吸附剂材料的制备及其在废水处理中的应用[D]. 上海. 上海交通大学, 2007.
- [2] ZHAI Yunbo. Academic research on adsorbent derived from sewage sludge based on chemical activation method and its application[D]. Hunan. Hunan University, 2005(Ch). 翟云波. 基于化学活化法的污泥衍生吸附剂的制备及应用基础研究[D]. 湖南. 湖南大学, 2005.
- [3] Kang H Y, Park S S, Rim Y. Preparation of activated carbon from paper mill sludge by KOH-activation[J]. Korean J. Chem. Eng., 2006, 23(6): 948-953.
- [4] Adil A, Andrey B. Effect of adsorbent composition on H₂S removal on sewage sludge-based materials enriched with carbonaceous phase[J]. Carbon, 2005, 43(5): 1039-1048.
- [5] YANG Lijun, JIANG Wenju. Study on preparation of activated carbon from sewage sludge by phosphoric acid-microwave method[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2004, 12: 15-18(Ch). 杨丽君, 蒋文举. 磷酸微波法制污水污泥活性炭的研究[J]. 中国资源综合利用, 2004, 12: 15-18.
- [6] Andrey B, David C L, Teresa J B. H₂S adsorption/oxidation on adsorbents obtained from pyrolysis of sewage-derived fertilizer using zinc chloride activation[J]. Ind Eng Chem Res, 2001, 40(16): 3502-3510.
- [7] Gordon I. Hydrocarbon condensation heating of natural gas by an activated carbon desulfurizer[J]. Journal of Fuel Cell Science and Technology, 2009, 6(3): 034506-1-034506-3.
- [8] ZHOU Anning, MA Xiaoliang, SONG Chunshan. Effects of oxidative modification of carbon surface on the adsorption of sulfur compounds in diesel fuel[J]. Applied Catalysis B: Environmental 2009, 87(3-4): 190-199.
- [9] REN Ailing, WANG Qishan, HE Jun. Study on the activated carbon produced with sewage sludge[J]. Environmental Science, 2004, 25(sup): 48-51. (Ch)

- 任爱玲, 王启山, 贺君. 城市污水处理厂污泥制活性炭的研究[J]. 环境科学, 2004, 25(sup): 48-51.
- [10] YU Lanlan, ZHONG Qin. The research of preparation of activated carbon adsorbent made from sewage sludge[J]. Environmental Chemistry, 2005, 24(4): 401-404(Ch).
余兰兰, 钟秦. 活性炭污泥吸附剂的制备研究[J]. 环境化学, 2005, 24(4): 401-404.
- [11] Rio S, Faur-Brasquet C, Coq L L, et al. Structure characterization and adsorption properties of pyrolyzed sewage sludge[J]. Environ.Sci. Technol, 2005, 39(11): 4249-4257.
- [12] Chen X G, Jeyaseelan S, Graham N. Physical and chemical properties study of the activated carbon made from sewage sludge[J]. Waste Management, 2002, 22(7): 745-750.