

[补充信息]

## 石化企业剩余活性污泥基活性炭制备及吸附甲苯气体的研究

李石<sup>✉</sup>, 邢亚彬, 赵东风, 宋坤莉, 杜改平, 王永强, 顾莹莹

中国石油大学(华东)化学工程学院, 青岛 266580

[Supplementary Information]

## Study on Preparation of Activated Carbon Based on Excess Activated Sludge and Adsorption of Toluene Gas in Petrochemical Enterprises

LI Shi<sup>✉</sup>, XING Yabin, ZHAO Dongfeng, SONG Kunli, DU Gaiping, WANG Yongqiang, GU Yingying

College of Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China

### 实验试剂与仪器

本实验中用到的氯化锌、磷酸、氢氧化钾、盐酸、可溶性淀粉、甲苯均为分析纯, 从国药集团化学试剂有限公司购买。碘、碘化钾、碘酸钾均为分析纯, 从阿拉丁试剂有限公司购买。污泥原料来自青岛某石化企业污水处理厂干化剩余活性污泥。SAC 制备采用 OTF-1200X 型管式加热炉, 购买于合肥科晶材料技术有限公司; 采用 BGG-系列电热鼓风干燥箱烘干浸渍活化剂的污泥和清洗之后的炭化料, 购买于上海一恒科学仪器有限公司。

### 碘值、收率及灰分测定方法

碘值是初步评价炭材料性能的重要指标, 其测定参考 GB/T 12496.8-2015 《木质活性炭试验方法 碘吸附值的测定》。

收率即制得的 SAC 样品与干污泥质量之比。

$$W = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100\%$$

式中:  $m_1$  为 SAC 干燥后的质量;  $m_2$  为干污泥的质量。

灰分即为灼烧后灰分与原始 SAC 样品质量之比, 其测定参考 GB/T 12496.3-1999 《木质活性炭试验方法 灰分含量的测定》。

$$S = \frac{m_3}{m_4} \cdot 100\%$$

式中:  $m_3$  为 SAC 经灼烧后灰分质量;  $m_4$  为原始 SAC 样品质量。

### 制备 SAC 过程示意图

SAC 制备过程示意图如图 S1 所示。

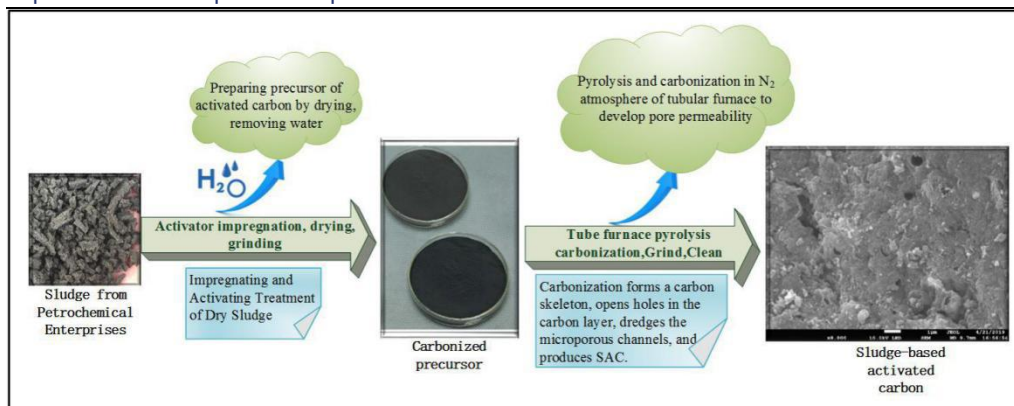


图 S1 制备 SAC 过程示意图  
 Fig.S1 Preparing process diagram of SAC

### 本实验 SAC 制备方法

首先，对污泥进行热重分析，选取最佳炭化温度。其次，在最佳炭化温度下，以碘值和收率为参考，考察了  $ZnCl_2$ 、 $H_3PO_4$ 、 $KOH$  三种活化剂对 SAC 性能的影响，制备参数、碘值和收率情况如表 S1 所示。实验结果表明，活化剂处理有利于提高 SAC 样品的碘值和收率，且以  $ZnCl_2$  作为活化剂最优。

表 S1 SAC 样品的制备参数和碘值、收率一览表

Table S1 List of preparation parameters and iodine value and yield of SAC samples

Serial Number	Activator species	Activator concentration $n/mol \cdot L^{-1}$	Solid-liquid ratio $g \cdot mL^{-1}$	Activation temperature $^{\circ}C$	Carbonization time min	Iodine adsorption value $mg \cdot g^{-1}$	Productivity %
1	/	/	/	613	60	382.57	36.21%
2	$ZnCl_2$	2	1:1.5	613	60	526.15	43.78%
3	$ZnCl_2$	3	1:2	613	60	493.71	46.28%
4	$H_3PO_4$	2	1:1.5	613	60	423.52	37.42%
5	$H_3PO_4$	3	1:2	613	60	449.73	41.45%
6	$KOH$	2	1:1.5	613	60	407.23	29.10%
7	$KOH$	3	1:2	613	60	405.88	41.27%

随后，采用四因素三水平的正交实验，进行条件的优化，正交实验因素水平表如表 S2 所示。

表 S2 正交实验因素水平表

Table S2 Level table of orthogonal experimental factors

Level	Factor A Solid-liquid ratio $g \cdot mL^{-1}$	Factor B Activator concentration $n/mol \cdot L^{-1}$	Factor C Heating rate $^{\circ}C \cdot min^{-1}$	Factor D Carbonization time min
1	1:1	3	5	50
2	1:2	4	10	60
3	1:3	5	15	70

正交实验综合评分表如表 S3 所示，正交实验极差分析表如表 S4 所示。

表 S3 正交实验综合评分表

Table S3 Orthogonal experiment comprehensive scoring table

Level	Factor				Iodine adsorption value mg·g <sup>-1</sup>	Productivity	Iodine adsorption value score	Productivity score	Comprehensive score
	A	B	C	D					
1	1	1	1	1	597.29	44.17%	92.68	90.60	183.28
2	1	2	2	2	571.76	45.58%	88.72	93.50	182.22
3	1	3	3	3	644.45	48.08%	100.00	98.63	198.63
4	2	1	2	3	555.9	48.75%	86.26	100.00	186.26
5	2	2	3	1	627.76	47.83%	97.41	98.12	195.53
6	2	3	1	2	628.4	43.67%	97.51	89.57	187.08
7	3	1	3	2	598.97	44.09%	92.94	90.44	183.39
8	3	2	2	3	643.49	41.10%	99.85	84.31	184.16
9	3	3	1	1	616.87	38.27%	95.72	78.51	174.23

表 S4 正交实验极差分析表

Table S4 Range analysis table for orthogonal experiments

Classification	Solid-liquid ratio	Activator concentration	Heating rate	Carbonization time
<i>K</i> <sub>1</sub>	188.05	184.31	181.53	184.35
<i>K</i> <sub>2</sub>	189.62	187.30	184.21	184.23
<i>K</i> <sub>3</sub>	180.59	186.65	192.52	189.68
<i>R</i>	9.03	3.00	10.99	5.45
Better level	<i>A</i> <sub>2</sub>	<i>B</i> <sub>2</sub>	<i>C</i> <sub>3</sub>	<i>D</i> <sub>3</sub>
Primary and secondary factors	2	4	1	3

上述正交实验中 SAC 制备的详细实验步骤如下:

- (1) 从青岛某石化企业污水处理厂取得干化剩余活性污泥样品, 过 8 目筛网, 得到粒径较为均匀的实验用干化污泥; 随后在研钵中对其进行充分研磨, 过 60 目筛网, 形成颗粒均匀的待用污泥;
- (2) 将待用污泥放入坩埚内, 于烘箱 105 °C 条件下烘干至恒重, 得干污泥;
- (3) 取用实验室超纯水配制 500 mL 不同浓度的活化剂溶液;
- (4) 称量约 10 g 干污泥于坩埚中, 按一定固液配比 (g·mL<sup>-1</sup>) 倒入适量活化剂, 并搅拌均匀, 浸渍约 24 h; 不经活化处理的干污泥按同样固液配比浸渍于超纯水中, 作为对照;
- (5) 将浸渍处理后的固液混合体置于烘箱中于 105 °C 条件下烘干至恒重, 随后研磨并过 60 目筛网, 制得 SAC 前驱体;
- (6) 称取一定质量前驱体转移至瓷舟内, 将瓷舟置于石英管中, 连接好管式加热炉装置, 通 30 min 氮气除去石英管密闭体系内的其他气体; 随后设定升温速率、炭化温度、终温停留时间等参数, 在 613 °C 下进行污泥前驱体的热解炭化反应;
- (7) 管式炉尾气先经广口瓶缓冲, 存放热解产生的焦油; 再接另一个盛有吸收液的广口瓶, 进行废气的吸收处理; 待管式加热炉终温停留时间结束、温度降至室温, 取出瓷舟, 制得粗炭料;
- (8) 将热解后的粗炭料研磨处理, 置于 5% 稀盐酸中冲洗、过滤, 随后用 70 °C 左右超纯水对粗炭料进行反复冲洗, 直到滤液 pH 值接近中性为止;
- (9) 在 105 °C 条件下, 将清洗后的产品进行干燥处理, 制得 SAC 成品。