



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114870802 A

(43) 申请公布日 2022.08.09

(21) 申请号 202210510938.2

C02F 101/30 (2006.01)

(22) 申请日 2022.05.11

(71) 申请人 河北工业大学

地址 300130 天津市红桥区丁字沽光荣道8号河北工业大学东院330#

(72) 发明人 梁聪 汤庆国 赵威威 韩远航
乔银龙 段昕辉 梁金生

(74) 专利代理机构 天津翰林知识产权代理事务
所(普通合伙) 12210

专利代理师 赵凤英

(51) Int. Cl.

B01J 20/20 (2006.01)

B01J 20/28 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

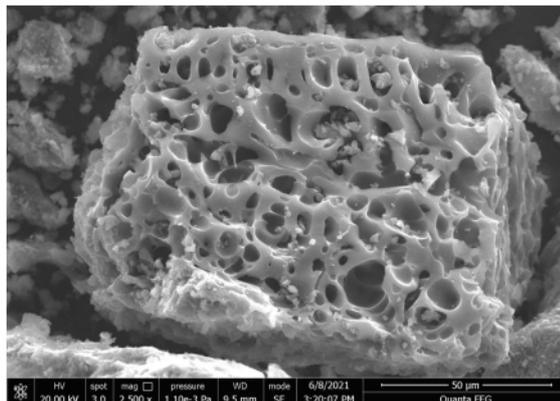
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种多元固废协同制备磁性多孔碳复合吸附材料的方法

(57) 摘要

本发明为一种多元固废协同制备磁性多孔碳复合吸附材料的方法。该方法包括如下步骤：将脱水后的污泥与农林废弃物、工业废弃物加入球磨罐中，加入KOH溶液，使用球磨机湿法混合研磨2~20h，得到混合均匀的泥浆；泥浆烘干后放入管式炉中，400~950℃下碳化1~5h，得到磁性多孔碳粗产品；依次用稀盐酸和去离子水洗涤直至中性，烘干得到磁性多孔碳复合吸附材料；所述的农林废弃物为秸秆或果壳；所述的工业废弃物为钢渣、铁尾矿、粉碎炉渣或含铁除尘灰。本发明原料价格低廉，来源广泛，都是固体废弃物，而且做到一步研磨、活化与磁化，提高了生产效率，且产品性能优良。



1. 一种多元固废协同制备磁性多孔碳复合吸附材料的方法,其特征为该方法包括如下步骤:

(1) 将污泥通过高速离心机进行脱水预处理,初步粉碎后与农林废弃物、工业废弃物加入球磨罐中,加入KOH溶液,使用球磨机湿法混合研磨2~20h,得到混合均匀的泥浆;

其中,质量比为,脱水后的污泥:农林废弃物:工业废弃物=(1~10):(1~10):(1~10);KOH溶液浓度为1~5mol/L;球磨机的转速500~2000rpm,料球比1:4;原料与KOH溶液的固液比为1:(2~10);

所述的农林废弃物为秸秆或果壳;所述的工业废弃物为钢渣、铁尾矿、粉碎炉渣或含铁除尘灰;

(2) 将步骤(1)中球磨得到的泥浆烘干,随后放入管式炉中,氮气氛围、400~950℃下碳化1~5h,得到磁性多孔碳粗产品;

(3) 将步骤(2)得到的粗产品依次用稀盐酸和去离子水洗涤直至中性,烘干得到磁性多孔碳复合吸附材料。

2. 如权利要求1所述的多元固废协同制备磁性多孔碳复合吸附材料的方法,其特征为所述(3)中所用稀盐酸浓度为0.1~1mol/L。

3. 如权利要求1所述的多元固废协同制备磁性多孔碳复合吸附材料的方法,其特征为所述的步骤(1)中的高速离心机的转数为2000~10000rpm。

4. 如权利要求1所述的多元固废协同制备磁性多孔碳复合吸附材料的方法,其特征为所述的污泥所含碳总量为20%~50%,钢渣或尾矿 TFe_2O_3 含量为20~70%。

5. 如权利要求1所述的多元固废协同制备磁性多孔碳复合吸附材料的方法,其特征为所述的KOH溶液的浓度范围为1~5mol/L。

6. 如权利要求1所述的多元固废协同制备磁性多孔碳复合吸附材料的方法,其特征为球磨机为行星式球磨机,所述的球磨罐的内衬为聚四氟乙烯。

7. 如权利要求1得到的多元固废协同制备磁性多孔碳复合吸附材料的应用,其特征为用于废水或污水的吸附。

一种多元固废协同制备磁性多孔碳复合吸附材料的方法

技术领域

[0001] 本发明属于固废资源化利用及污水处理领域,具体涉及利用市政污泥、农林废弃物、钢渣、尾矿等多元固废制备磁性多孔碳复合吸附材料。

背景技术

[0002] 随着国家城镇化与工业化的快速发展,各类固废的产排也日趋增加,如各种农林废弃物、污泥、钢渣、尾矿等。这些固废的处置方法多为焚烧、填埋、堆肥,其中焚烧仍会对大气造成二次污染,而填埋、堆肥则会严重占用土地资源甚至污染土壤,因此将这些固废回收利用从而变成如陶粒、瓷砖、吸附剂等有用的材料成为现在的绿色处置趋势。

[0003] 农林废弃物,如秸秆、果壳等,含碳量很高,拥有大量木质素、纤维素等有机组分,是制备活性炭类吸附剂最为广泛的原料之一;污泥中碳含量高达30%,有机物含量充足,因此将污泥作为原料碳化制备吸附剂也受到广泛关注。如仇倩雯等在CN112194131 A中,利用KOH/ZnCl₂的复配溶液作为活化剂,以4:1的比例浸渍造纸污泥颗粒,在450~700℃碳化50min得到造纸污泥碳质吸附剂;钟春红等在CN 105536685 A中将污泥与蒙脱土、粘土、活性炭、固化剂等以3:4:1:1:1的比例混合,在800~1000℃焙烧得到污水吸附剂,以上实例均证明了污泥在制备吸附剂方面具有很大的潜力。

[0004] 为了方便从净化废液中回收吸附剂再生利用,制备磁性吸附剂是一个很好的解决方案。目前制备磁性吸附剂的方法主要是通过直接添加磁源,或通过浸渍磁性铁盐作为磁性添加剂,如CN 113663643 A中公开了一种利用波罗蜜外壳浸渍氯化铁和氯化锰的混合溶液,再进行水热处理制备出磁性生物炭吸附剂的方法;又如CN103521179A中公开了一种利用污泥作为原料,利用酚醛树脂-硅溶胶作为粘结剂同Fe₃O₄粉末粘连,然后热解制备磁性吸附剂的方法;再如CN106076257A中同样公开了一种利用城市污泥和钢渣通过利用粘合剂硅酸钠粘结,并一步热解制备出了磁性活性炭的方法。

[0005] 上述方法虽然提出了利用固废制备磁性吸附剂,但要么使用大量铁磁性的溶液,提高了成本;要么使用粘结剂粘连磁性物质,产品容易被粘结剂堵塞孔道。而同时利用多元固废,根据原料本身的特性一步协同制备出磁性多孔碳吸附剂未见报道。

发明内容

[0006] 本发明的目的为针对当前技术中存在的不足,提供一种多元固废协同制备磁性多孔碳复合吸附材料的方法。该方法(1)利用多元固废,包括污泥、农林废弃物、钢渣、尾矿等为主要原料,(2)在KOH等活化剂的作用下,使用球磨机同时完成研磨、混合、活化过程,通过高速球磨将铁源聚集在中心,而且产生的动能加速KOH对原料表面的蚀刻,大大缩短了活化时间,并提供更多的活性位点,最后热解制备出了以铁源为核心,多孔碳包覆在外的核-壳结构磁性多孔碳复合吸附材料。本发明可以有效吸附废水,且回收方便,实现固废的资源化利用,并达到以废治废的环境治理目标。

[0007] 本发明采取的技术方案如下:

[0008] 一种多元固废协同制备磁性多孔碳复合吸附材料的方法,该方法包括如下步骤:

[0009] (1) 将污泥通过高速离心机进行脱水预处理,初步粉碎后与农林废弃物、工业废弃物加入球磨罐中,加入KOH溶液,使用球磨机湿法混合研磨2~20h,得到混合均匀的泥浆;

[0010] 其中,质量比为,脱水后的污泥:农林废弃物:工业废弃物=(1~10):(1~10):(1~10);KOH溶液浓度为1~5mol/L;球磨机的转速500~2000rpm,料球比1:4;原料与KOH溶液的固液比为1:(2~10);所述的原料指脱水后的污泥、农林废弃物和工业废弃物。

[0011] 所述的农林废弃物为秸秆或果壳;所述的工业废弃物为钢渣、铁尾矿、粉碎炉渣或含铁除尘灰;

[0012] (2) 将步骤(1)中球磨得到的泥浆烘干,随后放入管式炉中,氮气氛围、400~950℃下碳化1~5h,得到磁性多孔碳粗产品;

[0013] (3) 将步骤(2)得到的粗产品依次用稀盐酸和去离子水洗涤直至中性,烘干得到磁性多孔碳复合吸附材料;

[0014] 所述(3)中所用稀盐酸浓度为0.1~1mol/L。

[0015] 所述的步骤(1)中的高速离心机的转数为2000~10000rpm;

[0016] 所述的污泥所含碳总量为20%~50%,钢渣或尾矿 TFe_2O_3 含量为20~70%;

[0017] 所述的KOH溶液的浓度范围为1~5mol/L。

[0018] 球磨机为行星式球磨机,所述的球磨罐的内衬为聚四氟乙烯。

[0019] 所述多元固废协同制备磁性多孔碳复合吸附材料的应用,用于废水或污水的吸附。

[0020] 本发明的有益效果为:

[0021] 利用多元固废作为原料协同制备(污泥、农林废弃物提供碳源,钢渣、尾矿等提供铁源),通过将原料与活化剂同时在球磨机中湿法研磨,充分接触混合,省去传统方法中的浸渍过程,加速KOH对原料表面的蚀刻,增加活性位点,且通过高速研磨,得以破坏各原料的原始结构,并将钢渣或尾矿聚于结构中心,形成以钢渣或尾矿为中心的核壳结构,后续的高温过程将活化后的污泥、农林废弃物碳化造孔并将原本钢渣或尾矿中的氧化铁、氧化亚铁等物质还原成铁,使多孔碳更好地包覆在钢渣或尾矿上,在提高吸附剂强度的同时赋予产品磁性。

[0022] 传统磁性吸附剂主要选用椰壳或煤作为原料,其制备过程主要有两种,一种是直接以铁盐溶液作为活化剂,在活化的同时进行磁化;另一种是活化和磁化分开进行,即先通过化学试剂活化并煅烧制备出吸附剂,再与铁盐溶液共沉淀生成磁性颗粒完成磁化,前者所制备的产品虽然磁性强但吸附性能很差,后者步骤繁琐,两种方法皆需要用到铁盐溶液,成本略高且磁性颗粒直接附着于吸附剂表面可能会堵塞孔道,对吸附性能也有一定的影响。

[0023] 与传统方法相比,本方法所用的原料价格低廉,来源广泛,都是固体废弃物,而且做到一步研磨、活化与磁化,提高了生产效率,且产品性能优良。如实施例1中污泥、秸秆、钢渣以5:5:1比例制得的磁性多孔碳吸附剂,0.1g样品对50ml浓度为250mg/L的亚甲基蓝溶液的去除率达到了100%,其他条件不变的情况下,对450mg/L的亚甲基蓝溶液吸附量则可以达到202mg/g,去除率高达89%,样品的比表面积达到了448.636m²/g,磁分离效果也相当显著,吸附能力与磁性要远好于大部分以单一固废(污泥等)为原料用传统方法制备的吸附

剂。

[0024] 生产成本方面,传统磁性活性炭由于使用椰壳或煤作为原料,价格约为1500~2000元/吨,且大量使用分析纯或化学纯的铁盐溶液与活化剂溶液,加上设备的话成品的生产成本约为4000元/吨,而如污泥、秸秆、钢渣、尾矿等固废若通过处理厂处置的话,每种费用为400~1000元/吨不等,本发明将其利用起来,原料不需要花钱,主要花费在活化剂溶液与设备等方面,总成本可以控制在1000元/吨以下,提高固废的资源化利用率和附加值。

附图说明

[0025] 图1为所有实施例中得到的磁性多孔碳吸附剂在不同初始浓度下的吸附量的柱状图;

[0026] 图2为实施例1中得到的磁性多孔碳吸附剂的磁分离效果的照片;

[0027] 图3为实施例1中得到的磁性多孔碳吸附剂的氮气吸附等温线及孔径分布的曲线图;

[0028] 图4为实施例1中得到的磁性多孔碳吸附剂的扫描电镜照片。

具体实施方式

[0029] 所有原料在行星球磨机中与一定浓度的KOH溶液研磨共混,得到的泥浆烘干后放入瓷舟在管式炉中升温碳化,期间不断通入惰性气体保护。随后将碳化后的产物酸洗,最后使用去离子水冲洗至中性,得到磁性多孔碳复合吸附剂。

[0030] 以不同浓度的亚甲基蓝溶液模拟印染废水进行吸附性能的测试。配制浓度 C_0 的亚甲基蓝溶液,体积为 v ,加入质量 m 的吸附剂,在恒温气浴振荡箱中室温下避光振荡吸附12h至吸附平衡。将吸附平衡后的液体过滤,滤液使用10mm比色皿在紫外可见分光光度计662nm处测得吸光度,利用标准曲线得到其平衡浓度 C_e ,由 $q = \frac{(C_0 - C_e) v}{m}$ 求得其吸附量。

[0031] 本发明所述的污泥所含碳总量为20%~50%,钢渣或尾矿 TFe_2O_3 含量为20~70%。

[0032] 实施例1

[0033] 选取天津市滨海新区某污水处理厂所产出的污泥,天津市周边的小麦秸秆以及天津某钢厂产出的钢渣作为原料,主要成分见表1。

[0034] 污泥经过高速离心机在10000rpm的转速下离心10min脱水并烘干后,与秸秆和钢渣以质量比5:5:1的比例加入聚四氟乙烯球磨罐中,配制3mol/L的KOH溶液加入球磨罐,固液比1:4,使用行星球磨机混合研磨2h,转速2000rpm/min,料球比1:4。将研磨后得到的泥浆烘干,然后放入瓷舟在管式炉中升温至700℃并保持2h,期间不断通入氮气保护。最后将碳化后的产物浸泡在1mol/L稀盐酸中2h,随后使用去离子水洗至中性,烘干得到磁性多孔碳吸附材料。其对亚甲基蓝的吸附量及去除率如表2和图1所示。

[0035] 根据表2与所图1,产品对亚甲基蓝的吸附容量可以达到202.31mg/g,在较高浓度下也能达到很好的去除率,0.1g样品对50ml浓度为450mg/L的亚甲基蓝的去除率达到了89%。由图2可以看出,产品在磁铁外加磁场的作用下可以很好的完成固液分离,磁分离效果明显。通过氮气吸附仪测得所制备样品的比表面积为448.636m²/g,根据图3样品的氮气吸附脱附曲线,基本符合II型吸附等温线,即在低P/P₀处存在拐点,指示单分子层的饱和吸附量,

相当于单分子层吸附的完成,当 $P/P_0 > 0.1$ 后,吸附量仍然伴随相对压力的增大而增大,体现多层吸附的特点,同时根据图上的孔径分布,孔径大多分布在2~50nm之间,样品为介孔材料,总孔容约为3.98cc/g,平均孔径4.571nm;而根据图4样品的扫描电镜照片则可以明显看出表面包覆的粗糙多孔结构,孔隙发达,为吸附剂提供了较高的比表面积,体现了活化、高温热解等制备过程对原料的造孔作用,且由于铁源作为结构中心,使整个颗粒具有一定的强度,孔隙不易塌陷。

[0036] 实施例2

[0037] 选取天津市滨海新区某污水处理厂所产出的污泥(同实施例1)、天津市周边的花生壳、河北省某矿山产出的铁尾矿作为原料,主要成分见表1。

[0038] 污泥经过高速离心机污泥经过高速离心机在10000rpm的转速下离心10min脱水并烘干后与花生壳和铁尾矿以质量比2:1:2的比例加入聚四氟乙烯球磨罐中,配制2mol/L的KOH溶液加入球磨罐,固液比1:3,使用行星球磨机混合研磨4h,转速1500rpm/min,料球比1:4。将研磨后得到的泥浆烘干,然后放入瓷舟在管式炉中升温至600℃并保持2h,期间不断通入氮气保护。最后将碳化后的产物浸泡在1mol/L稀盐酸中2h,随后使用去离子水洗至中性,烘干得到磁性多孔碳吸附材料。其对亚甲蓝的吸附量及去除率如表2和图1所示。

[0039] 实施例3

[0040] 选取天津市滨海新区某污水处理厂所产出的污泥(同实施例1)、天津市产出的甘蔗渣、天津市某钢厂产出的粉碎炉渣作为原料,主要成分见表1。

[0041] 污泥经过高速离心机污泥经过高速离心机在10000rpm的转速下离心10min脱水并烘干后与甘蔗渣和粉碎炉渣以质量比1:2:1的比例加入聚四氟乙烯球磨罐中,配制4mol/L的KOH溶液加入球磨罐,固液比1:5,使用行星球磨机混合研磨5h,转速1000rpm/min,料球比1:4。将研磨后得到的泥浆烘干,然后放入瓷舟在管式炉中升温至550℃并保持2h,期间不断通入氮气保护。最后将碳化后的产物浸泡在1mol/L稀盐酸中2h,随后使用去离子水洗至中性,烘干得到磁性多孔碳吸附材料。其对亚甲蓝的吸附量及去除率如表2和图1所示

[0042] 实施例4

[0043] 选取天津市滨海新区某污水处理厂所产出的污泥(同实施例1)、天津市周边的山核桃壳、河北省某铁矿产出的含铁除尘灰作为原料,主要成分见表1。

[0044] 污泥经过高速离心机在10000rpm的转速下离心10min脱水并烘干后与山核桃壳和除尘灰以质量比3:2:4的比例加入聚四氟乙烯球磨罐中,配制1mol/L的KOH溶液加入球磨罐,固液比1:3,使用行星球磨机混合研磨6h,转速500rpm/min,料球比1:4。将研磨后得到的泥浆烘干,然后放入瓷舟在管式炉中升温至500℃并保持2h,期间不断通入氮气保护。最后将碳化后的产物浸泡在1mol/L稀盐酸中2h,随后使用去离子水洗至中性,烘干得到磁性多孔碳吸附材料。其对亚甲蓝的吸附量及去除率如表2和图1所示

[0045] 吸附应用实施例

[0046] 分别配制初始浓度 C_0 为250mg/L、300mg/L、350mg/L、400mg/L、450mg/L的亚甲基蓝溶液50ml于100ml锥形瓶中,加入0.1g上述4个案例的吸附剂,在恒温气浴振荡箱中调至室温,避光振荡吸附12h至吸附平衡。将吸附后的溶液过滤,滤液使用10mm比色皿在紫外可见分光光度计662nm的吸收波长处测得其吸光度,并利用其标准曲线测得平衡浓度 C_e ,由式

$q = \frac{(C_e - C_0) V}{m}$ 得其吸附量见表2。

[0047] 表1实施例所用原料的主要成分

	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	C (%)	TFe ₂ O ₃ (%)	P ₂ O ₅ (%)
脱水污泥	15.7	14	8.22	29.81	39.5	4.55
钢渣	5.39	1.87	33	\	46	1.06
铁尾矿	23.4	6.62	16.7	\	38.1	0.53
粉碎炉渣	19.65	11.45	50	\	22.1	0.48
除尘灰	2.29	0.3	11.31	\	52.45	0.094
	纤维素 (%)		半纤维素 (%)		木质素 (%)	
秸秆	47.39		21.42		24.49	
花生壳	43.17		11.52		28.89	
甘蔗渣	50.59		21.04		22.81	
山核桃壳	39.86		14.48		29.40	

[0049] 表2不同初始浓度的亚甲基蓝溶液下的吸附量及去除率

初始浓度 (mg/L)	实施例	吸附量 (mg/g)	去除率 (%)
250	实施例 1	125	100
	实施例 2	112.2	89.76
	实施例 3	123.225	98.58
	实施例 4	102.84	82.22
300	实施例 1	149.826	99.88
	实施例 2	130.85	87.23
	实施例 3	144.032	96.02
	实施例 4	118.335	78.89
350	实施例 1	172.651	98.96
	实施例 2	135.264	77.29
	实施例 3	146.789	83.87
	实施例 4	128.852	73.44
400	实施例 1	193.564	96.78
	实施例 2	139.52	69.76
	实施例 3	151.781	75.89
	实施例 4	132.84	66.42
450	实施例 1	202.31	89.91
	实施例 2	142.648	63.39
	实施例 3	155.39	69.06
	实施例 4	141.625	62.94

[0052] 从上述吸附应用实施例可以看出,本发明根据多元固废各自的特点,取长补短,通过使用球磨机在研磨的同时进行活化改性,最后高温碳化等方法制备出的磁性吸附剂性能优良,大大提高了固废的利用率,变废为宝,实现以废治废的环境治理目标。

[0053] 本发明未尽事宜为公知技术。

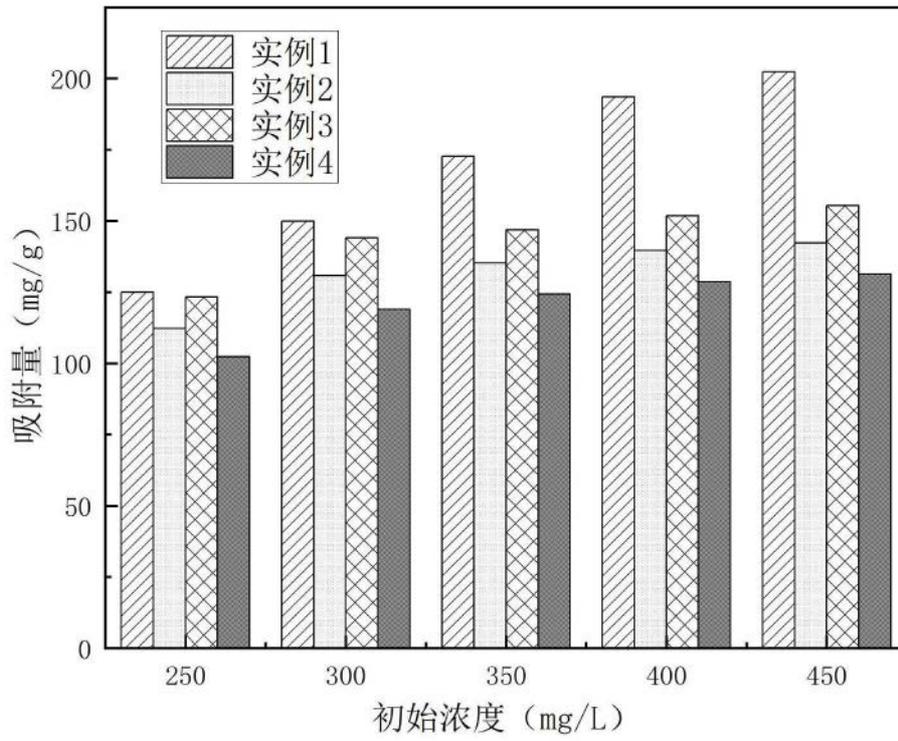


图1



图2

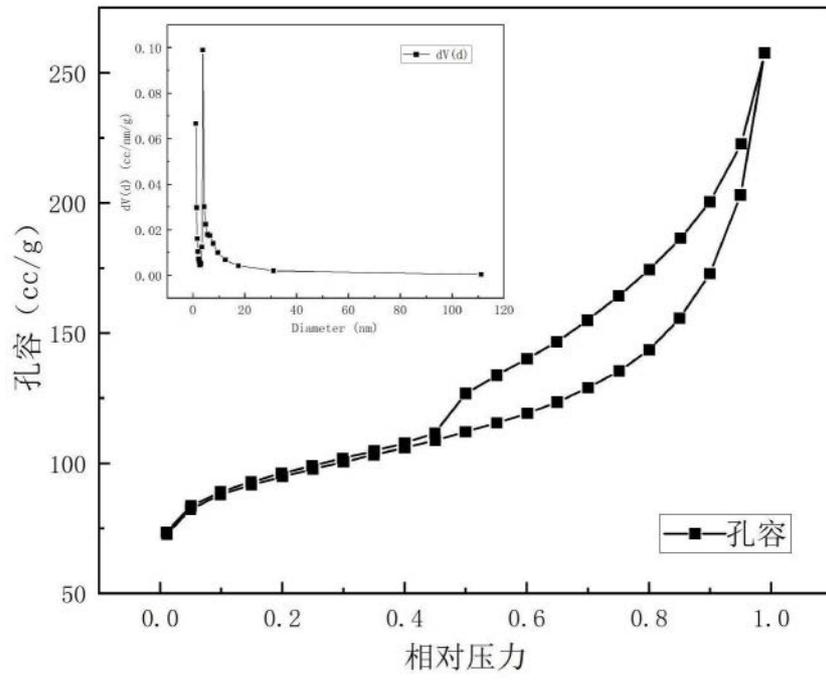


图3

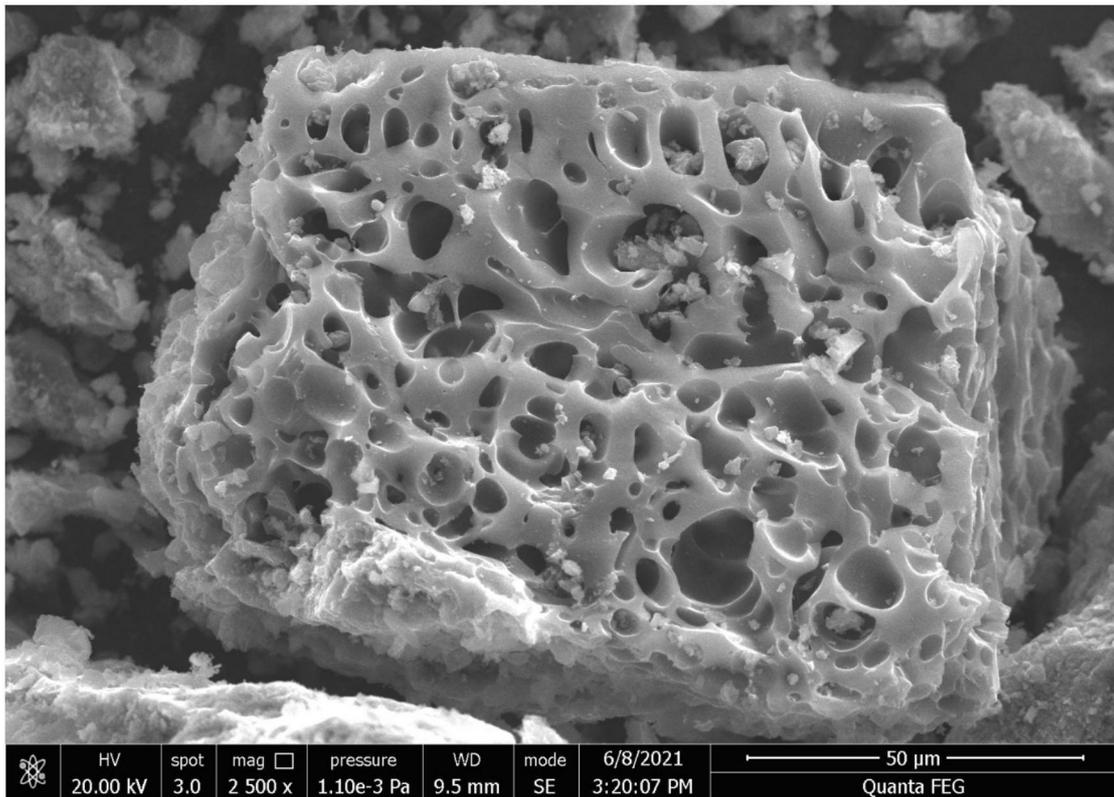


图4