

船舶机舱含油污水用活性炭试制

唐政, 郑青榕, 李松

(福建省船舶与海洋工程重点实验室, 集美大学轮机工程学院, 福建 厦门 361021)

[摘要] 为了开发适用于船舶机舱含油污水处理用的吸附剂, 研究了以酚醛树脂为碳源、氢氧化钾为活化剂和以蔗糖为碳源、磷酸为活化剂制备活性炭的工艺。通过单因素优化法, 对比了剂料比(氢氧化钾质量/酚醛树脂质量、磷酸质量/蔗糖质量)、活化温度、活化时间变化对制备试样乳化油动态吸附性能和静态吸附容量的影响。结果表明, 在剂料比和活化温度分别取4:1和2.5:1、650℃和550℃时, 经2 h活化, 制备试样的比表面积和中孔容积比率分别为1402 m²/g和1005 m²/g、76.4%和64.7%, 对乳化油的最大吸附量约71.1 mg/g和57.6 mg/g。由氢氧化钾活化法制备的活性炭更适用于船舶机舱含油污水的处理。

[关键词] 船舶; 含油污水; 活性炭; 吸附容量

[中图分类号] U 664.9

Preparation of Activated Carbon for Bilge's Oily Water

TANG Zheng, ZHENG Qingrong, LI Song

(Provincial Key Laboratory of Naval Architecture & Ocean Engineering, School of Marine Engineering,
Jimei University, Xiamen 361021, China)

Abstract: In observation of developing the absorbent for ship's oily water, comparison studies were conducted on two kinds of activated carbons respectively synthesized by phenolic resin/potassium hydrate and sucrose/phosphoric acid. Single factor optimization method was employed to evaluate the effect of variation of the mass ratio of phenolic resin/potassium hydrate and sucrose/phosphoric acid, the heating temperature and duration on the adsorption capacity of the emulsified oil on the prepared samples. It shows that, where the mass ratio and heating temperature were respectively selected as 4:1 and 2.5:1, 650℃ and 550℃ for phenolic resin/potassium hydrate and sucrose/phosphoric acid, the specific surface area and the ratio of the mesoporous volume of the prepared samples amounted to 1402 m²/g and 1005 m²/g, 76.4% and 64.7%. Results also reveal that the maximum adsorption capacity was about 71.1 mg/g and 57.6 mg/g for the sample prepared by potassium hydrate and phosphoric acid. It suggests that the performance of the sample prepared by potassium hydrate is better than that from phosphoric acid in terms of application on board a ship.

Keywords: ship; oily water; activated carbon; adsorption capacity

0 引言

船舶机舱含油污水中主要有浮上油、分散油和乳化油, 其中的乳化油处理最为困难^[1]。膨胀石

[收稿日期] 2017-01-16

[修回日期] 2017-04-07

[基金项目] 福建省自然科学基金项目(2015J01216); 福建省教育厅科技项目(JA13181)

[作者简介] 唐政(1993—), 男, 硕士生, 从事新能源材料研究。通信作者: 郑青榕(1967—), 男, 教授, 博士, 主要从事吸附理论及工艺方面的研究, E-mail: zhengqr@jmu.edu.cn。

墨具有疏松多孔的蠕虫状结构,内部多网状的孔,对浮上油和分散油吸附性能良好^[2]。相对而言,由于具有较大的比表面积和连续的孔径分布,活性炭对乳化油具有更好的吸附性能,并已被应用于含油废水的深度处理^[3]。显然,对于成分复杂的船舶机舱含油污水,以膨胀石墨和活性炭复合制备吸附剂将更为有效。

活性炭制备主要有物理活化法和化学活化法^[4]。物理活化法是以氧化性气体(如二氧化碳、水蒸气、空气等)为活化剂对炭化料进行活化,由于耗能大、活化严重不均一、活性炭得率低、成本高,因此物理活化逐渐被化学活化取代。化学活化法是将化学活化剂按一定比例加入原料中,混合剂料一段时间后,同步炭化和活化。化学活化法的活性炭得率高、孔较为发达、比表面积和孔容较大^[5]。常用的化学活化剂有 H_3PO_4 、 KOH 、 ZnCl_2 等。磷酸作活化剂时,磷酸进入碳源内部后起脱水 and 酸催化作用,生成磷酸盐,进而增大碳微晶间的距离。同时,磷酸可以缓慢氧化已形成的碳结构,侵蚀碳体而造孔,通过洗涤除去磷酸盐,可以得到发达的孔结构^[6]。陆永玉等^[7]认为在以磷酸作为活化剂,用粉煤和木屑制备木质煤基成型活性炭时,活化时间和活化温度对得率和碘吸附值影响较大,而酸液浓度对成型体强度和亚甲基蓝吸附值影响较大。谢新苹等^[8]以木屑为原料,通过磷酸活化方法制备得到了吸附性能好、灰分质量分数低的中孔型活性炭,其比表面积达 $1886 \text{ m}^2/\text{g}$,平均孔径为 3.83 nm ,碘吸附值为 1212 mg/g ,亚甲基蓝吸附值为 240 mg/g 。在化学活化法中,由于氢氧化钾在活化过程中能够分解产生二氧化碳等气体,制备的活性炭微孔孔容大,中孔发达,中孔分布范围较其他活化剂制备的活性炭宽^[9-12],化学活化法因而受到重视。在实际应用中,活性炭吸附性能的优劣一般以活性炭的比表面积大小来评判,而活性炭孔大小及分布对油污吸附过程的影响则研究较少^[13]。

本文基于化学活化法,分别以酚醛树脂、蔗糖为碳源,分析了以磷酸和氢氧化钾作为活化剂制备的活性炭试样对乳化油吸附量随剂料比、活化温度、活化时间的变化规律。

1 试验材料及方法

制备试样的试剂主要有酚醛树脂(分析纯)、氢氧化钾(分析纯)、蔗糖(分析纯)、磷酸(分析纯)、高纯度氮气、无水乙醇、RGM35 船用燃油、馏分型船用燃油 DMA 和十二烷基苯磺酸钠盐等,涉及的仪器则有三站全功能型多用吸附仪(3Flex,美国 Micromeritics 公司)、气氛保护式管式电阻(SGM. T80/10)、电子天平(AL204)和真空干燥箱(DZF-6090)等。

1.1 乳化油制备

乳化液根据 IMO (International Maritime Organization) 在 MEPC. 107 (49) 制定的油水分离器试验标准制备^[14],制备过程如图 1 所示。1 kg 乳化液由以下成分组成: 947.8 g 淡水(厦门绿荫试剂玻仪有限公司提供); 25.0 g RMG35 残余船用燃油(福建省轮船总公司提供); 25.0 g DMA 船用蒸馏燃油(福建省轮船总公司提供); 0.5 g 十二烷基苯磺酸钠盐(国药集团化学试剂有限公司提供); 1.7 g Fe_3O_4 (国药集团化学试剂有限公司提供)。

制备乳化油时,首先在烧杯中将十二烷基苯磺酸钠盐完全溶解于淡水中,制成混合液 A,再将混合液 A 倒入已制备好的乳化液中,然后开启离心泵,运行至液体表面无浮油,将离心泵速率调整约为原来的 10%,减速运行。

1.2 活性炭制备

活性炭的制备分为两种方法。

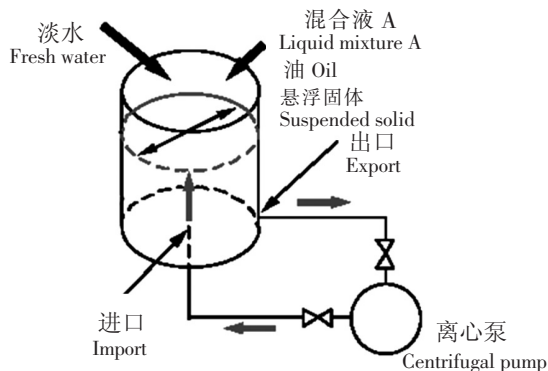


图 1 乳化油制备示意图

Fig.1 Schematic diagram for preparation of emulsified oil

1) 以酚醛树脂为碳源, 氢氧化钾为活化剂, 将酚醛树脂完全溶于氢氧化钾的乙醇溶液, 置于 100 ℃ 恒温干燥箱中, 干燥 24 h 得试样 AC-01。

2) 以蔗糖为碳源, 磷酸为活化剂, 将蔗糖完全溶于磷酸溶液后, 置于 100 ℃ 的恒温干燥箱中, 干燥 24 h 得试样 AC-02^[15]。

两种方法得到的干燥试样均置入气氛式管式电阻炉, 进行升温活化并通入氮气 (150 mL/min) 保护, 活化后冷却至室温取出, 再由 0.1 mol/L 的盐酸煮沸, 反复用蒸馏水洗涤直至中性。制备试样在 120 ℃ 下真空干燥 4 h, 研磨, 过筛, 得到粒度为 60~120 目的样品, 保存于干燥器中待用。

1.3 吸附量测试

测试时, 称取质量为 m_0 的样品置于盛有足量乳化油的烧杯中, 搅拌 30 min, 用 150 目筛网过滤, 并将其放入恒温干燥箱中, 120 ℃ 下干燥 6 h, 取出称其质量为 m_1 , 活性炭试样对乳化油的吸附量 $m = (m_1 - m_0) / m_0 \times 100\%$ 。

2 结果分析

2.1 活化温度的影响

AC-01 试样的剂料比选为 4:1, 活化时间为 2 h, AC-02 试样的剂料比为 2.5:1, 活化时间为 2 h, 活化温度由 350 ℃ 增加至 850 ℃ 时试样的吸附性能如图 2 所示。从图 2 中可发现, 两类吸附剂的乳化油吸附量均在某一温度时出现最大值, 表明随活化温度升高, 活化剂与碳源反应速率加快有利于孔的形成, 然而活化温度过高将会使形成的孔隙过度烧蚀, 从而影响试样的吸附性能^[18]。因此, AC-01 试样和 AC-02 试样的活化温度可分别选为 650 ℃ 和 550 ℃。

2.2 剂料比的影响

AC-01 活化温度为 650 ℃、活化时间为 2 h, AC-02 活化温度 550 ℃、活化时间 2 h, 剂料比均由 1:1 增加至 5:5, 剂料比对试样吸附性能的影响见图 3 (图中横坐标均为活化剂与碳材料的比值, 即剂料比)。由图 3 可见, AC-01 试样对乳化油的吸附量明显高于 AC-02, 两试样对乳化油的吸附量均随剂料比的增加而出现最大值。这是因为, 剂料比较低时, 原料与活化剂接触不充分, 未能充分活化, 随着剂料比增加, 活化反应增强, 孔数量随之增加。此外, 扩孔作用也将随剂料比而增强, 逐步形成中孔和过渡孔, 使活性炭对乳化油的吸附量增大。然而, 剂料比超过一定值后, 将会引起原料的烧蚀, 破坏已经形成的孔结构, 致使制备的活性炭部分孔隙结构坍塌, 吸附量降低^[16-17]。因此, 以酚醛树脂为碳源、氢氧化钾为活化剂时的剂料比不大于 4:1, 而以蔗糖为碳源、磷酸为活化剂时的剂料比应小于 2.5:1。

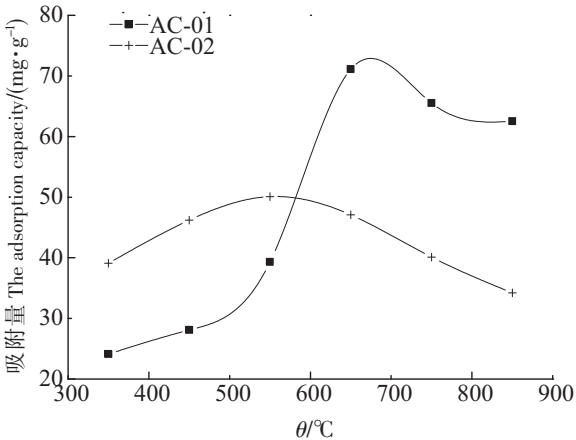


图 2 活化温度对活性炭吸附乳化油的影响

Fig.2 The influence of the activation temperature on adsorption capacity of emulsified oil on the sample

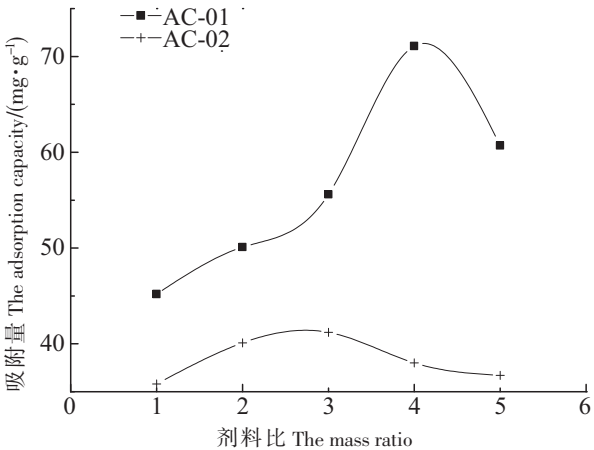


图 3 剂料比对活性炭吸附乳化油的影响

Fig.3 The influence of the mass ratio on adsorption capacity of emulsified oil on the sample

2.3 活化时间的影响

当 AC-01 活化温度为 650 ℃、剂料比为 4:1，AC-02 活化温度为 550 ℃、剂料比为 2.5:1 时，活化时间均由 1.0 h 增加至 2.5 h，制备试样对乳化油的吸附量如图 4 所示。从图 4 可看出，在一定的活化温度下，活化时间的长短将影响制备试样的乳化油吸附量，活化时间过长将使制备的活性炭试样烧蚀。因此，对 AC-01 试样和 AC-02 试样的活化时间均可选为 2.0 h。

2.4 对乳化油静态吸附性能的比较

最佳活化工艺条件下制备试样 AC-01 和 AC-02，将试样 AC-01、AC-02 与商用椰壳活性炭（简称 AC-03）做对比测试，结果见图 5。用美国 Micromeritics 公司生产的 3Flex 在 77.4 K 液氮下测定三种活性炭的试样比表面积和孔径分布等技术参数，结果见表 1。

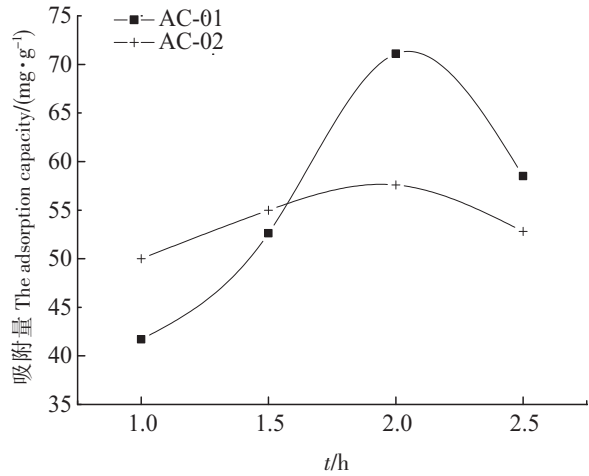


图 4 活化时间对活性炭吸附乳化油的影响

Fig.4 The influence of the activation time on adsorption capacity of emulsified oil on the sample

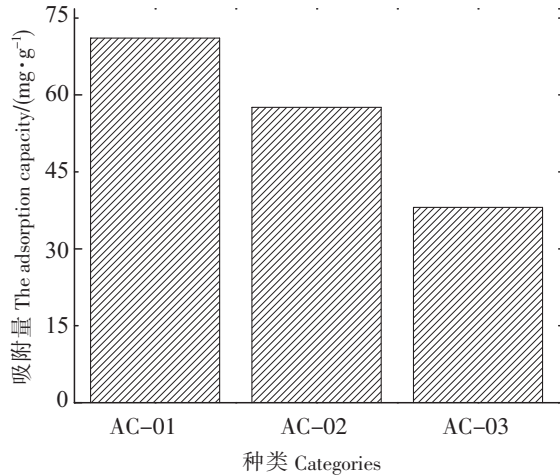


图 5 三种活性炭乳化油静态吸附量的比较

Fig.5 Comparison of adsorption capacity of emulsified oil on three kinds of activated carbon

表 1 活性炭 AC-01、AC-02 和 AC-03 的结构数据

Tab.1 The structure parameters of activated carbon AC-01, AC-02 and AC-03

样品 Sample	比表面积 The specific surface area /(m ² · g ⁻¹)	总孔容积 The total pore volume /(cm ³ · g ⁻¹)	中孔容积 The mesoporous volume /(cm ³ · g ⁻¹)	平均孔径 The mean pore width /nm
AC-01	1402	0.68	0.52	2.43
AC-02	1005	1.73	1.12	6.76
AC-03	1903	0.58	0.12	1.21

从图 5 可看出，活性炭 AC-01、AC-02、AC-03 对乳化油的吸附量分别为 71.1，57.6，38.1 mg/g，活性炭 AC-01 对乳化油的吸附性能要优于活性炭 AC-02 和 AC-03。由表 1 可知：商用活性炭 AC-03 平均孔径为 1.21 nm，中孔率为 20.7%，属于微孔型活性炭；磷活性炭 AC-02 平均孔径为 6.76 nm，中孔率为 64.7%；活性炭 AC-01 的平均孔径为 2.43 nm，中孔率最大为 76.4%，属于中孔型活性炭。显然，中孔率较大的试样对乳化油的吸附容量也较大。

3 结语

通过对乳化油的静态吸附试验，比较了 AC-01 和 AC-02 的吸附性能，并将这两种活性炭与商用活性炭 AC-03 作比较试验，得到如下结论：

1) 过程参数对制备活性炭试样的比表面积、孔大小和分布有较大影响。AC-01 最佳活化工艺为：剂料比 4:1、活化温度 650 ℃、活化时间 2 h，在此工艺条件下制得的活性炭产品平均孔径为

2.43 nm、比表面积 1402 m²/g,对乳化油的最大静态吸附量为 71.1 mg/g。AC-02 的最佳活化工艺为:剂料比 2.5:1、活化温度 550 ℃、活化时间 2 h,在此工艺条件下制得的活性炭产品平均孔径 6.76 nm、比表面积 1005 m²/g,对乳化油的最大静态吸附量为 57.6 mg/g。

2) 氢氧化钾活化法制备的活性炭对乳化油的吸附量大于磷酸活化法制备的活性炭,更适用于船舶含油污水的处理。通过对比 AC-01、AC-02、AC-03 三种活性炭孔结构和吸附量可发现,氢氧化钾活化法制备的活性炭具有丰富的中孔结构,中孔率可达 76.4%,活性炭中孔率越大,对乳化油的吸附量越大。

后续研究可在本文得到的活性炭最佳制备工艺的基础上,以膨胀石墨为骨架制备复合吸附剂,探究其可再生性,并根据测试数据建立吸附等温线模型,分析复合吸附剂吸附乳化油的机理。

[参考文献]

- [1] 崔建伟. 船舶舱底含油污水处理技术研究 [D]. 上海:上海交通大学,2009.
- [2] 胡珂琛. 膨胀石墨对 U(VI) 的吸附特性 [J]. 环境工程学报,2016,10(3):1126-1131.
- [3] 陈志刚,刘成宝,张勇,等. 膨胀石墨对油田废水的动态吸附 [J]. 机械工程材料 2006,30(5):81-83.
- [4] 程相乐. 膨胀石墨—活性炭成型复合材料的制备及其苯酚吸附性能研究 [D]. 镇江:江苏大学,2009.
- [5] 张本镔,刘运权,叶跃元. 活性炭制备及其活化机理研究进展 [J]. 现代化工,2014(3):34-39.
- [6] GUO Y P, DAVID A R. Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation [J]. Bioresource Technology, 2007,98(8):1513-1521.
- [7] 陆永玉,周建斌,王静叶,等. 磷酸法制备木质煤基成型活性炭的工艺条件研究 [J]. 科学技术与工程,2014,14(12):69-72.
- [8] 谢新苹,孟中磊,蒋剑春,等. 磷酸活化按木屑制备活性炭的影响因素及表征 [J]. 东北林业大学学报,2013,41(4):258-261.
- [9] 卢春兰. 碱活化法制备石油焦基活性炭及活化机理研究 [D]. 大连:大连理工大学,2007.
- [10] AHMADPOUR A, DO D D. The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation [J]. Carbon, 1997,35(12):1723-1732.
- [11] 夏洪应. 优质活性炭制备及机理分析 [D]. 昆明:昆明理工大学,2006.
- [12] HAMEED B H, RAHMAN A A. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008,160(23):576-581.
- [13] 李松,郑青榕,冯玉龙. 制备工艺对活性炭吸附船舶含油污水容量的影响 [J]. 船舶工程,2014,02:56-59.
- [14] IMO. MARPOL73/78 MEPC107 (49) [S]. 2004.
- [15] 李松. 膨胀石墨/活性炭用于船舶舱底水处理的研究 [D]. 厦门:集美大学,2016.
- [16] ZUO S L, YANG J X, LIU J L, et al. Significance of the carbonization of volatile pyrolytic products on the properties of activated carbons from phosphoric acid activation of lignocellulosic material [J]. Fuel Processing Technology, 2009,90(7/8):994-1001.
- [17] 耿莉莉,张宏喜,李学琴. 磷酸活化棉秆制备活性炭的研究 [J]. 安徽农业科学,2014(26):9111-9113.
- [18] 方建辉,姚伯元,韩福顺. 氢氧化钾活化石油焦制备高比表面积活性炭 [J]. 化工进展,2011,30(10):2258-2281.

(责任编辑 陈 敏 英文审校 郑青榕)