

尿素活化污泥制备生物质活性炭的研究

谷 麟^{1*}, 杨文昊², 崔建军², 张卫国³, 闻海峰¹, 陶 红¹

(1. 上海理工大学环境与建筑学院, 上海 200093; 2. 上海市华东模范中学, 上海 200040;

3. 上海市静安区青少年活动中心, 上海 200040)

摘要:以城市污泥为原料,通过尿素活化和两段式热解制备生物质活性炭。结果表明,污泥与尿素的固液比、第 1 段和第 2 段的热解温度对污泥活性炭比表面积有较大影响。当活化液中尿素质量分数为 20% 时,干污泥与尿素的质量比为 1:2,活化时间为 24 h,在氮气保护控制第 1 段热解温度为 550℃、停留时间 2 h,第 2 段热解温度为 650℃、停留时间 1 h,经自然冷却并酸洗干燥后的活性炭样品的比表面积可达到 325 m²/g,高于未活化时相同工艺条件下所得到的炭样品(56 m²/g)。通过对第 1 段和第 2 段热解产物的 X-射线衍射和热重分析发现,尿素在活化阶段能迅速到达污泥表面并在 1 段热解时参与污泥碳化而形成类石墨结构的 C₃N₄,在第 2 段升温时氮化碳分解为氨气和二氧化碳并从石墨晶区中释放,从而在污泥碳基表面形成孔穴。

关键词:污泥;尿素;活性炭;活化

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)09-0118-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.09.027

Synthesis of biomass-based activated carbon from urea activated sludge

GU Lin^{1*}, YANG Wen-hao², CUI Jian-jun², ZHANG Wei-guo³, WEN Hai-feng¹, TAO Hong¹

(1. School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science & Technology,

Shanghai 200093, China; 2. Southeast Mofan High School, Shanghai 200040, China;

3. Shanghai Jing'an Youth Activity Center, Shanghai 200040, China)

Abstract: In this study, urea is used as a novel activator for sludge and preparation of activated carbon. The results indicate that activated carbon made from urea activated sludge can have a BET surface area of 325 m²·g⁻¹ when the raw sludge is activated by urea and then is carbonized by sequenced two-stage pyrolysis. The optimal operation parameters include that the ratio of solid to urine is 1:2 and the pyrolysis temperatures in the 1st and 2nd periods are 550℃ and 650℃, respectively. Further analysis by X-ray diffraction and thermogravimetry shows that urea is changed into graphitic C₄N₃ in the first pyrolytic stage and then decomposed to leave pores in the second stage.

Key words: sludge; urea; activated carbon; activation

污泥是一种由有机残片、细菌体、无机颗粒和胶体等组成的非均质体,是城镇污水处理过程中的二次产物^[1]。其产量随污水处理量的增加而不断增加,根据《城镇建设统计年鉴》中统计,截止 2015 年底,我国污泥的产量已经超过 3 500 万 t/a(含水率为 80%),且仍以每年 10% 的速度增加^[2-3]。充分利用污泥的资源性减少污染成为近年来污泥处置的一大难点。在我国以污泥制备活性炭或碳基载体技术成为未来城市污泥处理、处置及资源化利用的一个重要方向^[4]。

污泥活性炭的制备主要采用两段式工艺,即活化联合高温热解^[4]。活化作为高温热解的前端技术,是后期污泥热解成孔的重要手段。目前主要的活化方法包含物理活化和化学活化法等^[5],然而这类活化存在生产成本低、设备腐蚀性强等问题^[6]。因此,寻找一种价格低廉、性能稳定、活化能力强的

污泥活化剂是制备高比表面积污泥活性炭的关键。

尿素是人体和哺乳动物新陈代谢分解的主要含氮产物,是一种重要的化工原料。研究发现,尿素具有热不稳定性,当热解温度达到 190℃ 时会形成缩二脲并进一步缩合形成三聚氰胺,而三聚氰胺脱氨后又是制备氮化碳的前躯体^[7]。已经有学者利用尿素改性含碳物料制备 N 掺杂型活性炭^[8],并用于吸附、催化和制备超级电容。而以尿素作为活化剂,通过两段式的高温热解工艺制备污泥活性炭的研究还未见报道。

1 实验材料与方法

1.1 试剂与仪器

试验试剂:试验所用尿素、盐酸等均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;实验用污泥取自上海市东区水质净化厂脱水污泥,含水率为 88%,

收稿日期:2018-01-23;修回日期:2018-07-10

基金项目:国家自然科学基金(51408358)

作者简介:谷麟(1982-),男,博士,副教授,研究方向为固体废弃物处理处置,通讯联系人,lin_gu@hotmail.com。

挥发分质量分数为 68.7%, 灰分质量分数为 31.3%, 碳、氮、硫质量约占总挥发分质量的 29.1%、3.7% 和 1.3%; 试验过程用水均为去离子水。

试验仪器: 管式炉, 上海实研电炉有限公司生产; 电动搅拌水浴锅, 金坛市科杰仪器有限公司生产; Autosorb-iQ 型全自动比表面和孔径分布分析仪, 美国康塔生产; Vario EL 型元素分析同位素质谱仪, 德国艾利蒙塔生产; X 射线光电子能谱仪, 日本岛津生产; Optima 8000 型等离子体发射光谱仪, 美国铂金埃尔默生产。

1.2 尿素活化污泥制备活性炭的方法

尿素活化污泥制备活性炭分预处理、碳化和后处理 3 个步骤, 具体如下:

(1) 配制质量分数为 10% 的尿素溶液与市政污水处理厂取回经 105℃ 烘干的干污泥(粒径 < 100 μm), 按固液比为 20 g/100 mL ~ 5 g/100 mL 在水浴锅中恒温 25℃ 进行混合、搅拌, 搅拌时间为 24 h, 搅拌后混合液经旋转蒸发器蒸发后, 所得固体残渣放置烘箱中真空 65℃ 烘干, 得活化污泥前驱体。

(2) 将前驱体放置在管式炉中, 在 N₂ 保护气氛中缓慢加热至 550℃ 进行一段式热解, 保护气流量为 100 mL/min, 加热速率为 15℃/min, 加热时间为 2 h。

(3) 在氮气保护下将一段炉中所得初级碳化产物进行二次热解, 热解温度为 600℃, 时间为 1 h, 冷却至室温后取出。

(4) 将冷却后的产物在 1+9 的盐酸中进行酸洗, 并用去离子水反复洗涤直至流出液的 pH 为 7 左右时, 将样品离心取出后置于烘箱中干燥至恒重, 所得样品即为污泥活性炭。

一段与二段所得样品分别标记为 USC1 和 USC2。

1.3 活性炭样品的表征方法

利用 N₂ 吸附-脱附分析仪 (Autosorb-iQ, 康塔公司生产) 对样品进行比表面积和孔径分布测试; 利用扫描电子显微镜 SEM (Fei2000) 对样品的微观形貌进行分析; 利用傅里叶红外光谱仪 (Nicolet 6700) 对样品热解不同阶段的官能团进行分析; 利用热重分析仪 (TGA/DSC 1) 对样品在不同温度区间的解热行为进行研究。

2 实验结果与讨论

2.1 污泥与活化剂的比例对活性炭比表面积的影响

分别称取经 105℃ 烘干的干污泥 20、10、5、

2.5 g, 将其浸渍于 100 mL 预先配置好的尿素质量分数为 10% 的活化液中进行浸渍活化, 并按 1.2 中所述的两段式热解工艺进行热解碳化, 最终得到的样品经 N₂ 吸附-脱附仪测试并计算 S_{BET}, 结果如表 1 所示。

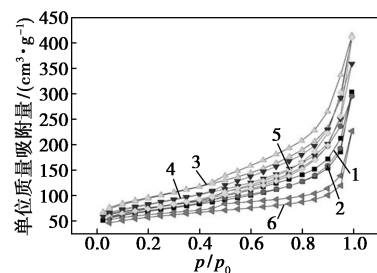
表 1 尿液与污泥的液固比对制得活性炭比表面积的影响

$m(\text{污泥}):m(\text{尿素})$	2:1	1:1	1:2	1:5	1:0
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	237	299	325	333	56

从表 1 中可以看出, 当干污泥与尿素的质量比为 1:5 时, 所得活性炭样品的比表面积最高, 为 333 m²/g, 而未经尿素活化的干污泥在相同条件下进行热解碳化后所得到的样品的比表面积仅为 56 m²/g, 远低于经尿素活化的污泥, 表明尿素对污泥在受热环境下的孔的形成具有重要影响。当污泥与尿素活化液的质量比逐渐升高时, 所得样品的比表面积逐渐下降, 这与 Ros 等^[9] 使用 KOH 活化污泥并制备活性炭所得到的研究结果一致。

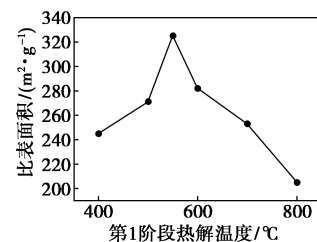
2.2 第 1 段热解温度对活性炭比表面积的影响

为考察第 1 段热解温度对形成后期活性炭比表面积的影响, 试验保持第 2 段热解温度为 600℃ 不变。第 1 段热解温度为 400~800℃ 时活性炭样品的 N₂ 吸附-脱附曲线如图 1(a) 所示。从图 1(a) 中可以看出, 样品对 N₂ 的吸附分支在 p/p_0 为 0.8~1.0 时陡然上升, 预示样品中存在大孔, 脱附曲线出现明显的滞后回环说明样品以中孔为主, 回环符合 IV 型



1—400℃; 2—500℃; 3—550℃; 4—600℃; 5—700℃; 6—800℃

(a) N₂ 吸附-脱附曲线



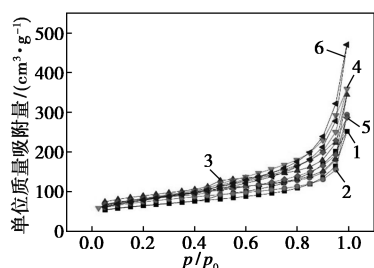
(b) 比表面积变化情况

图 1 第 1 段不同热解温度下污泥活性炭的 N₂ 吸附-脱附曲线和 S_{BET} 比表面积变化情况

回环特征,说明样品中存在夹缝孔,且孔径平均尺寸介于 2~15 nm,为典型的介孔材料,这与尿液中尿素在第 1 阶段碳化时形成的类石墨化氮化碳片层结构在第 2 阶段活化时分解有关。经过 BET 模型计算得到的样品比表面积如图 1(b) 所示,由图 1(b) 可以看出,样品比表面积随一段热解温度上升呈现先升高后降低的趋势,在 550℃ 时达到最高为 325 m²/g,此后逐渐下降。

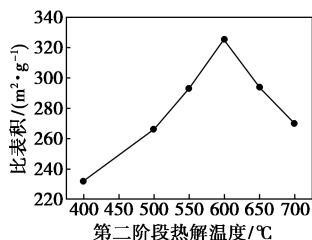
2.3 第 2 阶段热解温度对活性炭比表面积的影响

第 2 阶段热解温度对尿素活化污泥制备碳化样品 N₂ 吸附-脱附曲线和 S_{BET} 比表面积的影响如图 2 所示。从图 2 中可以看出,当第 2 阶段污泥热解活化温度从 400℃ 上升至 700℃ 时,污泥活性炭的比表面积先逐渐增加并在 600℃ 时达到最大随后开始下降。



1—400℃; 2—500℃; 3—550℃; 4—600℃; 5—700℃; 6—800℃

(a) N₂ 吸附-脱附曲线



(b) 比表面积变化情况

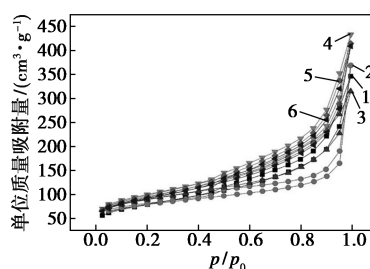
图 2 第 2 阶段热解温度对污泥活性炭 N₂ 吸附-脱附和比表面积的影响

第 2 阶段加热会激活在第 1 阶段热解过程中堆积在污泥碳化样品表面上的氮化碳;如果温度低于 600℃,形成的氮化碳会稳定存在,因此会造成比表面积较低;而当 2 阶段热解温度过高,虽然有利于氮化碳的分解,但又会引发已经形成的孔壁坍塌,造成比表面积下降,因此,第 2 阶段活化最佳温度为 600℃。

2.4 第 2 阶段载气流量对活性炭比表面积的影响

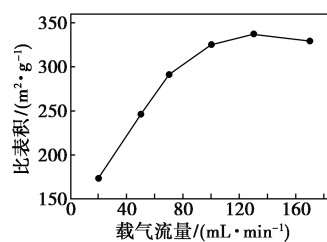
由于 2 段成孔主要依靠进入污泥碳晶结构中的氮化碳分解产生的气体对碳体的刻蚀作用,因此,载气的流量对氮化碳分解速度和气体释放速率的影响直接关系到最终形成样品的比表面积和孔径结构。

第 2 段 N₂ 气体流量大小对污泥活性炭样品 N₂ 吸附-脱附曲线及 S_{BET} 大小的影响如图 3 所示。从图 3 中可以看出,提高载体流量会明显提高污泥活性炭的比表面积,这与较高的载体流量会降低碳基活化位点上方的表面蒸汽压,加速氮化碳晶体在较高温区下的分解有关。



1—20 mL/min; 2—50 mL/min; 3—70 mL/min; 4—100 mL/min; 5—130 mL/min; 6—170 mL/min

(a) N₂ 吸附-脱附曲线



(b) 比表面积变化情况

图 3 第 2 阶段载气流量对污泥活性炭 N₂ 吸附-脱附和比表面积的影响

2.5 尿素活化污泥成孔机理研究

2.5.1 分段热解对样品元素质量分数的影响

原污泥、未投加尿素和投加尿素 [m(污泥): m(尿素) = 1:2 时] 的 1 段碳化后产物 SC1、USC1 和 2 段活化后产物 SC2 和 USC2 样品的 C、H、N 质量分数如表 2 所示。经过两段式热解后所有污泥样品中的 C 质量分数均显著降低,这与第 1 阶段热解过程中水蒸气和挥发分的释放及第 2 阶段热解过程中碳物料的持续分解和形成 CO、CH₄、CO₂ 以及 NH₃ 等气体有关。采用尿素活化后的 USC1 和 USC2 的含碳量相比相同条件下未活化样品明显下降。同时物料中

表 2 原污泥及各段热解后样品的有机元素分析结果

样品	w/%					产率/%
	C	H	N	C/N	C/H	
SW	26.00	4.500	4.70	5.53	5.80	—
SC1	23.42	1.513	2.83	8.30	15.40	61.9
SC2	24.13	1.412	2.00	12.10	17.10	56.2
USC1	20.78	1.017	6.88	3.00	20.40	39.0
USC2	18.35	0.964	2.35	7.80	19.02	36.1

N元素质量分数增加,C/N从原污泥的5.53降低至1段时的3.0之后又上升至7.80,表明1段中尿素引入形成的含N中间产物在2段热解时被充分释放,以气体形式散出;C/H质量分数逐渐升高,且活化后样品上升更加明显,表明污泥在受热时收缩并快速脱氢、脱氧并缩聚形成类石墨化的碳^[10-11]。

2.5.2 分段热解对样品晶体形态的影响

经尿素活化后污泥分别在1段和2段热解后所得样品及标准 $g-C_3N_4$ 样品的小角度X射线衍射图如图4所示。碳化样品在 $2\theta=20.9^\circ$ 和 26.7° 有明显的尖锐衍射峰,为污泥灰分中 SiO_2 的石英相;USC1样品中, 2θ 在 27.4° 属于 $g-C_3N_4$ 的(002)晶面峰,是氮化碳芳环结构的堆垛峰,与文献[12]中的报道一致。该峰在1段热解后出现,峰形较强,而2段热解后强度减弱,证明尿素混合污泥在1段热解时形成氮化碳而2段升温活化可以引起氮化碳分解,为孔的形成创造条件。

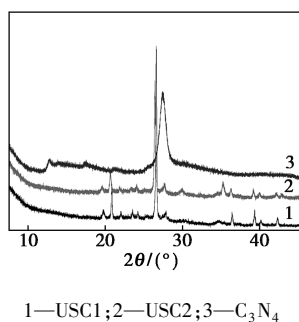
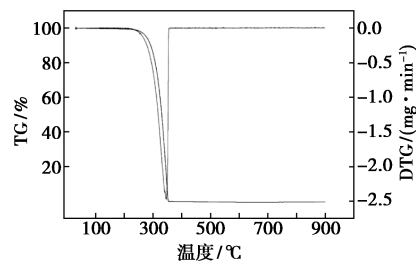


图4 1段(USC1)和2段(USC2)及标准 $g-C_3N_4$ 样品的XRD图

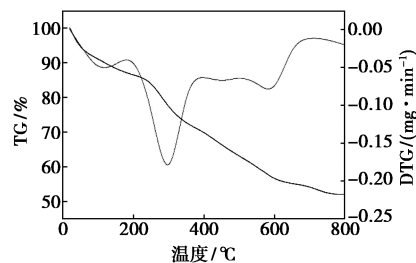
2.5.3 热重TG/DTG分析

通过对尿素蒸发后残渣的失重变化进行分析,可以进一步明确尿素混合污泥在一定温度区域内的化学转化。尿素在氮气气氛中的TG与DTG曲线如图5(a)所示。从图5(a)中可以看到,尿素在 $220\sim 450^\circ C$ 区间内仅存在1个明显的失重峰,对应尿素快速分解为HCN和 NH_3 等气体,该阶段的质量损失约为99%。所用干污泥的TG/DTG曲线如图5(b)所示。由图5(b)可以看出,污泥干馏的失重区间主要介于 $200\sim 500^\circ C$ 之间,该热解温度区间内污泥质量下降34.7%。尿素活化后污泥的TG/DTG曲线如图5(c)所示。由图5(c)可以看出,与未活化干污泥样品不同,DTG曲线中存在2个明显的失重峰,分别对应 $250\sim 400^\circ C$ 和 $400\sim 700^\circ C$ 。第1个失重峰与污泥中结合水及小分子有机物的挥发有关^[13],该阶段样品质量损失为5.4%;第2个失重峰

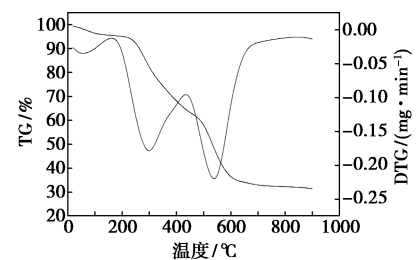
发生在热解温度为 $545^\circ C$ 处,与尿素在该阶段进入污泥碳晶结构形成氮化碳及原污泥中蛋白、多糖等有机质的分解有关,该段样品的质量损失为27.9%,证明尿素活化污泥形成的中间产物氮化碳发生明显的分解逸出。



(a) 尿素



(b) 干污泥



(c) 尿素加污泥

图5 尿液混合污泥后前躯体和原尿素残渣的TG-DTG图

3 结论

(1)以尿素为活化剂采用两段式热解工艺制备污泥基活性炭,在1段和2段热解温度分别为 $550^\circ C$ 和 $600^\circ C$ 时,采用氮气作为保护气,所制得污泥活性炭的比表面积为 $325\text{ m}^2/\text{g}$,高于采用相同工艺但未经活化制备出的样品。样品中以中孔和大孔为主。

(2)尿素作为活化剂在1段热解中与碳物料作用形成 $g-C_3N_4$,在2段高温活化时易分解形成氨气等挥发性气体,在碳基物料表面成孔。

(注:作者谷麟与杨文昊对本论文贡献相等,为并列第一作者。)

(下转第123页)

MTP 工艺副产轻质油为模型化合物,考察其在 HZSM-5 分子筛催化剂裂解行为,并研究了获得多产低碳烯烃的催化材料应具备的性能。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

以硅溶胶(质量分数为 30%,青岛海洋化工有限公司生产)、四丙基氢氧化铵(TPAOH,质量分数为 35%,金坛市西南化工研究院生产)、氢氧化钠(NaOH,分析纯,天津市福晨化学试剂厂生产)、硫酸铝($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$,分析纯,北京现代东方精细化学品有限公司生产)为原料,采用水热合成体系,按照摩尔组成 $\text{SiO}_2 : 1/r\text{Al}_2\text{O}_3 : x\text{Na}_2\text{O} : y\text{TPABr} : z\text{H}_2\text{O}$ (其中 $50 < r < 500, 0.01 < x < 0.50, 0.01 < y < 0.50, 5 < z < 50$), 在 160°C 下晶化 80 h。产品经抽滤、洗涤、干燥、 540°C 焙烧 6 h, 即得 ZSM-5 分子筛原粉。经 1 mol/L 的 NH_4Cl 溶液以质量比 10:1 交换 2 次后,干燥、 550°C 焙烧,压片成型的 HZSM-5 催化剂待用,命名为 Z-r。

1.2 催化剂表征

利用德国 Bruker D8 高级 X-射线粉末衍射仪(XRD)测定样品晶相;利用日本 Rigaku ZSX-100e 型 X 射线荧光分析仪(XRF)测定样品化学组成;利用 FEI-QUANTA200F 扫描电子显微镜(SEM)观察样品形貌;利用美国 ASAP 2020 型自动物理吸附仪对样品比表面积、孔体积、孔径分布等织构性质进行表征;利用实验室自建的 NH_3 -TPD 装置测定样品酸性;利用美国 NICOLET 公司生产的 MAGNA-IR

560 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)分析样品 B 酸和 L 酸, 200°C 脱附后测得样品的 B 酸量和 L 酸量。

1.3 催化剂的评价方法

催化裂解在固定床反应装置上进行,反应管为内径 15 mm 的石英管,评价条件为:常压, $550 \sim 650^\circ\text{C}$, 质量空速为 $1.5 \sim 6.0 \text{ h}^{-1}$, 催化剂装填量为 3.0 g, N_2 和原料的质量比为 5:1。利用 GC-3420 型气相色谱进行在线分析, PLOT/Q 毛细管柱 ($30 \text{ m} \times 0.53 \text{ mm} \times 40.0 \mu\text{m}$), 反应中产生的少量 H_2 和 CO 等忽略不计。

产物收率均以原料为基准进行计算,计算式为:

$$Y_f = (m_i/m_n) \times 100\% \quad (1)$$

式中: Y_f 表示产物 f 的质量产率, %; m_i 表示产物中 i 组分的质量, g; m_n 表示原料的质量, g。

1.4 原料组成

裂解原料来自神华宁夏煤业集团 50 万 t/a MTP 工业装置,主要含 C5~C7 组分,由异构烷烃、烯烃和环烷烃组成,芳烃质量分数只有 1.77%,其组分分布如表 1 所示。

表 1 Lurgi MTP 工业装置副产轻质油组成分布 $w\%$

	n-P	i-P	n-O	i-O	cycl-O	N	A
C ₅	0.56	2.59	0.74	2.15	0.07	1.50	
C ₆	1.85	17.03	4.48	13.23	2.21	20.67	0.74
C ₇	2.81	6.13	5.65	4.53	1.04	9.73	1.03
C ₈		0.30		0.68	0.25	0.04	
合计	5.22	26.04	10.87	20.58	3.58	31.94	1.77

(上接第 121 页)

参考文献

- [1] 何强,吉芳英,李家杰.污泥处理处置及资源化途径与新技术[J].给水排水,2016,42:1-3.
- [2] Yuan S J, Dai X H. Sewage sludge-based functional nanomaterials: Development and applications [J]. Environmental Science: Nano, 2017, 4: 17-26.
- [3] 刘宇程,刘骞,陈菊,等.基于响应曲面法优化生物质污泥活性炭的制备方法[J].环境工程学报,2017,11:6041-6049.
- [4] Smith K, Fowler G, Pullket S, et al. Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications [J]. Water Research, 2009, 43: 2569-2594.
- [5] 张仲燕,卞华松.生化污泥改性制含碳吸附剂及应用研究[J].上海环境科学,1996:22-24.
- [6] 牛志睿,喻伟东,冯美宁,等.废旧碱性电池-活性污泥炭的制备及对废水中 Cd^{2+} 的吸附[J].环境工程学报,2017,11:4775-4782.
- [7] 张华森,李喜宝,冯志军,等.加热温度对尿素水溶液制备类石墨 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的影响及其机理[J].硅酸盐学报,2018,2:1-7.
- [8] 刘勇军,王维竹,巩梦丹,等.氮表面修饰活性炭纤维的脱硫性能[J].四川大学学报(工程科学版),2014,6:173-177.
- [9] Ros A, Lillo-Ródenas M, Fuente E, et al. High surface area materials prepared from sewage sludge-based precursors [J]. Chemosphere, 2006, 65: 132-140.
- [10] Yan S C, Li Z S, Zou Z G. Photodegradation performance of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ fabricated by directly heating melamine [J]. Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2009, 25: 10397-10401.
- [11] 喻小伟,李宇春,蒋娅,等.尿素热解研究及其在脱硝中的应用[J].热力发电,2012,41:1-5.
- [12] 吴思展.类石墨氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)的合成、加工处理、修饰及其光催化性能的研究[D].广州:华南理工大学,2014.
- [13] 谷麟,周品,袁海平,等.不同活化剂制备秸秆-污泥复配活性炭的机理及性能[J].净水技术,2013,32:61-66. ■