

污泥基活性炭负载金属催化剂 对市政污泥低温热解特性的研究

刘雯雯, 郑永杰*, 田景芝, 荆涛, 柳峰, 曹向宇
(齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 黑龙江齐齐哈尔 161000)

摘要:以城市污水处理厂剩余污泥为原料,制备了3种污泥基活性炭负载金属催化剂,在相同热解条件下,研究了其对产物特性的影响。利用剩余污泥热重分析(TGA)和油品分析(GC/MS)探讨了热解过程的反应机理,结果表明,热解主要发生在100~550℃之间,添加催化剂后产油率均有所提高,其中当催化剂SC-Cu的添加量为2%时,产油率由无催化剂时的20.36%提高到30.08%。此外,通过扫描电子显微镜(SEM)和氮气吸附脱附对3种负载型催化剂进行表征,结果表明,污泥表面不光滑,其形貌呈不规则孔道结构,有利于小颗粒粒子负载于其表面,两者相互作用为热解过程提供了有效的传质空间,有效增加了催化剂活性。

关键词:污泥;负载型催化剂;低温热解;有机质产率

中图分类号:O6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)03-0137-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.03.030

Study on low-temperature pyrolysis characteristics of municipal sludge over sludge-based activated carbon supported metal catalyst

LIU Wen-wen, ZHENG Yong-jie*, TIAN Jing-zhi, JING Tao, LIU Feng, CAO Xiang-yu

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161000, China)

Abstract: Three kinds of sludge-based activated carbon supported metal catalysts are prepared from residual sludge of municipal sewage treatment plant, and their effects on products characteristics of sludge pyrolysis are studied under the same pyrolysis conditions. The reaction mechanism of pyrolysis process is studied by using TGA and GC/MS. The results show that the pyrolysis mainly occurs between 100℃ and 550℃, and the oil yield increases after the addition of catalyst. If the addition amount of SC-Cu catalyst is 2%, the oil yield increases to 30.08% from 20.36% without catalyst. In addition, three kinds of catalysts are characterized by means of scanning electron microscope (SEM) and nitrogen adsorption/desorption. According to the results, the surface of the sludge is not smooth, its morphology shows irregular hole structure, which is beneficial for small particles to be loaded on its surface. The interaction between particles and hole supplies efficient mass transfer space, increasing the activity of catalyst effectively.

Key words: sludge; supported catalyst; low temperature pyrolysis; yield of organic matters

随着市政污水处理率的提高,污泥的产出量逐年递增^[1],污泥主要由微生物、微生物氧化残余物、吸附在活性污泥表面未降解或难降解的有机物和无机物4部分组成^[2]。污泥中的有害重金属比较稳定,在污泥土地利用上具有很强的迁移能力,对大气质量、水源、土壤和人类健康产生严重影响^[3-5]。各国在经济发展过程中也已经逐步从“重水轻泥”的环境思路转化到“泥水并重”的理念。近些年污泥低温催化热解技术作为一种减量化及资源化利用手段^[3-5],逐渐引起人们的广泛关注。德国 Bayer 等^[6]对污泥热解工艺开展了深入研究,研发出污泥低温

热解工艺。Lutz 等^[7]2000 年对巴西城市污水和工业废水处理产生的活性污泥进行低温热解实验,结果表明活性污泥产油率达到 31.4%,热值高达 35~38 kJ/mol。同时研究了污泥种类对低温热解制油的影响^[8],结果显示热解油成分与污泥种类有关。Shen 等^[9]通过研究不同热解条件下液体产物成分变化,重点讨论了多环芳烃化合物组成和结构。后有人将飞灰作为催化剂与污泥进行混合,结果显示,催化剂的添加可以加快热解反应速率,降低反应温度,改善油品质量^[10-12]。有人还使用钠化合物和钾化合物对污泥进行了催化热解实验^[13],结果表明,

收稿日期:2019-11-13;修回日期:2020-01-08

基金项目:黑龙江省教育厅面上项目(135209213)

作者简介:刘雯雯(1994-),女,硕士研究生,研究方向为污泥处理,1130081961@qq.com;郑永杰(1964-),男,博士,教授,研究方向为污泥处理,通讯联系人,zj1964@163.com。

碳酸钾的使用明显提高了热解过程中的产油率,氢氧化钠的使用能够有效加快反应速率,同时催化剂的使用减少了热解固体的残渣量。

低温催化热解技术处理污泥可以减少湿污泥的体积,真正实现减量化,节约土地占用和污染^[14-15];污泥热解过程中所产生的有机质具有较高热值,可作为燃料进行资源化利用,减少能耗;热解过程在相对无氧环境下进行,不仅可以有效的预防二次污染,减少温室气体的排放,还可以对污泥中的重金属进行固化^[16-17],降低其对土壤的危害程度,实现真正低成本的废物资源化^[18]。1971 年 Kemmer 等就开始利用碳化污泥制备活性炭,之后污泥基活性炭(SC)的制备被广泛关注^[19]。近年来发展了以市政污泥为原料,融合物理、化学活化、微生物与高/低温热解技术为主体的污泥基功能化材料制备技术,也成为了污泥资源化利用方式的新途径^[20-24]。笔者以污泥为原料制备了污泥基活性炭负载金属复合催化剂,采用低温催化热解方式研究污泥中有机质提取技术^[25-27],为市政污泥处理提供依据。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验所用污泥均来自齐齐哈尔市某污水处理厂的二沉污泥,取一定量污泥在电热鼓风干燥箱中进行脱水处理,设置温度为 105℃,时间为 24 h,烘干后利用球磨机对其进行研磨备用^[28]。根据 $w_g = (w_0 - w_1) / w_0$ 求得平均失水率为 84.7%,并对烘干后污泥进行元素分析,结果如表 1 所示。

表 1 污泥元素分析

元素	C	H	O	N	S
质量分数/%	25.95	3.73	25.28	3.83	1.23

1.2 实验方法

1.2.1 负载型催化剂的制备

(1) 污泥制备前驱体

取一定量污泥置于 2 L 烧杯中,用 30% H_2SO_4 调节 pH,投加一定量的 H_2O_2 预氧化,反应一段时间后,60℃ 水浴加热 5 min 后终止反应,得到的污泥前驱体样品备用^[29]。

(2) 负载金属污泥前驱体的制备

将上述制备的污泥前驱体均分 4 等份,分别加入(相同量 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} : 0.005 mol/g TS)的 $Fe_2(SO_4)_3$ 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $CuSO_4$,继续搅拌 2 h,静置,抽滤,得到负载金属的污泥前驱体^[30-31],将抽滤后

所得滤饼置于烘箱(105℃、24 h)烘干取出,研磨过筛备用,样品标记分别为 SC-Fe、SC-Al、SC-Cu,对照组污泥基活性炭为 SC-0。

(3) 污泥基活性炭负载金属的制备

将上述所制备的 4 组样品分别置于管式高温炉内,用 N_2 做保护气体,从室温以 10℃/min 的升温速率加热到 600℃,保持 600℃ 恒温 150 min。冷却至室温得污泥基活性炭负载金属催化剂。

1.2.2 污泥低温催化热解实验

选用污泥基活性炭负载金属为污泥低温催化热解催化剂。将一定质量的催化剂(以质量分数分别为 1%、2%、3% 进行添加)与干燥后污泥按一定质量比混合并进行热解,依据不同催化剂种类及其用量对 DTG 曲线及油产品种类和产率的影响,考察低温催化热解的最佳催化剂种类及用量。实验装置如图 1 所示。

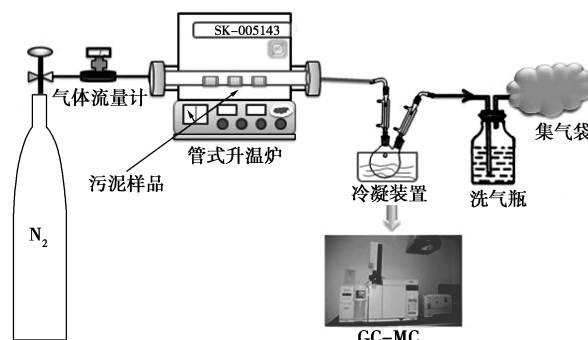


图 1 污泥低温催化热解实验装置

1.3 油产品分析

采用气相色谱质谱联用仪(美国热电公司 Tracemass 2000 型)对油产品进行定量定性分析。并根据实验过程中收集油品质量计算产油率:

$$W = (M_1 / M_2) \times 100\%$$

式中: W 为污泥热解实验的有机质产率; M_1 为污泥热解实验所收集到的热解油质量; M_2 为污泥热解实验挥发性物质的质量。

2 结果与讨论

2.1 污泥热解反应工艺条件的确定

在无催化剂条件下市政污泥从室温加热到 600℃ 的 TG-DTG 曲线如图 2 所示。

由图 2 中曲线 1 可以看出,市政污泥的总质量随温度升高持续下降。DTG 曲线表明热解过程分为 3 个阶段:第 1 阶段发生在 110℃ 之前,失重率为 5%,这是由于污泥样品中水分挥发和结晶水化合物分解导致;第 2 阶段,从 110~340℃,最大损失量为

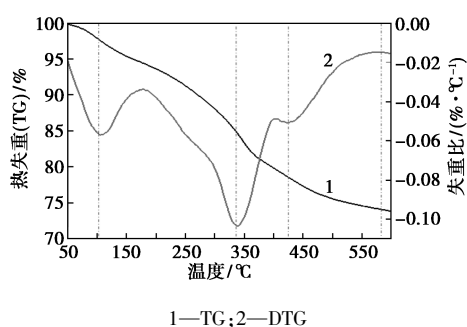
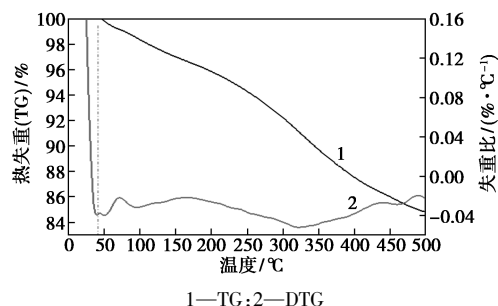


图2 TG和DSC曲线(无催化剂)

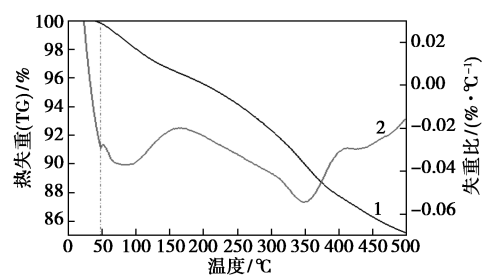
15%,主峰发生在180~400℃之间,且TG曲线下速率缓慢,这一温度范围主要是污泥中轻质油组分的挥发阶段;第3阶段发生在340℃以后,这一阶段质量损失率低很多,是不可降解和难降解的有机物发生初级降解或二次降解^[32]。

添加催化剂后污泥样品的TG和DTG曲线如图3所示。



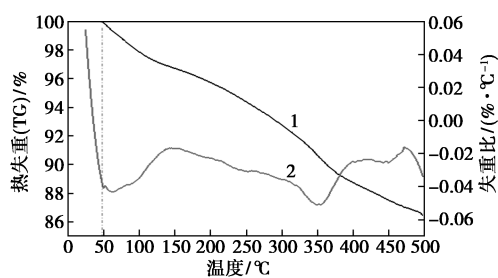
1—TG;2—DTG

(a) SC-Fe



1—TG;2—DTG

(b) SC-Al



1—TG;2—DTG

(c) SC-Cu

图3 添加不同催化剂污泥样品的TG和DSC曲线

由图3可以看出,加入等量催化剂后污泥热解反应向低温区移动,在100℃之前出现明显失重,且最大失重率对应反应温度略有前移,说明催化剂的添加能够促进污泥低温热解,使大分子有机物在更低温度时发生断裂,有利于污泥低温热解反应的发生。根据热重谱图分析,设定升温程序如表2所示。

表2 管式程序升温炉程序设定

升温程序/℃	升温时间/min	升温程序/℃	升温时间/min
0~110	22	340~430	18
110~110	60	430~430	60
110~340	46	430~550	24
340~340	60		

2.2 污泥基活性炭负载金属催化剂对市政污泥热解作用

选取了污泥基活性炭负载不同金属复合催化剂,不同催化剂的添加量对产油率的影响如表3所示。由表3中可以看出,与不添加催化剂时20.36%的产油率相比,各催化剂的添加均能使污泥低温热解产油率有所提高,其中当催化剂添加量为1%时,SC-Al催化效果较佳,产油率可达27.56%;当催化剂添加量增至2%时,SC-Cu产油率明显突增,同等反应条件下产油率达最高值,为30.8%;继续调整催化剂用量时会发现各催化剂产油率升高不明显或下降,且没有超过产油率最高值。

表3 各催化剂对产油率的影响 %

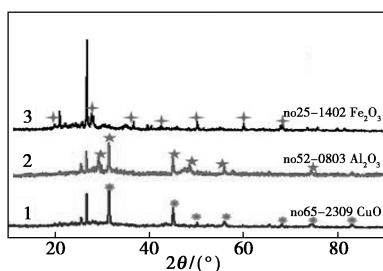
催化剂	催化剂添加量		
	1%	2%	3%
无催化剂	20.36	20.36	20.36
SC-0	23.58	25.23	25.15
SC-Fe	23.06	23.05	26.33
SC-Al	27.56	28.05	28.24
SC-Cu	25.24	30.08	28.66

2.3 催化剂的表征

2.3.1 X射线衍射实验

所制备的3种负载型催化剂XRD衍射图如图4所示。

由图4中可以看出,大部分衍射峰是由于污泥中的碳骨架、SiO₂及硅酸盐所产生。在SC-Fe催化剂XRD图中,根据JCPDF 25-1402可知,在2θ为



1—SC-Cu;2—SC-Al;3—SC-Fe

图 4 负载型催化剂 XRD 图

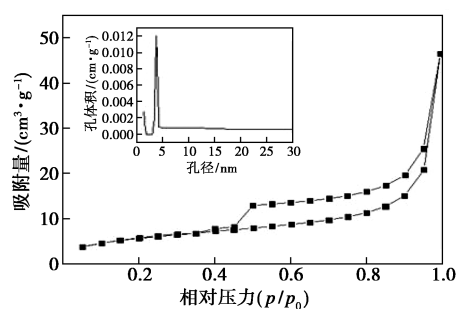
27.857、30.272、32.172、37.312、50.077° 等处的峰为 Fe₂O₃。可以看出在 SC-Fe 催化剂中,铁元素以 Fe₂O₃ 的形式负载于污泥基活性炭上,而起到催化作用。在 SC-Al 催化剂的 XRD 图中,根据 JCPDF 文件号 52-0803 可知,在 2θ 为 28.279、31.883、43.892、49.714、56.197° 等处的峰为 Al₂O₃。在 SC-Cu 催化剂的 XRD 图中,根据 JCPDF 文件号 65-2309 可知,在 2θ 为 32.629、46.400、51.525、56.862、68.363° 等处的峰为 CuO。由此可知,在污泥基活性炭负载金属催化剂中,金属元素均已氧化物的形式负载于污泥基活性炭表面,由载体与活性组分金属之间存在的某种强相互作用,进而增强了催化剂的吸附性能及催化活性。

2.3.2 氮气吸附脱附

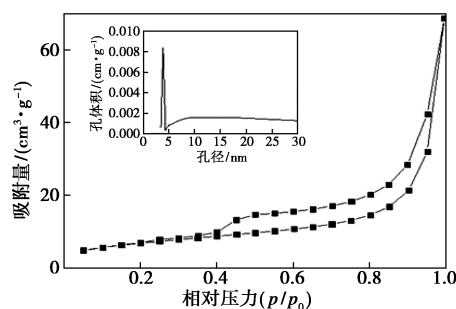
所制备的负载型催化剂的 N₂ 物理吸附脱附等温曲线及孔径分布图如图 5 所示。

由图 5 可以看出,根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)分类,SC-0、SC-Fe 为典型 IV 型等温曲线,此类曲线在较低的相对压力下吸附量上升缓慢,但曲线后端再次凹起,且中间段出现 H3 回滞环,表明孔结构不规整,其对应的是多孔吸附剂出现毛细凝聚体系,为中孔材料。SC-Al、SC-Cu 为 II 型等温曲线,与 IV 型等温曲线类似,但由于不发生毛细凝聚,II 型等温曲线上升较慢,反映出非孔性或大孔吸附剂上典型的物理吸附过程,说明这 2 种催化剂为大孔材料。

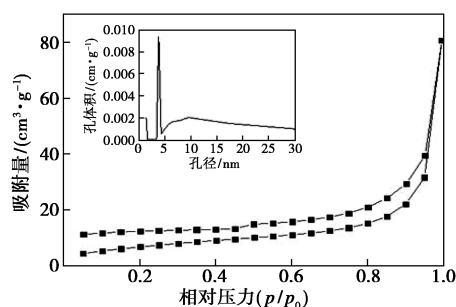
负载型催化剂物理吸附测试结果如表 4 所示。从表 4 可以看出,所制备的 3 种金属负载型催化剂的孔径分布均发生变化,其孔体积和孔径分布大于 SC-0,因此可以为反应物分子提供更多活性位点,具有较好催化活性。且在 4 种催化剂中 SC-Cu 的 BET 比表面积最大,最高值可达 49.251 m²/g,这是由于其存在较多的孔隙,也是 4 种催化剂中催化活性最高的原因之一。



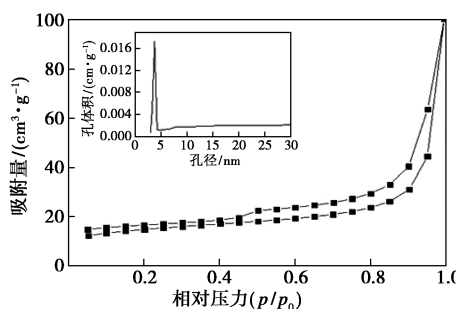
(a) SC-0



(b) SC-Fe



(c) SC-Al



(d) SC-Cu

图 5 不同催化剂的等温吸附曲线和孔径分布

表 4 负载型催化剂物理吸附测试结果

催化剂	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	孔径/ nm	p/p ₀
SC-0	20.638	0.030	3.831	0.99430
SC-Fe	24.951	0.054	3.824	0.99465
SC-Al	26.051	0.050	3.828	0.99488
SC-Cu	49.251	0.084	3.824	0.99445

2.3.3 电子扫描显微镜

4种催化剂的SEM图如图6所示。

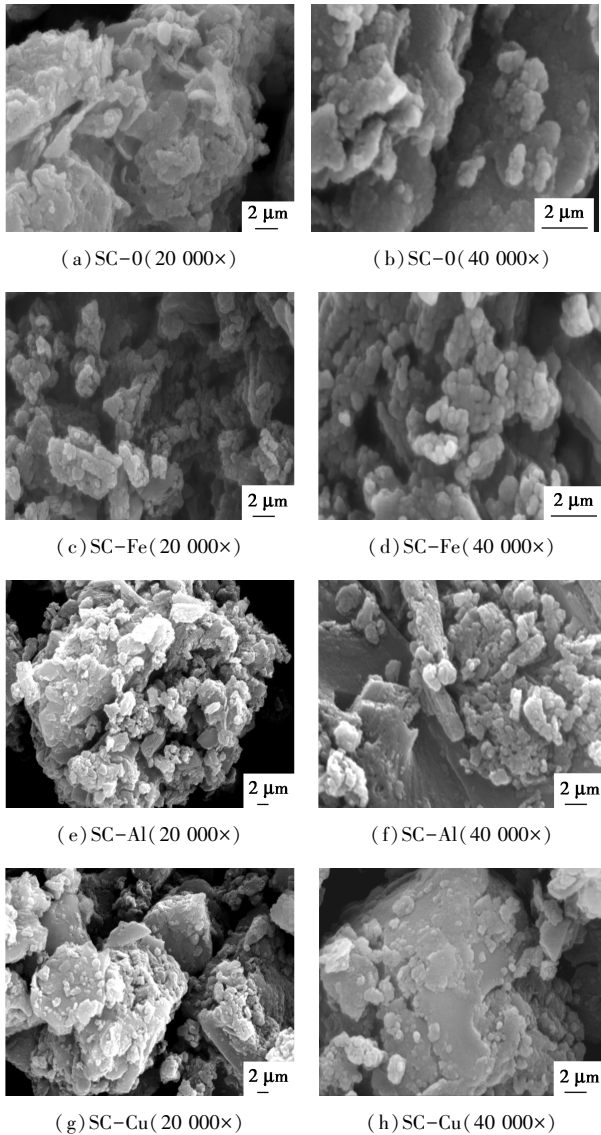


图6 4种催化剂的SEM图

由图6可以看出,SC-0整体形貌呈不规则颗粒状,颗粒间有大量空隙,且孔径间隙大小不一,可容纳其他物质颗粒,为负载型催化剂载体优选。另外3种负载型催化剂的SEM图表明,在污泥基活性炭表面成功负载其他物质,之前的 H_2O_2 预氧化改变了污泥原有性质,使污泥破解成小颗粒,更好地与金属离子间产生强相互作用,进而增强催化剂吸附和催化性能。SC-Fe表面 Fe_2O_3 粒子多呈圆形,粒子直径小于50 nm,局部颗粒偶有团聚现象,分散性良好。SC-Al表面粒子形态不规则,粒子直径大小不一,颗粒间团聚明显。SC-Cu表面呈片状结构,比表面积较大,小颗粒粒子附着在载体表面,填充表面颗粒间隙,与载体产生相互作用,对催化剂性能影响

明显。

2.3.4 油品分析

不同催化剂热解污泥油产品性状相似,均为深褐色黏稠油状液体,具有刺激性气味,还伴随少量深褐色固体^[33]。将污泥样品热解后得到的产物油用丙酮作为溶剂将其溶解、稀释,以气相色谱质谱联用仪为测试手段,定性、定量分析优化产品。利用GC/MC分析得到油产品总离子谱图并对其化合物解析,根据谱图库对照与保留值分析双重认定方法,确定油产品成分主要包括苯的同系物、醇类、酚类、硬脂酸酯和酰胺等。具体油品种类及质量分数如表5所示。

表5 油产品成分及质量分数

组分名称	分子式	分子质量	质量分数/%
胆固醇	$C_{27}H_{46}O$	386	2.43
(3 σ)-胆甾-4,6-二烯-3 β -基苯甲酸酯	$C_{27}H_{44}O$	384	0.26
2,6,10,15,1角鲨烯9,23-hexamethyl-邻苯二甲酸	$C_{30}H_{50}$	410	20.67
二辛脂	$C_{24}H_{38}O_4$	390	25.49
邻苯二甲酸二正辛酯	$C_{19}H_{38}O_2$	298	23.78
十六酸异丙酯	$C_{22}H_{42}O_4$	370	8.56
己二酸异辛酯	$C_{18}H_{36}O_2$	284	0.31
十八碳烯酸	$C_{18}H_{34}O_2$	282	0.19
3-十八烯酸,(E)-正十六烯酸	$C_{16}H_{32}O_2$	256	18.31

3 结论

(1)由热重分析及油产品产率可知,所制备的4种催化剂对污泥的低温催化热解均有催化作用,当催化剂质量分数 $\leq 1\%$ 时,催化效果:SC-Fe>SC-0>SC-Cu>SC-Al;当催化剂质量分数 $\geq 2\%$ 时,SC-Cu催化效果最好。

(2)对所制备催化剂进行XRD、物理吸附和扫描电镜分析,结果发现催化剂晶形良好、形貌均一,所制备的金属负载污泥基活性炭使污泥残渣颗粒的间隙变小,对污泥低温热解提取有机质起到一定的催化效果。在污泥低温催化热解实验中,当催化剂SC-Cu质量分数为2%时,其产油率最高可达30.08%。

(3)通过采用GC/MS对污泥热解后产品油进行分析,结果发现不同金属负载污泥基活性炭做催化剂对油品成分影响不大,其热解油主要有单环芳

烃、醇类、酚类、硬脂酸脂和酰胺等。

参考文献

- [1] Hall J E. Alternative uses for sewage sludge [M]. Alternative uses for Sewage Sludge; Pergamon Press, 1991.
- [2] Ren J, Liang H, Chan F T S. Urban sewage sludge, sustainability, and transition for Eco-City: Multi-criteria sustainability assessment of technologies based on best-worst method [J]. Technological Forecasting & Social Change, 2017, 116: 29–39.
- [3] Peng J. Editorial: BTJ-looking back to look ahead [J]. Biotechnology Journal, 2012, 7(1): 2–3.
- [4] Fytli D, Zabanitou A. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods—A review [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2008, 12(1): 116–140.
- [5] Li L, Ren Q, Wang X, et al. TG-MS analysis of thermal behavior and gaseous emissions during co-combustion of straw with municipal sewage sludge [J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2014, 118(1): 449–460.
- [6] Bayer E. Process for producing solid, liquid and gaseous fuels from organic starting material; US, US5114541 [P]. 1992–08–20.
- [7] Lutz H, Romeiro G A, Damasceno R N, et al. Low temperature conversion of some Brazilian municipal and industrial sludges [J]. Bioresource Technology, 2000, 74(2): 103–107.
- [8] Cao Y, Pawlowski, Artur. Sewage sludge-to-energy approaches based on anaerobic digestion and pyrolysis; Brief overview and energy efficiency assessment [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2012, 16(3): 1657–1665.
- [9] Shen L, Zhang D K. An experimental study of oil recovery from sewage sludge by low-temperature pyrolysis in a fluidised-bed [J]. Fuel, 2003, 82(4): 465–472.
- [10] Ahmad T, Ahmad K, Alam M. Characterization of water treatment plant's sludge and its safe disposal options [J]. Procedia Environmental Sciences, 2016, 35: 950–955.
- [11] Cheng S, Chang F, Feng Z, et al. Progress in thermal analysis studies on the pyrolysis process of oil sludge [J]. Thermochimica Acta, 2018, 663: S0040603118300066.
- [12] Yu Y, Yu J Q, Sun B, et al. Influence of catalyst types on the microwave-induced pyrolysis of sewage sludge [J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2014, 106(3): 86–91.
- [13] Lin B, Wang J, Huang Q, et al. Effects of potassium hydroxide on the catalytic pyrolysis of oily sludge for high-quality oil product [J]. Fuel, 2017, 200: 124–133.
- [14] Ahmad T, Ahmad K, Alam M. Characterization of water treatment plant's sludge and its safe disposal options [J]. Procedia Environmental Sciences, 2016, 35: 950–955.
- [15] Barber W P F. Influence of wastewater treatment on sludge production and processing [J]. Water & Environment Journal, 2014, 28(1): 1–10.
- [16] Hu J, Yang X, Shao L, et al. Effect of alkali treatment on heavy metals adsorption capacity of sewage sludge [J]. Journal of Geoscience & Environment Protection, 2015, 3: 115–120.
- [17] Zhang H Y, Yang B, Zhang G W, et al. Sewage sludge as barrier material for heavy metals in waste landfill [J]. Archives of Environmental Protection, 2016, 42(2): 52–58.
- [18] Yuan S J, Dai X H. Facile synthesis of sewage sludge-derived mesoporous material as an efficient and stable heterogeneous catalyst for photo-Fenton reaction [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2014, 154–155(7): 252–258.
- [19] Kong L, Zhu Y, Liu M, et al. 2016. Conversion of Fe-rich waste sludge into nano-flake Fe-SC hybrid Fenton-like catalyst for degradation of AO II [J]. Environmental Pollution, 2016, 216: 568–574.
- [20] Bertanza G, Canato M, Heimersson S, et al. Techno-economic and environmental assessment of sewage sludge wet oxidation [J]. Environmental Science & Pollution Research, 2015, 22(10): 7327–7338.
- [21] Jiang D L, Ni G W. Treatment and disposal of municipal sewage sludge and its resources utilization as construction material [J]. Advanced Materials Research, 2011, 194–196(194–196): 2061–2064.
- [22] Hao X D, Wang Q L, Zhu J Y, et al. Microbiological endogenous processes in biological wastewater treatment systems [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2010, 40(3): 239–265.
- [23] Hu M, Wang X H, Wen X H, et al. Microbial community structures in different wastewater treatment plants as revealed by 454-pyrosequencing analysis [J]. Bioresource Technology, 2012, 117: 72–79.
- [24] Liang J, Yu Z, Chen L, et al. Microwave pretreatment power and duration time effects on the catalytic pyrolysis behaviors and kinetics of water hyacinth [J]. Bioresource Technology, 2019, 286: 121369.
- [25] Cheng S, Takahashi F, Gao N, et al. Evaluation of oil sludge ash as a solid heat carrier in the pyrolysis process of oil sludge for oil production [J]. Energy & Fuels, 2016, 30(7): 5970–5979.
- [26] Xie Q, Peng P, Liu S, et al. Fast microwave-assisted catalytic pyrolysis of sewage sludge for bio-oil production [J]. Bioresource Technology, 2014, 172: 162–168.
- [27] Jin Y, Zheng X, Chu X, et al. Oil Recovery from oil sludge through combined ultrasound and thermochemical cleaning treatment [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(27): 9213–9217.
- [28] Bennamoun L, Chen Z, Afzal M T. Microwave drying of wastewater sludge; Experimental and modeling study [J]. Drying Technology, 2016, 34(2): 235–243.
- [29] Chen C, Yan X, Xu Y Y, et al. Activated petroleum waste sludge biochar for efficient catalytic ozonation of refinery wastewater [J]. Science of The Total Environment, 2019, 651: 2631–2640.
- [30] Izhar S, Uehara S, Yoshida N, et al. Hydrodenitrogenation of fast pyrolysis bio-oil derived from sewage sludge on NiMo/Al₂O₃ sulfide catalyst [J]. Fuel Processing Technology, 2012, 101(22): 10–15.
- [31] Atienza-Martinez M, Rubio I, Fonts I, et al. Effect of torrefaction on the catalytic post-treatment of sewage sludge pyrolysis vapors using γ -Al₂O₃ [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 308: 264–274.
- [32] Kan T, Strezov V, Evans T. Effect of the heating rate on the thermochemical behavior and biofuel properties of sewage sludge pyrolysis [J]. Energy & Fuels, 2016, 30(3): 1564–1570.
- [33] Chen Y R. Microwave pyrolysis of oily sludge with activated carbon [J]. Environmental Technology Letters, 2016, 37(24): 3139–3145. ■