

污泥-锯末共热解生物炭的制备及土壤应用

王忠科¹, 李刚¹, 王格格¹, 陆江银^{1*}, 王建俊²

(1. 新疆大学化学化工学院, 石油天然气精细化工教育部重点实验室, 新疆乌鲁木齐 830046;
2. 新疆乌鲁木齐昆仑环保集团有限公司, 新疆乌鲁木齐 830021)

摘要: 利用外热式反应釜, 以城市污泥和白杨木锯末混合物为原料共热解制备生物炭。研究了共热解工艺条件对生物炭产率和吸附性能的影响, 对最佳工艺条件下所制备生物炭的比表面积、孔结构、表面形貌进行了表征, 并且分析了生物炭的营养物质、pH、重金属质量分数。结果表明, 最佳共热解工艺条件: 锯末掺混比为 20%, 热解温度为 400℃, 催化剂质量分数为 6%, 反应时间为 30 min。最佳生物炭表面存在较多的孔隙结构, 中大孔较多, 比表面积为 6.411 m²/g, 碘吸附值为 311.63 mg/g, 亚甲基蓝吸附值为 95.42 mg/g。最佳生物炭中速效氮、速效磷和有机质质量分数分别为 115.5 mg/kg、287 mg/kg 和 535.63 g/kg, 呈碱性, pH 为 9.88, 重金属质量分数除 Zn 外均远低于农用土壤二级标准, 可作为土壤改良剂或肥料使用。

关键词: 污泥; 锯末; 共热解; 生物炭; 改良土壤

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)01-0147-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2017.01.035

Preparation of biochar from co-pyrolysis of sludge-sawdust and its application in soil

WANG Zhong-ke¹, LI Gang¹, WANG Ge-ge¹, LU Jiang-yin^{1*}, WANG Jian-jun²

(1. Key Laboratory of Oil & Gas Fine Chemicals, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China; 2. Urumqi Kunlun Environmental Protection Group Co., Ltd., Urumqi 830021, China)

Abstract: The blends of urban sludge and poplar sawdust are used as feed stocks for biochar preparation from co-pyrolysis in external heated reactor. The effects of co-pyrolysis process conditions on the yield and adsorption of biochar are studied. The specific surface area, pore structure and surface morphology of the biochar prepared under the optimal conditions are characterized. The nutrients, pH and the mass fraction of heavy metal of biochar are analyzed. The optimal co-pyrolysis conditions are shown as follows: 20% of mixing ratio of sawdust, 400℃ of pyrolysis temperature, 6% of the mass fraction of catalyst and 30 minutes of the reaction time. The surface area, iodine adsorption value and the methylene blue adsorption value of the optimal biochar are 6.411 m²/g, 311.63 mg/g and 95.42 mg/g, respectively. In the optimal biochar, the contents of available N, available P and organic matter are 115.5 mg/kg, 287 mg/kg and 535.63 g/kg, respectively, being alkaline and with pH value of 9.88. At the same time, the contents of heavy metals in biochar are lower than that of Second Standards for agricultural soils, indicating that the biochar can be used as a soil conditioner or fertilizer.

Key words: sludge; sawdust; co-pyrolysis; biochar; soil improvement

近年来,随着我国经济的快速发展和城镇化进程的加快,城市人口不断增加导致生活污水排放量增大。城市污水污泥(简称污泥)作为城市污水处理的主要固体废弃物,其产量急剧增加^[1]。以含水率 80% 计,全国年污泥总产量很快将突破 3 000 万 t,到 2020 年将突破 6 000 万 t^[2]。由于污泥中含有大量的重金属、病原体和难降解有毒有机物等物质,如果直接排放或采用不正确的方法处理很容易对环境造成严重的二次污染^[3]。污泥热解技术可以实现污泥处置的“无害化、减量化、稳定化、资源化”目标^[4],日益受到重视。由于污泥含有

较多的灰分和较少的挥发分,单独热解时往往存在热解不彻底,挥发分不易析出和产物应用性能差等问题^[5]。生物质含有纤维素、半纤维素和木质素等成分,具有较好的热解特性^[6-7]。污泥和生物质共热解可以弥补各自单独热解的不足。

成功等^[8]研究表明,松木添加到污泥中共热解存在明显的协同效果,松木掺混比为 60%,热解温度为 750℃ 时,生物炭比表面积达到 213.4 m²/g。张双全等^[9]在污泥中添加不同质量分数(0~70%)的玉米秸秆热解制备含碳吸附剂,其比表面积最高达 150 m²/g,吸附剂以中孔为主。金溢等^[10]在污泥

收稿日期:2016-06-09

基金项目:新疆维吾尔自治区乌鲁木齐市科技计划项目(Y131330011)

作者简介:王忠科(1990-),男,硕士生,研究方向为污泥资源化利用,947153962@qq.com;陆江银(1964-),男,博士,教授,主要研究方向为石油天然气加工及多相催化转化,通讯联系人,0991-8581012,jiangyinlu6410@163.com。

中添加松木屑、花生壳和狐尾藻进行共热解特性研究,结果表明,较高的生物质添加量更有利于共热解过程的进行。目前污泥-生物质共热解制备的生物炭多数作为单纯的吸附剂,而用作肥料或土壤改良剂的研究较少。笔者以污泥-锯末共热解生物炭为土壤改良剂或肥料,研究锯末质量分数、热解终温、催化剂(CH_3COOK)质量分数、反应时间对生物炭产率和吸附性能的影响,得到最佳共热解工艺条件。对最佳工艺条件下所制备生物炭的比表面积、孔结构、表面形貌进行了表征和分析,并且分析了生物炭的营养物质、pH、重金属质量分数。探讨污泥与锯末共热解生物炭作为土壤改良剂或肥料的可行性。

1 实验部分

1.1 原料分析

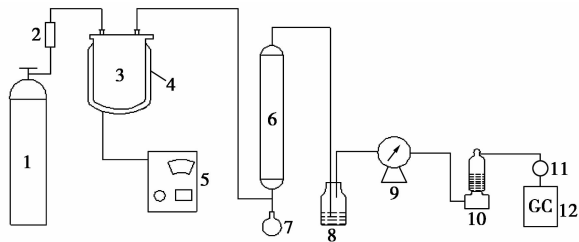
污泥取自乌鲁木齐市昆仑环保集团污水处理厂的生活污泥,含水率约为 80%,将污泥在 110℃ 下烘干并研磨均匀作为分析样品;锯末取自乌鲁木齐市新市区东辉木材加工厂的白杨木锯末。原料的工业分析和元素分析如表 1 所示。

表 1 原料的工业分析和元素分析 质量分数/%

| 样品 | 工业分析 | | | | 元素分析 | | | | | |
|----|----------|-------|-------|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--|
| | M_{ar} | A_d | V_d | FC_d | C_{daf} | H_{daf} | O_{daf} | N_{daf} | S_{daf} | |
| 污泥 | 84.77 | 25.74 | 40.55 | 33.71 | 35.31 | 5.17 | 22.76 | 4.60 | 1.71 | |
| 锯末 | 5.61 | 5.10 | 76.49 | 18.41 | 47.64 | 6.16 | 40.87 | 0.06 | 0.17 | |

1.2 实验装置

共热解实验采用自制的实验装置,如图 1 所示,主要包括反应区(反应釜、加热炉、热电偶、温控箱)、液体收集区(冷凝器、液体收集烧瓶、循环水泵)、气体收集区(洗气瓶、湿式气体流量计、气体干燥塔、集气袋)。



1—气瓶;2—质量流量计;3—反应釜;4—加热炉;5—温控箱;
6—冷凝器;7—圆底烧瓶;8—洗气瓶;9—湿式气体流量计;
10—气体干燥塔;11—集气袋;12—气相色谱仪

图 1 污泥与锯末共热解实验装置示意图

1.3 实验方法

取 300 g 污泥,加入一定量的催化剂(CH_3COOK)

水溶液搅拌均匀,掺入一定比例的锯末混合均匀,装入体积为 1 L 的反应釜中,以 N_2 为保护气, N_2 流量约为 100 mL/min,调解升温程序加热到所需热解温度。共热解产生的气体通过碱性溶液(饱和 NaHCO_3 溶液)脱除硫化氢后排入空气,产生的液体收集于圆底烧瓶中。共热解反应得到的残余固体物质即为生物炭,生物炭产率 = [生物炭质量/(污泥质量 + 锯末质量 + 乙酸钾水溶液质量)] × 100%, 催化剂质量分数 = (乙酸钾质量/污泥质量) × 100%, 乙酸钾水溶液中乙酸钾质量分数为 30%。

1.4 分析方法

亚甲基蓝吸附值和碘吸附值分别参考 GB/T 7702.6—1997 和 GB/T 12496.8—1999 中所述的方法进行测定。速效磷根据 Olsen 法《0.5 mol/L NaHCO_3 浸提—钼锑抗分光光度法》进行测定;速效氮根据土壤水解性氮的测定法(碱解扩散法)进行测定;有机质参考 GB 9834—1988 测定;pH 参考 NY/T 1377—2007 进行测定;比表面积、孔径分布利用 Micromeritics 仪器公司生产的 ASAP2020 全自动高压物理吸附仪进行测定;表面形貌利用日立公司生产的 S-4300 型扫描电镜仪进行测定;利用德国 ELEMENTAR 公司生产的 Vario EL III 型元素分析仪进行元素组成测定;利用日本 HITACHI 公司生产的 Z-8000 型原子吸收分光光度计对重金属元素质量分数进行测定。

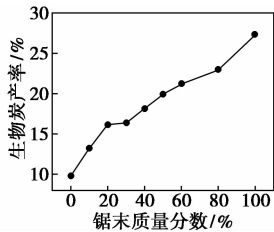
2 结果与讨论

2.1 热解因素对生物炭产率的影响

以污泥和锯末为原料,研究锯末质量分数、热解温度、催化剂(CH_3COOK)质量分数和反应时间对生物炭产率的影响,结果如图 2 所示。

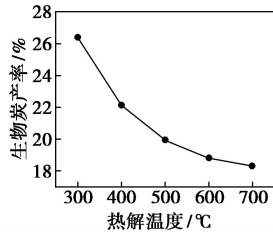
由图 2(a)可知,生物炭产率随着锯末质量分数的增大而增大,主要因为锯末中水分含量较少,热解后固体质量较多所致。由图 2(b)可知,随着热解温度的升高生物炭的产率在逐渐减小,温度为 400℃ 左右产率减小迅速,由于 400℃ 左右原料中大量挥发分析出导致生物炭产率迅速减小;温度达到 500℃ 之后,生物炭产率减小缓慢,主要由于污泥中少量的高沸点物质发生分解。由图 2(c)可知,随着催化剂质量分数的增加,生物炭产率先增大后稍有减小,催化剂质量分数为 6% 时,生物炭产率最大。主要由于乙酸钾具有抗结焦特性^[11],能够抑制焦油的形成,从而提高生物炭产率,但因受到原料本身含炭量的限制,产率不可能无休止增加^[12]。由图 2

(d)可知,随着反应时间的延长,生物炭产率逐渐减小,由于反应时间的延长使污泥-锯末热解更加充分,大分子物质裂解更加完全,导致生物炭产率逐渐下降。



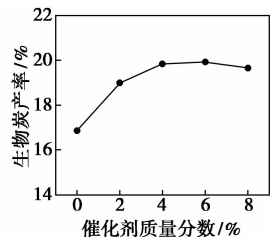
注:热解温度为 500℃,KAc 质量分数为 6%,反应时间为 90 min。

(a) 锯末质量分数对生物炭产率的影响



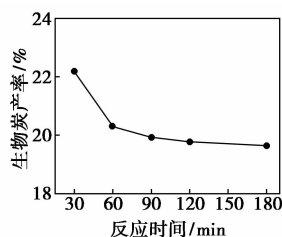
注:锯末质量分数为 20%,KAc 质量分数为 6%,反应时间为 90 min。

(b) 热解温度对生物炭产率的影响



注:锯末质量分数为 20%,热解温度为 500℃,反应时间为 90 min。

(c) 催化剂质量分数对生物炭产率的影响



注:锯末质量分数为 20%,热解温度为 500℃,KAc 质量分数为 6%。

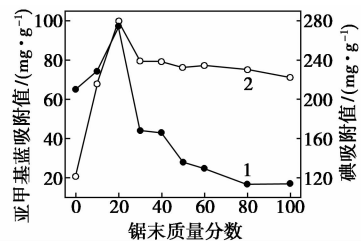
(d) 反应时间对生物炭产率的影响

图 2 不同热解因素对生物炭产率的影响

2.2 热解因素对生物炭吸附性能的影响

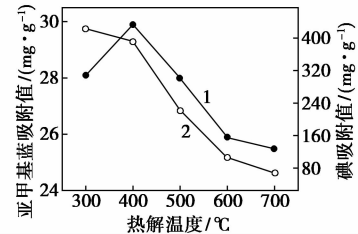
生物炭的强吸附作用对于去除环境中的有机和重金属污染物具有良好的效果,还可以保持肥力,减少农业面源污染^[13]。笔者选择亚甲基蓝和碘为吸附剂考察生物炭的吸附性能,研究锯末质量分数、热解温度、催化剂质量分数、反应时间对生物炭亚甲基蓝吸附值和碘吸附值的影响,结果如图 3 所示。

由图 3(a)可知,随着锯末质量分数的增加,生物炭亚甲基蓝吸附值和碘吸附值均先增大后减小,锯末质量分数为 20%时,两者均达到最大。单独的污泥和锯末热解得到的生物炭亚甲基蓝吸附值和碘吸附值均较低,这是因为污泥中碳元素质量分数很低,热解后固体产物以灰分为主,孔隙结构不够发达,而锯末生物炭虽然富含碳元素,但是热解产生大量焦油造成孔状结构堵塞。当 2 种原料按一定比例混合进行共热解得到的生物炭吸附性能大大提高,说明锯末-污泥共热解过程中具有一定协同作用。由图 3(b)可知,随着热解温度升高,亚甲基蓝吸附



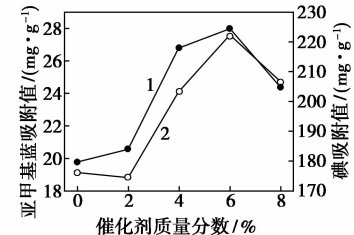
注:热解温度为 500℃,KAc 质量分数为 6%,反应时间为 90 min。

(a) 锯末质量分数对生物炭吸附性能的影响



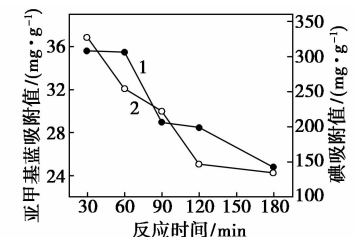
注:锯末质量分数为 20%,KAc 质量分数为 6%,反应时间为 90 min。

(b) 热解温度对生物炭吸附性能的影响



注:锯末质量分数为 20%,热解温度为 500℃,反应时间为 90 min。

(c) 催化剂质量分数对生物炭吸附性能的影响



注:锯末质量分数为 20%,热解温度为 500℃,KAc 质量分数为 6%。

(d) 反应时间对生物炭吸附性能的影响

1—亚甲基蓝吸附值;2—碘吸附值

图 3 不同热解因素对生物炭吸附性的影响

值先增大后减小,碘吸附值不断减小,400℃时亚甲基蓝吸附值达到最大。400℃时锯末和污泥挥发分析出较多,形成孔隙较多,生物炭吸附能力较强。随着温度进一步继续升高,生物炭中灰分质量分数增加,表面官能团减少,吸附能力下降。由图 3(c)可知,随着催化剂质量分数的增加,亚甲基蓝吸附值和碘吸附值均先增大后减小,催化剂质量分数为 6%时,亚甲基蓝吸附值和碘吸附值均达到最大。催化剂的添加有利于共热解,其插层和刻蚀作用能形成丰富的孔结构^[14],从而使生物炭吸附性能增强;催化剂质量分数过大时,CH₃COOK 会生成大量 K₂O, K₂O 晶体会堵塞部分孔道,使生物炭吸附性能下

降^[15]。由图 3(d)可知,随着反应时间的延长,亚甲基蓝吸附值和碘吸附值均呈减小趋势。反应时间的延长,使共热解过程中炭化反应更加完全,炭烧失现象更加严重,孔结构间隔层被烧穿,甚至部分孔隙发生塌陷并堵塞孔道,导致两者吸附值迅速下降。综上所述,锯末-污泥共热解制备生物炭的最佳工艺条件:锯末质量分数为 20%,热解终温为 400℃,催化剂质量分数为 6%,反应时间为 30 min。

2.3 生物炭的表征

原料和生物炭比表面积及孔结构表征结果如表 2 所示。由表 2 可知,与污泥相比,生物炭微孔和中大孔体积均增大,比表面积明显增大,生物炭以中大孔为主,微孔较少。

表 2 原料及生物炭的比表面积及孔体积

| 样品 | 污泥 | 锯末 | 生物炭 |
|---|--------|--------|--------|
| BET 比表面积/(m ² ·g ⁻¹) | 2.629 | 21.483 | 6.411 |
| 总孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹) | 0.067 | 0.039 | 0.017 |
| 微孔孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹) | — | 0.0037 | 0.0013 |
| 中大孔孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹) | 0.067 | 0.0353 | 0.0157 |
| 平均孔径/nm | 19.084 | 2.248 | 3.926 |

原料和生物炭的 SEM 图如图 4 所示。由图 4 可知,污泥表面粗糙且基本不存在孔隙结构,锯末外貌呈条状,且存在少量孔结构,锯末-污泥混合物以锯末条状结构为支架,污泥附着在其表面,具大孔隙结构。生物炭表面粗糙且颗粒分布相对均匀,相比原料孔径减小,孔隙增多,说明热解有利于生物炭孔隙结构的形成。

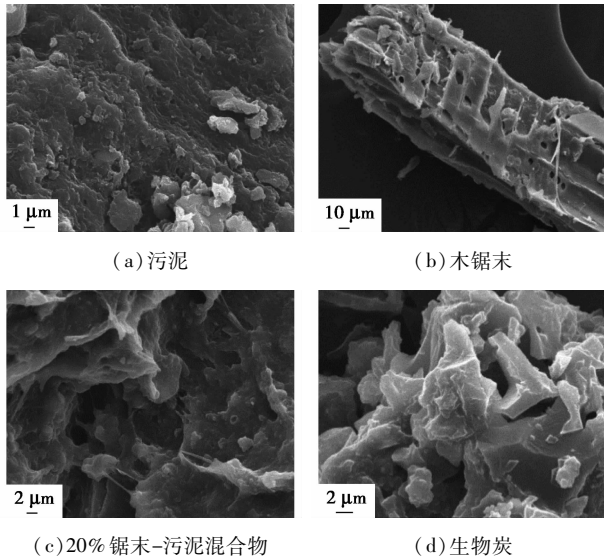


图 4 原料及生物炭的 SEM 图

2.4 生物炭土壤应用分析

原料和生物炭基本性质如表 3 所示。由表 3 可

知,与原料相比,生物炭的碘吸附值、亚甲基蓝吸附值和 pH 均增大,生物炭中速效氮、速效磷和有机质明显减小。生物炭较强的吸附性能可以保持土壤肥力,生物炭呈碱性,可用于调解土壤的酸碱度。生物炭中含有一定量营养物质,施加到土壤中可以提高土壤肥力。

表 3 原料及生物炭的基本性质分析

| 样品 | 亚甲基蓝 吸附值/ (mg· g ⁻¹) | 碘吸 附值/ (mg· g ⁻¹) | pH | w(有 机质)/ (g· kg ⁻¹) | w(速 效氮)/ (mg· kg ⁻¹) | w(速 效磷)/ (mg· kg ⁻¹) |
|-----|---|--|------|--|---|---|
| 污泥 | 90.74 | 194.65 | 7.20 | 562.34 | 3275.5 | 1216.0 |
| 锯末 | 69.64 | 102.25 | 3.87 | 970.20 | 274.9 | 274.9 |
| 生物炭 | 95.42 | 311.63 | 9.88 | 535.63 | 115.5 | 287.3 |

原料和生物炭的重金属元素分析如表 4 所示。由表 4 可知,污泥中重金属质量分数普遍较高,锯末中重金属质量分数普遍较低,生物炭中除 Hg 外其余重金属质量分数都比污泥-锯末混合物中的高,说明大多数重金属在生物炭中富集,但是除 Zn 外均远低于农用土壤第 2 级标准值,可以安全地用于缺 Zn 土壤的改良。由于 Hg 容易挥发,导致生物炭中 Hg 质量分数较低。

表 4 原污泥及生物炭的重金属元素分析

| 样品 | 质量分数/(μg·g ⁻¹) | | | | | |
|--------------|----------------------------|------|------|------|------|-------|
| | Co | V | Cr | Ni | Cu | Zn |
| 污泥 | 4.6 | 21.8 | 34.6 | 14.4 | 101 | 390 |
| 锯末 | 0.05 | 2.2 | 0.61 | 1.0 | 8.8 | 19 |
| 20% 锯末-污泥混合物 | 4.4 | 24.9 | 30.0 | 12.3 | 72 | 596 |
| 生物炭 | 6.1 | 33.6 | 44.2 | 19.1 | 97.5 | 863 |
| 土壤第 2 级标准值 | 40 | 130 | 250 | 100 | 100 | 300 |
| 样品 | Mn | Mo | Cd | Pb | As | Hg |
| 污泥 | 190 | 6.9 | 0.83 | 20.8 | 8.9 | 2.81 |
| 锯末 | 6.0 | 3.1 | 0.09 | 0.33 | 0.48 | 0.018 |
| 20% 锯末-污泥混合物 | 161 | 15.4 | 0.60 | 14.6 | 3.8 | 1.05 |
| 生物炭 | 210 | 16.0 | 0.62 | 18.2 | 7.0 | 0.037 |
| 土壤第 2 级标准值 | — | — | 0.8 | 80 | 25 | 1.5 |

3 结论

(1)以生物炭的吸附性能为优化目标,得到锯末与污泥共热解的最佳工艺条件:锯末质量分数为 20%,热解温度为 400℃,催化剂质量分数为 6%,热解反应时间为 30 min。

(2)与污泥相比,生物炭比表面积提高,表面粗糙存在较多的孔隙结构,比表面积为 6.411 m²/g,亚甲基蓝吸附值为 95.42 mg/g,碘吸附值为 311.63 mg/g。

(下转第 152 页)

响和他们之间可能产生的交互作用。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

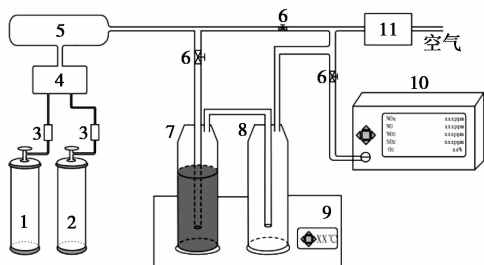
80% 亚氯酸钠、氮气、一氧化氮。

1.2 仪器设备

水浴锅 XMTD-6000, 余姚市上通温控仪表厂生产; 德国 MRU VARIO PLUS 烟气分析仪。

1.3 实验装置与流程

实验装置如图 1 所示, 包括模拟烟气系统、反应系统、烟气分析系统及尾气处理系统。模拟烟气成分为 NO、N₂, 气体体积分数通过质量流量计控制并在混气瓶内混匀后进入反应器, 反应器的温度由恒温水浴锅控制。



1—NO 气瓶; 2—N₂ 气瓶; 3—质量流量计; 4—初级缓冲瓶;
5—次级缓冲瓶; 6—阀; 7—鼓泡反应器; 8—干燥瓶;
9—数显水浴锅; 10—烟气分析仪; 11—尾气处理

图 1 NaClO₂ 湿法脱硝反应装置

1.4 实验方法

1.4.1 脱硝效率的测定

利用 MRU 烟气分析仪进行监测, 以 NO 体积分数(μL/L)为观测数据, 并计算 NO 去除率:

$$\text{NO 去除率}(\%) =$$

$$[(\text{进气 NO 浓度} - \text{出气 NO 浓度}) / \text{进气 NO 浓度}] \times 100\%$$

1.4.2 响应面实验设计

利用软件 Design Expert 8.0.6 中的 Box-Behnken 模型的中心组合实验设计原理, 选取初始 pH(A)、反应温度(B)、NaClO₂ 浓度(C)为自变量, 并以 +1、0、-1 分别代表自变量的高、中、低水平, 以 NO 去除率为响应值, 设计三因素三水平共 17 个实验点的响应面分析, 其中零点重复实验有 5 次, 实验方案中的因素及水平如表 1 所示。

表 1 Box-Behnken 设计方案中因素与水平

| 因素 | 水平 | | |
|---|-------|------|-------|
| | -1 | 0 | 1 |
| 初始 pH(A) | 3 | 4 | 5 |
| 反应温度(B)/°C | 30 | 40 | 50 |
| NaClO ₂ 浓度(C)/(mol·L ⁻¹) | 0.015 | 0.02 | 0.025 |

2 结果与分析

2.1 回归模型的建立及其分析

根据表 1 得到实验结果如表 2 所示。

(上接第 150 页)

(3) 生物炭中速效氮、速效磷和有机质质量分数分别为 115.5 mg/kg、287 mg/kg 和 535.63 g/kg, 呈碱性, pH 为 9.88, 重金属质量分数除 Zn 外均远低于农用土壤二级标准, 可作为缺 Zn 土壤的改良剂或肥料。

参考文献

[1] 金溢. 城市污泥与废弃生物质共热解基础研究[D]. 福建: 华侨大学, 2013.
[2] 戴晓虎. 我国城镇污泥处理处置现状及思考[J]. 给水排水, 2012, 38(2): 1-5.
[3] 何晶晶, 顾国维, 李笃中. 城市污泥处理与利用[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 300-308.
[4] 金正宇, 张国臣, 王凯军. 热解技术资源化处理城市污泥的研究进展[J]. 化工进展, 2012, 31(1): 1-9.
[5] 尹龙晓, 周兴求, 伍健东, 等. 污泥与秸秆掺烧的燃烧特性研究及应用[J]. 可再生能源, 2013, 31(1): 71-75.
[6] Demirbas A, Arin G. An overview of biomass pyrolysis[J]. Energy

Sources, 2002, 24(5): 471-482.

[7] Bernhard P. Prediction of pyrolysis of pistachio shells based on its components hemicellulose, cellulose and lignin[J]. Fuel Processing Technology, 2011, 92(10): 1993-1998.
[8] 成功, 孙蕾, 焦李, 等. 脱水污泥-松木共热解生物炭的制备及吸附性能[J]. 工业用水与废水, 2013, 44(3): 55-59.
[9] 张双全, 武娜, 董明建, 等. 城市污泥与玉米秸秆共热解制备吸附剂的研究[J]. 中国矿业大学学报, 2011, 40(5): 799-803.
[10] 金溢, 李宝霞. 生物质与污水污泥共热解特性研究[J]. 可再生能源, 2014, 32(2): 234-239.
[11] 王志远, 徐宏, 栾小建, 等. SiO₂/S 涂层与乙酸钾抗结焦性能的对比[J]. 石油学报(石油加工), 2012, 28(1): 149-154.
[12] 黄利华. 剩余污泥制备活性炭及其应用研究[J]. 环境工程学报, 2008, 2(11): 1555-1559.
[13] 王萌萌, 周启星. 生物炭的土壤环境效应及其机制研究[J]. 环境化学, 2013, 32(5): 768-780.
[14] 邵瑞华. 泥质活性炭的制备及污泥热解动力学研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2011.
[15] 王格格, 李刚, 陆江银, 等. 污泥基生物炭的制备及其对 Hg²⁺ 的吸附[J]. 化工环保, 2016, 36(3): 283-287. ■