

污泥秸秆复合炭和炭纸制备及脱臭性能

郑梦龙, 李友婧, 杨莹, 李芬
(哈尔滨理工大学 材料科学与化学工程学院, 哈尔滨 150040)

摘要:为了研究生物炭的应用模式,以剩余污泥和秸秆为原料,采用 KOH 活化工艺和涂布法制备出复合炭和炭纸,优化制备工艺参数,并对其吸附 H_2S 恶臭气体的性能进行了研究。结果表明,当活性污泥:秸秆:KOH 的质量比为 5:5:10、炭化的温度为 $550^{\circ}C$ 时,制得复合炭 SS5510 吸附 H_2S 效果最好, H_2S 的吸附时间为 120 min;将复合炭制成炭纸后,由于粘合剂堵塞了复合炭的部分孔道,因此炭纸的脱臭性能下降,但也可以达到 36 min;其中复合炭,分散剂和粘合剂的质量比为 25:1:3 时效果为最好,从结构分析显示获得的复合炭和炭纸表面均存在着大量的孔,以及 O-H、C=O、N-H、C-O 等含氧含氮官能团,这些结构对 H_2S 的吸附起积极作用。

关键词:污泥;秸秆;炭; H_2S

DOI:10.15938/j.jhust.2023.03.013

中图分类号: X701.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2683(2023)03-0107-06

Preparation and Deodorization Performance of Sludge Straw Composite Carbon and Carbon Paper

ZHENG Menglong, LI Youjing, YANG Ying, LI Fen

(School of Materials and Chemical Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China)

Abstract: In order to study the application mode of biochar, excess sludge and straw were used as raw materials and KOH activation process and coating method were adopted, which prepared composite carbon and composite carbon papers, the preparation process parameters were optimized and the performance of adsorbing H_2S odor gas was studied. The results show that the deodorization effect of the carbon material prepared by KOH as the activator of sludge straw was obviously better than that of urea. When the ratio of activated sludge:straw:KOH is 5:5:10 and the carbonization temperature is $550^{\circ}C$, the adsorption duration of H_2S is the longest, which is 120 min. After the composite carbon is made into carbon papers, because the adhesive blocks part of the pores of the composite carbon, the deodorization performance of carbon papers is decreased slightly, but it can also reach 36 minutes and when the mass ratio of composite carbon, dispersant and binder is 25:1:3, the adsorption properties are the best. The structural analysis shows that there are a large number of holes on the surface of composite carbon and carbon papers. The structural analysis shows that there are a large number of pores on the surface of the composite carbon and carbon papers, as well as there are oxygen-containing and nitrogen-containing functional groups such as O-H, C=O, N-H, C-O. These structures play a positive role in the adsorption of H_2S .

Keywords: sludge; straw; carbon; H_2S

收稿日期: 2022-02-08

基金项目: 国家自然科学基金(22278100).

作者简介: 郑梦龙(1999—),男,硕士研究生;

李友婧(1996—),女,硕士.

通信作者: 李芬(1975—),女,教授,硕士研究生导师, E-mail: hgxyf@126.com.

0 前 言

为了改善城市环境空气质量,工业生产过程中排放废气必须进行有效处理,尤其是含恶臭组分工业废气的排放已引起了普遍的重视^[1]。目前,活性炭是工业上最常见的脱臭吸附剂,其具有特殊的微孔结构,而这些细小的孔状结构则直接使得活性炭本身具有非常大的比表面积,能快速吸附环境中的恶臭物质,从而大大降低这些恶臭物质在环境中的浓度。近年来,使用低成本的生物炭进行含硫恶臭的吸附受到越来越多的关注^[2]。Wang 等^[3]采用 KOH 碳化活化花生壳制备出多孔生物炭,其 450℃ 条件下碳化活化出来的生物炭效果最好,所制备的材料对 H₂S 的吸附量为 97.63 mg/g;Shang 等^[4-5]将竹子、稻壳和樟脑热解碳化制备出生物炭,证明炭表面的 pH 值是影响其脱臭性能的主要因素;Choudhury 等^[6]研发了铁改性生物炭,利用污水厂剩余污泥制脱臭生物炭也有研究报道,李芬等^[7]利用玉米棒灰的浸取液对制得的污泥基活性炭进行活化,实验发现当活性炭和浸取液的质量比是 1:2, N₂ 气氛下 600℃ 焙烧 1.5 h 时,对 H₂S 的去除效果最好;此外,原材料的不同会影响生物炭吸附 H₂S 的性能,Xu 等^[8]的研究显示污泥生物炭吸附 H₂S 能力要低于猪粪生物炭;Sethupathi 等^[9]的研究发现农产品废弃物类生物炭较木质类生物炭在 H₂S 吸附方面能力更强。现今研发的生物炭还属于实验室制备阶段,原因在于获得的生物炭多为粉末状,直接应用存在着气阻高,损失大等问题。

纸基材料是普遍使用的绿色环保材料,其废物可以通过制浆过程回收重新制造纸张,或在自然环境下被微生物分解为可使用的成分^[10-11]。纸张主要由纤维素、半纤维素和一些填充剂构成,易于通过多种方法制备出功能性材料^[12]。涂布是通过将活性组分涂在纸张表面而获得功能性材料的方法,涂布过程中,多是通过工艺的调控使得活性组分和纸张有效的结合,以发挥活性组分最大的功能。目前已研发的纸基复合材料可作为于重金属离子的吸附剂,在离子交换、絮凝、膜分离、吸附、电解和沉淀等工艺过程应用较广泛,但在废气吸附领域还未见研究报道。

本文为拓展生物炭的应用模式,利用剩余污泥复合农业生产中的秸秆废弃物为原料制复合生物炭,以工业滤纸为基底,针对环境中恶臭物质的脱

除,将制备出的炭粉组装到定性滤纸纤维上,制备出层状新型吸附材料,并探讨脱臭性能,这些材料不仅可用于固定源排放的废气处理,也可对无组织排放源进行有效的治理,因此使用范围更广。

1 材料与方法

1.1 复合炭的制备

复合炭的制备流程见图 1 所示。将剩余污泥通过破碎机粉碎,过筛 0.178 mm,去皮的玉米秸秆,也通过破碎机粉碎过筛 0.178 mm;称取一定量的 KOH 溶于 80 mL 蒸馏水中,将活性污泥,秸秆与 KOH 溶液按照一定的配比进行混合,混合后的溶液再搅拌 30 min,之后用保鲜膜密封并在暗处保存 6 h;6 h 后将混合液放在磁力加热搅拌器上加热搅拌至无水状态,之后再放入 60℃ 的烘箱中快速烘干;将烘干后的样品置于管式炉中,在氮气氛围,一定炭化温度下炭化 60 min^[13],炭化结束后将样品冷却至 70℃ 下后将取出,用蒸馏水抽滤至中性、再将样品放入烘箱内烘干,烘干后研磨即可得到 KOH 活化制备的生物炭。

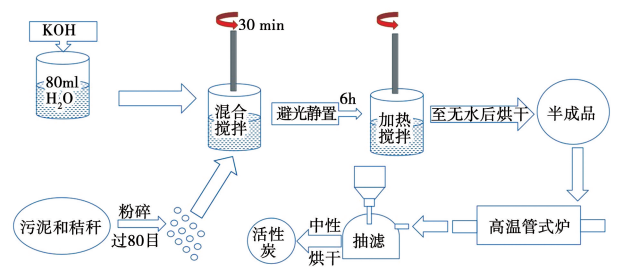


图 1 复合炭制备流程图

Fig.1 Flow chart of composite carbon preparation

1.2 炭纸的制备

炭纸制备流程见图 2 所示。将 1.1 节制备的复合生物炭与 5 mL 水进行混合,混合后的溶液搅拌 5 min;在搅拌后的混和液中加入一定剂量比例的分散剂,再震荡搅拌 5 min;之后使用移液枪加入一定量的黏合剂,选用超声震荡器震荡 1 min;量取 2 mL 的震荡后的溶液均匀涂布到定性滤纸上,置于培养皿中,在真空烘干箱里 80℃ 烘干,即得炭纸。

1.3 脱臭性能测试

取制备的复合生物炭样品 0.15 g,装入长为 140 mm、内径为 1 cm 的玻璃反应器中,装填密度为 0.4 g/cm³, H₂S 气体 (1 005 ± 2 ppm) 在室温条件下以 25 mL/min 的速度从玻璃反应器上部进口通入,

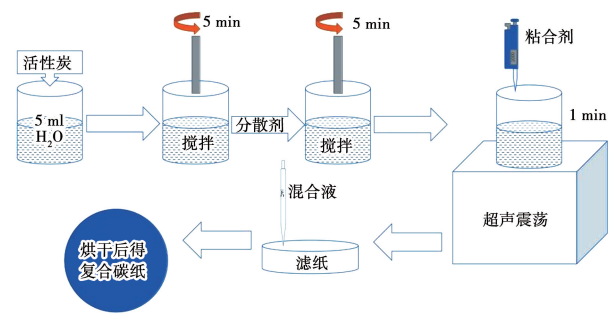


图2 炭纸制备流程图

Fig. 2 Flow chart of carbon paper preparation

并开始计时,利用气相色谱分析仪每间隔3 min对反应器下部出口中 H_2S 气体的浓度进行检测。生物炭吸附 H_2S 的性能用 H_2S 吸附时间来表示,当出口 H_2S 浓度超过 20×10^{-6} 时认为复合炭被穿透,立即停止计时,从开始计时到计时停止这段时间定义为材料的 H_2S 吸附时间。

将制备的复合炭纸剪切成直径为1.0 cm的圆形,6张圆形炭纸以层状堆叠方式放入吸附管中,其它步骤同上述生物炭脱臭性能的测试。

1.4 材料的表征

本实验使用ZEISS公司生产的SUPRA55型交互式扫描电子显微镜(SEM)分析材料的表面形貌,测试前材料需要进行真空抽滤和表面喷金;使用NICOLE公司制造的T60SXBFTIR红外光谱仪(FT-IR)进行材料表面官能团的测定,取1~2 mg样品,与KBr充分研磨混合后在0.8~1 GPa(8~10 T/cm²)压力下2~5 min完成压片;采用德国Bruker公司的D8Advance型X射线衍射仪(XRD)分析材料的晶型特征和物相成分,Cu靶,K α 辐射源,扫描范围为5°~70°,扫描速度为2°/min。

2 结果与讨论

2.1 复合炭制备工艺条件优化

2.1.1 原料配比优化

改变原料中污泥、秸秆与KOH的比例,在550℃的条件下热解60 min,制得系列污泥秸秆复合炭,不同样品对 H_2S 的吸附性能见图3。由图可见,KOH活化剂用量较大制备出的复合炭利于脱臭,当污泥、秸秆与KOH的质量比为5:5:10时(简称为SS5510),其 H_2S 的吸附性能最好,吸附时间可达120 min,吸附量为31.6 mg/g,优于资料所报道的成果^[14]。且在最初80 min吸附过程中,出气中未检测

出 H_2S ;当污泥、秸秆与KOH的质量比为7:3:10时(简称为SS7310),其 H_2S 的吸附时间超过80 min,低于SS5510复合炭,但优于其它样品。图3中数据显示,制炭原料中污泥的含量较低时,制备的复合炭脱臭效果不理想,其中污泥、秸秆与KOH的质量比分别为3:7:2和3:7:10,复合炭吸附 H_2S 时间均未超过15 min,而污泥占比提升后,复合炭的脱臭效果明显升高,对 H_2S 的吸附时间均超过40 min;原因在于污泥中含有杂质成分较多,一些金属元素如铁、铜和锌等经高温焙烧后多以金属氧化物形式存在,这些物质均可与 H_2S 发生反应,因此复合炭制备时适当增加污泥的含量有利于 H_2S 吸附反应的进行。

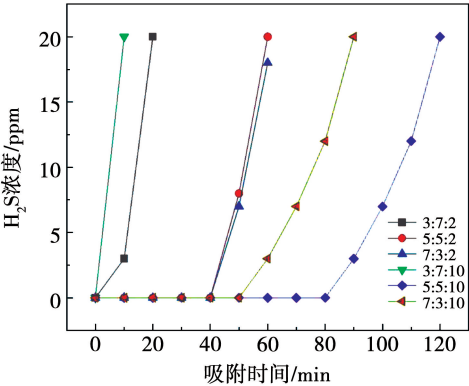


图3 原料与KOH不同配比制备复合炭的 H_2S 吸附时间曲线

Fig. 3 H_2S adsorption time curves of composite charcoal prepared with different ratios of raw material and KOH

2.1.2 炭化温度的优化

复合炭的原材料配比在污泥:秸秆:KOH为5:5:10的条件下,炭化温度以100℃为间隔,比较温度为450℃、550℃和650℃下制备的复合炭吸附 H_2S 性能,实验结果如图4所示。

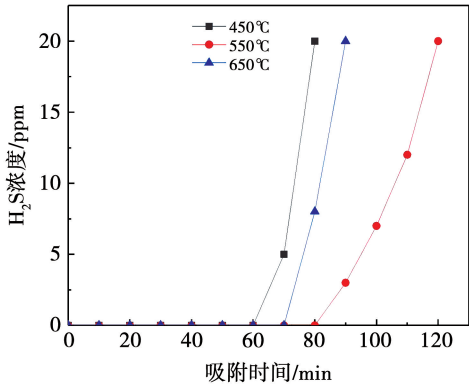


图4 不同炭化温度下复合炭吸附 H_2S 时间曲线

Fig. 4 Time curve of H_2S adsorption by composite carbon at different carbonization temperatures

由图 4 可见,当炭化温度为 450℃ 时,复合炭对 H_2S 吸附时间可达 78 min,且在吸附的前 60 min,几乎未检测出 H_2S ;当炭化温度为 650℃ 制备出的复合炭对 H_2S 吸附时间接近 90 min;炭化温度为 550℃ 制备出复合炭脱臭效果最好,吸附时长达 120 min;分析认为随着温度提高,有机物逐渐反应并形成气体逸出,固态产物中的碳含量就会减少,使活性炭的孔隙增多;但温度过高,则会使固体产物的孔结构遭受破坏,比表面积进一步降低,从而就会造成 H_2S 吸附性能的下降^[15-16];此过程中,碳与氢氧化钾在高温下反应形成碳酸钾和氧化钾,其方程式为 $4\text{KOH} + \text{C} = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{O} + 2\text{H}_2$ 。测试结果表明,污泥与秸秆的比例为 5:5 的样品,其脱臭性能明显好于 3:7 样品,说明污泥更加容易被 KOH 活化。即用 SS5510 和 SS7310 两种样品进行后面炭纸材料的制备。

2.2 炭纸的制备及脱臭性能研究

根据纸张的透气性,以工业滤纸为基底,加入具有脱臭成分的功能材料即可获得新型吸附材料。本小节选取 SS5510 和 SS7310 两种复合炭作为脱臭功能材料,配制复合炭、分散剂和粘合剂的质量比为 25:1:3、25:1:4、25:1:5 的浸渍液,其中分散剂选取十二烷基苯磺酸钠,粘合剂选取聚乙烯醇,随后采用涂布法将浸渍液涂抹于定性滤纸上,获得污泥秸秆复合炭纸,其脱臭性能如图 5 所示。炭纸使用 SS5510 为脱臭材料,复合炭、分散剂和粘合剂的质量比为 25:1:3 时,吸附时间为 36 min,硫容为 1.04%,相较于配比为 25:1:4 和 25:1:5 的炭纸,吸附性能具有明显优势;炭纸使用 SS7310 复合炭,吸附时间最长仅为 17 min。

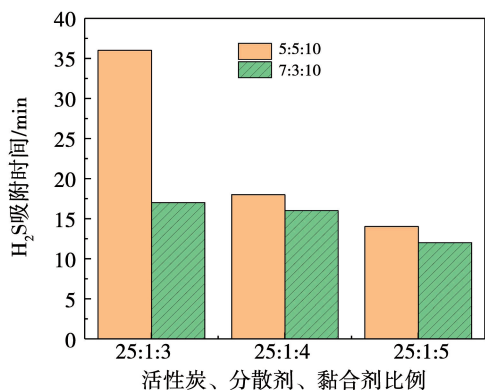


图 5 复合炭纸吸附 H_2S 的性能

Fig. 5 Performance of H_2S adsorption on composite carbon paper

实验结果表明黏合剂会减少纸基吸附材料内部的空隙面积,黏合剂的比例越高,材料的吸附性就会

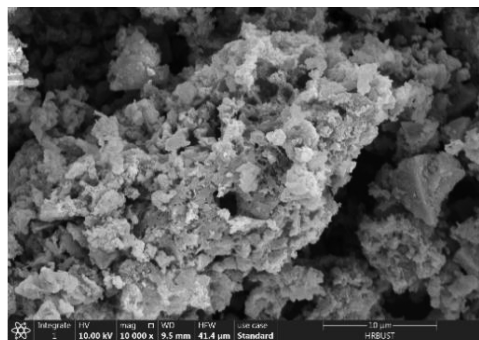
越小,且分散剂使用过程中会扩散到复合炭孔内堵塞炭的孔隙,降低炭的使用率,纸基吸附材料的吸附性在很大程度上取决于复合炭的吸附效果,所以最终可选用 SS5510 作为脱臭功能材料,复合炭:分散剂:黏合剂质量比为 25:1:3 时制备的复合脱臭炭纸。

2.3 材料的表征

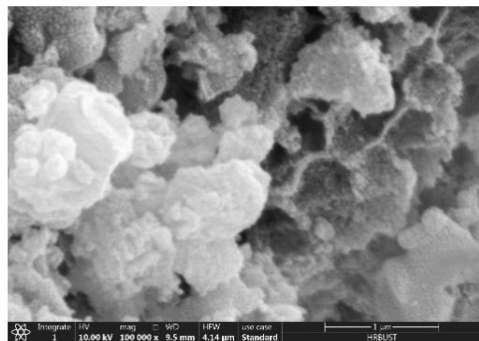
2.3.1 扫描电子显微镜(SEM)分析

为分析材料表面的形貌,采用扫描电子显微镜对吸附 H_2S 效果最好的 SS5510 复合炭和复合炭纸进行 SEM 表征,表征结果如图 6 和图 7 所示。通过图 6 可以看出,制备的复合炭样品表面粗糙,图 6(a)可见复合炭表面呈现多孔结构,但孔隙分布较宽,图 6(b)进一步放大的图片发现可见孔的孔隙比较深,且呈现出不规则的孔道形状,说明 KOH 对原材料起到了很好的活化作用,结合实验数据进一步说明其具有较好脱臭活性的原因。

由图 7(a)和(b)可见,获得的纸基材料表面粗糙,复合炭的附着十分均匀,表明这种涂布方法比较合理。对复合炭纸进一步放大可发现 SS5510 型炭纸表面颗粒与颗粒之间形成了堆积孔,但颗粒表面可见孔与 SS5510 复合炭相比较明显减少,原因在于黏合剂堵塞了复合炭的孔,这也是导致复合炭纸的脱臭活性小于复合炭的原因。



(a) 10000倍



(b) 100000倍

图 6 SS5510 复合炭 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of SS5510 composite carbon

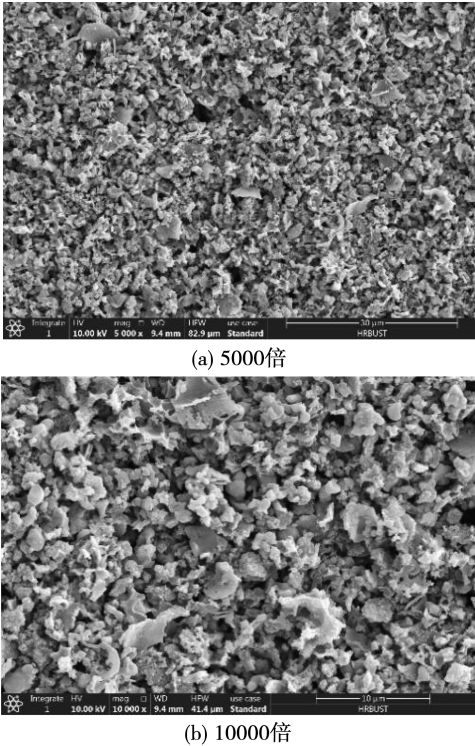


图 7 SS5510 复合炭纸 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of SS5510 composite carbon paper

2.3.2 红外光谱(FT-IR)分析

图 8 为复合炭 SS5510 的红外光谱图。图中可以看到在波数为 $3\,423\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰归属于水中的 O-H,波数为 $1\,676\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,409\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,014\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰分别归属于 C=O、N-H、C-O 等官能团,说明制备的复合炭含有羰基、氨基和酯基。含氧官能团有助于 H_2S 的氧化,含氮官能团使材料表面偏碱性,有助于气体分子的吸附^[17],因此制备的炭材料有较好的脱臭能力。

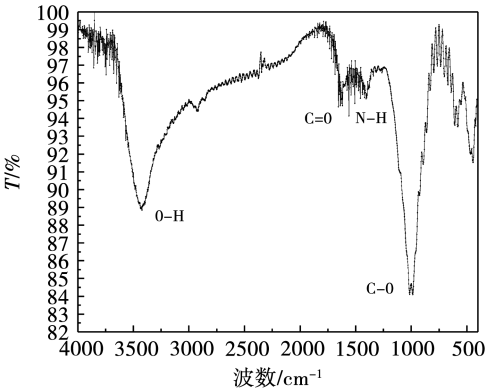


图 8 复合炭 SS5510 的红外光谱图

Fig. 8 FT-IR spectra measured of SS5510 composite carbon

图 9 为复合脱臭炭纸吸附前后的红外光谱图,从图中可见在波数 $3\,422\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,676\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,409\text{ cm}^{-1}$ 、

$1\,019\text{ cm}^{-1}$ 处分别存在 4 个吸收峰,分别属于 O-H、C=O、N-H、C-O 官能团。吸附前后在图中比较,炭纸在 $1\,300 - 1\,200\text{ cm}^{-1}$ 是苯环上的 C-O 和分子间或分子内形成氢键的内酯基或羧酸中的 C=O 的伸缩振动吸收峰,吸附 H_2S 之后的炭纸在这个波数尺度范围的吸收带稍微地变宽,且向低频率的方向偏移,这主要是因为硫化氢被吸附在炭纸表面的醌酚基上的原因^[18]。

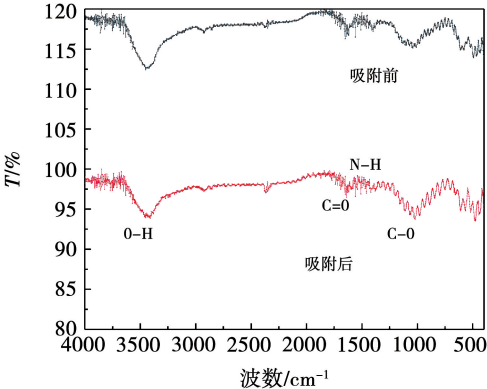


图 9 SS5510 复合炭纸吸附前后红外光谱图

Fig. 9 FT-IR spectra measured of SS5510 composite carbon paper

2.3.3 X 射线衍射(XRD)分析

为了进一步地确定复合炭和炭纸的主要成分,将 SS5510 和 SS7310 复合炭进行 XRD 衍射测试,XRD 衍射见图 10。

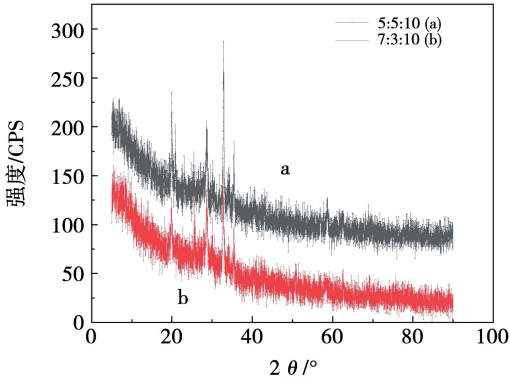


图 10 复合炭 SS5510 和 SS7310 的 XRD 衍射图

Fig. 10 XRD patterns measured for SS5510 and SS7310 composite carbon

由图可见,两种样品衍射峰的形状差别不大,其表面未见到石墨炭的衍射峰,但存在铁以及硅等化合物。SS7310 和 SS5510 均在 2θ 为 21° 和 26° 处出现衍射峰,该峰为 SiO_2 晶体衍射峰;在 2θ 为 29° 时出现 Si 的衍射峰,在 2θ 为 32° 时出现了氧化铁的衍射峰,衍射峰强度较弱,说明形成晶体物质结晶性较差。

3 结 论

本文以污水厂的剩余污泥和农业废弃物秸秆为原料制备出复合生物炭和炭纸,以 H_2S 的吸附性能为评价指标,优化制备工艺条件,并对其结构进行了表征,得出如下结论。

1) 复合生物炭制备过程中发现,制炭原料中当污泥占比提升后,复合炭的脱臭性能明显提升,原因在于污泥中存在着能与 H_2S 发生反应的氧化铁等物质,550℃ 时 KOH 对原料的活化充分,制备的复合炭 SS5510 吸附 H_2S 时间可达 120 min;

2) 选取十二烷基苯磺酸钠分散剂,聚乙烯醇为粘合剂,采用涂布法将复合炭涂抹于定性滤纸上制成炭纸,当复合炭、分散剂、粘合剂的质量比为 25:1:3 时,获得可脱臭的复合炭纸。炭纸的吸附效果主要取决于复合炭,但粘合剂和分散剂的加入会堵塞复合炭的孔隙,因此与复合炭相比较,炭纸的吸附性能减少至 36 min;

3) SS5510 复合炭和复合炭纸表面均存在 O-H、C=O、N-H、C-O 等官能团,复合炭表面有大量的可见孔,而复合炭纸表面主要以堆积孔的形式存在,这些结构可作为吸附 H_2S 的活性中心,有利于 H_2S 的吸附。

参 考 文 献:

- [1] BARELLI L, BIGDINIL G, MICOLI L, et al. 13X Ex-Cu Zeolite Performance Characterization Towards H_2S Removal for Biogas Use in Molten Carbonate Fuel Cells[J]. Energy, 2018, 160: 44.
- [2] NAM H, WANG S, JEONG H R. TMA and H_2S Gas Removals Using Metal Loaded on Rice Husk Activated Carbon for Indoor Air Purification[J]. Fuel, 2018, 213: 186.
- [3] WANG S, NAM H, NAM H. Preparation of Activated Carbon from Peanut Shell With KOH Activation and Its Application for H_2S Adsorption in Confined Space[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8 (2): 103683.
- [4] SHANG G, SHEN G, LIU L, et al. Kinetics and Mechanisms of Hydrogen Sulfide Adsorption by Biochars[J]. Bioresource Technology, 2013, 133: 495.
- [5] SHANG G, LIU L, CHEN P, et al. Kinetics and the Mass Transfer Mechanism of Hydrogen Sulfide Removal by Biochar Derived from Rice Hull[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2016, 66

(5): 439.

- [6] CHOUDHURY A, LANSING S. Biochar Addition with Fe Impregnation to Reduce H_2S Production from Anaerobic Digestion [J]. Bioresource Technology, 2020, 306: 123121.
- [7] LI Fen, MENG Fanzhu, WANG He, et al. Urea-modified Grass Ash Activated Sludge Carbon: Structure and Adsorption Properties towards H_2S and CH_3SH [J]. New Journal of Chemistry, 2019, 43: 17494.
- [8] XU X, CAO X, ZHAO L, et al. Comparison of Sewage Sludge and Pig Manure-derived Biochars for Hydrogen Sulfide Removal[J]. Chemosphere, 2014, 111: 296.
- [9] SETHUPATHI S, ZHANG M, RAJAPAKSHA A U, et al. Biochars as Potential Adsorbers of CH_4 , CO_2 and H_2S [J]. Sustainability, 2017, 9(1): 121.
- [10] 张雪, 张红杰, 程芸, 等. 纸基包装材料的研究进展、应用现状及展望[J]. 中国造纸, 2020, 39(11): 53.
ZHANG X, ZHANG H J, CHENG Y, et al. Research Progress, Application Status and Prospects of Paper-based Packaging Materials[J]. China Pulp & Paper, 2020, 39 (11): 53.
- [11] 张美云, 宋顺喜, 杨斌. 纸基功能材料科学技术发展研究[C]// 2016-2017 制浆造纸科学技术学科发展报告. 2018: 81.
ZHANG M Y, SONG S X, YANG B. Advances in Paper Based Functional Materials Science and Technology [C]// China Technical Association of the Paper Industry 2016-2017, China Science and Technology Press, 2018: 81.
- [12] THAKUR V K, THAKUR M K, RAGHAVAN P, et al. Progress in Green Polymer Composites from Lignin for Multifunctional Applications: A Review [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, 2 (5): 1072.
- [13] 郭晓锋. 木质素基活性炭的制备及其应用[D]. 郑州: 郑州大学, 2016.
- [14] HAN X, CHEN H, LIU Y X, et al. Study on Removal of Gaseous Hydrogen Sulfide Based on Macroalgae Biochars [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2020, 73: 103068.
- [15] 叶小宁. 典型生物质选择性热解制备高附加值化学品的研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2018.
- [16] 所凤阅. 玉米秸秆生物炭的研制及其对水体中农药的吸附机制研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2018.
- [17] GEORGIADIS A G, CHARISIOU N D, GOULA M A. Removal of Hydrogen Sulfide from Various Industrial Gases: A Review of the Most Promising Adsorbing Materials [J]. Catalysts, 2020, 10(5): 521.
- [18] 吴娟. 城市污水处理厂污泥制备活性炭的研究[D]. 济南: 山东大学, 2006: 39.

(编辑: 温泽宇)