

改性核桃壳 - 污泥水热活性炭的制备

王卫旭, 唐世林, 吕尚海, 王宁康, 梁庆玲*

成都工业学院材料与工程工程学院, 四川 成都

收稿日期: 2023年12月4日; 录用日期: 2024年1月10日; 发布日期: 2024年1月16日

摘要

本研究以有机废弃固废核桃壳和市政污泥为原料, 通过水热炭化 + 化学改性的方法制备活性炭。通过单因素法考察制备过程中影响因素, 得到最佳制备条件, 并对该条件下的活性炭进行官能团分析。实验结果表明, 活性炭最佳制备条件为: 污泥与核桃壳混合比例为5:15、水热时间为2 h、水热温度为180°C、改性时间为60 min、改性温度为600°C、改性剂浓度为3.0 mol/L, 该条件下制备出的活性炭对亚甲基蓝染料的吸附量达到15.47 mg/g。通过红外表征分析, 发现活性炭表面存在有利于吸附的C-O和C=O结构。

关键词

核桃壳, 市政污泥, 水热炭化, 化学改性

Preparation of Modified Walnut Shell-Sludge Hydrothermal Activated Carbon

Weixu Wang, Shilin Tang, Shanghai Lv, Ningkang Wang, Qingling Liang*

School of Materials and Environmental Engineering, Chengdu Technological University, Chengdu Sichuan

Received: Dec. 4th, 2023; accepted: Jan. 10th, 2024; published: Jan. 16th, 2024

Abstract

In this study, activated carbon was prepared by hydrothermal carbonization and chemical modification using organic waste solid walnut shells and municipal sludge as raw materials. The influencing factors in the preparation process were investigated by the single-factor method. The optimum preparation conditions were obtained, and the functional groups of activated carbon were analyzed under the conditions. The experimental results showed that the optimum preparation conditions of activated carbon were determined as: the mixing ratio of 5:15 (sludge: walnut

*通讯作者。

shell), hydrothermal time of 2 hours, hydrothermal temperature of 180°C, modification time of 60 min, modification temperature of 600°C, modifier concentration of 3.0 mol/L, and the adsorption capacity of the prepared activated carbon for methylene blue dye reached 15.47 mg/g. By infrared characterization, it was found that there were C-O and C=O structures on the surface of activated carbon which were favorable for adsorption.

Keywords

Walnut Shell, Municipal Sludge, Hydrothermal Carbonization, Chemical Modification

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

实现“双碳”目标是我国为缓解温室气体减排的重要政策。生物质作为一种生产、生活中常见的天然废弃物，随意将之处理或丢弃会带来较高的碳排放。因此，对于一些有机物含量高的废弃生物质，如餐厨垃圾、农业废弃物、城市污泥等物质进行固碳处理非常有必要。水热炭化技术是以含碳物质为前躯体，在 180~250°C 低温及其反应压力(2~6 MPa)下，以水作为介质，含碳物质通过水解、脱水、脱羧、缩合、聚合和芳构化等复杂反应转化为高能量密度的固相产物——水热炭以及油相、水相、气相等副产物 [1] [2] [3]。水热炭化技术具有不受原料含水率的影响，无需干燥预处理；低温反应在密闭环境中进行，不存在二次污染的问题[4]。

目前，对于生物质水热处理的研究较多，如基本都聚焦在水热炭化原料的选择上，如咖啡壳[5]、稻壳[6]、厨余垃圾[7]、污泥[8]、秸秆[9]等。龚贵金等[6]用废料稻壳在 320°C 条件下制备水热炭，对重金属铜离子和锌离子去除率分别可达 68.54% 和 27.44%。周蒙蒙[9]等人对玉米秸秆进行水热处理，他们发现在水热温度为 230°C 时，水热炭表面具有丰富的碳微球结构以及含氧官能团，可去除水中的阿特拉津。然而，水热炭化过程中碳水化合物的缩合反应会促进含碳结构的生成，也会一定程度上限制孔隙结构的发展，从而限制进一步应用。因此，水热技术用于固废材料的资源化处理，还需要对水热炭化后的产物进行适当的改性处理以改善其理化性质，提升应用性能。因此，本研究充分利用农林废弃物核桃壳和市政剩余污泥作为原料，探究水热炭化协同化学改性法制备活性炭。

2. 实验部分

2.1. 实验仪器及试剂

2.1.1. 实验仪器

水热反应釜(西安仪创仪器); 箱式电阻炉(SX-5-12 北京中兴伟业仪器有限公司); 电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9140A 上海 - 恒科技有限公司); 循环水式真空泵(SHB-III长沙明杰仪器有限公司); 傅里叶变换红外光谱仪(Cary 630 FTIR 安捷伦); 电子天平(AE224C 上海舜宇恒平科学仪器有限公司); 超纯水机(四川优普水务公司)。

2.1.2. 实验试剂及原材料

氢氧化钾、盐酸、无水乙醇、亚甲基蓝均为分析纯，购置于成都科龙试剂厂。

2.2. 改性生物质污泥活性炭的制备

2.2.1. 水热炭化

称取原料 20 g (污泥和核桃壳按照一定比例), 放入 100 mL 的水热反应釜, 再添加 60 mL 的去离子水, 使原料充分混合均匀, 烘箱中恒温一定时间后停止加热。反应釜温度降至室温后, 打开反应釜, 倒出上层溶液, 用无水乙醇清洗后, 再用真空抽滤将固体物质分离出来, 并将其置于 105℃ 的烘箱中 24 h。

2.2.2. 化学改性

将(2.2.1)中制备的水热炭, 按照改性过程考察因素(改性剂浓度、改性时间、改性温度)的要求, 取 7 g 的水热炭与 20 mL 的 KOH 溶液混合, 经过静置(1~2 h)、烘干(温度 105℃ 过夜)后, 放入马弗炉中进行烧制。烧制完成后, 首先用盐酸溶液洗炭(完全浸没炭, 浸泡 12 h), 再加入纯水洗炭(通过抽滤的方式), 直至滤液的 pH 为中性。最后放入烘箱中烘干, 得到改性生物质污泥活性炭。

2.3. 实验测定方法及表征测试

2.3.1. 水热炭产率计算

水热炭的产率是通过制备得到的水热炭质量与原材料的质量之比来计算的, 具体计算公式为:

$$Y_1 = \frac{m_{HTC}}{m_{\text{原材料}}} \times 100\%$$

其中: Y_1 (%): 水热炭的产率, %; m_{HTC} : 水热炭的质量, g; $m_{\text{原材料}}$: 污泥的质量 + 核桃壳的质量, g。

2.3.2. 活性炭产率计算

活性炭的产率是通过制备得到的活性炭质量与水热炭的质量之比来计算的, 具体计算公式为:

$$Y_2 = \frac{m_{AC}}{m_{HTC}} \times 100\%$$

其中: Y_2 (%): 活性炭的产率, %; m_{AC} : 活性炭的质量, g; m_{HTC} : 水热炭的质量, g。

2.3.3. 亚甲基蓝染料吸附量计算

本实验采用瞬时吸附量(q_t), 代表某一时刻被吸附的染料质量与吸附剂质量之比。计算公式如下:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m_{AC}}$$

其中: C_0 表示亚甲基蓝染料初始浓度, mg/L; C_t 表示某一时刻被吸附的染料浓度, mg/L; m_{AC} 表示加入活性炭的质量, g; V : 染料的体积, L。

2.3.4. 材料官能团表征分析

傅里叶变换红外光谱(波长范围为 400~4400 cm^{-1})利用红外光谱技术准确地确定物质的化学组成和分子结构, 精确地检测出有机分子中的基团, 从而更好地了解物质的性质。用其表征核桃壳、水热炭、活性炭的官能团。

3. 结果与讨论

3.1. 水热炭化阶段影响因素考察

3.1.1. 泥与生物质混合比例对水热炭产率的影响

取 20 g 原材料与 60 mL 纯水混合在水热温度为 180℃, 水热时间为 2 h, 水热条件为中性的水热反应

釜中，其中污泥与核桃混合质量比例分别为：20:0、15:5、10:10、5:15、0:20。结果如图 1 所示：

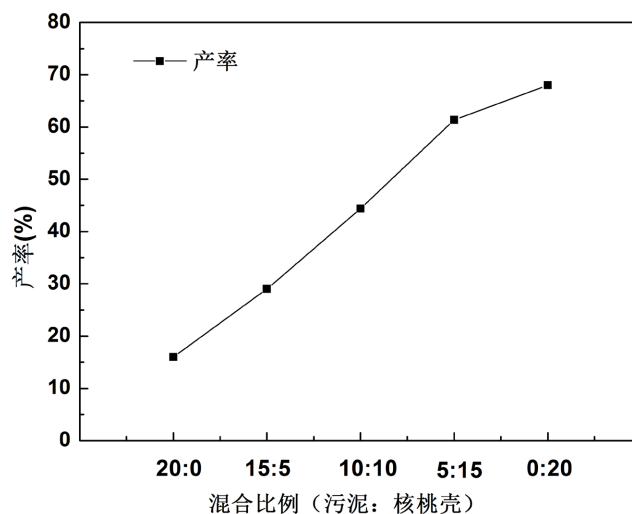


Figure 1. Effect of mixing ratio of sludge and biomass on hydrothermal carbon yield

图 1. 污泥与生物质混合比例对水热炭产率的影响

由图 1 可得，纯污泥与纯核桃壳制备水热炭的产率相差较大，而随着核桃壳加入量的增大，水热炭的产率也随之上升。在污泥与核桃壳混合比例为 5:15 时，混合水热炭的产率最高，达到 61.35%。这主要是在水热作用下，污泥与生物质中有机物发生了脱水、脱羧、水解等反应，使有机物的形式与组成发生改变。其中不同的有机物发生水热过程也不同，这与有机物的稳定性有关。核桃壳中以木质素、纤维素和半纤维素为主，而污泥中有机质含量较少，无机物的含量较高。由于核桃壳中的木质素结构相对稳定，水热环境中不易发生分解，故而可以保留更多固态炭。因此，水热炭的产率随着核桃壳加量增加而呈现上升趋势。

由于污泥和核桃壳是两种性质不同的有机固废，二者的水热炭化反应有所不同，两种物料的共水热过程可能存在一些协同作用。这些协同效应被认为可能有利于提高碳吸附材料的产率。为了进一步研究污泥与核桃壳混合比例对水热炭产率的影响，我们对污泥和核桃壳在水热过程中的协同效应进行计算分析，具体数据如表 1 所示：

Table 1. Synergistic parameters of hydrothermal carbon with different mixing ratios

表 1. 不同混合比例水热炭的协同参数

污泥: 核桃壳	15:5				10:10				5:15			
	实验值	计算值	增量	协同系数	实验值	计算值	增量	协同系数	实验值	计算值	增量	协同系数
水热炭产率(%)	29.02	29.00	0.02	0.07	44.40	42.00	2.40	5.71	61.35	55.01	6.34	11.53

由表 1 可知，不同混合比例的水热炭产率实验值均超过了计算值，这说明污泥与核桃壳之间存在协同作用，这种协同作用提高了水热炭的实际产率。因此，我们认为污泥与核桃壳的最佳混合比例为 5:15。

3.1.2. 水热时间对水热炭产率的影响

取 20 g 的污泥与核桃壳按照混合质量比 5:15 与 60 mL 纯水混合，在水热温度为 180℃，水热条件为中性的水热反应釜中，水热时间分别为：1 h、2 h、3 h、4 h、5 h，结果如图 2 所示：

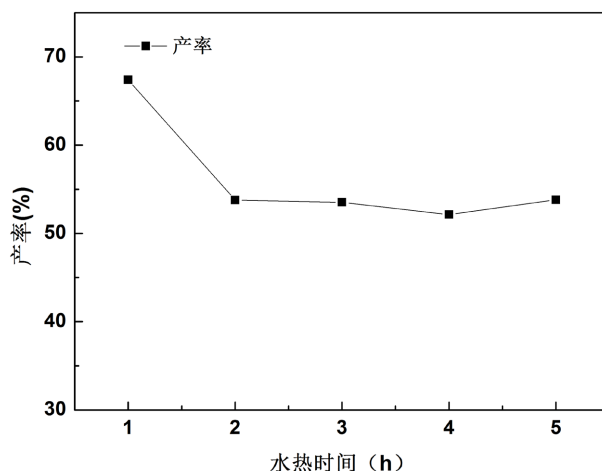


Figure 2. Effect of hydrothermal time on hydrothermal carbon yield
图 2. 水热时间对水热炭产率的影响

从图 2 可以看出,随着水热时间的增加,水热炭的产率呈下降趋势。这是由于水热时间延长会加剧原料发生脱水、聚合等反应。原料中的纤维素、半纤维素、木质素会逐渐出现不同程度的降解,有机物质被分解成小分子,如酸和醛,分散在液体或气体中[10]。有机物以炭固体形式存在需要一定时间,时间过短,孔隙结构不能形成;时间过长,增加制备能耗。故而,水热时间控制在 2 h 为宜。

3.1.3. 水热温度对水热炭产率的影响

取 20 g 的污泥与核桃壳按照混合质量比 5:15 与 60 mL 的纯水混合,在水热时间为 2 h,水热条件为中性的水热反应釜中,水热温度分别为:120℃、140℃、160℃、180℃、200℃。结果如图 3 所示:

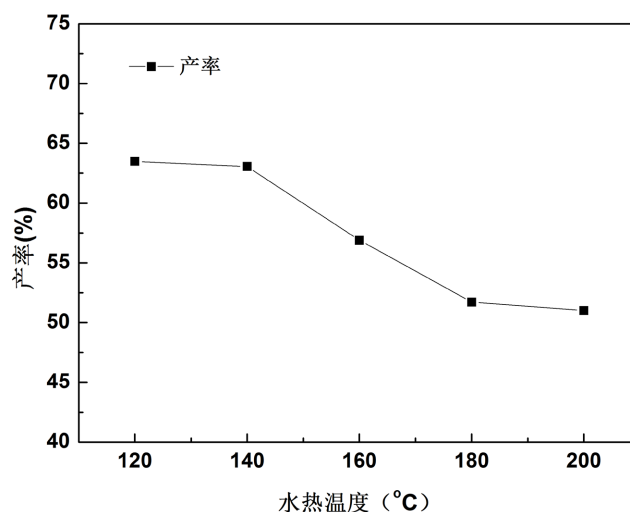


Figure 3. Effect of hydrothermal temperature on hydrothermal carbon yield
图 3. 水热温度对水热炭产率的影响

由图 3 可得,水热炭的产率随着水热温度的升高而降低。原料中有机物随着水热温度的升高,引发更多不稳定有机物的分解,以小分子态的醇、酸、醛类进入液相或气相,导致固相含量的降低。尽管水热温度提高会导致水热炭产率降低,而较高的温度也会提升固相体系中的碳含量[11]。综上所述,我们认为水热炭的最佳制备水热温度是 180℃。

3.2. 化学改性阶段影响因素考察

3.2.1. 改性时间对亚甲基蓝吸附量的影响

取 7 g 在最佳条件下制备的水热炭, 与 20 mL, 2.0 mol/L 的 KOH 溶液混合, 静置 1~2 h 后放入烘箱中进行烘干(温度 105℃, 过夜), 然后在 400℃ 的马弗炉中化学改性 30 min、40 min、50 min、60 min、70 min, 得到的活性炭对亚甲基蓝的吸附量如图 4 所示:

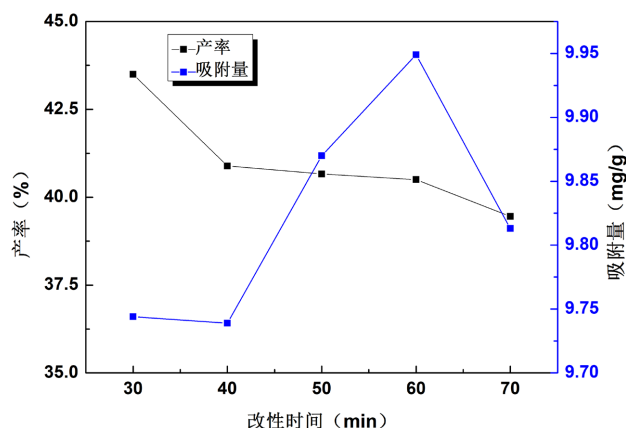


Figure 4. Effect of modification time on activated carbon yield and methylene blue adsorption capacity
图 4. 改性时间对活性炭产率和亚甲基蓝吸附量的影响

通过图 4 我们可以看出, 不同的改性时间对活性炭的吸附能力影响较大, 改性时间在 40 min 之前的活性炭吸附能力是最差的, 对亚甲基蓝的吸附量低于 9.744 mg/g。这是由于活化时间过短, 原料高温热解释放的挥发分不能充分放出, 导致孔隙结构不够发达。亚甲基蓝在活性炭上的吸附量随活化时间的增加而增加, 在改性 60 min 时达到最高值 9.95 mg/g。这是由于随着改性时间的延长, 改性程度更彻底, 水热活性炭的内部孔隙结构得到优化, 对亚甲基蓝的吸附能力增强[12]。当改性时间超过 60 min 时, 水热活性炭的吸附能力降低, 是因为改性时间过长, 水热活性炭内部烧蚀比较严重, 孔隙结构被一定程度破坏, 不利于对有机物的吸附过程[13]。结合改性温度对活性炭最终产率的影响, 改性时间在 40~70 min 范围内对产率影响较小, 产率稳定在 40% 左右。因此, 综上所述因素, 我们认为 60 min 为最佳的改性时间。

3.2.2. 改性温度对亚甲基蓝吸附量的影响

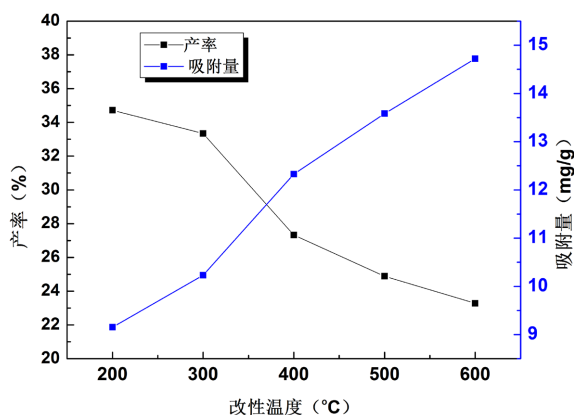


Figure 5. Effect of modification temperature on yield and methylene blue adsorption of activated carbon
图 5. 改性温度对活性炭产率和亚甲基蓝吸附量的影响

取 7g 在最佳条件下制备的水热炭, 与 20 mL, 2.0 mol/L 的 KOH 溶液混合, 静置 1~2 小时后放入烘箱中进行烘干(温度 105℃, 过夜), 然后放入马弗炉中改性 60 min, 其改性温度分别为: 200℃、300℃、400℃、500℃、600℃, 得出的活性炭对亚甲基蓝的吸附量如图 5 所示。

由图 5 可知, 水热活性炭对亚甲基蓝的吸附能力呈现逐步上升的趋势, 在改性温度为 600℃时, 复合活性炭对亚甲基蓝的吸附量为 14.89 mg/g。这是因为在高温化学改性过程中, 温度低于 500℃时, 热解反应与干法炭化过程相似, 孔隙的形成主要是由于有机物脱羧、缩聚、脱水等反应, 而化学改性剂的造孔效果并不显著[14]。当温度高于 500℃时, KOH 化学改性剂会有脱水分解过程, 与生物质碳反应生成水蒸气、CO₂、CO、H₂ 等气体, 当气体从活性炭中逸出时, 会对碳材料的表面进行刻蚀, 加强孔隙结构的形成, 可促进对亚甲基蓝的吸附[15]。尽管改性温度升高, 化学改性反应发生, KOH 的造孔过程不断增强。但温度过高, 碳孔结构也会被强烈的化学改性过程破坏, 导致内部孔隙结构坍塌, 活性炭的吸附性能下降。因此, 我们认为 600℃为最佳的改性温度。

3.2.3. 改性剂浓度对亚甲基蓝吸附量的影响

取 7 g 水热过程中在最佳条件下制备的水热炭, 分别与 20 mL 的 1.0 mol/L、1.5 mol/L、2.0 mol/L、2.5 mol/L、3.0 mol/L 的 KOH 溶液混合, 静置 1~2 h 后放入烘箱中进行烘干(温度 105℃, 过夜), 然后放入 600℃的马弗炉中改性 60 min, 得出的活性炭对亚甲基蓝的吸附量如图 6 所示:

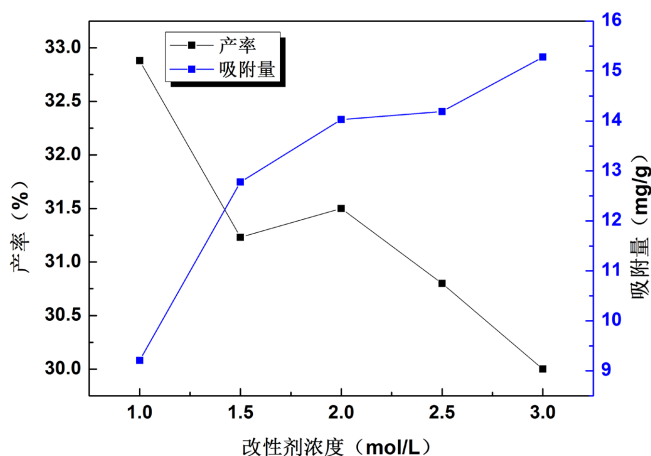


Figure 6. Effect of modifier concentration on activated carbon yield and methylene blue adsorption capacity
图 6. 改性剂浓度对活性炭产率和亚甲基蓝吸附量的影响

由图 6 的可知, 水热活性炭对亚甲基蓝的吸附量呈现不断上升趋势, 在改性剂浓度达到 3.0 mol/L 时, 水热活性炭的吸附量为 15.47 mg/g。这是因为改性剂浓度的提高可以一定程度上增强对焦油产生的抑制作用, 可以加快碳骨架与微孔的形成[16]。因此, 我们认为 3.0 mol/L 为最佳的改性剂浓度。

3.3. 官能团分析

由图 7 可知, 我们可以看出原料在不同阶段的官能团存在差异, 且随着制备流程进行而官能团强度有所减弱。图中比较明显的吸收峰主要集中在 600~1800 cm⁻¹ 范围内。在 3400 cm⁻¹ 处的吸收峰可能是纤维素、半纤维素、木质素或吸附水的 O-H 伸缩振动, 表明固相中可能含有酚类、醇类、羟基等结构[17]; 在 2900 cm⁻¹ 处的吸收峰可能是苯环结构上的 C-H 振动; 在 1050~1270 cm⁻¹、1300~1475 cm⁻¹ 处可能分别对应的是木质素、纤维素结构中的 C-O、C-C 单键骨架的伸缩振动; 在 1625 cm⁻¹ 和 1725 cm⁻¹ 处吸收峰可能存在 C=O 结构[18]。

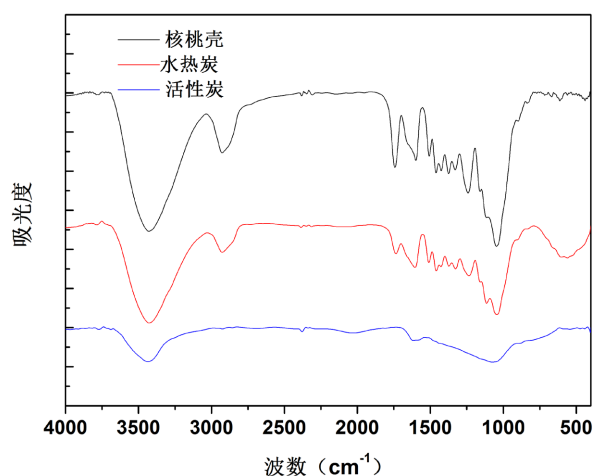


Figure 7. Spectra of walnut shell, hydrothermal carbon and activated carbon
图 7. 核桃壳、水热炭、活性炭的红外光谱图

在水热炭化阶段，我们可以看出水热炭和核桃壳的官能团比较多样，呈现相似的结构特征。其主要原因是水热反应比较温和，对有机物结构的改变过程有限。从整体看，水热炭仍旧保留着大量的醚键、羟基、酚类物质与苯环结构。其中在 1060 cm^{-1} 、 1250 cm^{-1} 、 $1300\text{-}1475\text{ cm}^{-1}$ 、 1625 cm^{-1} 和 1725 cm^{-1} 处吸收峰有所减弱，这可能是分别因为原材料中脂链醚、脂环醚中的 C-O-H 结构发生缩聚、脱水等反应和脱羧反应，加剧结构的芳构化[19]。在化学改性阶段，强烈的造孔过程对水热炭表面性质改变较大。在水热炭中在 $600\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ 范围内的吸收峰几乎全部消失。这是因为加入改性剂后，导致木质素、纤维素被更大程度破坏，其中的 C=O、C-O-H、C=C 结构发生变化，有机物内部继续发生脱羧、缩聚、脱水反应，C 以 CO、CO₂ 等气体形态逸出[14]。尽管活性炭的官能团损失较多，但是在 1050 cm^{-1} 和 1625 cm^{-1} 附近存在明显吸收峰，这是 C-O 和 C=O 结构的伸缩弯曲振动，这样较稳定的含氧官能团，被证明可以促进氧化还原或络合反应，有利于活性炭对有机物的吸附过程[20]。

4. 结论

采用单因素实验方法对制备过程中影响因素进行考察，得到了最优的制备工艺条件：污泥与核桃壳的混合比例为 5 g:15 g，水热时间 2 h，温度为 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，改性时间 60 min，改性温度 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，改性剂浓度 3.0 mol/L ，该条件下对亚甲基蓝的吸附量为 15.47 mg/g 。

通过对制备过程中各阶段材料的表面官能团分析，发现温和水热炭化过程对官能团的改变程度较弱，可以很好地保留醚键、羟基和酚类等含氧结构。KOH 化学改性过程会加剧水热炭内部有机物发生脱羧、脱水及缩聚反应，使得官能团损失较多。但在活性炭中依然存在可以吸附有机物的 C-O 和 C=O 的含氧结构，表明本研究中水热炭化 + 化学改性方法可以利用生物质制备吸附材料。

基金项目

成都工业院校级项目(2023ZR013)；成都工业学院实验室开放基金(2023CHCX02)。

参考文献

- [1] 钱黎黎, 王彦鑫, 倪俊, 等. 生物质水热炭改性方法及应用研究进展[J]. 煤炭学报, 2023, 48(6): 2279-2290. <https://doi.org/10.13225/j.cnki.jccs.be22.1853>
- [2] 李子富, 于露, 郑蕾, 等. 水热炭化技术处理畜禽粪便的研究进展[J]. 农业工程学报, 2022, 38(3): 220-229.

- [3] 吴艳姣, 李伟, 吴琼, 等. 水热炭的制备、性质及应用[J]. 化学进展, 2016, 28(1): 121-130.
- [4] 梁庆玲. 椰壳-污泥复合水热活性炭的制备及其对染料的吸附研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 西南石油大学, 2019.
- [5] 刘光蓉, 李静, 黄强. 云南小粒咖啡壳水热液化产物分析[J]. 生物质化学工程, 2023, 57(4): 53-59.
- [6] 龚贵金, 万里平, 徐树明, 等. 酸反应介质下稻壳水热炭对 Cu(II)、Zn(II)的吸附[J]. 当代化工研究, 2023(9): 23-25.
- [7] 王林林, 辛少菲, 赵临轩, 等. 典型厨余垃圾组分水热炭化处理的转化特性研究[J]. 环境卫生工程, 2022, 30(5): 31-39.
- [8] 殷琳鑫, 余塋, 王智聪, 等. 城市污泥水热碳化的研究与应用进展[J]. 当代化工研究, 2022(16): 4-8.
- [9] 周蒙蒙, 张忠庆, 赵庆慧, 等. 玉米秸秆水热炭制备及其对水中阿特拉津吸附[J]. 吉林大学学报(理学版), 2021, 59(4): 993-1002.
- [10] 孙军涛, 张智超, 詹静, 等. 玉米芯水热预处理组分分析研究[J]. 中国食品添加剂, 2022, 33(11): 178-185.
- [11] 何晨郡. 基于温度调控的水热预处理秸秆的能源应用匹配性研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 四川农业大学, 2022.
- [12] 徐茹婷, 卢辛成, 孙康, 等. 烘焙预处理对玉米秸秆磷酸法活性炭制备及性能影响[J]. 生物质化学工程, 2022, 56(4): 1-8.
- [13] 李欢欢, 李海红, 吴丹萍. KOH 活化法优化制备辣椒秸秆基活性炭及其性能表征[J]. 化学研究与应用, 2022, 34(9): 2149-2156.
- [14] Chen, D.Y., *et al.* (2016) Pyrolysis Polygeneration of Pine Nut Shell: Quality of Pyrolysis Products and Study on the Preparation of Activated Carbon from Biochar. *Bioresource Technology*, **216**, 629-636. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.107>
- [15] 苏天鹅, 罗鹏, 赵基鑫, 等. KOH 活化瓜子壳活性碳的制备及吸附性能研究[J]. 化学研究与应用, 2022, 34(12): 2864-2871.
- [16] 王春芳, 李文静, 郝晓雅, 等. 污泥-核桃壳复合活性炭制备及其附性能研究[J]. 山西化工, 2022, 42(7): 11-12+49.
- [17] Xi, Y., Li, J.Q., Qiu, Y.Q., *et al.* (2020) Characterization and Comparison of Walnut Shells-Based Activated Carbons and Their Adsorptive Properties. *Adsorption Science & Technology*, **38**, 450-463. <https://doi.org/10.1177/0263617420946524>
- [18] Moniruzzaman, O. (2013) Separation and Characterization of Cellulose Fibers from Cypress Wood Treated with Ionic Liquid Prior to Laccase Treatment. *Bioresource Technology*, **127**, 132-137. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.09.113>
- [19] 何梓谦, 周雅彬, 张成, 等. 甘草水热炭化-化学活化联合制备活性炭[J]. 洁净煤技术, 2022, 28(6): 120-126.
- [20] 巫丹, 范方宇, 赵国瑜, 等. 油茶壳水热炭基活性炭的制备与表征[J]. 应用化工, 2022, 51(10): 2942-2947+2951.