

氮自掺杂污泥炭催化过一硫酸盐氧化去除水中苯酚

孙洪伟¹, 蒋福春²

(1. 仲恺农业工程学院 城乡建设学院, 广东 广州 510225; 2. 苏州市自来水有限公司, 江苏 苏州 215002)

摘要: 为了克服纳米碳材料催化剂的不足,以市政污泥为原料热解制备污泥炭作为非均相催化剂,并应用于过一硫酸盐(PMS)反应体系氧化去除水中的苯酚。通过表征和降解试验研究了污泥炭的催化效能。结果表明,污泥炭具有较高的PMS催化性能,在污泥炭SC-B投量为0.5 g/L、PMS投量为10.6 mmol/L、pH值为6.5的条件下,40 min内污泥炭/PMS体系对苯酚的去除率达到了97.7%;污泥炭中氮的含量和组分对催化活性具有较大的影响;使用后的污泥炭可通过外加尿素热解的方式再生。

关键词: 污泥炭; 氮自掺杂; 过一硫酸盐; 苯酚; 无金属

中图分类号: TU992.3 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)05-0061-05

Degradation of Phenol in Water Using Peroxymonosulfate Catalyzed by Nitrogen Self-doping Sludge Carbon

SUN Hong-wei¹, JIANG Fu-chun²

(1. College of Urban and Rural Construction, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China; 2. Suzhou Water Supply Co. Ltd., Suzhou 215002, China)

Abstract: Nano carbons, such as graphene, are common metal-free heterogeneous PMS catalysts; however, there are challenges in production and cost. Sewage sludge was converted into metal-free heterogeneous PMS catalyst for efficient degradation of phenol in water. The sludge carbons were characterized and assessed through catalytic experiments. Results demonstrated that the prepared SC-B had excellent catalytic effect. When the dosage of SC-B and PMS was 0.5 g/L and 10.6 mmol/L, respectively, and the pH was 6.5, phenol was removed by 97.7% in 40 min in the SC-B/PMS system. The content and constituent of nitrogen was critical for the catalytic activity of the sludge carbon. The catalyst could be regenerated in co-pyrolysis with urea.

Key words: sludge carbon; nitrogen self-doping; peroxymonosulfate; phenol; metal-free

高级氧化技术是去除水中有机污染物的有效途径。近年来,基于对过一硫酸盐(PMS)活化生成如硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)等活性基团降解水中有机污染物的高级氧化技术是研究的热点^[1,2]。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 具有较高的氧化还原电位(2.5~3.1 V)和较宽的pH

值适应范围,故而得到广泛关注^[3]。

常用的异相PMS催化剂为过渡金属及其氧化物,包括Co、Cu、Fe、Mn及其合金等,但这些催化剂在使用过程中存在金属泄漏等风险^[4]。近年来,研究人员发现纳米级碳材料具备催化PMS的能力,例

如石墨烯、碳纳米管、纳米钻石等^[3,5,6],但这些纳米碳材料的催化效率不高。深入研究发现,在上述碳材料中掺入杂原子可改变碳材料原有的惰性结构,并极大地促进原有材料的 PMS 催化活性^[7~11],其中氮掺杂改性是较为常用且效果较好的一种。

对市政污泥进行热解制备污泥炭用作催化剂是污泥资源化的新途径。污泥炭用作湿式催化氧化、臭氧、Fenton-like、ORR 等反应的催化剂目前已有大量报道^[12~15],但其对 PMS 的催化报道较少。考虑到污泥中含有大量的碳元素和一定的氮元素,故其具备作为 PMS 催化剂的潜能。为此,笔者选择不同氮含量的市政污泥制备污泥炭,考察了污泥炭催化 PMS 降解水中苯酚的可行性,进一步优化了反应参数并探讨了反应机理。

1 试验材料与方法

1.1 材料与试剂

市政污泥 A、B 分别取自两座城市污水处理厂。在 105 ℃ 下将污泥烘至质量恒定后研磨并过 50 ~ 100 目筛,分别记为 SS-A、SS-B。试验中所用药剂均为分析纯。

1.2 污泥炭的制备

将干污泥(SS-A 或 SS-B)置于方舟并转移至管式电阻炉,在氮气保护下升温至 600 ℃ 后保持 2 h。待冷却至室温后,将材料酸洗后烘干,分别得到污泥炭 SC-A、SC-B。

1.3 试验方法

试验在室温(25 ℃)下进行。依次在 250 mL 烧杯中加入 100 mL 苯酚溶液(50 mg/L)、催化剂和 PMS 并启动反应(300 r/min)。用 HCl 或 NaOH 调节 pH 值。每隔一定时间移取一定量反应溶液,加入自由基淬灭剂,用 0.45 μm 滤膜过滤后,利用高效液相色谱仪(HPLC)检测滤液中苯酚的浓度。

1.4 分析项目及方法

pH 值: pH 计;苯酚浓度: 高效液相色谱仪(HPLC);污泥炭中碳和氮的含量: 元素分析仪;催化剂的等电点(pH_{PZC}): ζ 电位仪;污泥炭表面的氮形态: X 射线光电子能谱仪(XPS)。

2 结果与讨论

2.1 污泥炭的性质

检测结果表明,两种污泥炭(SC-A、SC-B)的比表面积相差不大,分别为 47.6 和 39.8 m^2/g ,相对较低的比表面积与其在制备过程中没有进行活化相

符。SC-A、SC-B 的含碳量分别为 65%、67%, pH_{PZC} 值分别为 6.4、6.5。氮素含量是碳材料催化 PMS 的一项重要指标^[10,16],原料污泥 SS-A、SS-B 的含氮量分别为 2.04% 和 6.54%,后者的含氮量较高。研究表明^[17],有机氮是污泥中氮素的主要存在形式,在热解过程中,氮素一部分变成 HCN 等气体逸出,另一部分则转变成杂环氮保留在污泥炭中。SC-B 的含氮量(1.21%)高于 SC-A 的含氮量(0.45%),这与原料污泥的含氮量一致,说明 SC-A 和 SC-B 为氮自掺杂污泥炭。Duan 和 Yang 等人^[10,18]的研究表明,氮改性对碳材料的 PMS 催化性能有极大提高;Wang 等^[19]指出,碳材料中氮掺入量与其催化 PMS 的活性呈正相关,故推测 SC-B 是优良的 PMS 催化剂。通过 XPS 技术对 SC-B 表面氮形态进行了研究,分峰结果表明,SC-B 中氮素主要以吡咯氮和吡啶氮两种形态存在。

2.2 污泥炭的催化性能

在 pH 值为 6.5、催化剂投量为 0.5 g/L、PMS 投量为 10.6 mmol/L 的条件下,考察了不同反应体系中苯酚的降解效果,结果如图 1 所示。

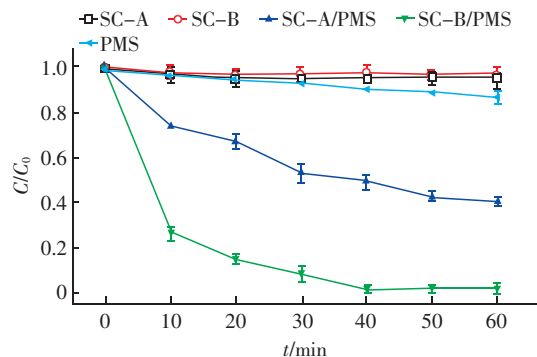


图1 不同反应体系中苯酚的降解效果

Fig. 1 Degradation of phenol in various system

由图1可知,单独投加污泥炭,系统中苯酚浓度变化较小,60 min 时去除率均小于 5%,这与两种污泥炭较小的比表面积相符。PMS 单独氧化降解苯酚的能力一般,60 min 时苯酚的去除率为 13.3%。在 SC-A/PMS 体系中,苯酚的去除率有所提升,60 min 时苯酚的去除率达到 59.7%。当 PMS 催化剂改为 SC-B 时,苯酚的去除率得到了大幅提升,40 min 时苯酚的去除率即高达 97.7%。

采用准一级动力学方程对反应过程进行拟合。结果表明,单独 PMS、SC-A/PMS 和 SC-B/PMS 体系中苯酚降解的反应速率常数分别为 0.002 6、

0.019 3和0.091 1 min^{-1} 。投加催化剂 SC - A 和 SC - B 后,反应速率分别提高了约 7 和 35 倍。比较 SC - A/PMS 和 SC - B/PMS 两个体系,发现污泥炭催化 PMS 的效率同催化剂的比表面积关系不大,同其含氮量关系密切。SC - B 因具有更高的含氮量,故表现出了更好的催化效果^[19]。

2.3 SC - B/PMS 体系催化性能的影响因素

催化剂的实际应用过程中,参数优化是重要的工作。为此,进一步考察了 SC - B/PMS 体系中催化剂与 PMS 投量以及初始 pH 值等条件对苯酚去除率的影响。

在催化剂投量试验中,固定 PMS 投量为 10.6 mmol/L、pH 值为 6.5 不变,对比催化剂投量分别为 0.3、0.4、0.5 和 0.6 g/L 时苯酚的降解效果,结果如图 2 所示。可以看出,当催化剂投加量为 0.3 g/L 时,40 min 内苯酚去除率为 57.7%;而当投加量增加到 0.5 g/L 时,40 min 内苯酚去除率增加至 97.7%。这表明增加污泥炭投量能带来更多的活性位点,促进系统中苯酚的去除^[10]。而后继续增加投量至 0.6 g/L,40 min 内苯酚去除率上升有限,故确定 SC - B 的最佳投量为 0.5 g/L。

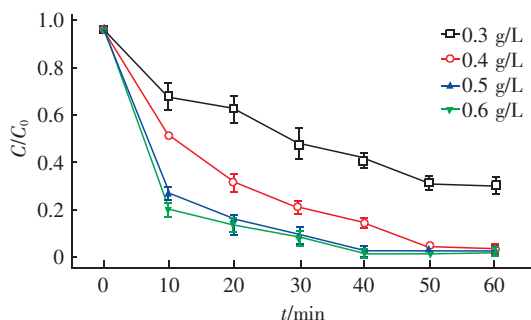


图2 催化剂投量对苯酚降解的影响

Fig. 2 Effect of SC-B dosage on phenol removal

试验中,考察了 PMS 投量分别为 5.3、10.6、15.9 mmol/L 时苯酚的去除效果,结果如图 3 所示。可知,适当增加 PMS 的投加量可以加快苯酚的降解速率。在 PMS 投量由 5.3 mmol/L 增加到 10.6 mmol/L 的过程中,40 min 内苯酚的降解率由 59.7% 升高至 97.7%,而继续增加 PMS 的投加量至 15.9 mmol/L 时,苯酚的降解率并没有显著上升,这可能是因为反应生成的硫酸根自由基互相淬灭。同时考虑到高 PMS 投量会增加水处理成本、水体中 SO_4^{2-} 的浓度以及形成潜在的污染,故选择 PMS 的投加量为 10.6 mmol/L。

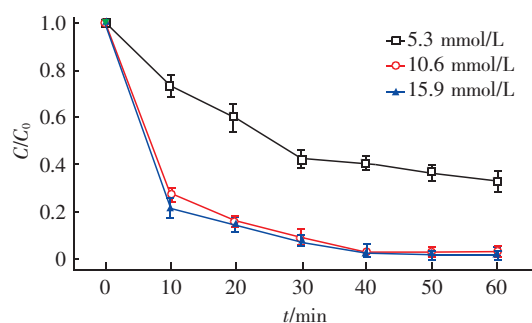


图3 PMS 投量对苯酚降解的影响

Fig. 3 Effect of PMS dosage on phenol removal

溶液的 pH 值会影响催化剂表面的带电性。当 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ 值时,催化剂的表面带正电,反之则带负电。试验考察了 4.5、6.5 和 8.5 这 3 个 pH 值条件下系统对苯酚的降解情况。结果表明,pH 值为 6.5 时系统对苯酚的降解效果好于 pH 值为 4.5 和 8.5 时的。当 pH 值为 8.5 时,PMS 以 SO_5^{2-} 的形式存在,此时催化剂与 PMS 之间静电斥力作用加大,接触概率变小,从而影响苯酚的降解。而当溶液的 pH 值从 6.5 降为 4.5 时,苯酚的降解率也呈下降趋势。原因可能是:酸性条件下 PMS 更加稳定^[20];在酸性条件下, H^+ 和 HSO_5^- 中的 O—O 基团形成氢键,从而减小了 HSO_5^- 与带正电的催化剂表面的接触概率。故选择反应溶液 pH 值为 6.5,此条件下,40 min 内苯酚的降解率最高,达到了 97.7%。

综上,优化后 SC - B/PMS 体系的运行参数如下:SC - B 与 PMS 投量分别为 0.5 g/L 与 10.6 mmol/L,pH 值为 6.5,该条件下反应 40 min 时对苯酚的去除率达到 97.7%。

2.4 SC - B 催化剂的稳定性和再生

图 4 是 SC - B 多次催化 PMS 的结果。可以看出,在第一次运行时,60 min 内,苯酚的去除率保持在较高水平,达到 97.7%;第二、三次运行时,在相同时间内,苯酚的降解率分别降至 87.9% 和 53.9%。与金属 PMS 催化剂相比,氮改性碳材料的稳定性能一般^[20],这主要是因为:首先,对反应中间产物的吸附覆盖了活性位点,阻碍了催化的继续进行^[21];其次,反应破坏了催化的活性位点,使得催化活性下降^[10]。为此,将进行第三次反应后的 SC - B 滤出并与尿素混合,然后在 600 °C 下按照制备 SC - B 的条件重新煅烧,制成 R - SC - B。R - SC - B 在 60 min 内对苯酚的降解率恢复至 98.0%。这表明,SC - B 可以通过外源尿素热解再生。

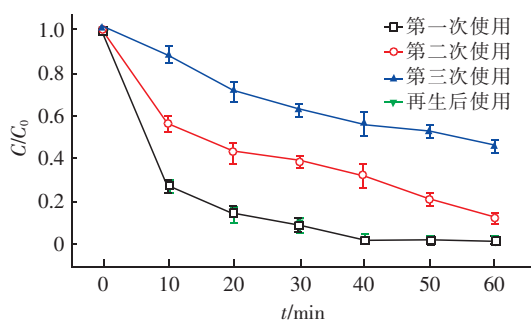


图4 SC-B的重复催化性能和再生

Fig.4 Reuse and regeneration of SC-B

2.5 机理探讨

污泥热解制备污泥炭,氮元素同步自掺杂进入到污泥炭的结构中。氮的引入改变了碳材料相对稳定的惰性结构,同时也为PMS催化反应提供了活性位点。试验制备的氮自掺杂污泥炭具有优异的PMS催化活性,其中氮元素主要以吡啶氮和吡咯氮的形态存在,研究表明,吡啶氮和吡咯氮均为路易斯碱,能够高效促进氧化还原反应、促进硫酸根和羟基自由基的生成^[10]。

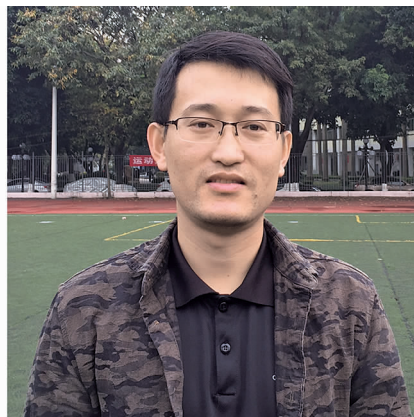
3 结论

对污泥热解制备成污泥炭,并将其作为非均相无金属过一硫酸盐(PMS)的催化剂用于催化氧化降解水中苯酚。结果表明,热解后污泥中的氮元素可以通过自掺杂进入到污泥炭。污泥炭的催化性能同其含氮量以及氮素组分有关,含氮较高的污泥制成的污泥炭SC-B具有更高的催化PMS性能,其中含有的吡咯氮和吡啶氮具有促进催化的作用。在SC-B投量为0.5 g/L、PMS投量为10.6 mmol/L、pH值为6.5的条件下,SC-B/PMS体系40 min内对苯酚的去除率达到了97.7%。多次使用的SC-B催化活性会下降,将其与尿素混合煅烧后可再生。

参考文献:

- [1] Lee H, Kim H, Weon S, *et al.* Activation of persulfates by graphitized nanodiamonds for removal of organic compounds[J]. *Environ Sci Technol*, 2016, 50(18): 10134 - 10142.
- [2] 刘占孟, 占鹏, 聂发辉. 硫酸根自由基处理垃圾渗滤液生化尾水的研究[J]. *中国给水排水*, 2015, 31(23): 97 - 100.
Liu Zhanmeng, Zhan Peng, Nie Fahui. Treatment of leachate secondary effluent using sulphate radical oxidation[J]. *China Water & Wastewater*, 2015, 31(23): 97 - 100 (in Chinese).
- [3] Wang Y, Ao Z, Sun H, *et al.* Activation of peroxydisulfate by carbonaceous oxygen groups: experimental and density functional theory calculations[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2016, 198: 295 - 302.
- [4] Oh W, Dong Z, Lim T. Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2016, 194: 169 - 201.
- [5] Sun H, Liu S, Zhou G, *et al.* Reduced graphene oxide for catalytic oxidation of aqueous organic pollutants [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4(10): 5466 - 5471.
- [6] Sun H, Kwan C, Suvorova A, *et al.* Catalytic oxidation of organic pollutants on pristine and surface nitrogen-modified carbon nanotubes with sulfate radicals [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2014, 154/155: 134 - 141.
- [7] Liu H, Sun P, Feng M, *et al.* Nitrogen and sulfur co-doped CNT-COOH as an efficient metal-free catalyst for the degradation of UV filter BP-4 based on sulfate radicals [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2016, 187: 1 - 10.
- [8] Indrawirawan S, Sun H, Duan X, *et al.* Low temperature combustion synthesis of nitrogen-doped graphene for metal-free catalytic oxidation [J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(7): 3432 - 3440.
- [9] Duan X, Indrawirawan S, Sun H, *et al.* Effects of nitrogen-, boron-, and phosphorus-doping or codoping on metal-free graphene catalysis [J]. *Catalysis Today*, 2015, 249: 184 - 191.
- [10] Duan X, Ao Z, Sun H, *et al.* Nitrogen-doped graphene for generation and evolution of reactive radicals by metal-free catalysis [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(7): 4169 - 4178.
- [11] Deng D, Pan X, Yu L, *et al.* Toward N-doped graphene via solvothermal synthesis [J]. *Chem Mater*, 2011, 23: 1188 - 1193.
- [12] Tu Y, Xiong Y, Tian S, *et al.* Catalytic wet air oxidation of 2-chlorophenol over sewage sludge-derived carbon-based catalysts [J]. *J Hazard Mater*, 2014, 276: 88 - 96.
- [13] Wen G, Pan Z H, Ma J, *et al.* Reuse of sewage sludge as a catalyst in ozonation - Efficiency for the removal of oxalic acid and the control of bromate formation [J]. *J Hazard Mater*, 2012, 239/240: 381 - 388.
- [14] Tu Y, Tian S, Kong L, *et al.* Co-catalytic effect of sewage sludge-derived char as the support of Fenton-like catalyst [J]. *Chem Eng J*, 2012, 185: 44 - 51.

- [15] Zhou K, Zhou W, Liu X, *et al.* Nitrogen self-doped porous carbon from surplus sludge as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reactions[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6(17): 14911 – 14918.
- [16] Gao Y, Hu G, Zhong J, *et al.* Nitrogen-doped sp^2 -hybridized carbon as a superior catalyst for selective oxidation [J]. Angew Chem Int Ed Eng, 2013, 52(7): 2109 – 2113.
- [17] Tian Y, Zhang J, Zuo W, *et al.* Nitrogen conversion in relation to NH_3 and HCN during microwave pyrolysis of sewage sludge[J]. Environ Sci Technol, 2013, 47(7): 3498 – 3505.
- [18] Yang S, Li L, Xiao T, *et al.* Promoting effect of ammonia modification on activated carbon catalyzed peroxymonosulfate oxidation[J]. Sep Purif Technol, 2016, 160: 81 – 88.
- [19] Wang C, Kang J, Sun H, *et al.* One-pot synthesis of N-doped graphene for metal-free advanced oxidation processes[J]. Carbon, 2016, 102: 279 – 287.
- [20] Liu J, Zhao Z, Shao P, *et al.* Activation of peroxymonosulfate with magnetic $Fe_3O_4 - MnO_2$ core-shell nanocomposites for 4-chlorophenol degradation[J]. Chem Eng J, 2015, 262: 854 – 861.
- [21] Yang S, Li L, Xiao T, *et al.* Reuse performance of granular-activated carbon and activated carbon fiber in catalyzed peroxymonosulfate oxidation[J]. Environ Technol Lett, 2017, 38(5): 598 – 605.



作者简介:孙洪伟(1981 –), 男, 黑龙江拜泉人, 硕士, 讲师, 主要从事水污染控制研究。

E-mail: 19501174@qq.com

收稿日期: 2017 – 10 – 12

(上接第60页)

响, 叶轮直径和转速要根据具体池型进行选择。

② 推导了潜水推流器的效率计算公式, 并根据该公式从理论上指出在环形池中, 叶轮直径越大, 效率越高。从内部流场分布发现采用方形池时, 叶轮直径对其内部流态分布影响较大, 其流动阻力不仅与流态有关, 还与叶轮直径相关, 使得推流器效果随着叶轮直径的增大先增强后减弱。因此, 对于方形池中潜水推流器的选型应进行更加详细的分析。

参考文献:

- [1] 高俊发, 王社平. 污水处理厂工艺设计手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- Gao Junfa, Wang Sheping. Process Design Handbook of Sewage Treatment Plant[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011 (in Chinese).
- [2] 王凯, 虞军. 搅拌设备[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- Wang Kai, Yu Jun. Mixing Equipment[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003 (in Chinese).

- [3] 李明, 李明高. STAR-CCM+与流场计算[M]. 北京: 机械工业出版社, 2011.

Li Ming, Li Minggao. STAR-CCM+ and Flow Field Calculation[M]. Beijing: China Machine Press, 2011 (in Chinese).



作者简介:陈斌(1971 –), 男, 江苏靖江人, 博士, 研究员, 从事流体机械及工程研究。

E-mail: chenbin21cn@126.com

收稿日期: 2017 – 10 – 13