

污水厂剩余污泥制备烟气脱硫吸附剂

余兰兰^{a*} 郑凯^b 苏力宏^c 余宏伟^b

(^a大庆石油学院化学化工学院 大庆 163318; ^b大庆油田第二采油厂 大庆; ^c西北工业大学理学院 西安)

摘 要 以城市污水厂剩余污泥为原料,采用负载金属氧化物的方法进行改性制备烟气脱硫吸附剂,并进行了元素分析、孔结构、扫描电镜性质表征,采用热分析及傅里叶红外光谱法对污泥吸附剂在 SO_2 - O_2 - $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ - N_2 体系的吸附机理进行了探讨。结果表明,同时负载质量分数为 5% 的 MnO_2 和质量分数为 5% 的 MgO 的吸附剂性能较好,污泥吸附剂以中孔和大孔结构为主,比表面积较小。在 SO_2 入口质量浓度为 $2\,021.38\text{ mg/m}^3$ 、 O_2 质量分数为 12%、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 质量分数为 12%、气体流速为 2.13 m/min 和温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下,污泥吸附剂的脱硫效率为 93.7%,吸附容量为 99.3 mg/g 。氨溶液法再生效果较好,再生 2 次后,脱硫效率下降至 93%,吸附容量为 84.4 mg/g 。水蒸气存在时,复合氧化物的协同作用促进了对 SO_2 的化学吸附。等温吸附过程可用 Freundlich 模型描述,吸附热值为 78.4 kJ/mol 。固定床吸附模型的预测值与实验结果吻合较好。

关键词 污泥,吸附剂,脱硫,机理,模型

中图分类号:O647;X703

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2007)09-1045-05

城市和工业废水多采用生化污泥法进行处理,处理同时会产生大量的剩余污泥。目前,处理方法主要有农用、填埋、焚烧等。剩余污泥中含有一定的有机物、丰富的氮磷、重金属及病原菌等,处理不当将对环境造成很大的污染^[1]。由于生化处理污泥含碳较多,可通过化学途径将其制成价格低廉的吸附剂。目前对 SO_2 废气的处理是环境保护研究领域的主要课题之一。烟气脱硫技术至今已有 200 多种,但以污泥制备吸附剂来脱除烟气中 SO_2 的研究在国内外报道尚少^[2]。本文以城市污水厂剩余污泥为原料,利用固相共混法负载复合氧化物的改性方法制备烟气脱硫吸附剂,既处置了污泥又治理了烟气,对于废物的资源化利用具有重要的意义。傅里叶红外光谱法是研究气固催化剂表面反应机理的有力工具^[3,4],本文结合热分析探讨了污泥吸附剂的吸附机理,并利用等温吸附方程描述吸附过程,研究建立了固定床吸附模型。利用负载复合氧化物的改性方法以污水厂污泥为原料制备吸附剂尚未见文献报道。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

醋酸锰、醋酸镁、NaOH、氨水等均为分析纯试剂。SK-2-10 型高温管式电阻炉(南京电炉厂);COULTER-SA3100 型比表面积分析仪(美国 Beckman 公司);INCA-300 型 X 射线能谱仪(英国 Oxford 公司);LEO-1530VP 型扫描电子显微镜(德国 Leo 公司);MB154S 型傅里叶红外光谱仪(加拿大 Bomem 公司);SHIMADZU TG-DTA-50 型热分析仪(日本 Shimadzu 公司)。

1.2 吸附剂的制备

所用污泥为南京城市污水厂剩余污泥(SS:surplus sludge),取干污泥约 30 g,按 MnO_2 和 MgO 负载质量分数均为 5% 分别加入易分解盐醋酸锰 2 g 与醋酸镁 3 g,加少量水使混合均匀,在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘 3 h,置于高温管式电阻炉中进行热解,为减少污泥灰分含量,热解时利用 N_2 气隔绝空气,加热速率为 $5\text{ }^\circ\text{C/min}$,热解温度为 $550\text{ }^\circ\text{C}$,时间 2 h,热解过程中伴随着污泥的碳化,醋酸盐分解为高氧化态的 MnO_2 和 MgO 负载于碳化污泥上,之后进行研磨,过筛得到 $0.71\sim0.84\text{ mm}$ 粒径产物,记为 SSC。热解过程中产生的尾气利用质量分数为 10% NaOH 溶液进行吸收处理。

1.3 模拟烟气 SO_2 固定床吸附

采用等温操作的固定床反应器,钢瓶装 SO_2 与 O_2 、 N_2 混合模拟烟气,水蒸汽用蒸汽发生器得到。模拟烟气通过装有 5 g 吸附剂的石英吸附管 ($\Phi 20 \text{ mm} \times 500 \text{ mm}$),利用碘量法测定进出口 SO_2 浓度,绘制床层穿透曲线并计算穿透时间内的脱硫效率 η 和吸附容量 q_∞ 。利用红外光谱仪和热分析仪研究脱硫机理。

1.4 吸附剂再生法

利用质量分数为 25% 氨溶液进行湿法再生。吸附 SO_2 后的污泥吸附剂投入氨水中,并通入压缩空气,再生反应至氨水溶液 pH 值为 7~8,吸附剂经过滤分离,干燥后用于二次脱硫实验。

2 结果与讨论

2.1 制备吸附剂的性能

参照我国目前执行的 SO_2 排放标准的规定,定义床层穿透时间 t_B (指从 SO_2 气体进入床层开始,床层出口 SO_2 摩尔分数达到 0.03% 所经历的时间,即达到穿透点 $c/c_0 = 0.1$ 所用的时间)。脱硫效率为床层穿透时间内,床层吸附的 SO_2 质量和进入吸附设备的 SO_2 总量之比^[5]。在 SO_2 - O_2 - $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ - N_2 体系中,温度 60°C ,烟气流速 2.13 m/min , O_2 质量分数为 12%, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 质量分数为 12%,污泥吸附剂的穿透曲线见图 1,穿透时间内的脱硫效率和吸附容量见表 1。结果可知,同时负载质量分数为 5% MnO_2 和质量分数为 5% MgO 改性得到污泥吸附剂的脱硫性能较好。对污泥吸附剂进行连续 2 次的再生及吸附,得到穿透曲线见图 1,脱硫效率和吸附容量见表 1。结果可知,随着再生次数的增多,吸附床层的利用率略有降低,且第 1 次脱硫性能下降的较多。由于不完全脱附效应导致了有效吸附位的损失,以及 MnO_2 和 MgO 的不完全解析,从而使污泥吸附剂的吸附能力略有降低,再生 2 次后脱硫性能趋于稳定。

表 1 不同再生次数的脱硫性能

Table 1 Desulphurization capacities of different renovation time

Renovation time	t_B/min	$\eta/\%$	$q_\infty/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
0	80	93.7	99.3
1	73	93.1	89.6
2	70	93.0	84.4

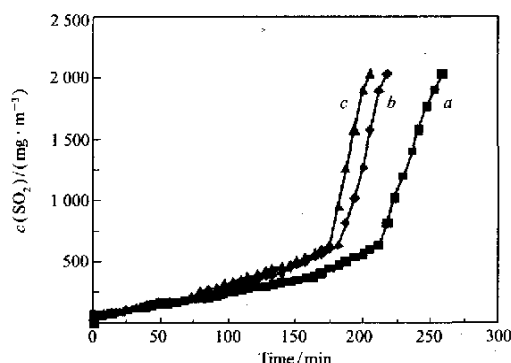


图 1 污泥吸附剂穿透曲线

Fig. 1 Breakthrough curves of sludge-derived adsorbent

a. Before renovation; b. Primary renovation; c. Secondary renovation

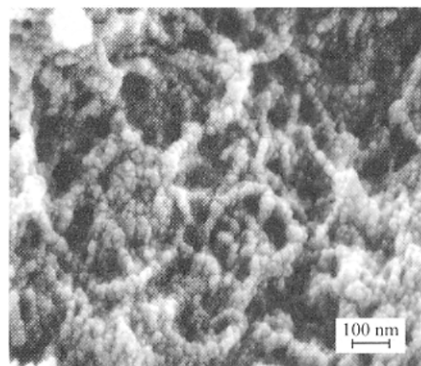


图 2 污泥吸附剂扫描电子显微镜图

Fig. 2 SEM image of sludge-derived adsorbent

2.2 吸附剂性质表征

2.2.1 元素分析 元素分析结果见表 2。由表 2 可知,污泥吸附剂由碳及其他无机组分组成,无机组分主要为铁、铝等金属盐和氧化物以及 SiO_2 ,同时负载了一定量的 MnO_2 和 MgO ,经计算二者的负载量均约为 5%。

表2 吸附剂元素含量

Table 2 Content of each element of adsorbent

Adsorbent	$\omega(\text{elements})/\%$													
	C	O	Mn	Mg	Si	Fe	Al	Ca	K	Na	Ti	Cl	S	P
SSC	25.7	40.7	3.2	3.3	11.7	3.7	4.0	2.9	0.9	0.3	0.3	0.1	1.7	1.5

2.2.2 比表面积及孔结构 污泥吸附剂的比表面积及孔结构测定结果见表3。由表3可知,其孔径分布较宽,微孔所占比例较小,平均孔径较大,以中孔和大孔结构为主,比表面积较小。

表3 吸附剂孔结构参数

Table 3 Pore characteristics of adsorbent

Adsorbent	Pore volume/ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	Tiny pore volume/ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	Average pore diameter/nm	Specific surface area/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Intermediate pore volume/ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	Big pore volume/ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)
SSC	0.05	0.02	36.96	129.36	0.02	0.01

Tiny pore: pore diameter ≤ 10 nm.

2.2.3 SEM 电镜分析 扫描电子显微镜测试结果见图2。图中可见,污泥吸附剂表面孔隙不均匀,存在不同尺寸和形状的孔,孔径相对较大,以中孔和大孔结构为主。

2.3 吸附机理

2.3.1 等温吸附模型与吸附热 Freundlich 吸附模型拟合结果为 $q_{\infty} = K_m c_e^m$ 。由吸附参数 $K_m = 69.2692, m = 0.4989, r^2 = 0.9967$ 可知,拟合效果较好,能较好的描述平衡数据。根据范德霍夫方程计算吸附热^[6],由吸附反应的焓变 ΔH_m 为 -78.4 kJ/mol 可知,吸附过程为放热过程,属于比较典型的化学吸附热数值,表明在有水蒸气的条件下,污泥吸附剂对 SO_2 的吸附主要为化学吸附。在吸附过程中,污泥吸附剂负载的金属氧化物与硫酸发生反应生成了一定量的硫酸盐,因此释放出较多的热量。

$$\ln k_m = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + c \tag{1}$$

2.3.2 热分析 污泥吸附剂吸附 SO_2 前后的 TG-DTA 曲线见图3。由图3a可知,吸附前的污泥吸附剂至 400°C 质量损失为 6.9% , $400 \sim 800^\circ\text{C}$ 第2次质量损失为 24.6% ,同时 DTA 曲线未出现明显的峰值,说明失重主要是由于原有的少量无机盐热分解造成的。由图3b可知,吸附后的污泥吸附剂至 400°C 质量损失为 11.6% , $400 \sim 800^\circ\text{C}$ 质量损失为 29.2% ,失重较吸附前有所增加,DTA 曲线在 422°C 出现1 较小的放热峰,放热量约为 1.0 kJ/g ,分析为少量硫酸分解而造成的^[7]。说明吸附 SO_2 后有新物质生成,推断主要为硫酸及其盐类物质,是由于负载的金属氧化物与 SO_2 发生化学反应的结果。

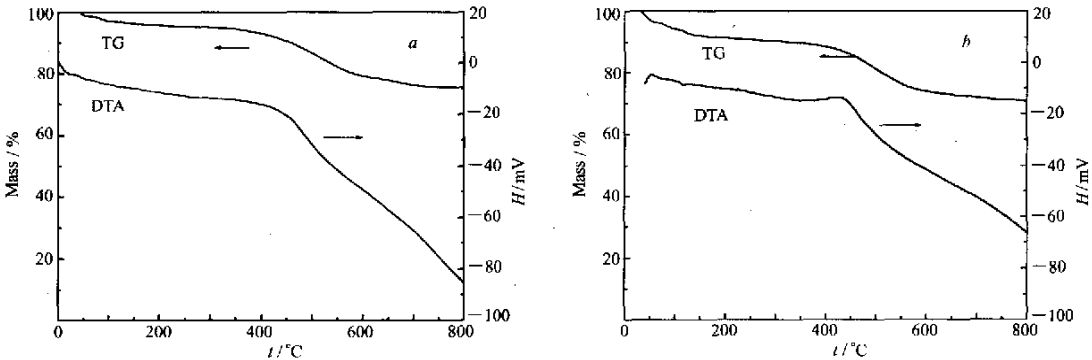


图3 污泥吸附剂的热分析曲线

Fig. 3 TG-DTA curves of sludge-derived adsorbent

a. Before adsorption; b. After adsorption

2.3.3 红外光谱分析 污泥吸附剂吸附 SO_2 后的红外光谱图见图4。 SO_2 在活性炭表面存在2种吸附形态,一种是以范德华力等弱作用力吸附在含碳基质表面的物理吸附;另一种以化学吸附形式在表面发

生催化氧化^[8-10]。由图4可知,污泥吸附剂吸附SO₂后,在1 032.5 cm⁻¹处出现SO₄²⁻的特征吸收峰,在1 501.6 cm⁻¹处出现MnSO₄的特征吸收峰,在1 618.8 cm⁻¹处出现MgSO₄的特征吸收峰^[11]。说明吸附SO₂后污泥吸附剂表面生成了一定量的MnSO₄和MgSO₄。水蒸汽存在下污泥吸附剂脱除SO₂,在负载的MnO₂和溶解氧的氧化下,吸附态的SO₂与孔隙内的水结合生成的亚硫酸转化为吸附态的硫酸,与金属氧化物反应而生成硫酸盐。复合氧化物发挥了过渡金属氧化物MnO₂较强的氧化性和碱土金属氧化物MgO的碱性作用,促进了对SO₂的化学吸附,使污泥吸附剂的脱硫性能有了较大地提高。

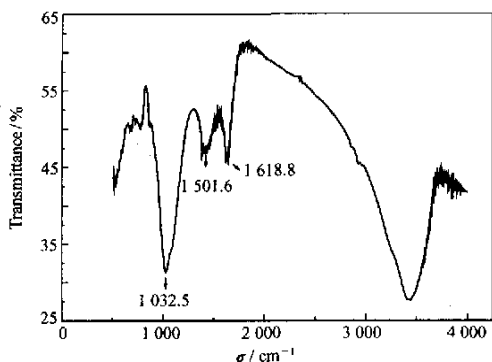


图4 吸附后红外光谱图

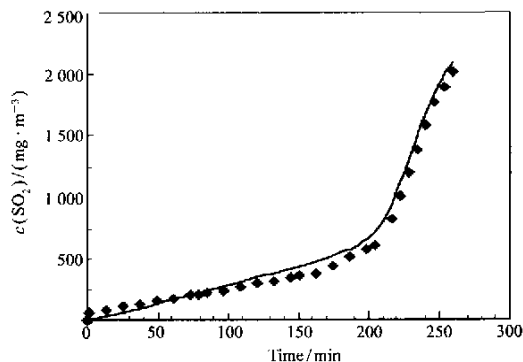
Fig. 4 Infrared spectrum of sludge-derived adsorbent having adsorbing SO₂

图5 实验值与模拟值对比

Fig. 5 Comparison between experimental value and simulation value

■ Experimental value; — Simulation value

2.4 固定床吸附模型

在固定吸附床中,假定烟气在吸附床内的流动为平推流且床层等温,对吸附带入口到传质区内任意一点进行物料衡算,可得到:

$$uAc_{\text{SO}_2}^i = UA\rho_B q_{\infty}^i \quad (2)$$

$$q = \frac{q_{\infty}^i c_{\text{SO}_2}^i}{c_{\text{SO}_2}^i} \quad (3)$$

$$\frac{dc_{\text{SO}_2}}{dt} = -\frac{c_{\text{SO}_2}^i}{q_{\infty}^i} \frac{dq}{dt} \quad (4)$$

由于 $\frac{dq}{dt} = k_i c_{\text{SO}_2}^a (1 - \frac{q}{q_{\infty}}) = k c_{\text{SO}_2}^a c_{\text{O}_2}^b c_{\text{H}_2\text{O}}^c (1 - \frac{q}{q_{\infty}})$ (5)

式中, u 为烟气流速(m/min), A 为固定床截面积(m²), $c_{\text{SO}_2}^i$ 为吸附带内任意点质量浓度(mg/m³), U 为吸附带移动速度(m/h), ρ_B 为床层密度(g/m³), q_{∞}^i 为与 $c_{\text{SO}_2}^i$ 对应的平衡吸附量(mg/g), q 为 t 时间内的累积吸附量(mg/g), c_{SO_2} 为 t 时刻SO₂的出口质量浓度(mg/m³), q_{∞} 为与 c_{SO_2} 相对应的平衡吸附量(mg/g), k_i 为总反应速率常数(mg/(g·h)), k 为速率常数(mg/(g·h)), a 、 b 、 c 分别为SO₂、O₂、H₂O(g)的反应级数,量纲为1。将式(5)代入式(4)并进行积分,得到固定床反应吸附操作的模型方程:

$$\int_{c_2}^{c_1} \frac{dc_{\text{SO}_2}}{c_{\text{SO}_2}^a (1 - \frac{q_{\infty}^0 c_{\text{SO}_2}}{q_{\infty}^0 c_{\text{SO}_2}^0})} = \int_{t_2}^{t_1} k_i \frac{c_{\text{SO}_2}^0}{q_{\infty}^0} dt \quad (6)$$

式中, $c_{\text{SO}_2}^0$ 为SO₂入口质量浓度(mg/m³), q_{∞}^0 为与 $c_{\text{SO}_2}^0$ 相对应的平衡吸附量(mg/g)。对式(6)进行数值积分,得到床层穿透曲线的实验测定与模拟计算结果见图5。

参 考 文 献

- 1 MA Na(马那), CHEN Ling(陈玲), XIONG Fei(熊飞). *Ecology Envir*(生态环境)[J], 2003, 12(1): 92
- 2 Bashkova S, Bagreev A, Locke D C, Bandosz T J. *Envir Sci Tech*[J], 2001, 35: 3 263

- 3 Ang R T, Li W B, Chen N. *Appl Catal A: General*[J], 1998, **169**:215
- 4 Lin Y S, Deng S G. *Aiche J*[J], 1990, **36**(10):1 569
- 5 TANG Qiang(唐强), CAO Zi-Dong(曹子栋), WANG Sheng(王盛), LIU Yi(刘义). *Mod Chem Ind*(现代化工)[J], 2003, **23**(3):37
- 6 SU Yu-Hong(苏玉红), ZHU Li-Zhong(朱利中). *Chinese Envir Sci*(中国环境科学)[J], 2001, **21**(3):252
- 7 Yunbo Z, Xianxun W, Guangming Z. *Tnmisc*[J], 2004, **14**(special 1):122
- 8 Rubio B, Izquierdo M T. *Fuel*[J], 1998, **77**(6):631
- 9 Lizzio A A, Debarr J A. *Energy and Fuels*[J], 1997, **7**:284
- 10 Paolo D. *Carbon*[J], 2001, **39**(2):419
- 11 Wang Y. *Appl Catal B: Environmental*[J], 1998, **16**:279

Preparation of Adsorbent of Flue Gas Desulfurization Made from Surplus Sludge of Sewage

YU Lan-Lan^a, ZHENG Kai^b, SU Li-Hong^c, YU Hong-Wei^b

(^a*School of Chemistry and Chemical Engineering, Daqing Petroleum Institute, Daqing 163318;*

^b*The No. 2 Petroleum Production of Daqing Oil Field, Daqing;*

^c*College of Physical, Northwestern polytechnical University, Xi'an)*

Abstract Adsorbent for flue gas desulfurization was prepared from surplus sludge of sewage by modification method of loading metal oxides, and its properties were studied by means of pore characteristics, SEM and elemental analysis. The adsorption mechanism of system of the adsorbent for $\text{SO}_2\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O(g)-N}_2$ was studied by FTIR and thermal analysis. The results show that the performance of the adsorbent with loaded (mass fraction) both 5% MnO_2 and 5% MgO is the best. The pore structure mainly consists of intermediate and large pores, the corresponding specific surface area is lower. Under the adsorption conditions of inlet concentration of SO_2 2 021.38 mg/m^3 , mass fractions of O_2 12% and $\text{H}_2\text{O(g)}$ 12%, flue gas velocity 2.13 m/min , temperature 60 $^\circ\text{C}$, the desulfurization efficiency and adsorption capacity of sludge-derived adsorbent are 93.7% and 99.3 mg/g respectively, and those decrease to 93% and 84.4 mg/g after renovation by washing twice with ammonia, indicating that the renovation effect is better. In the presence of water vapour, the synergistic action of the complex oxides accelerates the chemical adsorption of sludge-derived adsorbent for SO_2 . The isothermal adsorption process can be described by Freundlich Model, and the adsorption heat value is 78.4 kJ/mol . Predictable values *via* stationary adsorption bed model are in agreement with experimental values.

Keywords sludge, adsorbent, desulfurization, mechanism, model