

# 污水处理厂污泥制备吸附剂 对燃煤烟气中汞的吸附性能研究

王 ■<sup>1</sup>, 孟 韵<sup>2</sup>

(1. 青岛科技大学环境与安全工程学院, 山东 青岛 266042;  
2. 青岛大学师范学院化学系, 山东 青岛 266071)

**摘要:**以城市污染处理厂的活性污泥作为原料,采用不同的活化方式处理制备出环境友好的吸附剂,可供燃煤电厂烟气中除汞。污泥活化后收率在 40% ~ 55% 之间,物理活化后收率随活化温度的升高而降低,比表面积、孔隙量和吸汞量随活化温度的升高而逐渐增大,但吸汞量随温度升高而急剧下降,说明物理活化的吸附剂主要以物理吸附的方式除汞;经化学活化处理的吸附剂性能好、收率高,比表面积、空隙率和吸汞量显著增加,且除汞效率受温度影响较小,除汞效率高。淋滤实验结果验证了活化处理后的吸附剂对汞具有较高的吸附稳定性,没有二次污染。

**关键词:**污泥;吸附剂;脱汞;活化

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)12-0053-04

## A kind of adsorbent made from wastewater sludge and its removal of mercury from flue gas

WANG Ben<sup>1</sup>, MENG Yun<sup>2</sup>

(1. College of Environment and Safety Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China;  
2. Chemistry Department, Teachers' College, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

**Abstract:** Using city sewage sludge as a raw material, several new environment-friendly sorbents are prepared by different ways of activation, and used to remove mercury in flue gas from coal-fired power plants. The yield of the activated sorbents can be 40% - 50%. After physical activation the yield is reduced along with the ascension of activation temperature, but the specific surface area, porosity and removal mercury value are increased gradually. However, the mercury removed drops rapidly with the temperature increment, which suggests that mercury is primarily or only physically adsorbed by carbonaceous materials on physically activated adsorbents. After chemically activated the sorbents have a excellent property, and its yield, specific surface area and mercury removal are increased observably. The efficiency of mercury removal is good and affected slightly by temperature. The results of the leaching test prove that the activated sorbents show a high mercury adsorption stability and have no secondary pollution.

**Key words:** sludge; sorbent; mercury removal; activation

污水处理厂产出下水道污泥,传统处置方法有耕地应用、填埋、焚烧等<sup>[1]</sup>,新的方法则亟待开发。而针对燃煤电厂排放汞的问题,活性炭是最广泛使用和最有前途的汞吸附剂,但其价格昂贵。污泥中富含碳,可以用于制备价格低廉的吸附剂<sup>[2-3]</sup>。以城市下水道污泥作为原料制备去除燃煤电厂烟气中汞的吸附剂目前还没有报道<sup>[4-5]</sup>。笔者以城市下水道污泥为前驱体,开发一种新型环境友好的、低成本的活性炭吸附剂,对其进行了孔率测量、元素分析等表征,将这种新型吸附剂应用于从实验室固定床的模拟烟气和从滴管炉排出的真实烟气中脱除汞的研究,并与商业活性炭产品进行了比较。

## 1 实验部分

### 1.1 吸附剂制备

所用污泥来自某污水处理厂生物处理过的活性污泥。经过两级收集、杀菌、脱水,120℃下干燥 24 h,研磨至粒径小于 0.5 mm,记作 RS。

(1)热解炭化法:将 RS 在 400 ~ 1 000℃ 范围内炭化,气氛为 85% (体积分数)的 N<sub>2</sub> 和 15% 的 CO<sub>2</sub> 混合气体,烘 90 min。产物分别记作 CS400、CS600、CS800、CS1000 (分别对应热解温度 400、600、800、1 000℃),计算其炭化产率分别为 55%、48%、42%、40%。

(2)化学活化法:将 RS 按质量比 1:1 浸泡在

收稿日期:2009-08-21

基金项目:山东省优秀中青年科学家科研奖励基金(2008BS09001)

作者简介:王 ■ (1970-),男,博士,副教授,主要研究方向为资源与环境重金属,wb1970@163.com。

5% (m/V)  $\text{ZnCl}_2$  中,放入 Millipore 旋转搅拌机中,活化 24 h, 105℃ 下干燥 24 h, 然后在 800℃ 下炭化。产物依次用 10% HCl 和去离子水漂洗, 于 105℃ 下干燥 24 h, 研磨得产物, 记作 CS-Zn(碳化产率 51%)。将 5 g CS800 和 100 mL 8% 的  $\text{FeCl}_3$  溶液混合, 室温下搅拌(200 r/min), 然后用 NaOH 调节 pH 在 6.5 ~ 7.0 内活化 24 h, 混合物过滤后, 用 0.1 mmol/L NaCl 溶液洗涤, 再过滤、风干、研磨得产物, 记作 CS-Fe(碳化产率 48%)。

### 1.2 孔隙结构测试

氮气吸附/解吸等温线是在 77 K 下, 采用 Micromeritics ASAP 2020 比表面积分析仪测定得到。样品在 100℃ 下脱气, 保留 480 min。比表面积 ( $S_{\text{BET}}$ ) 用 BET 方程<sup>[6]</sup> 计算得到。中孔 (2 ~ 50 nm) 和微孔 (< 2 nm) 的体积分别由文献<sup>[7]</sup> 和<sup>[8]</sup> 估算得到。

### 1.3 吸附实验

用固定床反应器测定吸附剂的吸附容量。反应条件: 140℃,  $\text{SO}_2$   $250 \times 10^{-6} \text{ mg/m}^3$ , HCl  $5 \times 10^{-6} \text{ mg/m}^3$ ,  $\text{CO}_2$  体积分数 12%,  $\text{H}_2\text{O}$  体积分数 13%,  $\text{O}_2$  体积分数 6%,  $\text{Hg}^0$  10 ~ 20  $\mu\text{g/m}^3$ 。吸附剂研磨(粒径 1 ~ 2 mm)后装入玻璃柱(10 mm,  $\Phi$  80 mm)中, 装置如图 1 所示。实验时元素汞在 CAVKIT(PS 分析仪)中加热蒸发, 在氮气流中  $\text{Hg}^0$  蒸气(质量浓度约为 20  $\mu\text{g/m}^3$ )以 600 mL/min 的速率通过吸附剂床层, 汞穿透曲线由 PSA Hg-CEM 系统测定, 达到 30% 穿透时停止。吸附剂的吸附容量以  $\mu\text{g}(\text{Hg})/\text{g}(\text{吸附剂})$  记, 每个吸附剂可通过临界点曲线的面积积分计算得到。

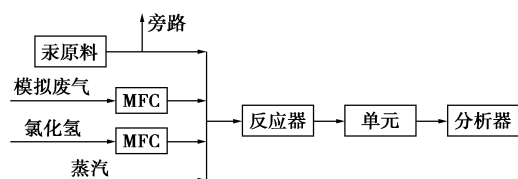


图 1 实验室固定床测定  $\text{Hg}^0$  吸附实验装置示意图

在电厂中的滴管炉中进行了除汞实验, 注入速度保持在  $0.064 \text{ g/m}^3$ , 停留时间 1 s, 设备出口气体中汞的浓度用 PS SCEM 分析系统来测量。

### 1.4 淋滤实验

以毒性特性淋滤测试方法(TCLP)作为标准方法, 对废弃的污泥衍生吸附剂进行了淋滤实验。吸附汞后的吸附剂被转移到聚丙烯瓶中, 加入 pH = 4.93 的醋酸淋滤液, 使样品与淋滤液的质量与体积比为 1:20。在 30 r/min 速度下搅拌 18 h, 然后用  $0.45 \mu\text{m}$  膜滤纸过滤样品。溶液中汞浓度由 PSA 10.025 Millenium Merlin 仪器测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附剂表征

RS 中碳的质量分数较高(39.85%), 具有转化为碳吸附剂的潜质。热解炭化中随着活化温度的升高, 收率显著下降, 这是因为升高温度加快了气化反应的速率, 去除了微孔中的非晶组分, 使收率减少<sup>[9]</sup>。对于化学活化, 加入  $\text{ZnCl}_2$  和  $\text{FeCl}_3$  均导致产量增加, 因为加入的化学活化剂改变了热解反应, 使脱水变得比解聚作用更加显著, 这就增加了炭化收率<sup>[10]</sup>。

活性炭的最终孔隙结构取决于前驱体的结构和活化条件<sup>[11]</sup>。氮吸附等温线计算得到的结构参数列于表 1。原料污泥的孔结构主要是大孔, 比表面积很低, 吸附剂比表面积的变化范围与文献<sup>[12]</sup> 结果相似, 比表面积和孔体积随着炭化温度增大而增加。CS800 和 CS1000 的孔隙率没有显著差异, 这与对汞的吸附能力相似性是一致的。经过  $\text{ZnCl}_2$  和  $\text{FeCl}_3$  活化后, 比表面积和孔隙量显著增加, 但活化之后必须用盐酸和蒸馏水洗涤, 否则可能使载上的氯化锌分子堵塞了内部孔隙<sup>[13]</sup>, 从而使浸渍后活性炭样品的 BET 表面积和孔隙体积都降低。而在汞

表 1 RS 吸附剂 BET 结果

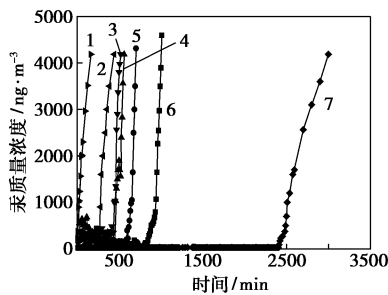
样品	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	孔隙率/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\Delta V_{\text{mes}}^{\text{①}}/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	微孔量/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\Delta V_{\text{mic}}^{\text{②}}/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
DARCO Hg-LH	550/380	0.39/0.24	-0.15	0.15/0.13	-0.02
RS	6.4	0.0079		0.0005	
CS400/CS400E	29/14	0.056/0.026	-0.03	0.008/0.002	-0.006
CS600/CS600E	69/13	0.063/0.023	-0.04	0.0097/0.003	-0.0067
CS800/CS800E	109/13	0.078/0.023	-0.055	0.019/0.004	-0.015
CS1000/CS1000E	112/15	0.081/0.027	-0.054	0.024/0.005	-0.019
CS-Fe	184/79	0.082/0.048	-0.064	0.094/0.032	-0.062
CS-Zn	206/87	0.094/0.061	-0.033	0.104/0.048	-0.056

注: ①原料和废料间  $V_{\text{mes}}$  的差异计算得到, 负值表示汞吸附后孔体积降低; ②原料和废料的  $V_{\text{mic}}$  不同计算得到, 负值表示汞吸附后孔体积降低。

吸附过后,比表面积和孔隙量显著下降,但由于 SO<sub>2</sub> 浓度远大于汞,表面积的减少可能会是由二氧化硫吸附引起的,在这些微孔中硫酸盐可能减少产品沉积<sup>[14]</sup>。

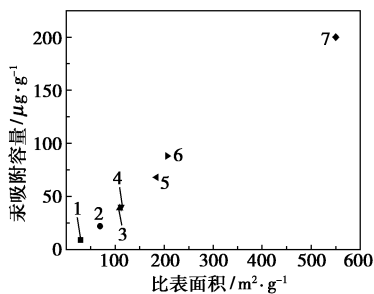
### 2.2 汞吸附实验

不同活化条件下汞的穿透曲线如图 2 所示,比表面积对汞吸收容量的影响如图 3 所示,所计算的初始穿透容量列于表 2。不同的活化条件下汞吸附的初始吸附容量(反应性)的范围很宽(9 ~ 88 μg/g)。物理活化方法制得的吸附剂具有较低的汞去除能力,随热解温度从 400℃ 升至 800℃,吸附剂



1—CS400;2—CS600;3—CS800;4—CS1000;5—CS-Fe;  
6—CS-Zn;7—DARCO Hg-LH

图 2 脱汞曲线



1—CS400;2—CS600;3—CS800;4—CS1000;5—CS-Fe;  
6—CS-Zn;7—DARCO Hg-LH

图 3 比表面积与汞吸收容量的关系

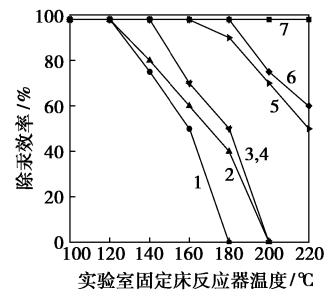
表 2 脱汞实验结果

样品	实验室固定床反应器测试		滴管炉测试	
	汞吸容量/ μg·g <sup>-1</sup>	达到 30% 穿 透的时间/min	Hg(T)脱除 效率/%	Hg(0)脱除 效率/%
DARCO Hg-LH	200	2270	60	59
CS400	9	128	15	14
CS600	22	316	16	17
CS800	39	558	21	20
CS1000	40	564	23	21
CS-Fe	68	700	34	32
CS-Zn	88	1000	38	36

的吸附容量逐渐增加,而 CS800 和 CS1000 的吸附容量相近,表明它们的吸附机理是物理吸附;用 ZnCl<sub>2</sub> 或 FeCl<sub>3</sub> 活化时,对汞元素表现出更大的吸附容量,CS-Fe 和 CS-Zn 对汞的吸附容量分别为 68 μg/g 和 88 μg/g,说明化学活化的吸附剂是通过物理吸附和化学吸附/化学反应来捕集元素态汞,形成的汞化合物可促进活性炭以去除更多的元素态汞。

氯化物浸渍活性炭可以从燃煤烟气中去除元素汞,反应机理可能是在活化过程中,ZnCl<sub>2</sub> 被破还原,形成了含氯的配合物,这些含氯官能团通过以下化学反应吸附 Hg<sup>0</sup>,在存有剩余含氯物质的情况下,汞甚至可以生成 4 个配位键的化合物<sup>[13]</sup>。而针铁矿是众所周知的氧化剂和氧化性催化剂<sup>[15]</sup>。在溶液中 Hg(II) 可由与针铁矿反应生成 Hg(OH)<sub>2</sub> 而被吸收<sup>[16]</sup>;在气相中,针铁矿可作为氧化性催化剂氧化汞。另外还有许多速率限制因素,影响汞的氧化能力,如表面积、吸附剂作为氧化性催化剂时的活性、低价氧化物的稳定性、氧的分压和形成二元氧化物的趋势等。

实验室固定床反应器中温度对汞去除效率的影响如图 4 所示,可看出在物理活化的吸附剂上,汞主要或只是以物理吸附的形式存在。



1—CS400;2—CS600;3—CS800;4—CS1000;5—CS-Fe;  
6—CS-Zn;7—DARCO Hg-LH

图 4 实验室固定床反应器温度对脱汞效率的影响

在实验室规模的固定床反应器中,当温度为 140℃ 时空床反应接触时间小于 0.2 s, Hg<sup>0</sup> 被吸附是一个传质限制过程。笔者进一步研究在一个较大规模的滴管炉反应器中进行除汞实验,实验以相同的颗粒大小和表观速率进行以获得传质相关性,从而评价这些污泥衍生吸附剂的注入速率。结果表明,在中试规模滴管炉中汞的脱除率与在实验室规模固定床反应器中的汞的吸附容量有关(如图 5 所示),穿透曲线的形状表明了传质阻力的大小。如果传质区的宽度相对于床长是狭窄的,在穿透点将出现

穿透,这对有效的使用吸附剂是合适的<sup>[17]</sup>。所有污泥衍生吸附剂有类似的穿透曲线形状,表明它们有相似的动力学行为,可解释为什么这些吸附剂在实验室规模固定床反应器中的吸附容量与中试规模滴管炉中的汞的脱除率是一致的。

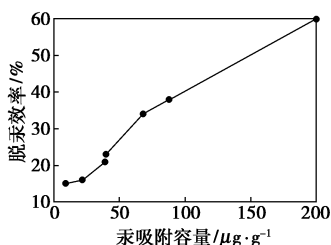


图 5 实验室固定床反应器汞吸附容量与滴管炉脱汞效率的关系

### 2.3 淋滤实验结果

活性炭上吸附的汞的稳定性对避免重新吸附和二次污染具有重要作用。吸附汞的活性炭的 pH 低于 5,因此用 pH 为 4.93 的乙酸溶液作萃取液,淋滤结果见表 3。对于物理活化的吸附剂,碳化温度对汞的稳定性有很大影响,其吸附能力随着碳化温度的升高而降低。而对于两种化学活化的吸附剂,汞表现出很强的吸附稳定性,实验结果显示出了高的脱汞率以及没有二次污染。用活性炭捕集汞主要是通过吸附,而元素汞的直径只有 0.3 nm,如果活性炭的孔径太大,汞将容易解吸,所以活性炭中微孔容积是决定汞吸附稳定性的关键指标。

表 3 淋滤实验结果

样品	最大质量浓度计算值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	淋滤结果(质量 浓度)/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	淋滤效率/%
CS400	9	9	100
CS600	22	3.1	14
CS800	40	2.0	5
CS1000	40	1.2	3
CS-Fe	67.9	BDL <sup>①</sup>	0
CS-Zn	88.1	BDL	0

注:①低于检测限(Hg 质量浓度 < 0.3 ng/L)。

## 3 结语

城市下水道污泥含碳量较高,这是制备吸附剂的良好原料,通过不同的活化处理制备了几种环境友好的新型燃煤电厂烟气中除汞的吸附剂。对于物理活化,活化温度对碳化率、比表面积、空隙率、影响较大,吸汞温度对吸汞效率的影响较大,温度升高汞的脱除效率急剧下降。对于化学活化,污泥碳化率

更高,比表面积更大,空隙率显著增加,模拟烟气的吸汞量较大,且活性炭的比表面积在吸汞前后变化不大,吸汞温度对吸汞效率影响较小。淋滤实验表明化学活化后的吸附剂具有很强的吸附稳定性,没有二次污染。

## 参考文献

- [1] Matthews P. A global atlas of wastewater sludge and biosolids use and disposal[R]. IAWQ Scientific and Technical Report, No. 4, 1996.
- [2] Calvo L F, Otero M, Moran A, *et al.* Upgrading sewage sludges for adsorbent preparation by different treatments[J]. *Biores Technol*, 2001, 80:143 - 148.
- [3] Tay J H, Chen X G, Jeyaseelan S, *et al.* A comparative study of anaerobically digested and undigested sewage sludges in preparation of activated carbons[J]. *Chemosphere* 2001, 44:53 - 57.
- [4] Bandosz T J, Block K A. Removal of hydrogen sulfide on composite sewage sludge-industrial sludge-based adsorbents[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45:3666 - 3672.
- [5] Ansari A, Bagreev A, Bandosz T J. Effect of adsorbent composition on H<sub>2</sub>S removal on sewage sludge-based materials enriched with carbonaceous phase[J]. *Carbon* 2005, 43:1039 - 1048.
- [6] Brunauer S, Emmett P H, Teller F. Adsorption of gases in multimolecular layer[J]. *J Am Chem Soc*, 1938, 60:309 - 319.
- [7] Barrett E P, Joyner L G, Halenda P P. The determination of pore volumes and area distributions in porous substances[J]. *J Am Chem Soc*, 1951, 73:373 - 380.
- [8] Degea AG. Process and apparatus for purifying air vitiated with mercury vapors: US, 1984164[P]. 1934 - 12 - 11.
- [9] Pittsburgh Activated Carbon Co. Method of removing mercury vapor from gases: US, 3194629[P]. 1965 - 07 - 13.
- [10] Bergwerksverband GmbH. Process for manufacturing a carbonaceous catalyst for the reduction of nitrogen oxides in exhaust gases: US, 5179058 [P]. 1993 - 01 - 12.
- [11] American Optical Corporation. Adsorbents for removal of mercury vapor from air or gas[P]. US, 3662523[P]. 1972 - 05 - 16.
- [12] Zeng Hancui, Jin Feng, Guo Jia. Removal of elemental mercury from coal combustion flue gas by chloride-impregnated activated carbon[J]. *Fuel* 2004, 83:143 - 146.
- [13] Bagreev A, Bashkova S, Locke D, *et al.* Sewage sludge-derived materials as efficient adsorbents for removal of hydrogen sulfide[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35, 1537 - 1543.
- [14] Davydov A, Chuang K T, Sanger A R. Mechanism of H<sub>2</sub>S oxidation by ferric oxide and hydroxide surfaces[J]. *J Phys Chem: B*, 1998, 102: 4745 - 4752.
- [15] Sarkar D, Essington M E, Misra K C. Adsorption of mercury(II) by variable charge surfaces of quartz and gibbsite[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1999, 63:1626 - 1636.
- [16] Lee Joo-Youp, JU Yu-hong, Keener T C, *et al.* Development of cost-effective noncarbon sorbents for Hg<sup>0</sup> removal from coal-fired power plants [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40:2714 - 2720. ■