

污泥改性制备烟气脱硫吸附剂的研究

余兰兰¹, 余宏伟²

(1. 大庆石油学院化学化工学院, 黑龙江 大庆 163318;
2. 大庆油田有限责任公司第二采油厂, 黑龙江 大庆 163414)

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,探讨了污泥吸附剂在SO₂-O₂-H₂O(g)-N₂体系的吸附机理。负载质量分数为5% MnO₂的吸附剂性能较好,在SO₂入口质量浓度为2 021.38 mg/m³、O₂质量分数为12%、H₂O(g)质量分数为12%、气体流速为2.13 m/min和温度60℃的条件下,污泥吸附剂的脱硫效率为93.6%,吸附容量为66.8 mg/g。水蒸气存在时,过渡金属氧化物MnO₂较强的氧化性促进了对SO₂的化学吸附,等温吸附过程可用Freundlich模型描述。

关键词:污泥;吸附剂;脱硫;机理

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)01-0047-04

Preparation of adsorbent for flue gas desulfurization by modification of sewage sludge

YU Lan-lan¹, YU Hong-wei²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Daqing Petroleum Institute, Daqing 163318, China;
2. No.2 Production Plant, Daqing Oil Field Co., Ltd., Daqing 163414, China)

Abstract: Adsorbent for flue gas desulfurization is prepared from surplus sludge of sewage by the modification method of loading metal oxide, and its adsorption mechanism in SO₂-O₂-H₂O(g)-N₂ system is studied. The performance of adsorbent made by loading 5% (mass fraction) of MnO₂ is better. Under the adsorption conditions of 2 021.38 mg/m³ of inlet concentration of SO₂, 12% of O₂ mass fraction and 12% of H₂O(g), 2.13 m/min of flue gas velocity, 60℃ of temperature, the desulfurization efficiency and adsorption capacity of sludge-derived adsorbent can be 93.6% and 66.8 mg/g, respectively. In presence of water vapor, the oxidization of the transition metal oxide, MnO₂, accelerates the chemical adsorption for SO₂. The isothermal adsorption process can be described by Freundlich model.

Key words: sludge; adsorbent; desulfurization; mechanism

城市和工业废水多采用生化污泥法进行处理,处理同时还会产生大量的剩余污泥,剩余污泥的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污染^[1-2]。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。我国环保领域的另一个难题是SO₂废气的处理,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SO₂的研究在国内外报道尚少^[3]。笔者以城市污水厂剩余污泥为原料,利用固相共混法负载金属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,实现“以废治废”具有重要的意义。

1 实验部分

1.1 吸附剂的制备及分析

所用污泥为城市污水厂剩余污泥,取干污泥约

30 g,按折算的二氧化锰负载质量分数加入易分解的盐醋酸锰,加少量水使混合均匀,在105℃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N₂隔绝空气,加热速率为5℃/min,热解温度为550℃,时间2 h,之后进行研磨,过筛得到0.71~0.84 mm粒径的产物,记为qMnO₂/CSS。热解过程中产生的尾气利用溶质质量分数为10%的NaOH溶液进行吸收处理。

采用Inca-300 X射线能谱仪、Bruker D8 X射线粉末衍射仪、Shimadzu热分析仪、Coulter 3100比表面积分析仪、LEO-1530VP扫描电子显微镜进行性质测定。

1.2 模拟烟气SO₂固定床吸附

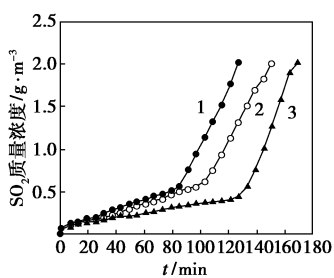
采用等温操作的固定床反应器,钢瓶装SO₂与O₂、N₂混合模拟烟气,蒸汽通过蒸汽发生器得到。模拟烟气通过装有5 g吸附剂的石英吸附管(φ 20 mm × 500 mm),利用碘量法测定进出口SO₂浓

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_{∞} 。利用红外光谱仪及热分析仪研究脱硫机理。

2 结果与讨论

2.1 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 3×10^{-4} 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^[4]。在 $\text{SO}_2\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O(g)-N}_2$ 体系: SO_2 入口质量浓度为 $2\ 021.38\ \text{mg/m}^3$,温度 60°C ,烟气流速 $2.13\ \text{m/min}$, O_2 质量分数为 12% , $\text{H}_2\text{O(g)}$ 质量分数为 12% ,系列改性污泥吸附剂 $q\text{MnO}_2/\text{CSS}$ 的穿透曲线及脱硫效率和吸附容量分别见图 1、图 2。



1—2% MnO_2/CSS ; 2—5% MnO_2/CSS ; 3—8% MnO_2/CSS

图 1 污泥吸附剂穿透曲线

(上接第 46 页)

3 结语

Ni-PTFE 疏水性复合电极对环己醇电氧化过程具有较高的选择性,其电解条件为:环己醇浓度为 $0.1\ \text{mol/L}$, pH 为 11 ,加入 $1.0\ \text{mol/L}\ \text{KNO}_3$ 作为支持电解质,电解温度控制在 45°C ,电流密度为 $0.5\ \text{A/dm}^2$,电解电量为理论电量的 3 倍,其转化率可达 92.5% ; Zn-PTFE 疏水性复合电极对环己酮电还原过程具有较高的选择性,其电解条件为:环己酮浓度为 $0.1\ \text{mol/L}$, pH 为 3 ,加入 $1.0\ \text{mol/L}\ \text{KNO}_3$ 作为支持电解质,电解温度控制在 40°C ,电流密度为 $0.5\ \text{A/dm}^2$,电解电量为理论电量的 2 倍,其转化率可达 94.6% 。

参考文献

- [1] 郭鹤桐,张三元.复合镀层[M].天津:天津大学出版社,1994.
[2] Kunugi Y, Ono Y, Kumada R, et al. Electro-organic reactions on organ-

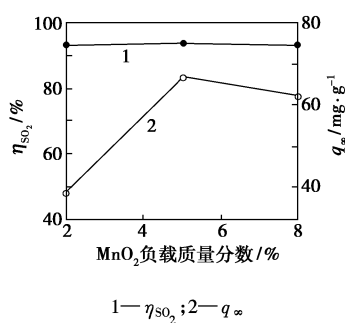


图 2 污泥吸附剂脱硫性能

由图 1、图 2 可知改性污泥吸附剂最佳 MnO_2 负载质量分数为 5% ,穿透时间为 $43\ \text{min}$,脱硫效率和吸附容量分别为 93.6% 、 $66.8\ \text{mg/g}$ 。随着污泥吸附剂负载 MnO_2 含量的增加, SO_2 的脱除率得到提高。但当 MnO_2 含量高于一定浓度时, MnO_2 以晶体相态存在污泥吸附剂表面。有研究表明^[5]无定型结构的氧化物具有良好的氧化性,而结晶态的氧化物氧化性相对较差,主要原因是前者能够提供大量的 $\text{Mn}=\text{O}$ 。

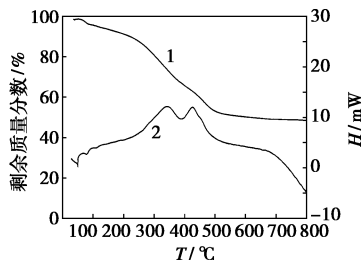
2.2 吸附剂的表征

$2\%\ \text{MnO}_2/\text{CSS}$ 和 $5\%\ \text{MnO}_2/\text{CSS}$ 谱图中仅出现碳的晶相衍射峰,而没有出现明显的 MnO_2 晶相衍射峰,而 $8\%\ \text{MnO}_2/\text{CSS}$ 谱图中出现了微弱的 MnO_2 衍射峰($2\theta = 21^\circ$)。活性组分 MnO_2 晶体不会因受热而自发变成微晶或非晶态物质,可以认为 MnO_2 在载体 CSS 表面分散成单层(即单层分布)。

干污泥与醋酸锰共混物的 TG-DTA 曲线见图 3。

ic electrodes[J]. J Electroanal Chem, 1991(313): 215 - 225.

- [3] Kunugi Y, Nonaka T. Preparation of hydrophobic zinc and lead electrodes and their application to electroreduction of organic compounds electro-organic reactions on organic electrodes. Part 20 electrolysis using composite-plated electrodes: Part IX [J]. J Electro Chem, 1993(356): 163 - 169.
[4] 黄令,许书楷,周绍民,等. Ni-Mo-PTFE 复合电极的制备及其对甲醇电化学的催化性能[J]. 应用化学, 1997, 14(4): 21 - 24.
[5] 许宏鼎,邹明珠,曹占双,等. 铜-聚四氟乙烯复合电极的研制及应用[J]. 高等学校化学学报, 1995, 16(1): 50 - 54.
[6] 郭志武,靳海波,佟泽民. 环己酮、环己醇制备技术进展[J]. 化工进展, 2006, 25(8): 852 - 853.
[7] 魏献军,周鸿勋. 环己醇电化学氧化的研究[J]. 河南师范大学学报:自然科学版, 1990(4): 45 - 50.
[8] 梁镇海,孙红艳,崔玉青. 环己醇在 Ti/Ni/NiO 电极上的催化氧化[J]. 催化学报, 2009, 30(3): 254 - 258.
[9] 黄紫洋,赵崇涛,郑小安,等. 乳酸在 Ni-PTFE 复合电极上的电氧化[J]. 应用化学, 2004, 21(9): 909 - 912.
[10] 金世美. 有机分析教程[M]. 北京:高等教育出版社, 1999: 254 - 257.
[11] 肖秀峰,刘榕芳,朱则善. 以 Zn-PTFE 复合电极电合成频那醇[J]. 化学通报, 2001(10): 651 - 654. ■



1—TG;2—DTA

图3 共混污泥的热分析曲线

共混污泥 400℃ 时质量损失为水分的析出, 200 ~ 400℃ 第 2 次质量分数为 34.2%, 同时 DTA 曲线约 342℃ 出现明显的放热峰, 放热量为 3.82 kJ/g, 主要是由于有机物分解和含碳化合物的断裂造成的; 400 ~ 600℃ 的失重及 DTA 曲线在约 427℃ 出现明显的峰值, 放热量为 3.13 kJ/g, 主要是由于这一阶段增加了醋酸锰的热分解过程, 会伴随着大量 CO₂ 和 CO 的产生, 加热至 800℃ 时最终失重率达到 51.5%。可知共混热解法通过将干污泥与一定质量的易分解盐醋酸锰共混, 热解过程中伴随着污泥的碳化过程, 醋酸锰分解为高氧化态的二氧化锰, 在碳化污泥上负载一定量的二氧化锰制备污泥吸附剂。

元素分析结果见表 1, 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 SiO₂。同时负载了一定量的 MnO₂, 经计算负载量约为 5%。污泥吸附剂的比表面积及孔结构测定结果见表 2, 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。扫描电子显微镜测试结果见图 4, 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。

表 1 吸附剂元素质量分数 %

吸附剂	C	O	Mn	Si	Fe	Al	Ca
5% MnO ₂ /CSS	26.7	41.7	3.2	11.7	3.7	4.0	3.9
吸附剂	K	Na	Ti	Cl	S	P	
5% MnO ₂ /CSS	0.9	0.3	0.3	0.1	1.9	1.6	

表 2 吸附剂孔结构参数

吸附剂	孔体积/ mL·g ⁻¹	微孔体积/ mL·g ⁻¹	平均孔径/ nm
5% MnO ₂ /CSS	0.05	0.02	37.06
吸附剂	比表面积/ m ² ·g ⁻¹	中孔体积/ mL·g ⁻¹	大孔体积/ mL·g ⁻¹
5% MnO ₂ /CSS	123.41	0.02	0.01

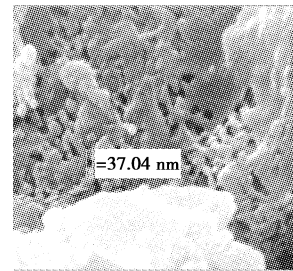


图 4 污泥吸附剂扫描电镜图

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 $K_m = 66.3$ 、 $m = 0.53$ 、 $r^2 = 0.9974$ 可知, 拟合效果较好, 能较好地描述平衡数据。根据范德霍夫方程计算吸附热^[6], 由吸附反应的焓变 ΔH 为 -76.4 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 SO₂ 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。

2.3.2 红外光谱分析

SO₂ 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的物理吸附; 另一种以化学吸附形式在表面发生催化氧化^[7-9]。污泥吸附剂吸附 SO₂ 后的红外光谱见图 5, 污泥吸附剂吸附 SO₂ 后, 在 1 030.5 cm⁻¹ 处出现 SO₄²⁻ 的特征峰, 在 1 439.3 cm⁻¹ 处出现 MnSO₄ 的特征峰, 说明了吸附 SO₂ 后污泥吸附剂表面生成了一定量的 MnSO₄。水蒸气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。

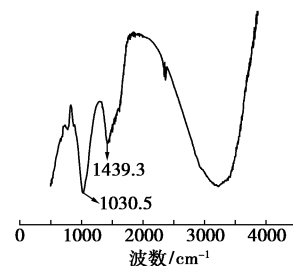


图 5 吸附后红外光谱图

2.3.3 热分析

污泥吸附剂吸附 SO₂ 前后的 TG-DTA 曲线见

图6。吸附前的污泥吸附剂至400℃质量损失为6.9%，400~800℃第2次质量分数为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。吸附后至400℃质量损失为11.6%，400~800℃质量分数为29.2%，失重较吸附前有所增加。DTA曲线在422℃也出现一较小的放热峰，放热量约为1.0 kJ/g，分析为少量硫酸分解而造成的^[10]。说明吸附SO₂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SO₂发生反应的结果。在烟气脱硫吸附反应过程中，由于MnO₂的加入改善了催化氧化环境，金属氧化物发挥了过渡金属氧化物MnO₂较强的氧化性，同时少量的Mn²⁺将发挥一定的催化活性，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的提高。

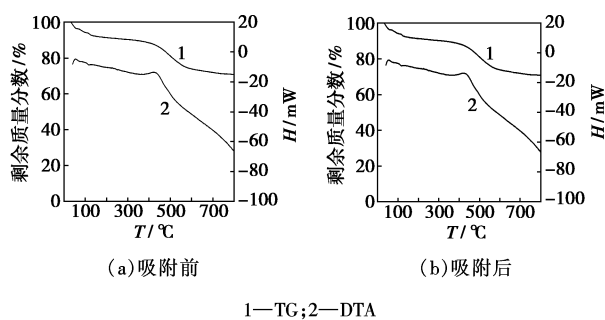


图6 污泥吸附剂的热分析曲线

3 结语

利用污水厂剩余污泥经过负载金属氧化物的改性法制备的吸附剂脱硫性能较好，其比表面积较小，负载了质量分数约5%的MnO₂，并在载体表面呈单层分布。在SO₂-O₂-H₂O(g)-N₂体系中、一定条件

下，污泥吸附剂的穿透时间为43 min，穿透时间内的脱硫效率为93.6%，吸附容量为66.8 mg/g。负载的金属氧化物较强的氧化性促进了污泥吸附剂对二氧化硫的化学吸附，吸附等温方程满足Freundlich模型。

参考文献

- [1] 马那,陈玲,熊飞.我国城市污泥的处置与利用[J].生态环境,2003,12(1):92-95.
- [2] Tay J H, Hong S Y, Show K Y. Reuse of sewage sludge as palletized aggregate[J]. Journal of Environmental Engineering, 2000, 126(3): 279-286.
- [3] Bashkova S, Bagreev A, Locke D C, et al. Adsorption of SO₂ on sewage sludge-derived materials[J]. Environ Sci Technol, 2001(35): 3263-3269.
- [4] 唐强,曹子栋,王盛,等.活性炭吸附法脱硫实验研究和工业性应用[J].现代化工,2003,23(3):37-40.
- [5] Madia G, Elsener M, Koebel M. Thermal stability of vanadia-tungsta-titanium catalysts in the SCR process[J]. Applied catalysis B: Environmental, 2002, 39: 181-190.
- [6] 苏玉红,朱利中.苯蒸气在有机膨润土上的吸附性能及机理研究[J].中国环境科学,2001,21(3):252-255.
- [7] Rubio B, Izquierdo M T. Low cost adsorbents for low temperature cleaning of flue gases[J]. Fuel, 1998, 77(6): 631-637.
- [8] Paolo D. The effect of certain metallic derivatives on the adsorption of sulfur dioxide on activated carbon[J]. Carbon, 2001, 39(2): 419-424.
- [9] Lizzio A A, Debarr J A. Mechanism of SO₂ removal by carbon[J]. Energy and Fuels, 1997, 7: 284-291.
- [10] Yunbo Z, Xianxun W, Guangming Z. Adsorbent prepared from sewage sludge by chemical activation and its application to sulfur dioxide adsorption[J]. TNMSC, 2004, 14(Special 1): 122-126. ■

欢迎浏览《现代化工》网站

现代化工网站是由中国化工信息中心《现代化工》编辑部主办的，目前开通近10年，已成为编辑部与外界联系的重要纽带和科技信息发布的窗口。为了丰富内容，为浏览者提供更多有价值的信息，编辑部已对网站进行了全新改版。改版后的《现代化工》网站不但可以提供电子版期刊内容，同时增设了“焦点论坛”、“专家介绍”、“企业推介”、“跨国公司动态”、“科技动态”、“行业信息”、“新技术新产品推介”、“会展信息”、“产品展示”等全开放栏目。欢迎浏览《现代化工》网站 <http://www.xdhg.com.cn>。