

## 污泥吸附剂的制备及其光谱性能研究

余兰兰, 钟 秦\*, 冯兰兰

南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094

**摘 要** 以城市和石化污水厂生化活性污泥及剩余污泥为原料, 采用热解法制备烟气脱硫吸附剂, 并与商品活性炭对比进行了孔结构、扫描电镜、X射线衍射、热分析及元素分析性质表征, 利用傅里叶红外光谱法研究污泥吸附剂在  $\text{SO}_2\text{-O}_2\text{-N}_2$  及  $\text{SO}_2\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}_{(\text{g})}\text{-N}_2$  体系的吸附机理。结果表明城市污水厂剩余污泥制备的吸附剂脱硫性能较好, 其次为石化活性污泥, 生化活性污泥吸附剂脱硫性能较差, 剩余污泥制备的吸附剂脱硫率略低于商品活性炭。 $\text{SO}_2\text{-O}_2\text{-N}_2$  体系吸附机理主要为物理吸附,  $\text{SO}_2\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}_{(\text{g})}\text{-N}_2$  体系  $\text{SO}_2$  发生了催化氧化, 以化学吸附为主。吸附过程中起吸附作用的主要是微孔结构。

**主题词** 污泥; 吸附剂; 光谱性能

**中图分类号:** O647.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)05-0891-04

### 引 言

城市和工业废水目前广泛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, 剩余污泥的处置方法主要有农用、填埋、焚烧等<sup>[1]</sup>。由于生化污泥含炭较多, 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  $\text{SO}_2$  废气的处理, 烟气脱硫技术至今已有 200 多种技术, 但以污泥制备吸附剂来脱除烟气中  $\text{SO}_2$  的研究在国内外尚少见报道<sup>[2]</sup>。本文以生化活性污泥及剩余污泥为原料, 利用脱水、热解等方法制备烟气脱硫吸附剂, 对于废物的资源化利用, 实现“以废治废”具有重要的意义, 同时研究其吸附机理, 为污泥制备烟气脱硫吸附剂提供理论依据。

### 1 实验部分

#### 1.1 吸附剂制备及表征

##### 1.1.1 制备方法

将含水率较高的污泥放入烘箱, 在  $105\text{ }^\circ\text{C}$  下烘 24 h, 得到含水率低于 10% 的干污泥。在不锈钢加热管中装填干污泥约 30 g, 置于 SK-2-10 高温管式电阻炉中进行热解, 利用氮气隔绝空气, 加热速率控制  $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。热解温度为  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , 时间 1 h, 进行研磨, 回收粒径为 20~26 目产物。

##### 1.1.2 表征方法

采用 Coulter3100 比表面积分析仪、LEO1530 扫描电子

显微镜、Bruker D8X 粉末衍射仪、Shimadzu-50 热分析仪、AA320CRT 原子吸收分光光度计、CHN-Rapid 元素分析仪进行性质表征。

#### 1.2 模拟烟气 $\text{SO}_2$ 固定床吸附

采用等温操作的固定床反应器。实验用烟气为钢瓶装  $\text{SO}_2$  与  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  混合模拟所得, 水蒸汽利用蒸汽发生器得到。模拟烟气通过装有 5 g 吸附剂的石英吸附管( $\varnothing 20\text{ mm}\times 500\text{ mm}$ ), 测定进出口  $\text{SO}_2$  的浓度, 计算脱硫率。 $\text{SO}_2$  浓度利用碘量法测定, 采用 MB154S 傅里叶红外光谱仪研究吸附机理, 并计算各吸附参数<sup>[3]</sup>。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 不同原料制备吸附剂的性质

城市和石化污水厂生化活性污泥及剩余污泥制备的吸附剂(HWC, SWC 及 YWC)脱硫率及得率见表 1, 由表 1 可知剩余污泥制备的吸附剂脱硫率相对较高, 其次为石化活性污泥制备的吸附剂, 污水厂活性污泥制备的吸附剂脱硫性能较差, 剩余污泥吸附剂脱硫率略低于商品活性炭(AC)。

#### 2.2 吸附剂性质表征

##### 2.2.1 比表面积及孔径分布

对比商品活性炭, 三种污泥吸附剂比表面积及孔结构测定结果见表 2, 孔径分布曲线见图 1。可知剩余污泥及石化活性污泥制备的吸附剂孔径分布比较宽, 微孔所占比例较小, 平均孔径较大, 以过渡孔结构为主, 比表面积相对较小。商

收稿日期: 2005-05-10, 修订日期: 2005-08-20

基金项目: 江苏省建设系统科技计划项目(JS200310)资助

作者简介: 余兰兰, 女, 1973 年生, 南京理工大学化工学院博士研究生 \* 通讯联系人

品活性炭孔径分布较窄, 主要为微孔结构, 比表面积较大。污水厂活性污泥制备的吸附剂孔径分布较宽, 微孔所占比例小, 以大孔结构为主, 比表面积较小, 其脱硫效果也较差。由此可知吸附剂的脱硫性能与其微孔结构关系密切, 微孔比例高则脱硫效果也相对较好。

Table 1 Contrast of sludge materials

吸附剂	SO <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> 体系脱硫率/%	SO <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O(g)-N <sub>2</sub> 体系脱硫率/%	得率/%
YWC	75	85	51
HWC	25	36	43
SWC	68	75	66
AC	88	95	—

### 2.2.2 扫描电镜分析(SEM)

对比商品活性炭, 三种污泥吸附剂扫描电镜结果见图 2。由图 2 可知商品活性炭表面孔隙为微孔, 而三种污泥吸附剂表面孔隙不均匀, 孔径相对较大, 其中污水厂活性污泥制备的吸附剂含有较大孔隙结构, 这与孔结构测试结果相吻合。

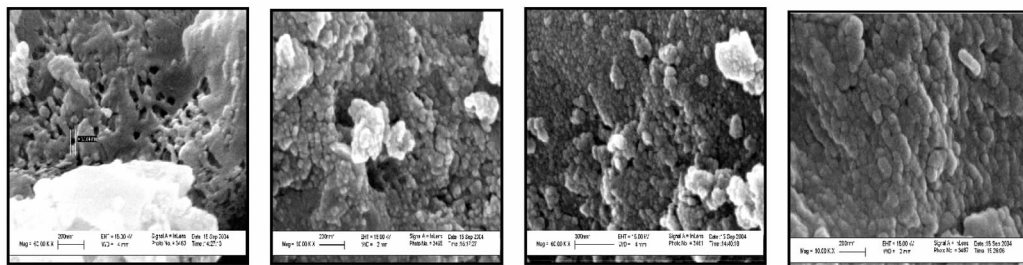


Fig. 2 SEM images of adsorbents of YWC, HWC, SWC and active carbon

### 2.2.3 X射线衍射分析(XRD)

对比商品活性炭, 污泥吸附剂 XRD 谱图如图 3 所示, 可知商品活性炭为无定形炭, 制备的三种污泥吸附剂均为六方晶形结构的微晶炭。剩余污泥吸附剂与石化活性污泥吸附剂炭含量高于污水厂活性污泥吸附剂, 其中剩余污泥吸附剂炭含量相对较高。

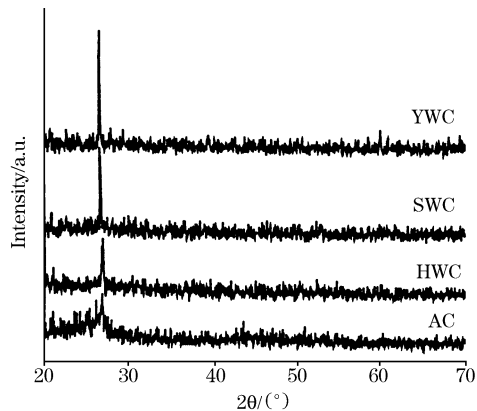


Fig. 3 X-ray diffraction diagrams of adsorbents

Table 2 Pore characteristics of adsorbents

吸附剂	孔体积 (mL · g <sup>-1</sup> )	微孔体积 (mL · g <sup>-1</sup> )	平均孔径 /nm	比表面积 (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )
YWC	0.04	0.01	35.14	131.83
HWC	0.05	0.005	65.23	59.44
SWC	0.06	0.02	34.81	114.25
AC	0.10	0.07	18.27	633.39

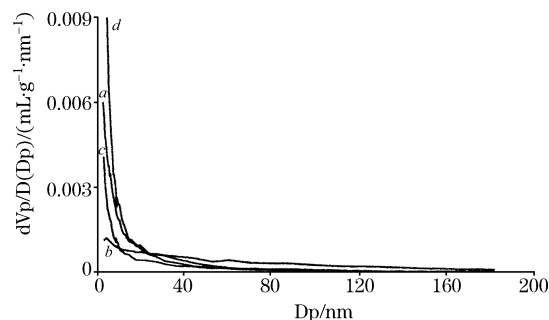


Fig. 1 Pore distribution curves of adsorbents

a: YWC; b: HWC; c: SWC; d: AC

### 2.2.4 差热热重分析(DTA-TG)

对三种干污泥进行热分析, 加热速率为 10 °C · min<sup>-1</sup>, 结果见图 4(a)~图 4(c), 由 TG 曲线可知, 三种干污泥均在 200 °C 左右失重, 同时 DTA 曲线上对应的温度下也有明显的放热峰, 失重成分主要是污泥中的有机物挥发组分。污水厂活性污泥在 570 °C 左右由于温度高晶格破坏而有一较小的吸热峰。

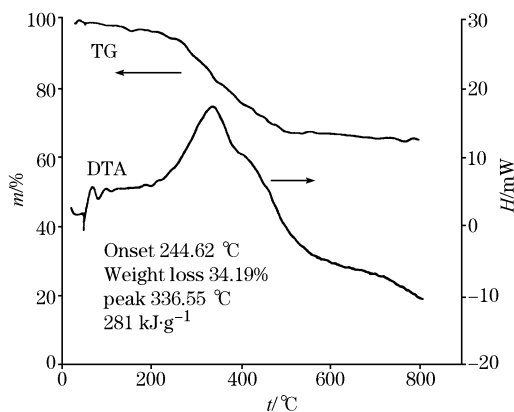


Fig. 4(a) Thermal analysis curve of YWC

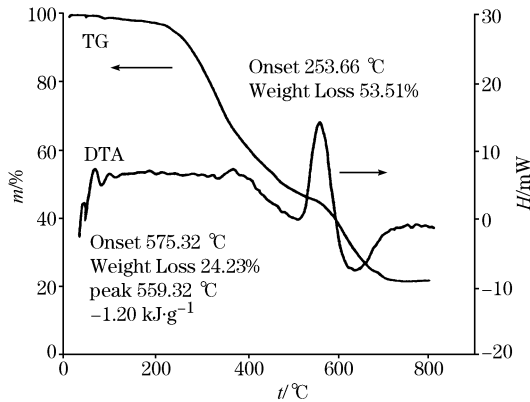


Fig. 4(b) Thermal analysis curve of HWC

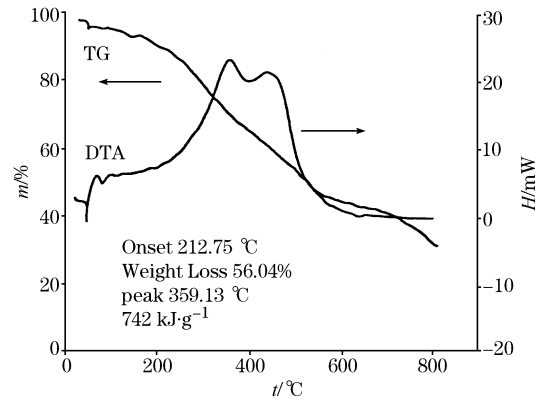


Fig. 4(c) Thermal analysis curve of SWC

2.2.5 元素分析

元素分析结果见表 3。由表 3 可知三种污泥制备的吸

附剂金属元素含量均高于商品活性炭，剩余污泥吸附剂炭含量相对较高。

Table 3 Content of elements of adsorbents

吸附剂	C/%	N/%	H/%	Ni/%	Pb/%	Cr/%	Cd/%	Cu/%	K/%	Fe/%	Ca/%	Mg/%
YWC	32.95	2.72	1.79	0.07	0.005	0.2	0.000 5	0.02	0.01	0.61	0.8	0.12
HWC	5.89	1.08	0.23	0.1	0.04	0.2	0.000 4	0.02	0.006	3.2	0.4	0.4
SWC	14.87	1.60	0.63	0.05	0.002	0.06	0.001	0.03	0.01	0.7	1.2	0.2
AC	—	5.80	4.30	0.004	0.005	0.005	0.000 1	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01

2.3 吸附机理

2.3.1 红外光谱及扫描电镜分析(FTIR, SEM)

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<sup>[4-6]</sup>，剩余污泥制备的吸附剂吸附 SO<sub>2</sub> 前后的红外光谱图见图 5。SO<sub>2</sub> 在吸附剂表面存在两种吸附形态，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<sup>[7, 8]</sup>。由图 5 可知，干态吸附后(见图 5b)对比吸附前(见图 5a)在波数为 1 121.02 cm<sup>-1</sup>处出现了较小的吸收峰，为 SO<sub>2</sub> 的吸收峰，表明干态以物理吸附为主，没有发生氧化反应，且吸附量较小。水蒸气存在时，吸附后(见图 5c)在波数为 1 027.33 cm<sup>-1</sup>处出现了较强的磺酸基特征吸收峰，表明吸附以化学吸附为主。

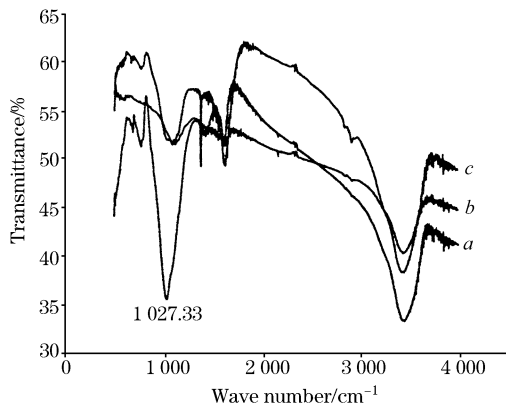


Fig. 5 FTIR spectra of surplus-sludge-derived adsorbent

SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub>-N<sub>2</sub> 体系吸附饱和的污泥吸附剂扫描电镜结果见图 6，由图 6 可知吸附饱和后污泥吸附剂的微孔被大量填充，说明吸附过程中起吸附作用的主要是微孔，过渡孔和大孔仅作为分子扩散的通道<sup>[9, 10]</sup>。

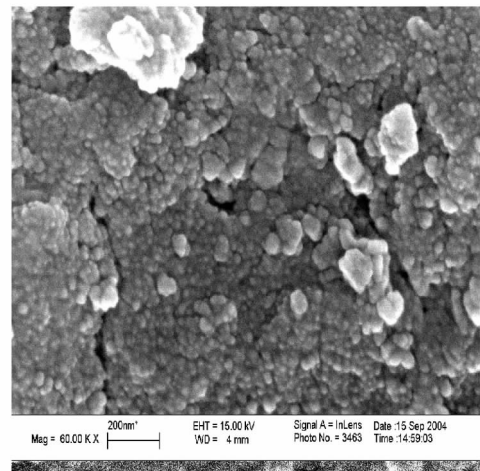


Fig. 6 SEM image of adsorbent after adsorption

2.3.2 吸附参数

在 SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 及 SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub>-N<sub>2</sub> 体系中，污泥吸附剂各吸附参数包括总硫量 T<sub>s</sub>、物理吸附量 P<sub>s</sub>、化学吸附量 C<sub>s</sub> 及平衡吸附量 q<sub>∞</sub> 的计算结果见表 4。由表 4 可知 SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 体系污泥吸附剂表面化学吸附量较小，表明对 SO<sub>2</sub> 的吸附以物理吸附为主。这与 Otake<sup>[11]</sup> 认为的在无水蒸气存在下，O<sub>2</sub> 在吸附剂表面发生化学吸附并解离成为原子氧，与

SO<sub>2</sub> 发生反应生成 SO<sub>3</sub> 的理论不符, 而与 Zawadzki<sup>[12]</sup> 得到的在无水有氧的条件下 SO<sub>2</sub> 不能被催化氧化为 SO<sub>3</sub> 的结论相符合。因此干态下氧化反应不能进行, 炭表面上吸附的 O<sup>2-</sup> 的氧化性得以体现的必要条件是必须有能够提供质子的物质存在, 如 H<sub>2</sub>O 等。湿态下 SO<sub>2</sub> 先与 H<sub>2</sub>O 结合变成 H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 再氧化为 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 按照反应方程 SO<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> → 2H<sup>+</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + H<sub>2</sub>O 进行的。

### 3 结 论

(1) 城市和石化污水厂生化活性污泥及剩余污泥可利用热解法制备烟气脱硫吸附剂, 剩余污泥制备的吸附剂脱硫效果较好, 其次为石化活性污泥, 生活活性污泥吸附剂脱硫性能较差。

(2) 三种污泥吸附剂均为六方晶形结构的微晶炭, 孔径

分布较宽, 平均孔径较大, 金属元素含量较高。热分析表明干污泥均在 200 °C 左右失重, 失重成分主要是污泥中的有机物挥发组分。

**Table 4 Adsorption characteristics of surplus-sludge-derived adsorbent**

吸附参数	T <sub>s</sub> /(mg · g <sup>-1</sup> )	P <sub>s</sub> /(mg · g <sup>-1</sup> )	C <sub>s</sub> /(mg · g <sup>-1</sup> )	q <sub>∞</sub> /(mg · g <sup>-1</sup> )
SO <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> 体系	6.39	6.32	0.07	8.68
SO <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub> -N <sub>2</sub> 体系	9.58	1.01	8.57	12.20

(3) 利用傅里叶红外光谱法对吸附机理进行了研究, 干态下污泥吸附剂对 SO<sub>2</sub> 的吸附以物理吸附为主, 在有水蒸气的条件下, 污泥吸附剂对 SO<sub>2</sub> 发生了催化氧化, 吸附以化学吸附为主, 吸附过程中起吸附作用的主要是微孔结构。

### 参 考 文 献

- [1] MA Na, CHEN Ling, XIONG Fei(马 那, 陈 玲, 熊 飞). Ecology and Environment(生态环境), 2003, 12(1): 92.
- [2] Bashkova S, Bagreev A, Locke D C. Environ. Sci. Technol., 2001, 35: 3263.
- [3] TANG Qiang, CAO Zi-dong, WANG Sheng(唐 强, 曹子栋, 王 盛). Modern Chemical Industry(现代化工), 2003, 23(3): 37.
- [4] ZENG Xin-an, ZHANG Ben-shan, GENG Yu-huan(曾新安, 张本山, 耿予欢). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(1): 29.
- [5] ZHANG Xue-qin, LI Yang, HUANG Ling, et al(张雪芹, 李 扬, 黄 铃, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(2): 229.
- [6] FENG Chang-gen, ZHAO Jun, LIU Xia(冯长根, 赵 军, 刘 霞). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(1): 29.
- [7] Lizzio A A, Debarr J A. Energy and Fuels, 1997, 7: 284.
- [8] Rubio B, Izquierdo M T. Fuel, 1998, 77(6): 631.
- [9] Wang Y. Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 16: 279.
- [10] Ang R T, Li W B, Chen N. Applied Catalysis A: General, 1998, 169: 215.
- [11] Otake T, Tone S, Yokou Y. Chem. Eng. Japan, 1971, 4(2): 155.
- [12] Zawadzki J. Carbon, 1987, 25(3): 431.

## Preparation of Adsorbent Made from Sewage Sludge and Its Spectrum Properties

YU Lan-lan, ZHONG Qin\*, FENG Lan-lan

School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China

**Abstract** Biochemical sludges of sewage and petrochemistry and surplus sludge were taken as raw materials to prepare adsorbents for flue gas desulfurization by pyrolysis. To compare with active carbon, the abilities of adsorbents made from different sludges were studied by SEM, X-ray diffraction diagram, TG and DTA, pore characteristics and elements analysis, and the adsorption mechanisms of systems of SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub>-N<sub>2</sub> were studied by FTIR. Results indicated that the desulfurization performance of adsorbent made from surplus sludge was better, subsequent was petrochemical sludge, and the adsorbent made from biochemical sludge of sewage was worse. The desulfurization efficiency of adsorbent made from surplus sludge was slightly lower than active carbon. In the system of SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>, physical adsorption was primary, but in the condition of water, chemical adsorption was primary, where catalysis and oxidation of SO<sub>2</sub> took place in sludge-derived adsorbent. In adsorption process, the adsorption depends on micropore structure.

**Keywords** Sludge; Adsorbent; Spectrum properties

\* Corresponding author

(Received May 10, 2005; accepted Aug. 20, 2005)