

The Development of a New Dechlorinating Agent Based on Sewage Sludge

Yili Li, Yao Wang, Wenjiao Qian, Hong He, Yuquan Jin

(College of Environment and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing, China)

E-mail: liyili@bjut.edu.cn

Abstract: In the research, a new dechlorinating agent was prepared, using the activated carbon as the main active component and combining the other cheap raw materials, and the concerned conditions were worked out during the production. The activated carbon derived from sewage sludge was prepared by orthogonal test. Characteristics of the activated carbon from sewage sludge were affected by 3 factors and optimum condition was obtained: 450 °C of heating temperature, 30 min of dwell time and 3 M of the concentrations of ZnCl₂ activation. The BET surface area of the activated carbon under optimum conditions is 299.57 m²/g which is consistent with the theoretical result of orthogonal design. The optimum formula of the new dechlorinating agent after the researches: 30% of activated carbon, 35% natural minerals 1 and 35% industrial waste 2. And the dechlorinating agent has a breakthrough chlorine content of 21.05%. And XRD analysis of the dechlorinating agent after dechlorination shows that CaCl₂·4H₂O is found which means the chemical reaction of the process.

Keywords: Hydrogen chloride; sludge; activated carbon; dechlorinating agent

一种新型污泥基脱氯剂的开发

李依丽, 王姚, 钱文娇, 何洪, 金毓崧

(北京工业大学 环境与能源工程学院, 北京, 中国, 100124)

E-mail: liyili@bjut.edu.cn

【摘要】 本实验以城市生活污水处理厂的剩余污泥制备的活性炭为主要活性组分, 并结合其他多种廉价原材料为备选原料, 制作出一种新型脱氯剂, 并就制备过程中的相关问题进行了研究。用化学活化法将污泥制备成活性炭, 通过正交设计法得到最佳制作条件为: 3 mol/L 的氯化锌活化剂、450 °C 的活化温度、30 min 的活化时间。该条件下制作的活性炭 BET 比表面积平均值为 299.57 m²/g。通过脱氯剂的配方设计探索, 脱氯剂的最佳配方为 TLJ05: 30% 的污泥活性炭、35% 的天然矿物 1 和 35% 的工业废料 2, 其穿透氯容量达到 21.05%。XRD 分析结果表明 TLJ05 脱氯后有 CaCl₂·4H₂O 生成, 说明脱氯过程中发生了化学反应作用。

【关键词】 氯化氢; 污泥; 活性炭; 脱氯剂

1 引言

近年来, 污水处理厂的大规模兴起, 处理工艺主要以生物法最为迅速, 大量剩余污泥的处置成为一个有待解决的问题。这些污泥主要由丰富的有机成分组成, 通过一定的物理和化学手段, 将污泥转化成低廉、高效、多孔含炭吸附材料, 充分利用有机污泥中的有机质成分, 实现污泥的减量稳定化, 以综合利用废物。

氯化氢气体对人类健康、植物以及工业都有很大的危害。氯化氢和水蒸汽结合产生的盐酸雾的刺激性 and 腐蚀性都很强, 会造成管道、设备的腐蚀, 它可以使锅炉、炼焦炉的寿命都大大缩短^[1-3]。煤炭气化中氯在气化炉的还原气氛下蒸发和转化, 氯化氢的产生数量估计为 1~500 mg/m³^[4-5]。

到目前为止, 国内脱氯剂已涉及的体系有: CuO-ZnO 系、CaO-ZnO 系、CaO-Al₂O₃ 系、Na₂O-Al₂O₃

系、K₂O-Fe₂O₃ 系等。国内报道的脱氯剂专利中所不同的是在活性组分、助剂组分选择、配比及粘结剂的选择上作了一些变动。

而用污泥制备吸附材料的研究集中在对污水的去除上, 废气净化方面特别脱除氯化氢的研究在国内外鲜见报道, 利用污泥制作的多孔含炭吸附材料可以作为脱氯剂往价格低廉、氯容量大、适用范围广方向发展的一个尝试。

本课题利用污泥中的有机质成分制作多孔含炭吸附材料, 通过配方设计和改性方法制作出一种以污泥为主要材料的高效、经济、低廉的脱氯剂, 在中温 (100~300 °C) 条件下进行脱氯反应。并达到了污泥废物利用和去除氯化氢废气的以废治废的目的。

2 实验

2.1 污泥活性炭的制备

污泥取自北京市高碑店污水处理厂二沉池污泥。

基金项目: 2010 年北京市教委项目 “污泥基酸性气态污染物联合脱除剂的研究” (00500054K1007)。

化学活化法制备流程如下：从污水处理厂取回的污泥在干燥箱中 110 °C 干燥 18~20 h 待用；经研磨，用筛子筛分出粒径范围为 1~2.5 mm 的样品；将污泥样品和活化剂以 ZnCl₂ 按 1: 2.5 的固液比混合后水浴（温度：70 °C 以上）加热搅拌 2 h；放入干燥箱中 110 °C 干燥 10~12 h；再将样品放入马弗炉，用氮气吹扫，氮气流量为 1 L/min，马弗炉设定升温速率为：15~20 °C/min，预定的温度范围 350 °C~750 °C，在该温度下停留 30 min~150 min，在氮气中随炉冷却；热解后的产物用 3 mol/L 盐酸清洗，再用 70 °C 以上的去离子水清洗至 pH=7.0 为止；放入干燥箱中 110 °C 烘干；再放入干燥皿中干燥；筛分至 1~2.5 mm；制作完毕的活性炭用 ASAP 2020 Micropore System 全自动比表面积及孔隙度分析仪测定比表面积。

化学活化法实验装置流程图如图 1 所示。

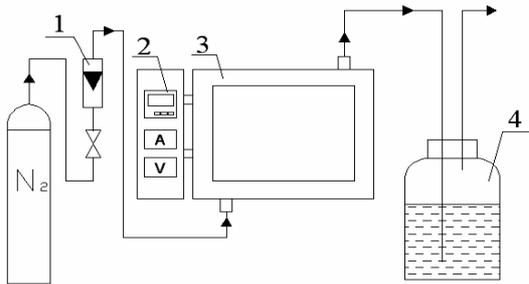


Figure 1. Experimental device flow chart of chemical activation

图 1 化学活化法实验装置流程图

1-转子流量计； 2-温控仪； 3-马弗炉； 4-尾气回收装置

2.2 脱氯剂的制备

将粉碎至 80~100 目的各种原材料按一定比例混合均匀，并加入钠基膨润土作为粘结剂，加适量水调匀揉捏成为泥团状，放入成型设备成型。成型后的固体为直径 3 mm 的柱状体，将其在室温下封闭状态下自然风干后，放入干燥箱于 105 °C 下烘干至恒重。烘干后的脱氯剂送入马弗炉进行焙烧，首先升温到 120 °C，然后按照每 15 分钟升温 20 °C，每升到一个温度保持 30 min 的程序，直到 300 °C，在 300 °C 保持 2 h 后随炉降温，所得即为脱氯剂成品。

2.3 实验工艺流程

氯化氢吸附性能装置流程图如图 2 所示。

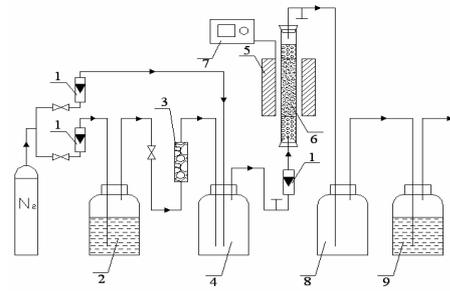


Figure 2. System arrangement for determination of adsorption ability

图 2. 氯化氢吸附性能装置流程图

1—转子流量计； 2—氯化氢发生装置； 3—干燥瓶； 4—混合瓶； 5—反应器； 6—吸附柱； 7—控温仪； 8—缓冲瓶； 9—吸收瓶。

3 实验结果与讨论

3.1 污泥活性炭制备的最佳工艺条件

为了优化污泥制备活性炭的实验条件，本实验中采用正交实验法，综合评价活化剂浓度、活化温度、活化停留时间对制备活性炭的影响：(1)需要选择的条件参数依据资料和活化剂筛选的有关实验划分；(2)采用三因素三水平正交实验设计了 L₉(3³)，以 BET 值为考核指标，以城市污水厂剩余污泥为物料，建立正交表，如表 1 所示；(3)把各条件的目标均值最大的水平值，作为该条件的最佳参数。

Table 1. Orthogonal experiment of chemical activation

表 1. 化学活化正交实验

实验号	活化剂浓度 (mol/L)	活化温度 (°C)	活化时间 (min)	BET (m ² /g)
1	2	450	30	259.51
2	2	550	60	148.11
3	2	650	90	68.04
4	3	450	60	268.34
5	3	550	90	145.18
6	3	650	30	125.48
7	4	450	90	106.67
8	4	550	30	201.32
9	4	650	60	106.68
K ₁	475.66	634.52	586.31	
K ₂	539.00	494.61	523.13	
K ₃	414.67	300.20	319.89	
R	41.44	111.44	88.80	

根据上面的计算结果，表 1 及 BET 值， $K_2^A > K_1^A > K_3^A$ ， $K_1^B > K_2^B > K_3^B$ ， $K_1^C > K_2^C > K_3^C$ ，可以得出活化剂浓度为 3 mol/L，活化温度越低，活化时间越短，制备的活性炭的 BET 值最大。所以，理论上活化剂浓度 3 mol/L、活化温度 450 °C 且活化时间 30 min 下的污泥活性炭比表面积最大，效果最好。又由 $R^B > R^C > R^A$ 可知三个因素对污泥制作活性炭的影响大小为：活化温度>活化时间>活化剂剂浓度。

此外，还对上述九个正交实验条件下的活性炭的产率进行了测定，结果如表 2 所示。

Table 2 Yield of orthogonal experiment of chemical activation

表 2 化学活化正交实验产率表

序号	1	2	3	4	5
产率(%)	37.15	18.77	6.53	30.63	11.94
序号	6	7	8	9	
产率(%)	15.47	22.85	20.34	16.96	

由正交实验得出的最佳条件为：化学最佳活化条件：活化温度 450 °C；活化时间：30 min；活化剂浓度：3 mol/L。在此条件下用污泥制作活性炭两次，比表面积分别为 300.90 m²/g 和 298.23 m²/g，平均值为 299.59 m²/g，比正交实验的 9 个实验得到的 BET 都大，说明理论和实际相符。本实验制备的污泥活性炭比表面积明显高于同类研究^[6-8]，具有良好的吸附性能及应用前景。

而且，其相应的产率为 27.32%，与表 2 中的活性炭产率进行比较，又考虑到经济型，可以得到在活化剂浓度 3 mol/L、活化温度 450 °C 且活化时间 30 min 条件下制得的污泥活性炭具有一定的实用性。

3.2 脱氯剂的筛选试验

本研究通过大量的筛选实验，以活性炭的含量为基础，自制了 8 种性能较好的脱氯剂 TLJ01, TLJ02, TLJ03, TLJ04, TLJ05, TLJ06, TLJ07, TLJ08。

在大气压 748~750 mmHg，反应温度 200 °C，室温 17~23 °C，吸附柱为内径 7 mm 的氧化铝陶瓷管，反应空速 3000 h⁻¹，气体流量 60 ml/min，脱氯剂填充高度 3.11 cm，脱氯剂粒径 0.45~0.9 mm，HCl 初始浓度 5300~5500 mg/m³ 的实验条件下，对以上各种吸附

剂进行脱氯实验。当气体出口氯化氢浓度为 30 mg/m³ 时即到穿透点，不同脱氯剂的穿透氯容量如图 3 所示。

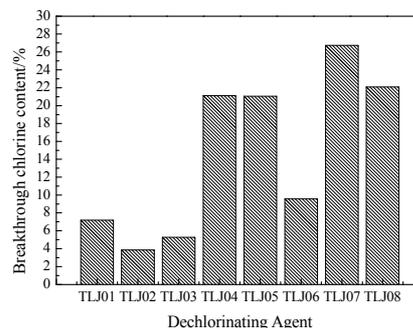


Fig 3 Breakthrough chlorine content of different dechlorinating agents

图 3 不同脱氯剂的穿透氯容量对比

脱氯剂的反应性与其孔隙结构和活性组分的性质及活性组分的含量有关。脱氯剂中活性组分的含量增加，有利于 HCl 气体的去除，但会提高脱氯剂的成本。由图 3 得出，TLJ04、TLJ05、TLJ07 和 TLJ08 都具有较高的穿透氯容，其值分别为 21.12%、21.05%、26.73% 和 22.08%，TLJ04、TLJ07 和 TLJ08 的氯容值相比 TLJ05 的高，而综合考虑污泥活性炭的利用率和脱氯剂的经济性，在同等条件下，TLJ05 配方中使用了 30% 的污泥活性炭，适量应用了 35% 的天然矿物 1 和废物利用了 35% 的工业废料 2。TLJ04 只利用了 10% 的工业废料 2，而且天然矿物 1 含量高达 50%，同样，TLJ07 和 TLJ08 污泥活性炭或工业废料的利用率太低，天然矿物含量均高于 50% 以上，由于天然矿物造价较高，它的含量过高会造成整个脱氯剂的成本增加。而本课题主要目的是以污泥制成的活性炭为原材料，制备一种新型吸附剂，所以选取 TLJ05 为最佳脱氯剂。同时比较了 TLJ05 和工业应用的脱氯剂 GY01 和 GY02 在中温和常温下的穿透氯容量，结果如表 3 所示。

Table 3 Breakthrough Chlorine Contents of TLJ05, GY01 and GY02

表 3 TLJ05、GY01 和 GY02 中常温下的穿透氯容量比较

温度 (°C)	TLJ05	GY01	GY02
25	12.32%	13.49%	12.66%
200	21.05%	22.16%	22.37%

由表 3 所示, TLJ05 和工业应用的 GY01、GY02 在实验室同样条件下的脱氯性能相近, 具有一定的实际应用价值。

3.3 脱氯剂的 XRD 分析

将脱氯前和脱氯后的 TLJ05 筛分至粒径 1~2.5 mm, 用 X 射线衍射仪进行化学成分分析, 结果如图 5 和 6 所示。脱氯后的脱氯剂呈现为润湿状, 这可能是由于吸收了少量水蒸汽或者脱氯过程中生成水所致。

由图 5、6 知道, 脱氯前的 TLJ05 的主要成分是 CaCO₃, 脱氯剂的配方中有 Ca(OH)₂ 成分, 焙烧过程中 Ca(OH)₂ 和其他配方成分在 300 °C 下发生了反应生成了 CaCO₃, 此时生成的水分子在 300 °C 下蒸发了。

经脱氯后生成的主要物质的是 CaCl₂ · 4H₂O, 可以推断出脱氯剂在去除氯化氢过程中不仅发生了吸附作用, 还发生了化学反应。固体碳酸钙由钙离子和碳酸根离子按一定晶格排列得到的。脱氯后润湿的状态可以说明脱氯剂吸收了少量水蒸汽, 使脱氯剂有条件发生吸收反应, 并有水分子生成, 而生成的氯化钙都具有较强的吸水性能, 所反应的方程式为:



从 XRD 图中还可以看到脱氯剂还含有 SiO₂、Na(AlSi₂O₆)及其他成分, 这与 TLJ05 的原材料含有钙、硅、铝成分吻合。

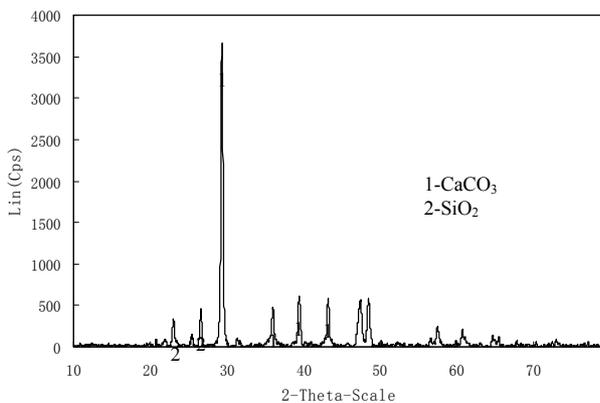


Fig 5 XRD photo of TLJ05 before adsorption

图 5 TLJ05 脱氯前的 XRD 图

4 结论

本文利用城市生活污水处理厂的剩余污泥制备了活性炭, 并结合其他多种廉价原材料为备选原料, 制作出一种新型脱氯剂, 经改良原材料及优化实验后最

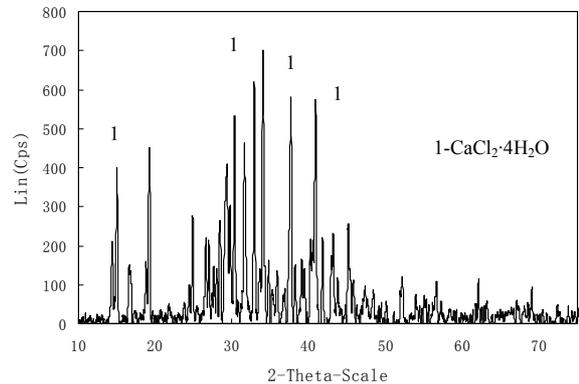


图 6 TLJ05 脱氯后的 XRD 图

终确定脱氯剂的配方及制备方法, 并得到了以下结论:

(1) 通过用化学活化法制作污泥活性炭, 得出化学活化法制作活性炭效果最佳的条件为: 3 mol/L 的氯化锌活化剂、450 °C 的活化温度、30 min 的活化时间。该条件下得到的污泥活性炭比表面积平均值为 299.57 m²/g, 相应的产率为 27.32%, 具有一定的实用性。

(2) 通过脱氯剂的配方设计探索, 最佳脱氯剂 TLJ05 的配方: 30% 的污泥活性炭、35% 的天然矿物 1 和 35% 的工业废料 2, 在实验条件下测得 TLJ05 的穿透氯容量为 21.05%。XRD 成分分析表明脱氯后的脱氯剂有 CaCl₂ · 4H₂O 生成, 说明脱氯过程中不但发生了吸附作用, 而且还发生了化学反应作用。

致谢

本研究受 2010 年北京市教委项目 (00500054K1007) “污泥基酸性气态污染物联合脱氯剂的研究” 的支持。

References(参考文献)

- [1] Chou C L. Distribution and Forms of Chlorine in Illinois Basin Coals[A]. Chlorine in Coal[M]. Amsterdam: The Netherlands: Stringer J, Banerjee D D, 1991.11.
- [2] Chen Han lin, Pagano Mark. The Removal of Chlorine from Illinois Coal by High Temperature Leaching. Fuel processing Technology. 1986, 13(1):261.
- [3] Chen Hanlin, Muchmore C B, Lin T C, et al. Studies of Chlorine Removal from Coal: Hot Water Leaching and Heat Treatment[A]. Chlorine in Coal[M]. Amsterdam: The Netherlands: Stringer J, Banerjee D D, 1991.429.
- [4] Krishnan G. N., Wood B. J, Ganizales A, et al. Development of disposal for chloride removal from high-temperature coal-derived gases. In advances in coal-fired power systems/95 review meeting; Report DOE/MC/3005-96/CO545; U.S. Department of Energy, Morgantown, 1995.161~167.
- [5] Krishnan G. N.; Wood B. J. Development of disposable sorbent

for chloride removal from high-temperature coal-derived gases. In Processing of the coal-fired power systems 94s advances in IGCC

- and PFBC review meeting; Report OE/METC-94/1008; U.S. Department of Energy, U.S. Government Printing Office: Washington, DC, 1994:78~84.
- [6] Ren Ai-ling, Wang Qi-shan, HE Jun. Study on the activated carbon produced with sewage sludge[J]. Environmental Science, 2004, 25(sup): 48-51 (Ch).
任爱玲, 王启山, 贺君. 城市污水处理厂污泥制活性炭的研究[J]. 环境科学, 2004, 25(sup): 48-51.
- [7] Yu Lan-lan, Zhong Qin. The research of preparation of activated carbon adsorbent made from sewage sludge[J]. Environmental Chemistry, 2005, 24(4): 401-404(Ch).
余兰兰, 钟秦. 活性炭污泥吸附剂的制备研究[J]. 环境化学, 2005, 24(4): 401-404.
- [8] Rio S, Faur-Brasquet C, Coq L L, et al. Structure characterization and adsorption properties of pyrolyzed sewage sludge[J]. Environ.Sci.Technol, 2005, 39(11): 4249-4257.