

文章编号:1007-6735(2013)05-0435-04

生物质活性炭对模拟烟气汞吸附特性的实验研究

施 雪¹, 赵丽丽², 吴 江², 刘倩雁², 杨发云³, 刘仕君³(1. 上海电力学院 产业管理办公室, 上海 200090; 2. 上海电力学院 能源与机械工程学院, 上海 200090;
3. 宝山钢铁股份有限公司, 上海 201900)

摘要: 采用氯化锌作为活化剂制备生物质活性炭, 在不同的氯化锌质量分数、活化时间、活化温度条件下, 对不同的生物质原料进行活化、碳化, 以制备所得活性炭对亚甲基蓝的脱色量为指标, 进行正交设计优化. 利用吸附性能较好的生物质活性炭, 对其进行汞吸附实验. 结果表明, 生物质活性炭制备的优化工艺条件为: 氯化锌质量分数 50%, 活化时间 1.5 h, 活化温度 600 °C. 在此条件下, 毛豆杆活性炭对亚甲基蓝的脱色量为 0.15 mg/g, 对汞 4 h 的吸附量为 0.015 mg, 穿透率为 5.30%. 由此得出, 受原料、活化剂质量分数、活化时间和活化温度等影响, 各种活性炭对亚甲基蓝的吸附效率都不同, 毛豆杆活性炭对模拟烟气中汞的吸附效果最好, 这与其微孔极发达有关.

关键词: 氯化锌; 生物质; 活性炭; 吸附**中图分类号:** X 773 **文献标志码:** A

Mercury Adsorption Characteristics of Biomass Activated Carbon

SHI Xue¹, ZHAO Li-li², WU Jiang², LIU Qian-yan², YANG Fa-yun³, LIU Shi-jun³(1. Campus Industry Administration Office, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China;
2. School of Energy and Mechanical Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China;
3. Baosteel Group Corporation, Shanghai 201900, China)

Abstract: The conditions for preparation of biomass carbon were studied with zinc chloride as an activating agent. Orthogonal optimization design was carried out considering different zinc chloride concentration, carbonizing temperature and time as influential factors, using various biomass material to prepare activated carbon and taking the value of methylene blue adsorption as an optimization index. Then, the biomass activated carbon with better performance was adopted to implement mercury adsorption experiments. The results show that the methylene blue adsorption value of soybean stem activated carbon is 0.15 mg/g, the mercury adsorption capacity in 4 hours is 0.015 mg and the penetration rate is 5.30%, at an optimal condition of 600 °C activation temperature, 1.5 hours activation time and 50% zinc chloride concentration. Therefore, the methylene blue adsorption efficiency by activated carbon is different because of the effect of raw materials, the activator concentration, activation time, activation temperature and so on. The mercury adsorption efficiency of soybean straw activated carbon is the highest because of its porosity.

收稿日期: 2013-07-02**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(50806041); 上海市科技创新行动计划资助项目(11dz1203402, 12dz1201702, 11dz1203400, 12dz1201700); 上海市联盟计划资助项目(LM201251)**第一作者:** 施 雪(1981-), 女, 助理研究员. 研究方向: 节能减排. E-mail: shixue427@sohu.com

Key words: *zinc chloride; biomass; activated carbon; adsorption*

活性炭具有丰富的空隙结构和巨大的比表面积,加之活性炭表面具有多种官能团,在食物处理、防毒除臭及污染物处理等方面有很大的利用价值.活性炭分为木质活性炭和煤质活性炭.制造方法上可以分为物理活化法和化学活化法炭.物理活化法是将原料先炭化,然后再用水蒸气或者二氧化碳进行活化;化学活化法是将原料与化学药品混合浸渍一段时间后,将炭化与活化一步完成^[1].化学方法常用的活化剂有磷酸、氯化锌等^[2].近年来环保节能的观念越来越受重视,活性炭的制备也向着绿色环保的方向发展.生物质原料作为农业生产的副产品,价值不高,多数被就地焚烧处理,严重污染当地的环境,浪费能源.利用稻壳、核桃壳、棉杆、澳洲坚果壳、毛竹、木材废料和烟杆为原料,制备出各种性能的活性炭^[3],然后通过物理或化学方法改变活性炭的比表面积和孔径分布,扩大或缩小孔径,达到改变活性炭表面结构的目的,从而提到活性炭的吸附能力.这些方法可以分为表面氧化法、表面还原法、负载原子和化合物法、酸碱改性法.对于金属离子的吸附,通常采用表面氧化法、负载原子和化合物法.常用的氧化剂主要有 HNO_3 , HClO 及 H_2O_2 等^[4].

汞是一种对人体危害极大的全球性循环物质,可通过食物链传递并且在人体内富集,对运动和神经系统造成影响.全球每年汞的排放量约为 5 000 t,其中,4 000 t 是人为的结果^[5].近年来,我国是全球汞排放大国,对烟气汞的治理问题日益紧迫.吸附剂脱除是目前主流的燃煤烟气汞减排方法,吸附剂可以是活性炭、污泥含炭吸附剂等^[6-10].在实验室研究中,对于烟气汞减排特性的研究,一般采用含有由汞发生器提供汞源的模拟烟气进行,模拟烟气中汞的质量浓度可以通过调节汞发生器的温度、携带汞蒸汽的载气流量等进行控制.

本文采用生物质制备得到活性炭,并将其应用到模拟烟气汞的减排中,研究其对模拟烟气汞的吸附特性,目的在于得到对烟气汞吸附能力较好的活性炭制备方案.

1 实 验

1.1 活性炭制备方案

实验采用的生物质原料为产自河南省某县的核

桃壳、产自上海市某郊区的玉米秆和毛豆秆.

制备方案如下:用清水将 3 种原料洗净,置于烘箱,105 ℃ 干燥 2 h;将原料转移至研钵中研磨过筛孔为 250 μm 的筛,将磨好的原料与不同质量分数的氯化锌溶液充分混合并放置 24 h,将处理后的原料移至坩埚内并在水平炉按照不同的活化时间及温度进行活化;活化后,将坩埚取出,冷却后将样品用 10% 的盐酸酸洗,用蒸馏水漂洗至中性并用中性滤纸过滤,将制得的样品置于烘箱,105 ℃ 烘干 2 h 并研磨,制得成品.

根据文献[7-8]及单因素预实验设计正交优化活性炭制备工艺.实验因素及水平如表 1 所示.

表 1 实验因素与水平
Tab.1 Experimental factors and their levels

水平	A 原料	B 活化剂 ZnCl_2 浓度/ %	C 活化 时间/ h	D 活化 温度/ ℃
1	花生壳	20	1.5	400
2	核桃壳	30	2.0	500
3	玉米秆	40	2.5	600
4	毛豆秆	50	3.0	700

1.2 甲基蓝脱色实验

实验使用蒸馏水(GB/T6 682 三级水规格)、亚甲基蓝(指示剂)、磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, GB/T 1263)、磷酸二氢钾(GB/T 1274).缓冲溶液配置:称取 3.6 g 磷酸二氢钾、14.3 g 磷酸氢二钠溶于 1 000 mL 水中,此缓冲溶液 pH 值约为 7.

称取亚甲基蓝干燥品(称准至 1 mg),其质量根据式(1)计算,相当于 1.5 g 未干燥时的质量.将称取的亚甲基蓝溶于温度为 $(60 \pm 10)^\circ\text{C}$ 的缓冲溶液中,待全部溶解后,冷却至室温,过滤,置于 1 000 mL 容量瓶中,分次用缓冲溶液洗涤滤渣,再用缓冲溶液稀释至标线,配置成质量浓度为 1.5 g/L 的亚甲基蓝试验液.

$$m_0 = \frac{m_g}{C_0(1 - E)} \tag{1}$$

式中, m_0 为未干燥的亚甲基蓝的质量, g; E 为水分, %; m_g 为干燥品需要量, g; C_0 为亚甲基蓝的纯度, %.

活性炭亚甲基蓝脱色量的测定根据国家标准 GB/T12496.2-90 进行.实验步骤为:称取经粉碎的干燥试样 0.100 g(称准至 1 mg),置于 100 mL 具磨口塞的锥形烧瓶中,用滴定管加入 10 mL 亚甲基

蓝试验液,待试样全部湿润后,立即置于电动振荡机上振荡 2 min,环境温度(25±5)℃,用直径12.5 cm的中速定性过滤纸进行过滤.将滤液置于光径为1 cm的比色皿中,用分光光度计在波长 665 nm 下测定吸光度.吸光度越小,表明活性炭吸附能力越大.与对比溶液的吸光度进行对照,该吸光度低于规定质量分数下的标准溶液的吸光度,则所需亚甲基蓝毫升数为活性炭试样的亚甲基蓝吸附值.正交实验结果如表 2 所示.

表 2 活性炭试样的吸光度

Tab.2 Absorbance of activated carbon samples					
实验序号	A	B	C	D	吸光度
1	1	1	1	1	—
2	1	2	2	2	0.400
3	1	3	3	3	0.318
4	1	4	4	4	0.251
5	2	1	2	3	—
6	2	2	1	4	—
7	2	3	4	1	0.187
8	2	4	3	2	0.306
9	3	1	3	4	—
10	3	2	4	3	0.351
11	3	3	1	2	0.304
12	3	4	2	1	0.485
13	4	1	4	2	—
14	4	2	3	1	0.340
15	4	3	2	4	0.586
16	4	4	1	3	0.144

1.3 活性炭吸附汞实验

由吸光度值初步估计出活性炭性能的好坏,选取吸光度值较小的样品进行汞吸附实验.选取活化时间 3 h,活化温度 400℃,氯化锌溶液质量分数 40%的核桃壳;活化时间 1.5 h,活化温度 600℃,氯化锌溶液质量分数 50%的毛豆杆;活化时间 2 h,活化温度 400℃,氯化锌溶液质量分数 50%的玉米杆.

通过固定床系统进行模拟烟气汞的吸附实验.控制水浴锅的温度为 46℃,空白载气为 1 L/min,携带汞蒸汽的载气流量为 0.3 L/min,在混合器中混合均匀.先通过不加活性炭的空白管,待烟气汞含量达到稳定值 13.8 μg/m³时将空白支路闭合,打开通过固定床活性炭的支路,对烟气汞质量浓度测试 4 h 后结束实验.实验系统如图 1 所示.

2 结果与讨论

2.1 生物质活性炭对亚甲基蓝的吸附

生物质活性炭对甲基蓝的吸光度随着活性炭原

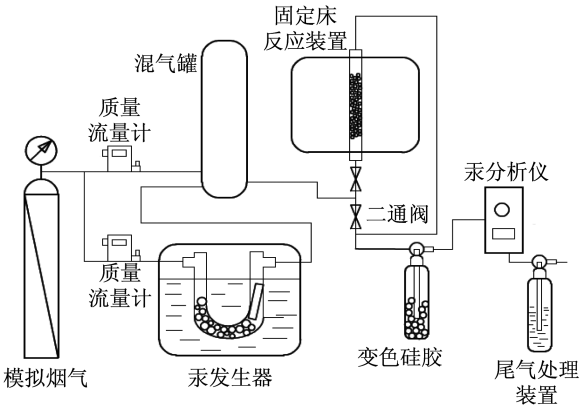


图 1 活性炭吸附汞实验装置系统图

Fig.1 Experimental device system diagram of mercury adsorption of activated carbon

材料、活化剂质量分数、活化时间和活化温度等的变化而变化.实验结果表明,氯化锌溶液质量分数对活性炭的亚甲基蓝吸光度影响最大,其次是活化温度,再次是活化时间.亚甲基蓝吸光度越小,活性炭的吸附性能越好.由表 2 可得,最佳工艺条件为 A₄B₄C₁D₃,即采用毛豆杆作为生物质活性炭制备的原料,氯化锌溶液质量分数 50%,活化时间 1.5 h,活化温度 600℃.在此条件下,毛豆杆活性炭对亚甲基蓝的吸光度为 0.144,吸附量达到了 0.15 mg/g.

2.2 生物质活性炭对模拟烟气汞的吸附

本文用穿透曲线表示活性炭对模拟烟气汞的吸附.穿透曲线代表在吸附层内进行吸附的组分质量浓度的变化,其形状随吸附剂类型、性质和组成的不同而不同.固定床出口处气体中汞质量浓度 C_{Hg}与入口处汞初始质量浓度 C'_{Hg}之间的比值就是穿透率 η,即穿透率 η=(C_{Hg}/C'_{Hg})×100%.在出口的气流中出现了被吸附组分,称为穿透.从开始穿透到 100%穿透所经历的时间称为穿透时间.本文选取的穿透时间为 4 h,毛豆杆、核桃壳和玉米杆活性炭对汞的吸附效果如图 2 所示.

由图2可以看出,核桃壳对汞的吸附效果最差,

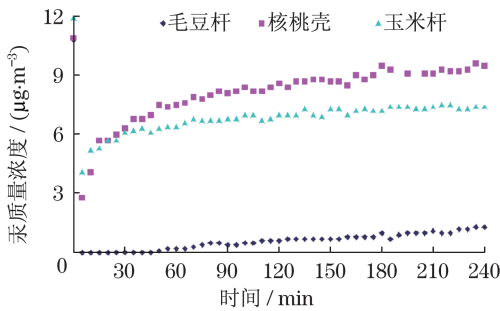


图 2 各种活性炭对汞的吸附效果

Fig.2 Mercury adsorption ability of activated carbon

玉米秆活性炭次之,毛豆秆活性炭对汞的吸附效果最好,其穿透率为 5.30%.

活性炭的吸附效率可以由其微孔特性表征.图 3 是核桃壳活性炭、玉米秆活性炭和毛豆秆活性炭的 5 000 倍扫描电镜图(SEM 图).从 SEM 图中可以

看出,相比于玉米秆活性炭和毛豆秆活性炭,对汞吸附效果最差的核桃壳活性炭微孔欠发达,表明结构较为致密.玉米秆活性炭和毛豆秆活性炭可以看到明显的孔状结构,两者相比,毛豆秆活性炭的表明微孔结构极其发达,对汞的吸附特性也最好.

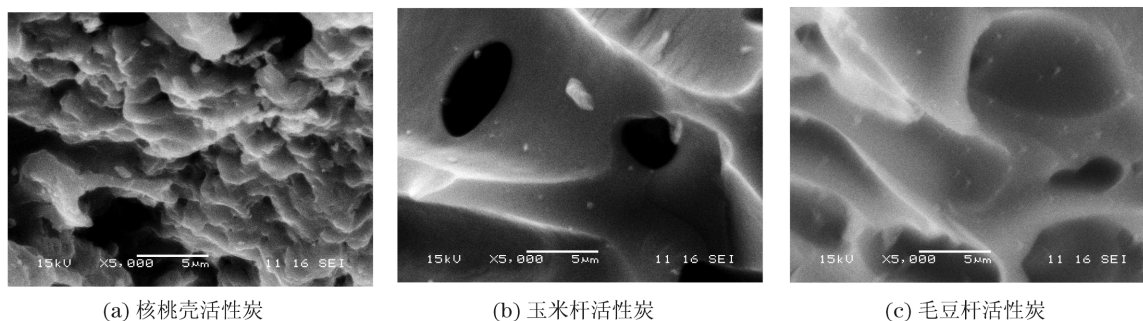


图 3 不同活性炭的 SEM 图

Fig.3 SEM of different kinds of activated carbon

3 结 论

用花生壳、核桃壳、玉米秆和毛豆秆作为原料制备了生物质活性炭,研究了这几种活性炭对亚甲基蓝的脱色实验和对汞的吸附实验,得出以下结论:

a. 受原料、活化剂质量分数、活化时间和活化温度等影响,各种活性炭对亚甲基蓝的吸附效率都不同,其中,吸附效果最好的毛豆秆的制备优化条件是:活化剂质量分数 50%,活化时间 1.5 h,活化温度 600 ℃.毛豆秆对亚甲基蓝的吸光度为 0.144,吸附量为 0.15 mg/g.

b. 固定床实验表明,毛豆秆活性炭对模拟烟气中汞的吸附效果最好,4 h 的吸附量为 0.015 mg,穿透率为 5.30%.毛豆秆活性炭对汞具有良好的吸附性能,与其微孔极其发达有关.

参考文献:

[1] 张会平,肖新颜,杨立春. K_2CO_3 活化法制备椰壳活性炭[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2006, 34(3): 63-66.
[2] 邓辉,查志华,张根林,等. 氯化锌活化棉秆制备活性炭及孔结构表征[J]. 石河子大学学报(自然科学版), 2009, 27(6): 760-762.

[3] 王玉新,时志强,周亚平. 孔隙发达竹质活性炭的制备及其电化学性能[J]. 化工进展, 2008, 27(3): 399-403.
[4] 程玉良. 活性炭材料的改性及其应用[J]. 中国科技信息, 2005(19): 66-67.
[5] Wu Jiang, Cao Yan, Pan W G, et al. Evaluation of mercury sorbents in a lab-scale multiphase flow reactor, a pilot-scale slipstream reactor and full-scale power plant[J]. Chemical Engineering Science, 2008, 63(3): 782-790.
[6] 方平,岑超平,陈定盛. 氯化锌法污泥含炭吸附剂对模拟烟气中气态汞的吸附[J]. 环境工程学报, 2009, 3(2): 311-316.
[7] Chai X, He Y, Ying D, et al. Electrosorption-enhanced solid-phase microextraction using activated carbon fiber for determination of aniline in water [J]. J Chromatogr A, 2007, 1165(1/2): 26-31.
[8] Faria P C, Orfao J J, Pereira M F, et al. Ozonation of aniline promoted by activated carbon[J]. Chemosphere, 2007, 67(4): 809-815.
[9] 樊冲,汪军,倪昊. 生物质与煤共燃结渣特性的研究[J]. 上海理工大学学报, 2010, 32(3): 213-218.
[10] 李立,金晶,樊俊杰,等. FGD 石膏煅烧过程中汞释放特性研究[J]. 上海理工大学学报, 2009, 31(4): 332-335.

(编辑:石 瑛)