

负载铈-铜茶梗基生物炭联合脱硝除汞的性能研究

王冬东 马丽萍* 唐剑骁 王立春 王倩倩

(昆明理工大学环境科学与工程学院,昆明 650500)

摘 要 为了获得廉价易得的可以同时脱硝除汞的吸附催化剂,选取云南普洱茶废弃茶梗为碳源,采用等体积浸渍的方法制备了不同二氧化铈(CeO_2)-氧化铜(CuO)(CeO_2 - CuO)浸渍配合比的茶梗基生物炭。并运用氮气(N_2)吸附脱附、扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)对吸附催化剂进行了表征。在 $100\sim 300^\circ\text{C}$ 范围内,固定床模拟烟气条件下研究了联合去除的效果。研究结果表明: CeO_2 和 CuO 的浸渍量都为 4%(wt,质量分数),制得的茶梗基生物炭,在 300°C 条件下,对一氧化氮(NO)的降解率达到 82.3%,在 100°C 条件下,对单质汞(Hg^0)的降解率高达 93.0%。

关键词 茶梗,生物炭,等体积浸渍,脱硝,除汞

Performance study on simultaneous removal of nitrogen oxide and elemental mercury by CeO_2 - CuO loaded Pu'er tea stem biochar

Wang Dongdong Ma Liping Tang Jianxiao Wang Lichun Wang Qianqian

(Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500)

Abstract Yunnan Pu'er tea stem was chosen as carbon source, in order to getting inexpensive adsorption catalyst for simultaneous removal of nitrogen oxides and elemental mercury. Tea stem biochars with different impregnating ratio of cerium dioxide-copper oxide (CeO_2 - CuO) were prepared by incipient impregnation method. The adsorption catalyst was characterized using nitrogen (N_2) adsorption-desorption, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The catalysts' performance of simultaneous removal was investigated in fixed-bed system with the condition of simulated flue gas in the temperature range of 100°C to 300°C . The results showed that when the impregnation ratio of CeO_2 and CuO was 4wt% (mass percentage), respectively, the obtained tea stem biochar had a degradation rate of 82.3% for nitric oxide (NO) at 300°C , the degradation rate of elemental mercury (Hg^0) was as high as 93.0% at 100°C .

Key words tea stem, biochar, incipient impregnation, denitrification, mercury removal

火电厂燃煤烟气是大气中氮氧化物和气态单质汞(Hg^0)的主要排放源,氮氧化物会导致光化学烟雾、酸雨、臭氧空洞和温室效应等一系列环境问题^[1]。而 Hg^0 由于难溶于水、剧毒性、挥发性和生物累积性等特点,引起了世界各国和国际组织的广泛关注^[2-3]。我国新制订的火电厂大气污染物标准中 Hg^0 的排放限制规定为 $30\mu\text{g}/\text{m}^3$ ^[4]。国内外较成熟的联合脱除技术是选择性催化还原技术,在脱除氮氧化物的同时,部分 Hg^0 也会被氧化成离子态汞,进而被湿法脱硫装置吸收^[5]。然而,在催化剂的制备过程中,会产生钒基副产物,对环境造成不利影

响^[6]。除此之外,烟气中含有的二氧化硫(SO_2)、飞灰会对催化剂造成失活^[7]。可行的方法是在脱硫装置的下流注入一种可以在低温条件下同时脱硝除汞的催化剂。

生物炭,作为生物质热解后的副产品,具有含碳量丰富、价格低廉、可再生和固碳作用等优点,由于其良好的物理化学性质,使得生物炭在吸附催化领域具有广泛的应用前景。生物炭通常是指农林废弃物等生物质,在缺氧和一定温度条件下热解形成的富碳产物。Zhu 等^[8]利用稻壳制得了改性稻壳生物炭,进行了联合除汞脱硝研究。Singh 等^[9]将棉花

基金项目:昆明理工大学校测试基金(20150491,2016M20152207038)

作者简介:王冬东(1990-),男,硕士,主要研究方向为大气污染控制工程。

联系人:马丽萍(1966-),女,博士,教授,主要研究方向为固体废弃物资源化利用及大气污染控制。

杆热解后制得生物炭进行低温下的脱硝研究。Shen 等^[10]采用热解药用残渣来制备生物炭进行脱除 Hg^0 的研究。在生物炭的来源选择方面,国内外大部分学者都是从当地优势产业链的下游来选择生物物质原料。

本研究选取了云南特色茶产业废弃普洱茶茶梗为碳源,既可以废物利用,又节省了成本。而二氧化铈(CeO_2)和氧化铜(CuO)是易得而无毒的过渡金属氧化物,在催化剂载体领域具有广泛的应用前景。通过 CeO_2 和三氧化二铈(Ce_2O_3)之间的还原反应,晶格氧可以存储和释放,有利于 NO 和 Hg^0 的氧化,通过铜离子(Cu^{2+} 和 Cu^+)之间的电子转移也可以促进铈离子(Ce^{4+} 和 Ce^{3+})的反应^[11]。研究发现,负载复合金属氧化物可以有效避免催化剂制备过程中的烧结现象,提高活性组分在载体表面的分散度,进而提高催化剂的性能^[12]。但采用二氧化铈(CeO_2)-氧化铜(CuO)(CeO_2 - CuO)负载茶梗基活性炭进行联合脱除的报道尚不多见。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

普洱茶茶梗,云南省西双版纳傣族自治州某茶叶加工厂,原料经去离子水冲洗 3 次,去除表面杂质,后经 105°C 烘干 12h,筛分至 $40\sim 200$ 目;硝酸(HNO_3)、三水硝酸铜 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 、六水硝酸铈 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$,均为分析纯,天津市致远化学试剂有限公司。

管式炉(KTL-1400 型),南京大学仪器厂;智能测汞仪(ETCG-2A 型),金坛市精达仪器制造有限公司;氮氧化物分析仪(Model 42i-HL 型),赛默飞世尔科技公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;超声仪(SB2200-T 型),上海奥特赛恩斯仪器公司;比表面积和孔径分布分析仪(Autosorb1-iQ-MP 型),美国康塔公司;扫描电子显微镜(SEM,JSM-IT100 型),日本电子株式会社;X 射线衍射仪(XRD,Empyrean 型),荷兰 PANalytical 公司。

1.2 催化剂制备

将处理好的茶梗采用管式炉(KTL-1400 型、南京大学仪器厂) 800°C 热解 1h,热解气氛为 N_2 ,升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,即制得茶梗原材料生物炭(记为 C-0)。随后将 C-0 在 6mol/L HNO_3 溶液中采用超声仪(SB2200-T 型,上海奥特赛恩斯仪器公司)超声浸渍 1h,经去离子水冲洗过滤至 pH 为 $6\sim 7$,采用真

空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司) 105°C 烘干 12h,即制得硝酸活化茶梗基生物炭(记为 C-H)。

随后将 C-H 按 $\text{CeO}_2:\text{CuO}$ 等体积浸渍配合比分别为 $1\%:1\%$ 、 $2.5\%:2.5\%$ 、 $4\%:4\%$ 、 $5\%:5\%$,在 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于水的混合溶液中采用超声仪(SB2200-T 型,上海奥特赛恩斯仪器公司)超声浸渍 2h,采用真空干燥箱(DZF-6210 型、上海一恒科技有限公司) 105°C 烘干 12h,采用管式炉(KTL-1400 型、南京大学仪器厂) 550°C 煅烧 2h,气氛为 N_2 ,升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,即制得不同浸渍配合比负载铈-铜茶梗基生物炭,根据不同 $\text{CeO}_2:\text{CuO}$ 浸渍配合比分别记为 C-H1、C-H2.5、C-H4 和 C-H5。

1.3 样品测试

采用比表面积和孔径分布分析仪(Autosorb1-iQ-MP 型、美国康塔公司)对样品进行测试, 77°C 、 N_2 吸附条件下,测试前样品在 300°C 的条件下脱气 5h,比表面积采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 模型,孔径分布采用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 模型。采用扫描电子显微镜(SEM,JSM-IT100 型、日本电子株式会社)对样品形貌进行观察,加速电压 20kV 。采用 X 射线衍射仪(XRD,Empyrean 型、荷兰 PANalytical 公司)对样品进行测试,Cu 靶射线,激发电压 40kV ,电流 40mA , $10^\circ/\text{min}$,扫描范围 $2\theta=10\sim 80^\circ$ 。采用智能测汞仪(ETCG-2A 型、金坛市精达仪器制造有限公司)、氮氧化物分析仪(Model 42i-HL 型、赛默飞世尔科技)对样品进行联合脱硝除汞测试,测试前先筛选出脱硝效果最好的催化剂,配气总流量 $800\text{mL}/\text{min}$, NO 体积分数 500×10^{-6} ,氨气(NH_3)体积分数 600×10^{-6} ,氧气(O_2)含量 5% ,载气为 N_2 ,混气罐温度 200°C ,空速 $96000/\text{h}$,水浴锅温度维持 70°C ,汞蒸汽载气 N_2 流量控制在 $100\text{mL}/\text{min}$,改变另一路 N_2 流量,总流量保持 $800\text{mL}/\text{min}$ 不变,经测量入口汞空白浓度为 $47.8\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

2 结果与讨论

2.1 脱硝除汞效果分析

C-H4 茶梗基生物炭脱硝除汞效果见图 1。从图可以看出,在 100°C 条件下,C-H4 茶梗基生物炭对 Hg^0 的降解率最高达到 93.0% ,对 NO 的降解率为 62.3% ;随着温度增高,C-H4 茶梗基生物炭对 Hg^0 的降解率呈逐渐下降态势,对 NO 的降解率呈

逐渐升高态势,在 300℃ 条件下,C-H4 茶梗基生物炭对 Hg^0 的降解率为 24.8%,对 NO 的降解率最高达到 82.3%^[13-14]。

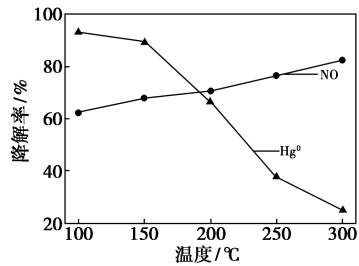


图1 C-H4 茶梗基生物炭脱硝除汞效果

2.2 比表面积和孔径分析

茶梗基生物炭的比表面积和孔径见表1。从表1可知,C-0 和 C-H 的比表面积分别为 $1.999\text{m}^2/\text{g}$ 和 $5.185\text{m}^2/\text{g}$,两者的平均孔径分别是 19.383nm 和 11.484nm ,二者大部分为大孔;在茶梗热解过程中,破坏了 C-0 中的小孔,在孔道数目不变的情况下,使得平均孔径增大,比表面积降低,而硝酸溶液浸渍后的 C-H 比表面积提升不大,但平均孔径变小,可能是由于浸渍后含氧官能团的堵塞和孔道结构的坍塌所致^[15],C-H4 茶梗基生物炭的比表面积和平均孔径分别达到 $290.475\text{m}^2/\text{g}$ 和 2.155nm ,比没有改性的茶梗原材料生物炭 C-0 的比表面积增加了 $288.476\text{m}^2/\text{g}$,平均孔径减小了 17.228nm ,提高了茶梗基生物炭的降解性能。茶梗基生物炭浸渍金属氧化物后,茶梗基生物炭的比表面积显著增大,这是因为金属氧化物的填充使得茶梗基生物炭的大孔减少,介孔增多,而介孔提供了反应物进入催化剂的通道,也提供了更多的活性点位,有利于脱硝除汞的进行^[16],虽然较高的比表面积可以提供更多的活性点位和吸附点位,但是 C-H4 的脱硝效果要强于 C-H5,可见比表面积并不是决定选择性催化还原活性的唯一因素,催化反应取决于真实的活化面积而不是总面积^[17]。

表1 茶梗基生物炭的比表面积和孔径

样品名称	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	平均孔径/nm	孔容/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
C-0	1.999	19.383	9.685×10^{-3}
C-H	5.185	11.484	1.489×10^{-2}
C-H1	202.679	2.411	1.222×10^{-1}
C-H2.5	232.460	2.287	1.329×10^{-1}
C-H4	290.475	2.155	1.718×10^{-1}
C-H5	310.569	2.094	1.915×10^{-1}

2.3 SEM 分析

C-0 原始茶梗基生物炭和 C-H4 茶梗基生物炭的 SEM 图见图2。从图2(a)可以看出,C-0 原始茶梗基生物炭虽然具有丰富发达的大孔结构,但是由于活性点位的缺失,导致脱硝效率较低。从图2(b)可以看出,经过硝酸浸渍改性后 C-H4 茶梗基生物炭的孔隙度变小,孔道分布更加均匀,有利于氮氧化物在活性点位的附着和反应,并且硝酸改性会使活性炭表面官能化,增加表面含氧官能团,减少活性炭的灰分含量,降低活性炭的 pH,有利于浸渍后脱硝反应的进行^[18]。

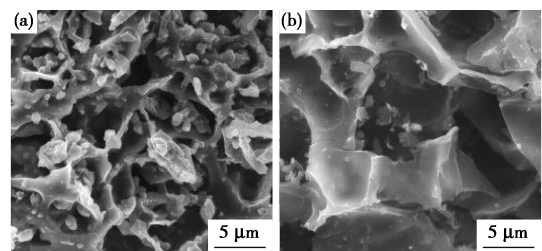


图2 C-0 原始茶梗基生物炭(a)和 C-H4 茶梗基生物炭(b)的 SEM 图

2.4 XRD 分析

不同浸渍量茶梗基生物炭的 XRD 谱图见图3。从图可以看出,在所有谱线中并没有 CuO 的衍射峰,说明硝酸铜分解的 CuO 均匀分散在不同浸渍量茶梗基生物炭的表面,没有形成晶相^[19],而在载体上高度分散的金属氧化物可以提供更多的反应点,对选择性催化还原活性有较好的提升^[20],但是在 C-H 谱图中,出现了硝酸钾(KNO_3)的衍射峰,可能是由于茶梗中的金属钾及其化合物在与 HNO_3 反应的过程中生成了 KNO_3 ,而其他茶梗基生物炭在浸渍焙烧后, KNO_3 受热分解,故其衍射峰消失,因为 CeO_2 立方萤石相的结构,所以其衍射峰随着浸渍量的增大而逐渐增高并且峰的数量也增加^[21],由此可知茶梗基生物炭的物相结构受 CeO_2 的量影响;值得注意的是,在改性的 4 种茶梗基生物炭(C-H1、C-H2.5、C-H4、C-H5)表面发现了单质铜

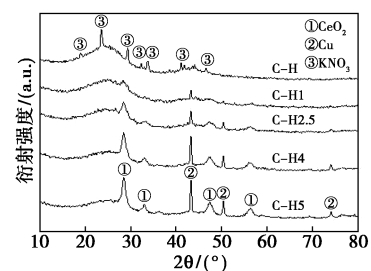
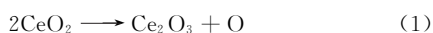


图3 不同浸渍量茶梗基生物炭的 XRD 谱图

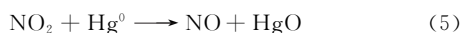
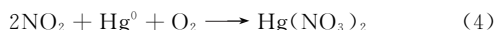
的衍射峰,并且随着浸渍量的增大,衍射强度呈增大态势,这是因为在硝酸铜受热分解生成 CuO 后,生物炭的固定碳成分在 550℃ 高温下与部分 CuO 发生氧化还原反应,生成了单质铜。

2.5 反应机理分析

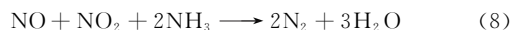
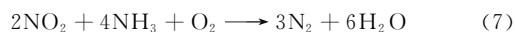
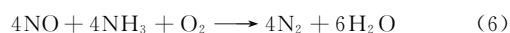
茶梗基生物炭浸渍 CeO₂ 后,由于 Ce⁴⁺ 和 Ce³⁺ 同时存在^[11],可以使 NO 与 Hg⁰ 反应生成的额外晶格氧发生氧化反应,这种晶格氧比吸附态的氧更具反应活性,见式(1)、式(2)和式(3)。



同样,由于 Cu²⁺ 和 Cu⁺ 同时存在,使得 NO 和 Hg⁰ 的氧化反应更加容易进行,并且 NO₂ 和 Hg⁰ 也会协同反应^[13],见式(4)和式(5)。



NO 和 Hg⁰ 也可以被合成气中的 O₂ 直接氧化^[22]。随后 NO 和 NO₂ 与 NH₃ 继续发生反应。而在反应进行中,吸附态的 NH₃ 和气态的 NO、NO₂ 反应和吸附态的 NH₃ 和吸附态的 NO、NO₂ 发应同时发生,见式(6)、式(7)和式(8)。



3 结论

以云南当地常见的可再生生物质资源废弃茶叶梗,热解后经过一系列的活化改性,制备了一种新型茶梗基生物炭催化剂,采用固定床模拟烟气进行茶梗基生物炭联合脱硝除汞,并对茶梗基生物炭进行了表征。研究表明,当 CeO₂ 和 CuO 的浸渍量分别为 4% 条件下,制得的茶梗基生物炭表现出了最佳的低温选择性催化还原活性,在 100℃ 条件下茶梗基生物炭对 Hg⁰ 的降解率达到了 93.0%,300℃ 条件下对 NO 的降解率达到 82.3%。

因为硝酸铜分解生成的氧化铜有一部分与固定碳成分发生氧化还原反应,导致 CuO 浸渍量减少,所以氮氧化物转化率相对其他类型的催化剂较低。由于茶梗中含有的钾等碱金属元素会中和改性生物炭中的酸性点位,阻碍 NH₃ 向离子态(NH⁴⁺)的转化。后期实验可以改进制备工艺,或选择其他类型的过渡金属氧化物负载来替代 CuO。

生物炭与不可再生的煤质活性炭相比,是一种

廉价、易得的材料,是环境友好型和资源节约型的新材料。这些特点使得生物炭在未来的工业应用中必将是一种极有吸引力的替代选择。

参考文献

- [1] Zeng Z, Lu P, Li C, et al. Selective catalytic reduction (SCR) of NO by urea loaded on activated carbon fibre (ACF) and CeO₂/ACF at 30℃: the SCR mechanism[J]. Environmental Technology, 2012, 33(11): 1331-1337.
- [2] 王建英, 马丽萍. 燃煤烟气中新型吸附剂改性蛭石研究进展[J]. 电力科技与环保, 2012, 28(3): 20-21.
- [3] Streets D G, Zhang Q, Wu Y. Projections of global mercury emissions in 2050[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(8): 2983-2988.
- [4] 中国环境科学研究院. 火电厂大气污染物排放标准: GB 13223—2011[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012, 4-6.
- [5] 王泉海. 煤燃烧过程中汞排放及其控制的实验及机理研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2006.
- [6] Lee T, Bai H. Low temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over Mn-based catalyst: a review[J]. Environmental Science, 2016, 3(2): 261-289.
- [7] Liu C, Shi J W, Gao C, et al. Manganese oxide-based catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃: a review[J]. Applied Catalysis A General, 2016, 522(14): 54-69.
- [8] Zhu C, Duan Y, Wu C Y, et al. Mercury removal and synergistic capture of SO₂/NO by ammonium halides modified rice husk char[J]. Fuel, 2016, 172(5): 160-169.
- [9] Singh S, Nahil M A, Sun X, et al. Novel application of cotton stalk as a waste derived catalyst in the low temperature SCR-deNO_x process[J]. Fuel, 2013, 105(5): 585-594.
- [10] Shen B, Li G, Wang F, et al. Elemental mercury removal by the modified bio-char from medicinal residues[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 272(13): 28-37.
- [11] Jiang X, Lu P, Li C, et al. Experimental study on a room temperature urea-SCR of NO over activated carbon fibre-supported CeO₂-CuO[J]. Environmental Technology, 2013, 34(5): 591-598.
- [12] 徐文青, 赵俊, 王海蕊, 等. TiO₂ 负载 Mn-Co 复合氧化物催化剂上 NO 催化氧化性能[J]. 物理化学学报, 2013, 29(2): 385-390.
- [13] 陈建涛. 燃煤烟气除汞脱硝干法联合脱除吸附-催化剂及过程研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2014.
- [14] Li G, Shen B, Li F, et al. Elemental mercury removal using biochar pyrolyzed from municipal solid waste[J]. Fuel Processing Technology, 2015, 133(5): 43-50.
- [15] Yang W, Liu F, Xie L, et al. Effect of V₂O₅ additive on the SO₂ resistance of a Fe₂O₃/AC catalyst for NH₃-SCR of NO_x at low temperatures[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(10): 2677-2685.

(下转第 273 页)