

茶梗基生物炭吸附气态单质汞的热力学分析

王冬东 马丽萍* 向华平 彭雨惠 郭致莹

(昆明理工大学环境科学与工程学院,昆明 650500)

摘 要 燃煤电厂作为单质汞最大的排放源,其排放标准也日趋严格。新的火电厂排放标准已于 2012 年 1 月 1 日起正式实施,其中规定汞及其化合物的排放限值为 $0.03\text{mg}/\text{m}^3$ 。以云南废弃普洱茶梗为碳源,利用超声等体积浸渍法制备了质量分数分别为 4% CeO_2 -4% CuO (CC)和 4% CeO_2 -4% MnO_2 (CM)生物炭。在 $100\sim 300^\circ\text{C}$ 范围内,模拟固定床选择性催化还原法(SCR)条件下进行单质汞和 NO 的联合去除实验。为了探究改性茶梗生物炭吸附气态单质汞的热力学特征和吸附机理,利用热力学方程对数据进行拟合,结果表明随着温度的逐步升高,化学反应发生机率降低,化学吸附随之减少。

关键词 气态单质汞,选择催化还原,热力学,茶梗,生物炭,吸附

Thermodynamic analyses of gaseous elemental mercury adsorption by tea-stem biochar

Wang Dongdong Ma Liping Xiang Huaping Peng Yuhui Guo Zhiying

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

Abstract Coal-fired power plants are the largest emission source of elemental mercury and the emission standards are also becoming stricter. The new coal-fired power plant emission standard has been official implemented since 1 January, 2012, the emission limit of elemental mercury and its compounds in the standard is $0.03\text{mg}/\text{m}^3$. The waste Pu'er tea stem from Chinese Yunnan province was utilized as a carbon source to prepare biochar which were modified by 4% CeO_2 -4% CuO and 4% CeO_2 -4% MnO_2 by ultrasound assisted incipient impregnation. The simultaneous removal experiment of NO and Hg^0 by biochar which were donated as CC and CM respectively were investigated in a fixed bed system with simulated selective catalytic reduction(SCR) flue gas at $100\sim 300^\circ\text{C}$. The data was fitted by the thermodynamic equation in order to explore the thermodynamic characteristic and the adsorption mechanism. The results showed that with the increase of temperature, the probability of chemical reaction reduced and then the chemical adsorption decreased.

Key words gaseous elemental mercury, selective catalytic reduction(SCR), thermodynamic, tea stem, biochar, adsorption

火电厂锅炉尾气排放是大气中气态单质汞及其化合物的主要来源^[1]。从尾气排放的汞主要以 3 种形式存在,颗粒态(Hg^p)、氧化态(Hg^{2+})和单质汞(Hg^0)。 Hg^p 可以通过电除尘器(ESP)或袋式除尘器(FF)去除, Hg^{2+} 因为其很强的水溶性,很容易被湿式脱硫装置去除,但是 Hg^0 由于难溶于水,现有装置很难将其去除^[2]。此过程的处理方法是在烟气处理系统中注入活性炭除汞^[3]。然而,活性炭高昂的价格限制了其进一步的发展,例如在一个

500MW 的燃煤电厂中,每年要花费 500 万美元用于除汞活性炭^[4]。因此,开发出价格低廉且效率良好的新型活性炭势在必行。

近年来,可再生资源生物质的再利用引起了人们的关注,而作为生物质热解后副产品之一的生物炭,具有丰富的含碳量、低廉的价格和固碳作用等优点,并逐渐活跃在吸附催化领域^[5]。若能将生物炭利用在燃煤电厂的烟气处理系统中,则达到了以废制废的目的^[6],但生物炭本身较低的汞吸附能力限

基金项目:国家自然科学基金(21666016)

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。

制了其发展^[7]。目前,国内外许多学者利用多种多样的改性生物炭进行去除单质汞的研究,例如稻壳灰生物炭^[8]、海藻粉生物炭^[9]、家禽粪便生物炭^[10]和废弃轮胎生物炭^[11]等。此外,现有的选择性催化还原法(SCR)催化剂 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 虽然拥有较高的脱硝效率,但其工作温度范围窄,脱硝装置必须安置在颗粒除尘器的上游来满足工作条件,而且烟气中的颗粒会负载到催化剂上导致其失活,烟气中的 SO_2 也会使催化剂中毒^[12-13]。目前,最有前景的解决办法是制备一种可以安置在脱硫装置下游,在低温下可以同时除汞脱硝的吸附催化剂。本研究采用热解后的普洱茶梗制备改性生物炭,负载 CeO_2-CuO 和 CeO_2-MnO_2 ,制备出可以在 SCR 中同时除汞脱硝的生物炭吸附催化剂。

为了更全面探究在联合脱除过程中单质汞化学吸附与温度的关系,利用热力学方程对质量分数为 4% CeO_2 -4% CuO (CC) 和 4% CeO_2 -4% MnO_2 (CM) 生物炭在 100~300℃ 内进行单质汞吸附的热力学拟合。

1 实验部分

1.1 吸附催化剂制备

本实验原料取自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℃ 烘干 12h,筛分至 40~200 目备用。

筛分好的样品置于管式炉(KTL-1400 型,南京大学仪器厂)在 800℃ 下热解 1h, N_2 气氛,升温速率 5℃/min,制得原材料生物炭。随后,将样品在 6mol/L HNO_3 溶液中超声浸渍 1h,经去离子水冲洗过滤至 pH=6~7,后经 105℃ 烘干 12h 制得硝酸活化生物炭,记为 CH。统一采用 CeO_2 、 CuO 、 MnO_2 的质量来反推浸渍时硝酸盐的质量。

将 CH 按 4% CeO_2 -4% CuO 和 4% CeO_2 -4% MnO_2 的质量分数采用等体积浸渍法,分别在 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 、 $Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 50% 硝酸锰、 $Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 的混合溶液中超声浸渍 2h 制得生物炭,105℃ 烘干 12h 后置于管式炉在 550℃ 下煅烧 2h, N_2 气氛,升温速率 5℃/min,最终样品分别记为 CC 和 CM。浸渍比按式(1)~式(3)计算。

$$CeO_2 \% = \frac{mass_{CeO_2}}{mass_{CH}} \times 100 \% \quad (1)$$

$$CuO \% = \frac{mass_{CuO}}{mass_{CH}} \times 100 \% \quad (2)$$

$$MnO_2 \% = \frac{mass_{MnO_2}}{mass_{CH}} \times 100 \% \quad (3)$$

式中, $CeO_2 \%$ 、 $CuO \%$ 和 $MnO_2 \%$ 分别为过渡金属氧化物占生物炭 CH 的质量分数,%; $mass_{CH}$ 为生物炭 CH 的质量, $mass_{CeO_2}$ 、 $mass_{CuO}$ 和 $mass_{MnO_2}$ 为过渡金属氧化物的质量,g。利用此质量反推所需硝酸盐的量。

1.2 吸附催化剂评价

采用智能测汞仪(ETCG-2A 型)测量汞单质进出口浓度,采用尾气分析仪(Model-42i 型)进行 NO 的定量分析。配气总流量 800mL/min,模拟烟气组成(体积分数)包括 500×10^{-6} NO、 600×10^{-6} NH_3 , O_2 含量 5%, N_2 气氛,混气罐温度 200℃,吸附剂装载质量 CC 和 CM 分别为 0.2231 和 0.2234g (体积均为 0.5mL)。实验时,水浴锅温度维持在 70℃ 左右,汞渗透管(VICI Metronics 型,美国)的 N_2 载气流量控制在 100mL/min,所有气瓶的出口流量都由质量流量控制器精准控制。为了防止实验过程中水分不断蒸发减少,水浴锅中添加一层液体石蜡。微调水浴锅的温度使出口汞单质浓度保持在 $50 \mu g/m^3$,实验流程图见图 1。实验开始前,首先进行空白测试,经检测后发现测得的 NO 空白浓度与设计浓度误差极小,可以忽略。 Hg^0 的进出口浓度可以用来评价单质汞去除率,催化剂的 NH_3 -SCR 活性用 NO 的转化率(E_{con})表示,按式(4)~式(5)计算:

$$\eta = \frac{Hg_{in}^0 - Hg_{out}^0}{Hg_{in}^0} \times 100 \% \quad (4)$$

$$E_{con} = \frac{NO_{in} - NO_{out}}{NO_{in}} \times 100 \% \quad (5)$$

式中, η 为汞单质去除效率,%; Hg_{in}^0 和 Hg_{out}^0 分别为在固定床反应器中单质汞的进口和出口浓度, $\mu g/m^3$; NO_{in} 和 NO_{out} 分别为 NO 的进、出口浓度, 10^{-6} 。实验过程中每个温度点在稳定反应 300min 时测得去除率 η 和转化率 E_{con} 。

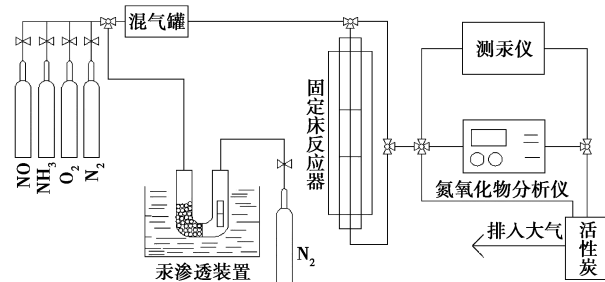


图 1 实验流程图

通过 Hg^0 的去除率 η 来计算单质汞的累积吸附量 q [式(6)]。

$$q = \frac{F \times C_{in} \times \int_0^t \eta dt}{W} \quad (6)$$

式中, F 为气体总流量, m^3/min ; W 为吸附剂质量, g ; t 为吸附时间, 300min ; C_{in} 为单质汞初始浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

2 结果与讨论

2.1 吸附催化剂的除汞效果

300min 时 CC 和 CM 的除汞效率对比情况见图 2。由图可知, 随着温度的升高, 汞单质去除率呈逐渐下降的趋势, 在 $100\sim 150^\circ\text{C}$ 范围内二者的 Hg^0 去除率都在 90% 左右。而 CM 在每个温度的去除率都要大于 CC, 由此说明 CM 的 Hg^0 吸附容量要大于 CC, 原因可能是由于吸附剂结构特征和比表面积差异所引起^[14]。NO 转化率在 300°C 时达到最大, CC 和 CM 的最大 NO 转化率分别为 82.3% 和 68.2% 。

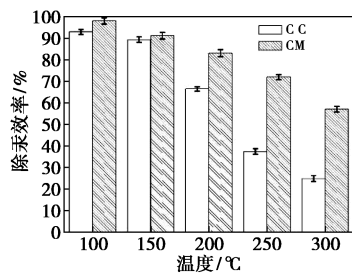


图 2 CC 和 CM 的除汞效率对比情况图

2.2 热力学方程及拟合结果

动力学焓变(ΔH°)方程见式(7)^[15]:

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (7)$$

式中, K_D 为吸附催化剂的分配系数, 在数值上等于 $q \times C_{in}^{-1}$; C_{in} 为单质汞的初始进口浓度, $50\mu\text{g}/\text{m}^3$; q 为 300min 时的单质汞吸附量[利用式(6)计算], ΔS° 为标准熵, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, ΔH° 为标准焓, kJ/mol ; R 为气体常数, 其值等于 $8.314\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为单质汞的吸附温度, K 。以 $1/T$ 为横坐标, $\ln K_D$ 为纵坐标进行拟合, 结果见图 3, 拟合数据见表 1。

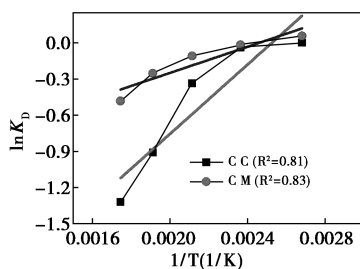


图 3 CC 和 CM 的热力学拟合结果图

表 1 CC 和 CM 的焓变(ΔH°)

样品名称	CC	CM
$\Delta H^\circ/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-12.0	-4.5

由图可知, 二者都表现出了较好的线性关系, 相关系数都在 0.80 以上。

ΔH° 的值有正负之分, 正值表示化学反应是吸热过程, 意味着升高温度会有利于化学反应的进行, 相反负值表示化学反应为放热过程, 意味着升高温度会抑制化学反应的进行。由表可知, CC 和 CM 的焓变值分别为 -12.0 和 $-4.5\text{kJ}/\text{mol}$, 因此升高温度会抑制其化学反应的进行, 从而降低了单质汞的化学吸附作用。由此可以得出, 温度升高不仅会抑制单质汞的物理吸附^[16], 也会抑制其化学吸附。

2.3 比表面积分析

为了探究 CM 的最大吸附量大于 CC 的原因, 对二者进行了比表面积分析, 结果见表 2。

表 2 样品的表面结构分析

样品名称	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
CC	290.475	0.1718	2.155
CM	385.508	0.1688	1.867

由表可知, 虽然 CC 和 CM 的总孔容和平均孔径相差不是很大, 但 CM 的比表面积要比 CC 大很多, 很可能是因为 CC 表面生成了单质 Cu, 堵塞了部分孔道, 而较大的比表面积会提供更多的活性点位, 从而更有利于单质汞的吸附, 包括物理吸附和化学吸附。

3 结论

选用云南当地常见的可再生固废资源废弃普洱茶梗, 热解后经过活化改性, 制备出了一种新型生物炭, 在固定床的模拟烟气中进行联合除汞脱硝实验, 并在 $100\sim 300^\circ\text{C}$ 下对单质汞的吸附进行了热力学拟合, 结果表明 CC 和 CM 的 ΔH° 分别为 -12.0 和 $-4.5\text{kJ}/\text{mol}$ 。根据比表面积分析得知 CC 的比表面积小于 CM, 解释了前者最大吸附量小于后者的原因。生物炭的应用不仅解决了煤质活性炭价格昂贵的缺点, 并且达到了以废制废的目的。虽然本次研究可以为未来应用提供理论依据, 但未来应用的机理还有待进一步探究。

参考文献

- [1] Su C, Ran X, Hu J, et al. Photocatalytic process of simultaneous desulfurization and denitrification of flue gas by TiO₂-polyacrylonitrile nanofibers [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(20): 11562-11568.
- [2] Bae K M, Kim B J, Park S J. Overlook of carbonaceous adsorbents and processing methods for elemental mercury removal [J]. Carbon Letters, 2014, 15(4): 238-246.
- [3] Presto A A, And E J G, Karash A. Further investigation of the impact of sulfur oxides on mercury capture by activated carbon [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46(24): 8273-8276.
- [4] Granite E J, Freeman M C, Hargis R A, et al. The thief process for mercury removal from flue gas [J]. Journal of Environmental Management, 2007, 84(4): 628-634.
- [5] Herbert G M J, Krishnan A U. Quantifying environmental performance of biomass energy [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2016, 59(2): 292-308.
- [6] Klasson K T, Lima I M, Jr L L B, et al. Feasibility of mercury removal from simulated flue gas by activated chars made from poultry manures [J]. Journal of Environmental Management, 2010, 91(12): 2466-2470.
- [7] Li G, Shen B, Yi W, et al. Comparative study of element mercury removal by three bio-chars from various solid wastes [J]. Fuel, 2015, 145(4): 189-195.
- [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(4): 160-169.
- [9] Lopez-Anton M A, Ferrera-Lorenzo N, Fuente E, et al. Impact of oxy-fuel combustion gases on mercury retention in activated carbons from a macroalgae waste: effect of water [J]. Chemosphere, 2015, 125(1): 191-197.
- [10] Klasson K T, Lima I M, Boihem L L. Poultry manure as raw material for mercury adsorbents in gas applications [J]. Journal of Applied Poultry Research, 2009, 18(3): 562-569.
- [11] Skodras G, Diamantopoulou I, Zabaniotou A, et al. Enhanced mercury adsorption in activated carbons from biomass materials and waste tires [J]. Fuel Processing Technology, 2007, 88(8): 749-758.
- [12] Mejia-Centeno I, Castillo S, Camposeco R, et al. SCR of NO_x by NH₃ over model catalysts: the kinetic data-linear free energy relation [J]. Catalysis Communications, 2013, 31(2): 11-15.
- [13] 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(8): 54-69.
- [14] Arvelakis S, Crocker C, Folkedahl B, et al. Activated carbon from biomass for mercury capture: effect of the leaching pretreatment on the capture efficiency [J]. Energy Fuels, 2010, 24(3): 4445-4453.
- [15] Li G, Wang S, Wu Q, et al. Mechanism identification of temperature influence on mercury adsorption capacity of different halides modified bio-chars [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 315(1): 251-261.
- [16] Li G, Shen B, Li F, et al. Elemental mercury removal using biocharpyrolyzed from municipal solid waste [J]. Fuel Processing Technology, 2015, 133(1): 43-50.

收稿日期: 2017-07-29

(上接第 204 页)

酸用量为 15mL 的条件下制备得到的催化剂具有最大酸量, 为 2.84mmol/g。在酯化温度为 90℃, 酯化时间为 3h, 催化剂质量为油酸质量的 7.5%, 甲醇和油酸摩尔比为 24:1 的条件下, 磁性碳基固体酸微球的酯化率可达 89.43%。

参考文献

- [1] Wang L, Dong X, Jiang H, et al. Phosphorylated ordered mesoporous carbon as a novel solid acid catalyst for the esterification of oleic acid [J]. Catalysis Communications, 2014, 56: 164-167.
- [2] 张文娟, 马海龙, 杨亚提, 等. 松木粉制备高比表面积炭基固体酸催化剂 [J]. 生物质化学工程, 2012, 46(1): 15-18.
- [3] Xue W, Zhao H, Yao J, et al. Esterification of cyclohexene with formic acid over a peanut shell-derived carbon solid acid catalyst [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37(5): 769-777.
- [4] Mardhiah H H, Ong H C, Masjuki H H, et al. Investigation of carbon-based solid acid catalyst from jatropha curcas, biomass in biodiesel production [J]. Energy Conversion & Management, 2017, 144: 10-17.
- [5] 齐相前, 李会鹏, 赵华, 等. 玉米粉炭基固体酸催化剂的制备及表征 [J]. 化工新材料, 2016, 44(11): 163-165.
- [6] Kumar V B, Pulidindi I N, Gedanken A. Selective conversion of starch to glucose using carbon based solid acid catalyst [J]. Renewable Energy, 2015, 78: 141-145.
- [7] Liang X. Novel magnetic carbon based solid acid for alkylation of benzene and dodecene [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 264: 251-257.
- [8] 陈诗渊, 曾丹林, 许可, 等. 接枝法制备磺酸基碳微球及其催化缩合反应的应用 [J]. 现代化工, 2017, 37(1): 88-91.
- [9] 陈诗渊, 曾丹林, 裴阳, 等. 碳基固体酸微球的制备及催化性能研究 [J]. 现代化工, 2016, 36(4): 89-92.
- [10] Deng H, Li X, Peng Q, et al. Monodisperse magnetic single-crystal ferrite microspheres [J]. Angewandte Chemie, 2005, 44(18): 2782-2785.
- [11] 汪君. 葡萄糖水热炭化及其活化特性研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2013.
- [12] 娄文勇, 蔡俊, 段章群, 等. 基于纤维素的固体酸催化剂的制备及其催化高酸值废油脂生产生物柴油 [J]. 催化学报, 2011, 32(11): 1755-1761.
- [13] Peng F, Zhang L, Wang H, et al. Sulfonated carbon nanotubes as a strong protonic acid catalyst [J]. Carbon, 2005, 43(11): 2405-2408.

收稿日期: 2017-07-17