

载硫活性炭脱汞性能及其反应机理研究

陶君¹,谷小兵¹,李娜²,段钰峰²

(1. 大唐环境产业集团股份有限公司,北京 100097;2. 东南大学 能源与环境学院 能源热转换及其过程测控教育部重点实验室,江苏 南京 210096)

摘要:以市售商业载硫活性炭为研究对象,在固定床实验台上进行汞吸附实验,分析吸附温度、入口汞浓度对其脱汞性能的影响,通过表征方法对失活前后吸附剂的物理化学性质进行对比,采用程序升温热脱附实验得到样品中吸附的汞形态,并探究其脱汞机理。结果表明:实验样品的适宜脱汞温度为 70 ℃,脱汞效率随着汞浓度的升高而降低;活性炭样品失活后比表面积下降,表面含氧官能团减少,非氧化态硫含量降低,其汞吸附形态以 HgS/HgO 为主;载硫活性炭样品对汞的吸附脱除主要依靠含氧官能团和含硫官能团的化学吸附作用。

关键词:载硫活性炭;脱汞;吸附;失活;机理

中图分类号:TQ534.9 文献标识码:A DOI:10.16146/j.cnki.rndlge.2020.02.028

[引用本文格式]陶君,谷小兵,李娜,等.载硫活性炭脱汞性能及其反应机理研究[J].热能动力工程,2020,35(2):201-207.
TAO Jun, GU Xiao-bing, LI Na, et al. Study on performance and reaction mechanism of the sulfur-loaded activated carbon [J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2020, 35(2): 201-207.

Study on Performance and Reaction Mechanism of the Sulfur-Loaded Activated Carbon

TAO Jun¹, GU Xiao-bing¹, LI Na², DUAN Yu-feng²

(1. Datang Environment Industry Group Co. Ltd., Beijing, China, Post Code: 100097;
2. Key Laboratory of Energy Thermal Conversion and Control of Ministry of Education,
School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing, China, Post Code: 210096)

Abstract: A commercial sulfur-loaded activated carbon was used as sorbent in this paper, and mercury adsorption experiments were carried out on a fixed-bed experimental device. The effects of adsorption temperature and inlet mercury concentration on the adsorbent performance of the sorbent were studied, and the physico-chemical properties of the sorbent before and after adsorption were compared. The mercury adsorption morphology of activated carbon was obtained by temperature programmed thermal desorption experiment, and the mechanism of mercury removal was also explored. The results showed that, the suitable mercury removal temperature is 70 ℃, and the mercury removal efficiency decreases with the increase of mercury concentration. After deactivation, the specific surface area decreases, the surface of the support is destroyed and the oxygen functional groups on the surface and the content of non-oxidized sulfur decrease. The main adsorption morphology of sulfur-loaded activated carbon is HgS. It is concluded that the removal of mercury by sulfur-loaded activated carbon is due to the chemical adsorption of oxygen-containing functional groups and sulfur-containing functional groups. .

Key words: sulfur-loaded activated carbon, demercurcation, adsorption, deactivation, mechanism

引言

烟道活性炭喷射技术(ACI)作为一种高效的汞污染控制技术,已经得到国内外的广泛认可,且在一些领域已经推广应用。但是,活性炭本身成本高昂,喷射技术用量较大,因此国内外的众多学者转而研究并开发经济高效的脱汞吸附剂^[1]。

通过活性炭表面担载硫可制备载硫活性炭,并且孔隙结构丰富,存在大量含氧官能团、含硫官能团,对汞具有很强的物理与化学吸附作用^[2-3]。在一定的反应条件下,硫原子能够以 C-S/C=S 等碳硫化合物的形式与碳基相互结合^[4]。当含有汞的气体流过时,载硫活性炭能够将其中的 Hg⁰(g)吸附至表面成为吸附态汞 Hg(s),活性炭表面担载的硫能够将汞氧化为 HgS,并且最终将其稳定沉积于活性炭的孔隙结构中。Nelson^[5]制备出一种载硫脱汞吸附剂,在硫掺杂过程中,吸附剂表面形成的单质硫和有机态硫能够为汞的吸附脱除提供活性位点。因此,吸附剂表面硫的赋存形态及微孔结构是影响其脱汞能力的重要因素。

本文以市售商业载硫活性炭为研究对象,通过固定床汞吸附实验研究了吸附温度、入口汞浓度等因素对其脱汞性能的影响;通过表征方法对比吸附剂失活前后的物理化学特性以及表面硫形态和含氧官能团,得到其失活原因;结合吸附的汞形态分析阐明载硫活性炭的吸附机理,为指导载硫活性炭吸附剂的应用提供理论依据。

1 模拟固定床吸附实验

1.1 实验方法

选取商业载硫活性炭为原料,利用玛瑙研钵破碎研磨,并使用标准筛筛选获得 56~106 μm 粒径范围内的样品,记为 SAC。SAC 经固定床汞吸附实验后,在 30 min 内汞穿透率始终维持在 95% 以上视为失去活性,记为 USAC。

对实验中所选用的样品进行比表面积和孔隙结构测定,测试仪器为全自动比表面积及孔隙度分析仪(Micromeritics,美国),型号为 ASAP2020M 型。为了对样品的表面微观形貌进行观察和分析,实验

采用的仪器为 S-4800 扫描电子显微镜(Hitachi,日本),通过 SEM 图像得到样品表面形貌,进而更加清晰地了解其物理化学性质。实验所用样品表面存在大量含氧官能团和含硫官能团,为了对这些官能团进行定性分析,需要对其微观表面进行扫描观察,对此实验选用的扫描仪器为 X 射线光电子能谱分析仪(XPS)。利用 XPS peak 专业分峰软件,根据不同种类官能团的结合能不同的原理,对碳和硫的 XPS 表征图像进行分峰拟合。

1.2 实验装置

汞吸附实验在模拟固定床汞吸附实验台上进行,如图 1 所示。配气及流量控制系统(MFC)使用模拟烟气(主要成分为 N₂),分为两路,一路作为平衡气体,一路作为汞渗透管的载气。在汞蒸气发生系统中,汞渗透管密封在 U 型高硼硅玻璃管内(VICI Metronics,美国),对其进行加热能够稳定产生汞蒸气,加热过程由 HH-501 型数控恒温水浴锅实现。N₂与汞蒸气一起在预混室中混合,并加热到固定床预设反应温度,进入固定床反应器进行吸附,即构成了模拟汞吸附系统。在汞浓度在线分析系统中,含汞气体由 EMP-2/WLE-8 在线测汞仪(NIC,日本)进行汞浓度测量,测量后的气体通入装有活性炭的尾气处理装置,经吸附处理后排出室外,即构成尾气处理系统。

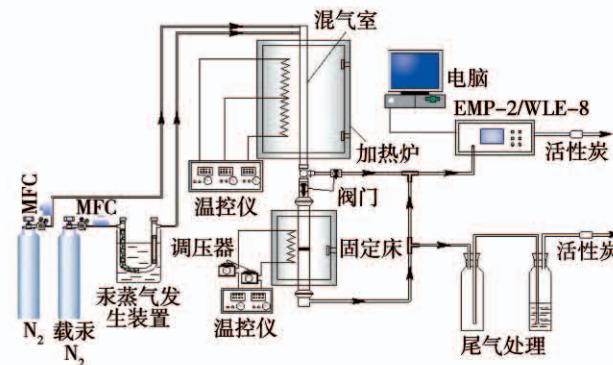


图 1 模拟固定床吸附实验系统图

Fig. 1 Schematic diagram of fixed bed system

模拟固定床汞吸附实验是在 N₂气氛下进行的,载汞 N₂ 流量为 200 mL/min,模拟烟气总流量 2 L/min,吸附剂添加量为 25 mg,粒径为 56~106 μm,吸附入口 Hg⁰浓度为 35 μg/m³,反应时间

为 120 min, 吸附温度为 100 ℃。

1.3 评价参数

吸附剂性能常用汞穿透率和单位质量吸附量进行评价。

汞穿透率 η 为固定床反应系统出口 Hg^0 浓度与入口 Hg^0 浓度的比值。同工况条件下, 梅穿透率越低表示吸附剂的汞吸附性能越好。

$$\eta = \frac{C_{out}}{C_{in}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_{in} —入口 Hg^0 浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$; C_{out} —出口 Hg^0 浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

单位质量汞吸附量 q 为从吸附开始到 t 时刻为止, 单位质量吸附剂吸附的汞量。

$$q = \frac{\left[\int_0^t (C_{in} - C_{out}) dt \right] Q}{m} \quad (2)$$

式中: Q —模拟烟气体积流量, m^3/min ; t —吸附时间, min; m —吸附剂质量, g。

2 结果与分析

2.1 脱汞性能

2.1.1 吸附温度

图 2 和图 3 分别为 SAC 在不同吸附温度下吸附脱汞的穿透曲线和单位质量累积汞吸附量曲线, 吸附温度分别为 26、70、100 和 130 ℃。

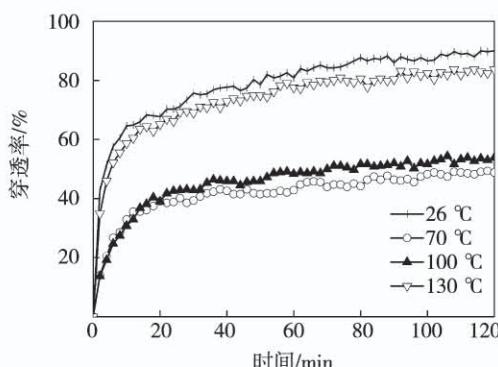


图 2 吸附温度对 Hg^0 穿透率的影响

Fig. 2 Effect of adsorption temperature on mercury breakthrough rate

由图可知, 在 26 ℃ 时脱汞效果最差, 70 ℃ 时脱汞效果最好, 在 70 ~ 130 ℃ 时, 吸附温度越高, Hg^0 穿透率越高, 脱汞效率越低。70 ℃ 时的单位质量累积汞吸附量为 207.1 $\mu\text{g}/\text{g}$, 分别为 26、100 和 130 ℃ 时

的汞吸附量的 2.83 倍、1.09 倍和 2.06 倍。载硫活性炭在脱汞过程中既存在物理吸附又存在化学吸附。在 26 ℃ 时, 吸附剂的脱汞反应以物理吸附为主, 因此吸附效果较差。当反应温度升高到 70 ℃ 时, 系统中主要发生化学吸附, 活性炭的脱汞性能明显改善。但当反应温度进一步升高时, 物理吸附量的降低和化学平衡的逆向移动造成汞穿透率增加。此外, 当反应温度高于硫的熔点时, 液态的硫与汞之间的化学键结合力减弱, 不利于气态汞的吸附结合^[6~7]。

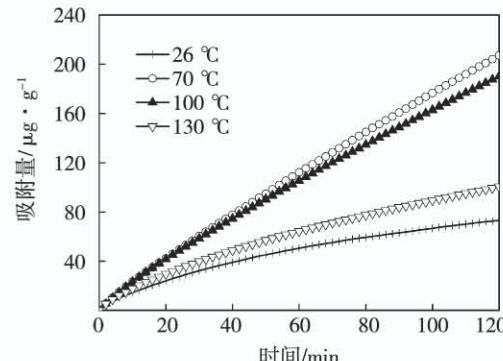


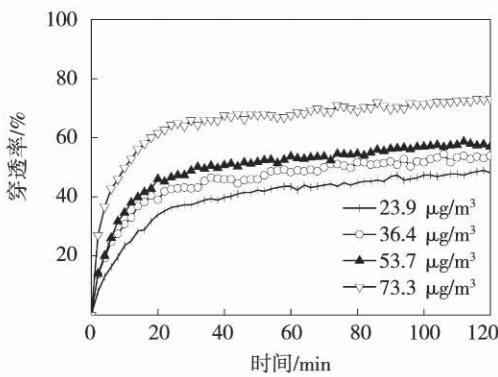
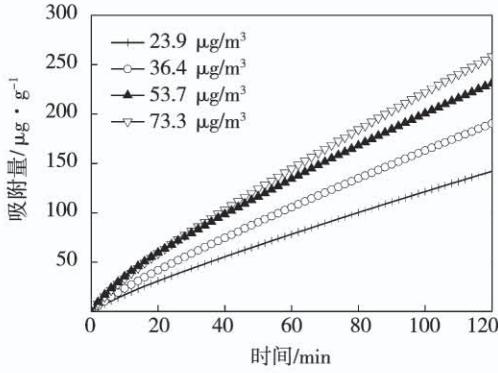
图 3 吸附温度对 Hg^0 吸附量的影响

Fig. 3 Effect of adsorption temperature on mercury adsorption capacity

2.1.2 入口汞浓度

图 4 和图 5 分别为 SAC 在不同入口 Hg^0 浓度下吸附脱汞的穿透曲线和单位质量累积汞吸附量曲线, 固定床入口 Hg^0 浓度分别为 23.9、36.4、53.7 和 73.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

在吸附初始阶段, 入口 Hg^0 浓度越高, 吸附剂对汞的脱除率越低, 并且汞脱除效果也受到抑制。可能是由于吸附剂用量少, 当 Hg^0 浓度过高且停留时间较小时, 气氛中的 Hg^0 还未与载硫活性炭进行吸附反应, 就快速穿过吸附层。此外, Hg^0 浓度的增加提高了吸附剂的初始汞吸附速率, 这是因为入口 Hg^0 浓度的升高增强了 Hg^0 分子扩散到吸附剂表面微孔中的驱动力, 致使吸附反应平衡正向移动。由此可知, 在实际工业应用过程中需要了解烟气中的 Hg^0 浓度, 进而合理调节吸附剂的喷射用量。这一实验结果有助于实现吸附剂脱汞效率的提升和活性炭利用率的最大化^[8]。

图 4 入口汞浓度对 Hg^0 穿透率的影响Fig. 4 Effect of Hg^0 concentration on mercury breakthrough rate图 5 入口汞浓度对 Hg^0 吸附量的影响Fig. 5 Effect of Hg^0 concentration on mercury adsorption capacity

2.2 理化特性

2.2.1 孔隙结构

载硫活性炭样品失活前后的孔结构参数如表 1 所示。

表 1 吸附剂孔结构参数

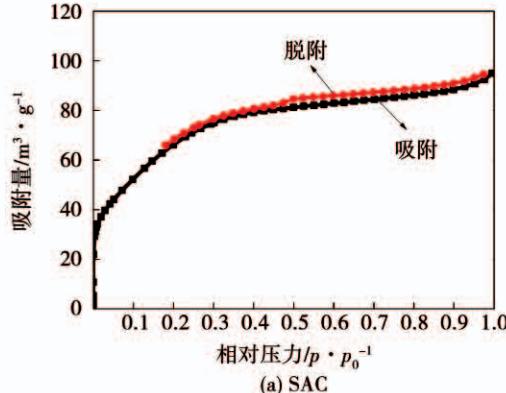
Tab. 1 Specific surface area and structure parameters of SAC and USAC

参数	SAC	USAC
比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	253.50	246.48
微孔容积/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0.0960	0.0995
总孔容积/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0.1458	0.1451
微孔容积比/%	65.8230	68.5796
平均孔径/nm	2.3001	2.3544

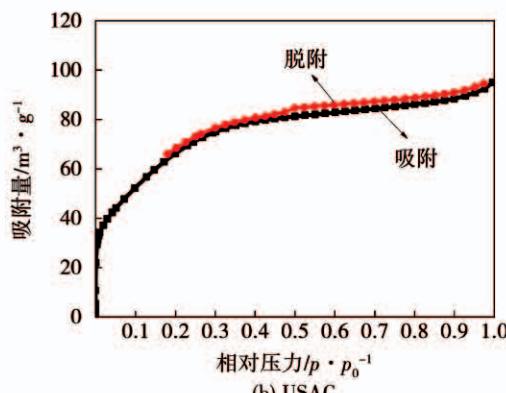
原始样品比表面积达到 $253.5 \text{ m}^2/\text{g}$, 微孔容积为 $0.096 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。吸附剂比表面积较大, 孔隙结构发

达, 具有微孔吸附剂的特征。失活样品的比表面积降低为 $246.48 \text{ m}^2/\text{g}$, 微孔容积与平均孔径均有所增加但增加幅度较小, 总孔容积几乎不变。此外, 样品的微孔容积比达到 65.823%, 说明活性炭具有优良的物理吸附能力。汞吸附过程对吸附剂的比表面积造成了轻微破坏, 但有利于微孔的产生^[9]。

国际理论与应用化学联合会将多孔吸附剂按照孔径分为 3 类: 孔直径小于 2 nm 的为微孔吸附剂, 介于 2~50 nm 的为中孔吸附剂, 大于 50 nm 的属于大孔吸附剂。图 6 为载硫活性炭失活前后 N_2 吸附、脱附等温曲线。两条曲线均属于 I 型等温线, 说明实验所用样品为微孔吸附剂。吸附容量在低相对压力下上升速度较快, 在中等相对压力下则相对缓慢, 高相对压力下达到一极限值, 渐进接近直线 $p/p_0 = 1$ 。分析原因发现, 微孔孔隙只有几个分子大小, 吸附剂孔壁形成重叠的强位能, 在低相对压力下吸附量较大。



(a) SAC



(b) USAC

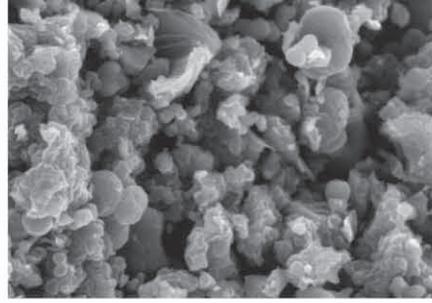
图 6 SAC/USAC 样品 N_2 吸附、脱附等温线Fig. 6 N_2 adsorption / desorption line of SAC and USAC

由表 1 可以看出, USAC 的微孔容积有所提高, 微孔内孔壁的吸附力场叠加的吸附势更强, 因此图

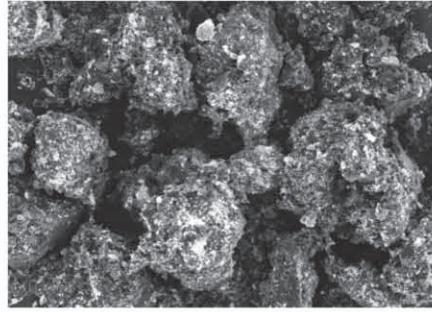
6(b)中低相对压力下的吸附容量比图6(a)高。吸附量的缓慢增加表明样品中存在一定数量的中孔和大孔,并在中孔和大孔中发生多层吸附或毛细凝聚^[10]。

2.2.2 微观样貌

图7为载硫活性碳吸附剂失活前后的SEM图像对比。可以看出,SAC吸附剂具有发达的孔隙结构,活性炭颗粒表面光滑均匀,孔堵塞现象不明显。说明在载硫活性炭的制备过程中,小分子的硫元素均匀分布并进入窄孔粘附在孔壁上,对吸附剂的比表面积影响较小。富汞的USAC样品颗粒较大,表面较为粗糙,存在多颗粒粘连,说明汞吸附过程对活性炭载体存在不良影响,产生了一定的破坏作用^[11]。



(a) SAC



(b) USAC

图7 活性炭SEM图像

Fig. 7 SEM image of SAC and USAC

2.2.3 表面官能团

通过XPS测试方法对载硫活性炭表面特性进行表征,探究官能团对汞吸附作用的影响机制。图8(a)为原始样品的碳原子1s轨道(C1s)电子被激发所测光电子能量谱图以及分峰拟合结果。由图可知,样品表面含氧官能团较为丰富,在284.78、285.50、286.58和288.14 eV的结合能位置,分别存在C-C/C-H、C-O(羟基)、C=O(羰基)和

COOH/C(O)-O-C(羧基或酯基)的峰值^[12]。羧基和酯基作为两种含氧官能团,有利于提高汞脱除效率,这是因为其能够为Hg⁰的吸附脱除提供化学活性位^[13]。图8(b)为原始样品的硫原子2p轨道(S2p)电子被激发所测光电子能量谱图及其分峰拟合的结果。通过对实验图进行分析可以看出,当结合能分别为163.13、164.22、164.50、165.40、168.35和170.29 eV时,存在峰值,这些位置的峰分别对应二硫化物(S₂²⁻)、噻吩(S_{th})、亚砜(R₂SO)、单质硫(S⁰)、砜(R₂SO₂)以及硫酸盐(SO₄²⁻),利于汞氧化的非氧化态硫包括二硫化物、硫化物和亚砜,而其余的硫形态如砜、硫酸盐则属于价态较高的氧化态硫,对汞的氧化脱除作用不大^[14]。前述的非氧化态硫由于硫原子价态较低,未配对的电子较多,能够与Hg⁰发生化学反应,促进其氧化脱除。

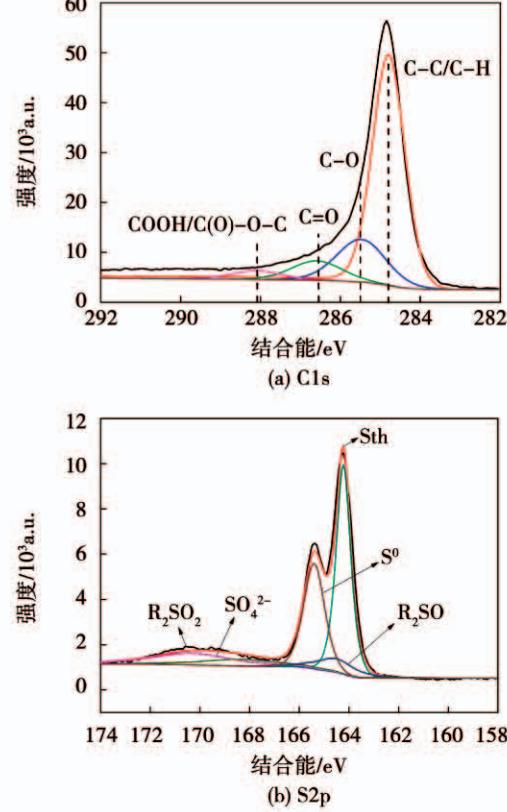


图8 SAC-XPS谱图

Fig. 8 XPS spectra of SAC

图9(a)为失活样品的C1s谱图以及分峰拟合结果。可以看出,吸附剂失活后峰型有所改变,且峰值结合能位置稍有偏移,峰值强度仅为原样峰值强度的二分之一。吸附反应过程中,含氧官能团对

Hg^0 的吸附脱除起到重要作用,因此含量降低。图 9 (b) 为失活样品的 S2p 谱图以及分峰拟合的结果。可以看出,总硫强度降低,砜和硫酸盐的峰变宽。说明在汞吸附过程中存在非氧化态硫向氧化态硫的转变过程,同时证明了非氧化态硫对 Hg^0 的吸附脱除存在促进作用。此外,在结合能为 163.00 eV 的位置增加了一个二硫化物 (S_2^{2-}) 的特征峰,具体反应机理有待进一步研究。

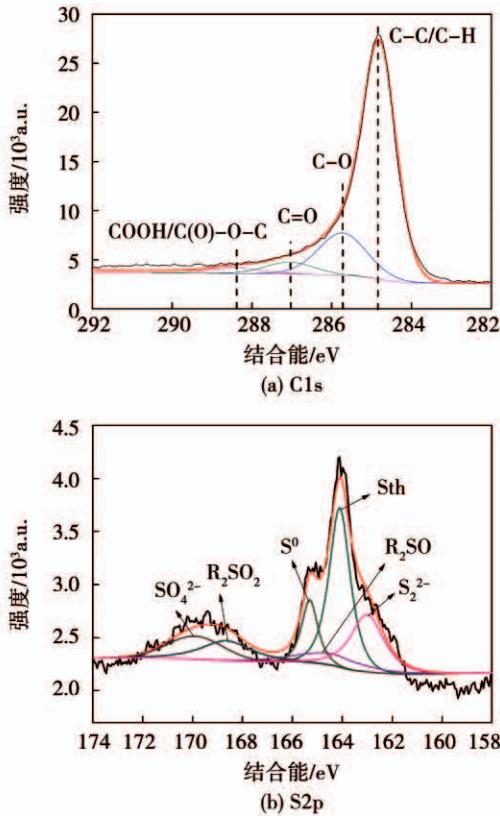


图 9 USAC - XPS 谱图

Fig. 9 XPS spectra of USAC

综上所述,通过分析吸附剂失活前后表面官能团的变化规律,可以认为吸附剂的失活是由于其表面含氧官能团与含硫官能团的损失。

2.3 脱汞机理

吸附剂表面吸附的汞形态由程序升温脱附实验 (TPD) 进行验证。实验气氛为 N_2 , 升温速率设定为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 实验结果如图 10 所示。

由图 10 可知,吸附态汞开始释放的初始温度接近 $200\text{ }^\circ\text{C}$, 当温度进一步提升,汞的释放产生了较为明显的脱附峰:264 和 $355\text{ }^\circ\text{C}$ 的脱附峰对应 HgO , 这是由于炭基表面的 $\text{C}=\text{O}$ (羰基) 和 $\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}$

(酯基)与 Hg^0 反应后生成的; $302\text{ }^\circ\text{C}$ 对应的脱附峰对应 HgS , 这可能是含硫官能团吸附 Hg^0 后生成的^[13]。因此,气态汞在载硫活性炭脱汞吸附剂上的结合形态以 HgO 和 HgS 为主^[15]。考虑到载硫活性炭吸附剂的孔隙结构特性,在低温条件下,载硫活性炭表面仍然存在少量的以物理吸附方式吸附的 Hg^0 。

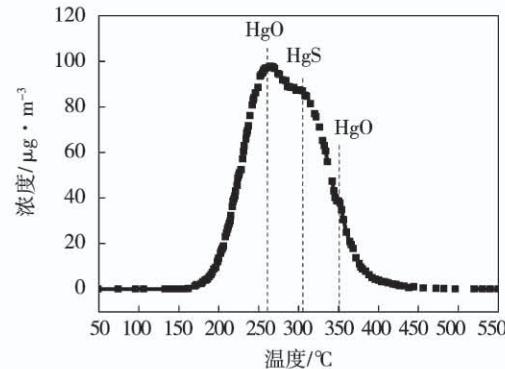


图 10 程序升温脱附结果

Fig. 10 Temperature programmed desorption results

有研究发现,载硫活性炭能够实现对气态汞的吸附脱除,在于硫原子自身存在孤电子,能够与 Hg^0 形成共价键,或以初始附着点进行吸附。因此,硫与汞的吸附可归为 3 个步骤:汞的氧化、电子转移、电子重排。首先,C 原子与 S 原子以单键的形式连接, Hg^0 被氧化成 Hg^{2+} 后与 S 原子共用两对电子,形成 $\text{Hg}=\text{S}$ 双键;然后, $\text{Hg}=\text{S}$ 双键中的一个电子逃离转移至 C-S 单键上; Hg 原子与 C 原子分别各拥有一个自由电子,二者以 $\text{C}-\text{Hg}$ 键的形式相互结合^[16]。而硫酸盐等氧化态硫脱汞效果较差,原因在于其自身价态较高,没有空缺的电子对;反之,非氧化态硫存在未配对的孤对电子,有助于其与 Hg^0 反应进而将其吸附脱除^[17]。

3 结 论

(1) 载硫活性炭的失活机理在于比表面积下降,载体表面产生破坏作用,因此影响其物理吸附效果;表面含氧官能团减少、非氧化态硫含量下降,都会影响其化学吸附效果。

(2) 载硫活性炭含有较多的碳、硫、氧元素。碳基载体颗粒较大且存在一些孔隙,硫元素颗粒较小且分布均匀而致密,能够与碳基紧密结合,利于吸附

剂对汞的化学吸附。

(3) 实验条件下,载硫活性炭的脱汞效率随温度升高呈现先升高后降低的变化,最佳脱汞温度为70 ℃。载硫活性炭的脱汞效率随入口初始汞浓度的升高而降低。

(4) 载硫活性炭吸附剂的汞吸附形态主要为HgS和HgO。在低温条件下,载硫活性炭表面仍然存在少量的以物理吸附方式吸附的Hg⁰。

参考文献:

- [1] LEE S H, RHIM Y J, CHO S P, et al. Carbon-based novel sorbent for removing gas-phase mercury [J]. Fuel, 2006, 85 (2): 219 – 226.
- [2] 洪亚光,段钰锋,朱纯,等.载硫椰壳活性炭喷射脱汞实验研究[J].工程热物理学报,2015,36(5): 1135 – 1139.
HONG Ya-guang, DUAN Yu-feng, ZHU Chun, et al. Experimental study on mercury adsorption of S-impregnated coconut shell activated carbon byduct injection [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2015, 36(5): 1135 – 1139.
- [3] GARCIA M, SERRANO G, FRANCO A, et al. Adsorption of cadmium by sulphur dioxide treated activated carbon [J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, 103(1/2): 141 – 152.
- [4] HUMERES E, PERUCH M, MOREIRA R, et al. Reactive intermediates of the reduction of SO₂ on activated carbon [J]. Phys Org Chem, 2003, 16: 824 – 830.
- [5] NELSON S G. Sorbents and methods for the removal of mercury from combustion gases [P]. US: US6953494, 2005 – 10 – 11.
- [6] JURNG J, LEE T G, LEE G W, et al. Mercury removal from incineration flue gas by organic and inorganic adsorbents [J]. Chemosphere, 2002, 47(9): 907 – 913.
- [7] YAN R, LIANG D T, TSEN L, et al. Bench-scale experimental evaluation of carbon performance on mercury vapour adsorption [J]. Fuel, 2014, 83(17/18): 2401 – 2409.
- [8] 吕维阳,刘盛余,能子礼超,等.载硫活性炭脱除天然气中单质汞的研究[J].中国环境科学,2016,36(2): 382 – 389.
LYU Wei-yang, LIU Sheng-yu, NAI Zi-lichao, et al. Remove elemental mercury by sulfur-impregnated activated carbon in natural gas [J]. China Environmental Science, 2016, 36(2): 382 – 389.
- [9] YAN T Y. Mercury removal from oil by reactive adsorption [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1996, 35 (10): 3697 – 3701.
- [10] 陈涌英,葛家澍,林志军.吸附与催化[M].河南:河南科学技术出版社,2001.
- [11] CHEN Song-ying, GE Jia-shu, LIN Zhi-jun. Adsorption and catalysis [M]. Henan: Henan science and technology press, 2001.
- [12] PUZIY A M, PODDUBNAYA O I, SOCHA R P, et al. XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons [J]. Carbon, 2008, 46(15): 2113 – 2123.
- [13] DU Hong-fei, DUAN Yu-feng, SHE Min. Research on pyrolysis process of high sulfur petroleum coke and the changes of sulfur species [J]. Chemical industry and engineering progress, 2016, 35 (8): 2420 – 2426.
- [14] SUN P, ZHANG B, ZENG X B, et al. Deep study on effects of activated carbon's oxygen functional groups for elemental mercury adsorption using temperature programmed desorption method [J]. Fuel, 2017, 200: 100 – 106.
- [15] 杜亚平,张德祥,毛清龙,等.石油焦原料性质及炭化工艺对活性炭性能的影响[J].石油炼制与化工,2002,33(11): 36 – 40.
DU Ya-ping, ZHANG De-xiang, MAO Qing-long, et al. Effect of petroleum coke property and carbonization process on performance of activated carbon [J]. Petroleum processing and petrochemicals, 2002, 33(11): 36 – 40.
- [16] RUMAYOR M, FERNANDEZ M, LOPEZ A, et al. Application of mercury temperature programmed desorption (Hg TPD) to ascertain mercury/char interactions [J]. Fuel Processing Technology, 2015, 132: 9 – 14.
- [17] YAO Y, VELPARI V, ECONOMY J. Design of sulfur treated activated carbon fibers for gas phase elemental mercury removal [J]. Fuel, 2014, 116: 560 – 565.
- [18] 高洪亮,周劲松,骆仲泱,等.改性活性炭对模拟燃煤烟气中汞吸附的实验研究[J].中国电机工程学报,2007,27(8): 26 – 30.
GAO Hong-liang, ZHOU Jin-song, LUO Zhong-yang, et al. Experimental study on Hg vapor adsorption of modified activated carbons in simulated flue gas [J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27 (8): 26 – 30.

(王治红 编辑)