

学校编码: 10384

分类号 密级

学号: 22620081151561

UDC

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

改性活性炭的表面分析及其对
Hg⁰ 吸附作用的研究

**Study on the Characterization of Activated Carbon and
Its Effect on the Adsorption of Hg⁰**

申 华 臻

指导教师姓名: 罗津晶副教授

专 业 名 称: 环境工程

论文提交日期: 2011 年 6 月

论文答辩时间: 2011 年 6 月

学位授予日期: 2011 年 6 月

答辩委员会主席:

评 阅 人:

2011 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（）课题（组）的研究成果，获得（）课题（组）经费或实验室的资助，在（）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月

目录	
摘要.....	VI
Abstract.....	X
表索引.....	XII
List of tables.....	XIII
图索引.....	XIV
List of figures.....	XV
第一章 绪论	1
1.1 研究背景	2
1.1.1 大气汞污染源的划分.....	2
1.1.2 煤炭的使用造成大气汞污染的严重排放.....	2
1.1.3 燃煤电厂造成的汞污染排放.....	4
1.2 国内外控制燃煤电厂大气汞污染现状	6
1.2.1 燃煤电厂汞污染控制的难点和主要途径.....	6
1.2.2 洗煤技术.....	6
1.2.3 湿法脱硫装置（WFGD）	7
1.2.4 活性炭简介.....	8
1.2.5 注入活性炭技术的研究现状.....	10
1.2.5.1 提高活性炭的吸附容量的改性方法.....	10
1.2.5.2 温度对活性炭吸附容量的影响.....	11
1.2.5.3 入口浓度对活性炭饱和吸附容量的影响.....	11
1.2.5.4 动力速率的限制.....	11
1.2.5.5 活性炭颗粒大小影响.....	11

1.2.5.6 烟气组分对于活性炭吸附容量的影响.....	11
1.2.5.7 飞灰对于吸附影响.....	11
1.3 活性炭改性方法国内外研究现状	12
1.3.1 载卤素活性炭.....	12
1.3.2 载硫活性炭.....	13
1.3.3 载贵金属活性炭.....	13
1.3.4 载金属氧化物活性炭.....	13
1.3.5 氧化改性活性炭.....	14
1.3.6 不同前驱体的活性炭改性.....	14
1.4 对活性炭表征方法	15
1.4.1 比表面积和孔径分布分析.....	15
1.4.2 Boehm 滴定法	18
1.4.3 傅里叶转化红外光谱法.....	19
1.4.4 X 射线光电子能谱法.....	19
1.4.5 程序升温脱附法.....	20
1.4.6 电子扫描电镜法.....	20
1.5 本课题的选题思路和主要研究内容	20
1.5.1 改性活性炭应用的缺点.....	20
1.5.2 本课题的研究回溯.....	21
1.5.3 本课题的研究意义、内容和技术路线图.....	22
1.6 本章小结	24
第二章 实验材料、仪器与研究方法	25
2.1 实验材料与仪器	25
2.1.1 实验主要仪器.....	25
2.1.2 主要实验试剂.....	26

2.1.3 实验材料.....	26
2.2 改性活性炭的制备	26
2.2.1 活性炭的洗涤.....	26
2.2.2 高温加热制备去除含氧官能团的活性炭.....	27
2.2.3 苯甲酸浸渍法制备改性活性炭.....	27
2.2.4 改性活性炭的表征.....	28
2.2.4.1 Boehm 滴定法	28
2.2.4.1.1 Boehm 滴定法步骤	28
2.2.4.2 Boehm 滴定法的注意事项	28
2.2.4.2 程序升温脱附实验.....	28
2.2.4.3 FTIR 法分析活性炭.....	29
2.2.4.4 加热改性活性炭 BPLCX 的 Boehm 滴定	29
2.2.4.5 电子显微扫描电镜分析.....	29
2.2.4.6 X 射线能谱分析.....	30
2.3 吸附饱和活性炭的表征方法	30
2.3.1 苯甲酸汞、氧化汞的制备.....	30
2.3.2 各活性炭样品对 Hg ⁰ 的吸附影响实验.....	31
2.3.3 吸附饱和活性炭的制备.....	31
2.3.4 吸附饱和活性炭的表征方法.....	33
2.3.4.1 表征方法简介.....	33
2.3.4.2 红外检测 Hg ⁰ 吸附饱和的活性炭.....	34
2.3.4.3 TPD 检测吸附 Hg ⁰ 饱和后的活性炭	34
2.3.4.4 XPS 检测 Hg ⁰ 吸附饱和后的活性炭	34
2.4 本章小结	34
第三章 改性活性炭制备与表征	35
3.1 实验结果与讨论	35

3.1.1 负载活性炭的制备.....	35
3.1.2 比表面积分析仪对改性和未改性活性炭的测定.....	35
3.1.3 Boehm 滴定法测定各活性炭样品.....	38
3.1.4 程序升温脱附实验对活性炭样品的研究.....	40
3.1.4.1 BPL 和 BPL1000 的 TPD 实验.....	40
3.1.4.2 BPL 和 BPLCXs 的 TPD 实验.....	42
3.1.5 FTIR 检测 BPL、BPL1000 和 BPLCXs.....	45
3.1.5.1 FTIR 对 BPL 和 BPL1000 的检测.....	45
3.1.5.2 BPL 和 BPLCXs 的 FTIR.....	46
3.1.5.3 比较稀释倍数 200 倍, 不同 KBr 作为背景的活性炭比较.....	47
3.1.5.4 比较不同的 FTIR 得到的红外谱图.....	47
3.1.5.5 FTIR 对负载高浓度苯甲酸的活性炭的检测.....	48
3.1.6 加热改性活性炭 BPLCX 的 Boehm 滴定.....	50
3.1.7 XPS 对 BPL 和 BPLCXs 的检测.....	51
3.1.8 SEM 对 BPL 和 BPLCXs 的考察.....	53
3.2 本章小结.....	56
第四章 活性炭样品对烟气中 Hg⁰ 吸附影响研究.....	58
4.1 含氧官能团对 Hg ⁰ 吸附影响研究.....	58
4.2 吸附汞饱和后的活性炭检测.....	61
4.2.1 红外检测.....	62
4.2.2 脱附实验研究.....	63
4.2.3 活性炭样品 XPS 结果.....	64
4.3 本章小结.....	65
第五章总结与展望.....	67
5.1 全文总结.....	67

5.2 本文的创新点	67
5.3 本文不足之处	68
5.4 实验展望	68
参考文献.....	69
科研成果.....	74
致谢.....	75

厦门大学博硕士学位论文摘要

Contents

Abstract.....X

CONTENTS.....XII

LIST OF TABLES AND FIGURES XIII

Chapter1 Introduction.....1

1.1 Background2

1.1.1 Categories of Atmospheric Mercury Pollution2

1.1.2 Atmospheric Mercury Pollution Caused by Fired Coal.....2

1.1.3 Mercury Pollution Caused by Coal-Fired Power Station.....4

1.2 Current Research on Control of Hg Pollution in Power Station6

1.2.1 Main Solutions and Difficulty for Hg Control in Power Station6

1.2.2 Coal Cleaning Technology.....6

1.2.3 Wet Flue Gas Device(WFGD)7

1.2.4 Introduction of Activated Carbon8

1.2.5 Current Research on Activated Carbon Injection10

1.2.5.1 Preparations of Modified Activated Carbon10

1.2.5.2 Effect of Temperature11

1.2.5.3 Effect of Inlet Hg Concentration.....11

1.2.5.4 Limit by Dynamic Reaction Rate11

1.2.5.5 Effect of Size of Activated Carbon11

1.2.5.6 Effect of Flue Gas Components11

1.2.5.7 Effect of Fly Ash.....11

1.3 Current Research on Preparation of Modified Activated Carbon.....12

1.3.1 Halogen-Modified Activated Carbon.....12

1.3.2 Sulfur-Modified Activated Carbon13

1.3.3 Noble Metal-Modified Activated Carbon13

1.3.4 Metal Oxide-Modified Activated Carbon13

1.3.5 Oxidation-Modified Activated Carbon14

1.3.6 Different Precursor of Activated Carbon14

1.4 Characterization Methods.....15

1.4.1 Surface Area and Pore Size Distribution15

1.4.2 Boehm Titration18

1.4.3 Fourier Transform Infrared Spectrum.....19

1.4.4 X-Ray Photoelectron Spectroscopy19

1.4.5 Temperature Programmed Desorption20

1.4.6 Scanning Electron Microscopy20

1.5 Research Topic and Contents.....	20
1.5.1 Advers Effect of Modified Activated Carbon	20
1.5.2 Introduction of Pre-Research	21
1.5.3 Significance, Technical Route and Contents.....	22
1.6 Summary.....	24
Chapter2 Experimental Instrument, Reagents and Research Methods	25
2.1 Experimental Reagents and Instruments	25
2.1.1 Main Experimental Instruments.....	25
2.1.2 Main Experimental Reagents.....	26
2.1.3 Main Experimental Materials	26
2.2 Preparation of Modified Activated Carbon.....	26
2.2.1 Activated Carbon Cleaning	26
2.2.2 High Temperature Heat	27
2.2.3 Benzoic Acid Loading Activated Carbon	27
2.2.4 Characterization of Samples	28
2.2.4.1 Boehm Titration	28
2.2.4.1.1 Steps of Boehm Titration	28
2.2.4.1.2 Boehm Titration Experimental issues	28
2.2.4.2 Temperature Programmed Desorption.....	28
2.2.4.3 Fourier Transform Infrared Spectrum.....	29
2.2.4.4 Boehm Titration of Pre-heat BPLCX.....	29
2.2.4.5 Scanning Electron Microscopy	30
2.2.4.6 X-ray Photoelectron Spectroscopy	30
2.3 Characterization of Mercury Adsorbed Activated Carbon	30
2.3.1 Preparation of Benzoic Acid Mercury and Mercury Oxide	30
2.3.2 Experiment of Hg ⁰ adsorption	31
2.3.3 Preparation of Mercury Adsorbed Activated Carbon.....	31
2.3.4 Characterization of Mercury Adsorbed Activated Carbon.....	33
2.3.4.1 Introduction of Characterization	33
2.3.4.2 Fourier Transform Infrared Spectrum.....	34
2.3.4.3 Temperature Programmed Desorption	34
2.3.4.4 X-ray Photoelectron Spectroscopy	34
2.4 Summary.....	34
Chapter3 Results of Preparation and Characterization	35
3.1 Results and Discussion.....	35

3.1.1 Preparation of Modified Activated Carbon.....	35
3.1.2 Surface Area and Pore Distribution	35
3.1.3 Boehm Titration	38
3.1.4 Temperature Programmed Desorption	40
3.1.4.1 TPD for the BPL and BPL1000	40
3.1.4.2 TPD for BPLCXs	42
3.1.5 Fourier Transform Infrared Spectrum.....	45
3.1.5.1 FTIR for BPL and BPL1000	46
3.1.5.2 FTIR for BPLCXs.....	47
3.1.5.3 Effect of Dilution and Different KBr	47
3.1.5.4 Effect of Different FTIR Instruments	48
3.1.5.5 Effect of High Concentration of Benzoci Acid.....	49
3.1.6 Boehm Titration of Pre-Heat BPLCX.....	50
3.1.7 X-ray Photoelectron Spectroscopy	51
3.1.8 Scanning Electron Microscopy	53
3.2 Summary.....	56
Chapter4 Influence of Modified Activated Carbon on Hg Adsorption	58
4.1 Oxygen Function Groups on Adsorption Capacity.....	58
4.2 Determination of Mercury Adsorbed Activated Carbon.....	61
4.2.1 Fourier Transform Infrared Spectrum.....	62
4.2.2 Desorption Experiment	63
4.2.3 X-ray Photoelectron Spectroscopy	64
4.3 Summary.....	65
Chapter5 Thesis Summary	67
5.1 Conclusion	67
5.2 Innovation.....	67
5.3 Inadequate	68
5.4 Future Research	68
References	69
Research Publications.....	74
Acknowledgements	75

摘要

本文探讨了苯甲酸浸渍法如何改变改性活性炭表面含氧官能团的种类与数量以及其在 140 °C 下对烟气中 Hg^0 的吸附作用影响。

燃煤电厂因为煤种、燃烧炉、除尘设备等不同导致 Hg^0 的排放量不同。烟气中因 Hg^0 的浓度低、烟道温度高增加了活性炭注入法治理 Hg^0 污染的难度，不能使活性炭如同治理垃圾焚烧厂的汞污染排放一样可以吸附大量的汞。因此提高活性炭对烟气中 Hg^0 的吸附能力成为解决燃煤电厂的 Hg^0 排放污染的重要途径。

苯甲酸浸渍法制备的改性活性炭经证实有效地提高了对 Hg^0 的饱和吸附容量。本实验安装了在 N_2 氛围下，设置进口汞浓度为 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，温度为 140 °C 的汞排放吸附装置。未改性活性炭 (BPL) 的饱和吸附容量 $10.6 \mu\text{g}/\text{g}$ ，穿透时间 71 min，改性活性炭 (BPLCX2) 的饱和吸附容量为 $46 \mu\text{g}/\text{g}$ ，穿透时间为 374 min。此反应为不可逆的化学反应，因为吸附温度和脱附温度 (190 °C) 不同。

改性活性炭吸附性能的提高与改性活性炭的制备方法密切相关。首先，BPL 经过了 1000 °C 加热，(记为 BPL1000)，BPL1000 的微孔比表面积由 BPL 的 $582.33 \text{ m}^2/\text{g}$ 降至 $460.7112 \text{ m}^2/\text{g}$ ，而更为重要的是 BPL1000 的含氧官能团也被分解。

当表面电子因含氧官能团的分解再次形成离域电子后，BPL1000 的表面活性增加。BPL1000 浸渍于苯甲酸溶液中，一部分苯甲酸被 BPL1000 物理吸附在表面，另一部分苯甲酸会被 BPL1000 化学吸附，生成了各种含氧官能团如羧基、内酯基、酚羟基。通过 Boehm 滴定法、傅里叶转化红外光谱法 (FTIR)、程序升温脱附法 (TPD)、X 射线光电子能谱法 (XPS) 鉴定了改性活性炭表面的含氧官能团。

活性炭表面含氧官能团是如何对 Hg^0 的吸收起到促进作用，对吸附饱和后的 BPLCX2 进行表征发现，Hg 不会在活性炭表面以苯甲酸汞的方式被吸收，通过 XPS 谱图得到了 Hg 在活性炭表面的内核电子能量。

关键词：活性炭 苯甲酸 汞 含氧官能团

Abstract

This article discussed the benzoic acid activated carbon which changes the kinds and content of oxygen-function groups on the surface of activated carbon and the effect of that on the adsorption for Hg^0 in flue gas.

The amount of Hg^0 emissions varied greatly by the coal-fired power station due to the difference of coal-type, boilers and pollution controllers, etc. Compared with the higher efficiency in the waste incineration, the lower efficiency of activated carbon injection, which can't adsorb as much the mercury as it did in waste incineration, was caused by low mercury concentration, high temperature in flue gas. Therefore improving adsorption capacity was developed to capture more Hg^0 by activated carbon in flue gas.

The higher capacity for Hg^0 was verified to improve the capacity for Hg^0 by the benzoic acid activated carbon. In this experiment a fixed reactor tested the virgin activated carbon (BPL) and benzoic acid activated carbon (BPLCX). The BPLCX' capacity and penetration time rose to 46 $\mu\text{g/g}$ and 374 mins from 10.6 $\mu\text{g/g}$ and 71 mins. The adsorption reaction referred to a chemisorption because the desorption temperature differed that of adsorption.

The improving capacity for Hg^0 is correlated to the performance of preparing method. Firstly BPL1000' (BPL after heated in 1000 °C) micropore volume declined from 582.33 m^2/g to 460.7112 m^2/g , furthermore, surface oxygen function groups were pyrolysed to decrease, when compared with those of BPL. Secondly the surface of BPL1000 was highly reactive since the electron, which was localized by the surface function groups, was delocalized again. After benzoic acid was mixed with BPL1000, one part of benzoic acid was adsorbed on the surface of BPL1000 in a physical way, while the other part was chemisorbed to transform to oxygen function groups such as carboxyl, lactone and phenolic, etc. These oxygen function groups were identified by Boehm titration, Fourier transform infrared spectrum, temperature programmed desorption, X-ray photoelectron spectroscopy.

It was analysed after BPLCX had been performed for adsorption since it's important to know how surface oxygen function groups facilitate the capture for Hg^0 . Hg didn't exist in mercury benzoate on the surface of BPLCX, which was examined by TPD. The core level of Hg can be detected by XPS.

Key words: activated carbon, mercury, benzoic acid, surface oxygen function groups

厦门大学博硕士学位论文摘要库

表索引

表 1-1 主要煤炭消耗行业（大于 1 亿吨计）	3
表 1-2 我国主要行业的大气汞排放量估算	4
表 2-1 实验主要仪器	25
表 2-2 实验主要试剂	26
表 2-3 BPL 样品的参数	26
表 2-4 扫描电子显微镜的性能参数	30
表 2-5 吸附汞饱和的活性炭样品	33
表 2-6 汞及含汞化合物的结合能	33
表 3-1 苯甲酸负载活性炭的制备与结果	35
表 3-2 各活性炭的空隙参数	36
表 3-3 各活性炭样品的微孔体积和微孔比表面积的比例	37
表 3-4 各活性炭样品酸性含氧官能团含量	39
表 3-5 改性活性炭的苯甲酸的负载量和羧基含量的对比	40
表 3-6 BPLCXs 的 CO ₂ 、CO 热解温度	44
表 3-7 通过质量校正后分解出的 CO ₂ 和 CO 的单位物质的量	44
表 3-8 常见的含氧官能团的出峰位置	45
表 3-9 改性活性炭前后加热后的 Boehm 滴定结果	50
表 3-10 C 和 O 在 XPS 的常见能谱	52
表 3-11 BPL、BPL1000 和 BPLCXs 局部表面元素分析	55
表 4-1 各样品的穿透时间和饱和吸附量	60

List of tables

Tab 1-1 the major coal-used industries	3
Tab 1-2 the evaluation of mercury released from major industries	4
Tab 2-1 the main devices in the research	25
Tab 2-2 the main reagents used in the research	26
Tab 2-3 properties of BPL sample	26
Tab 2-4 performance parameters of scanning electron microscopy	30
Tab 2-5 the preparation of Hg-adsorbed activated carbon sample	33
Tab 2-6 the binding energy of Hg and Hg compounds	33
Tab 3-1 the preparation and results of the benzoic acid loaded AC	35
Tab 3-2 the parameter of the Acs'pore.....	36
Tab 3-3 the ratio between volume and area in micropore and the total volume and total area.....	37
Tab 3-4 content of the surface acid oxygen function groups in Acs.....	39
Tab 3-5 the comparasion between the content of benzoic acid and the carboxyl in Acs	40
Tab 3-6 the desorption temperature for BPLCXs.....	44
Tab 3-7 the unit content of the CO ₂ , CO from BPLCXs after calculation.....	44
Tab 3-8 the bonding assingments in the surface oxygen function groups.....	45
Tab 3-9 the content of the BPLCX2 before and after the heating at 350 °C	50
Tab 3-10 the binding energy of C and O in common situation	52
Tab 3-11 the elemental analysis for the surface spot of BPL、 BPL1000 and BPLCXs.....	55
Tab 4-1 the breakthrough time and adsorption capacity of samples	60

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库