

任建莉, 叶素娟, 陈俊杰, 等. 2010. 活化处理活性炭纤维的表面特性及其汞吸附性能[J]. 环境科学学报, 30(7): 1410 - 1417
Ren J L, Ye S J, Chen J J, et al. 2010. Research on surface properties of modified activated carbon fiber and its mercury adsorption performance[J].
Acta Scientiae Circumstantiae, 30(7): 1410 - 1417

活化处理活性炭纤维的表面特性及其汞吸附性能

任建莉^{1,*}, 叶素娟¹, 陈俊杰¹, 平传娟¹, 周劲松²

1. 浙江工业大学机械工程学院, 杭州 310014
2. 浙江大学能源清洁利用国家重点实验室, 杭州 310027

收稿日期: 2009-10-22 修回日期: 2009-12-30 录用日期: 2010-04-06

摘要: 选用了 3 种比表面积不同的粘胶基活性炭纤维 (ACF-1、ACF-2 和 ACF-3), 并对样品 ACF-1 进行了浓硝酸和氨水活化处理, 获得样品 ACF-N 和 ACF-NH₃, 最后对这 5 种 ACF 样品进行表面特性表征和单质汞的吸附实验. 氮分子吸附 (77.4K) 实验结果表明, ACF-N 和 ACF-NH₃ 的微孔容积与 ACF-1 相比有所减小, 各样品的微孔 ($d < 2\text{nm}$) 分布有一定差异. ACF 含有许多不规则的表面微结构, 其 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析表明, ACF-N 的含氧官能团 (C=O、COOH) 和 ACF-NH₃ 的含氮官能团含量与 ACF-1 相比均有明显增加. X 射线衍射 (XRD) 分析结果表明, ACF-2 和 ACF-3 的石墨化程度和晶体化程度较 ACF-1 有所提高. 汞吸附实验表明, 由于受到 ACF 表面微结构的影响, 微孔容积与吸附能力之间并非简单的依附关系, 增加含氧、含氮基团含量在一定程度上能提高 ACF 的汞吸附容量.

关键词: 单质汞吸附; 活性炭纤维; 改性处理; 孔结构; 表面官能团

文章编号: 0253-2468(2010)07-1410-08 中图分类号: X131 文献标识码: A

Research on surface properties of modified activated carbon fiber and its mercury adsorption performance

REN Jianli^{1,*}, YE Sujuan¹, CHEN Junjie¹, PING Chuanjuan¹, ZHOU Jinsong²

1. College of Mechanical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014
2. State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027

Received 22 October 2009; received in revised form 30 December 2009; accepted 6 April 2010

Abstract: Three different specific surface area viscose-ACF (defined as ACF-1, ACF-2 and ACF-3) were chosen in the tests. The resulting materials ACF-N and ACF-NH₃ were obtained after the sample ACF-1 was treated with HNO₃ acid digestion and ammonia solution. Then the characterization of surface properties and Hg adsorption tests were conducted for these five kinds of ACFs. The nitrogen adsorption test at temperature 77.4K showed that micro-pore distribution ($d < 2\text{nm}$) of five samples existed differences. Micro-pore volume of ACF-N and ACF-NH₃ samples were smaller than that of ACF-1. Surface micro-structure was analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results showed that oxygen functional groups such as carbonyl and carboxyl in ACF-N and nitrogen-containing functional groups in ACF-NH₃ are significantly more than that in ACF-1. Microcrystalline structure was analyzed by X-ray diffraction (XRD) technique. It was found that graphitization and crystal level of ACF-2 and ACF-3 also increased comparing with ACF-1. Mercury removal tests revealed that mercury adsorption capacity does not simply depend on micro-pore volume because of the effect of surface micro-structure. Increasing the content of oxygen and nitrogen-containing functional groups, to some extent, can enhance mercury removal performance of ACF.

Keywords: elemental mercury adsorption; activated carbon fiber; modification; pore structure; surface functional group

1 引言 (Introduction)

燃煤过程中, 煤中大部分汞会随尾部烟气排入大气, 成为大气中汞的重要来源. 烟气中的单质汞

具有熔点低、平衡蒸气压高、不易溶于水等特点, 与二价汞化合物相比更难从烟气中除去 (Pavlish *et al.*, 2003; 徐明厚等, 2001). 自上世纪 90 年代起, 采用活性炭吸附剂脱除烟气中气态汞的研究在

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 50608065); 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (No. 2005AA520080)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 50608065) and the National High Technology Research and Development of China (No. 2005AA520080)

作者简介: 任建莉 (1975—), 女, 副教授 (博士), E-mail: rrrren@zjut.edu.cn; * 通讯作者 (责任作者)

Biography: REN Jianli (1975—), female, associate professor (Ph. D.), E-mail: rrrren@zjut.edu.cn; * Corresponding author

国际上逐渐展开. 活性炭纤维 (ACF) 亦称纤维状活性炭, 是性能优于活性炭的高效吸附材料和环保工程材料. 近年来, 采用 ACF 吸附烟气中气态汞的研究得到了广泛关注, 如许绿丝等 (2004) 研究发现, 对活性炭纤维活化处理后, 能增加材料表面上的碱性或酸性官能团, 并可促进 ACF 对 SO_2 和 Hg^0 的吸附能力. Li 等 (2002; 2003) 在室温下研究了活性炭吸附 Hg^0 的过程, 发现炭表面水分对化学吸附有重要影响, 炭表面的含氧成分似乎易于为 Hg^0 的吸附提供活性区域, 后来进一步确定炭表面的含氧基团可显著影响活性炭吸附水平.

活性炭材料的吸附性能主要由其表面结构特性和表面化学特性 (即表面微结构) 两方面因素决定 (王鹏等, 2003). ACF 表面结构主要以微孔为主, 孔径分布集中, 在低相对压或低浓度下与传统的颗粒状活性炭相比具有更高的吸附容量. ACF 的表面化学性质由表面化学官能团、表面杂原子和化合物等决定. ACF 表面微结构是在活化过程中发展起来的, 受活化程度以及炭化活化条件等因素的影响. 另外, 对 ACF 进行化学改性可以改变其表面微结构, 从而使吸附变得更具选择性和实际意义. 目前, 吸附研究所涉及的领域较为广泛, 但还缺乏对汞吸附过程中吸附剂材料特性及微观作用机理的深入研究. 因此, 本文选用 5 种 ACF 样品在模拟烟气汞控制机理实验台上进行单质汞的吸附实验, 并对多种 ACF 进行样品特性表征, 研究 ACF 在化学改性前后微孔结构和表面微结构对汞吸附性能的影响, 从微观角度深入分析其吸附机理, 以期对燃烧过程中汞污染控制技术的发展提供参考.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 样品制备

ACF 为南通森友碳纤维有限公司生产的不同规格碳纤维制品, 按比表面积的不同将粘胶基活性炭纤维 (CEL-ACF) 分为 3 种, 即分别为 ACF-1、ACF-2 和 ACF-3. 各取 5g, 干燥后密闭保存.

ACF-1 的硝酸活化处理: 称量 2g ACF-1, 放入锥形瓶中; 缓慢加入 50mL HNO_3 ($15.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$); 室温下搅拌浸渍 24 h, 去离子水稀释并过滤; 清洗直至 pH 值达到中性; 过滤后真空烘干 (323 K), 密闭保存, 此样品记为 ACF-N.

ACF-1 的氨水活化处理: 称量 2g ACF-1, 放入锥形瓶中; 缓慢加入 50mL 浓氨水; 用 JJ-781 型磁力

加热搅拌器搅拌加热至沸腾后, 用冰浴快速冷却; 室温下放置 24 h; 继续用水清洗, 过滤, 直至 pH 值达到中性; 真空烘干 (323 K), 密闭保存, 此样品记为 ACF- NH_3 .

2.2 测试仪器

孔径结构表征: 采用美国 Micromeritics ASAP 2020 M + C 型吸附仪, 以 N_2 为吸附质, 各 ACF 样品在液氮温度 77.4K 下进行吸附; 比表面积由标准 BET 方法计算; 微孔容积和外表面积由 t 法获得; 孔径分布则应用多孔固体吸附氮分子模型的密度函数理论 (DFT-Density Functional Theory) 正则化方法计算.

X 射线光电子能谱分析 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS): 采用美国 Thermo ESCALAB 250 能谱仪对 ACF 表面官能团种类和相对含量进行分析. 测试条件: 单色 Al K 靶 ($h = 1486.6 \text{ eV}$); 灵敏度: $1 \times 10^6 \text{ cps}$; 分辨率: 0.6 eV ; X 射线功率 150W, $500 \mu\text{m}$ 束斑; 能量分析器固定透过能为 20 eV.

X 射线衍射分析 (X-ray diffraction, XRD): 采用日本理学电机株式会社的 Rigaku D/max 2550PC 型全自动多晶 X 射线衍射仪进行分析, 发生器最大功率 18kW, 测角仪测角精度优于 $0.01^\circ (2\theta)$, 最大分辨率 $0.06^\circ (2\theta)$, 可为 ACF 进行微晶结构的分析.

2.3 吸附试验

模拟烟气汞控制机理实验台 (图 1) 主要由模拟烟气部分、固定床吸附装置和烟气汞在线监测等组成. 模拟烟气部分由高纯 N_2 、 O_2 、 CO_2 、 NO 、 SO_2 和 HCl 等气体组成, 混合气体流量 $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. 汞渗透管 (美国 VICI Metronics 公司生产) 是汞蒸气发生

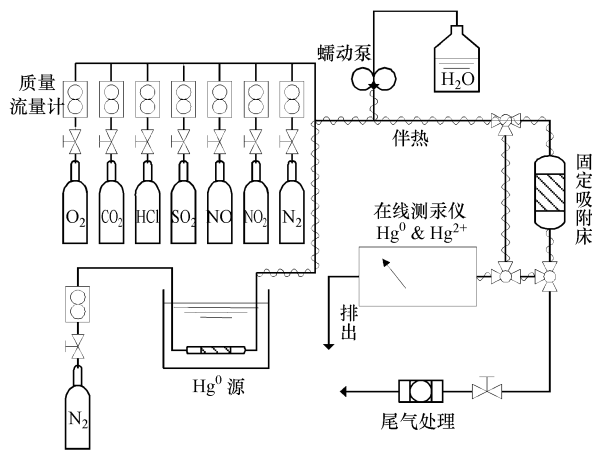


图 1 模拟烟气汞控制机理实验台示意图

Fig. 1 Schematic of the simulated coal-fired flue gas adsorbing test apparatus

源,实验台系统中的在线测汞仪为 MS-1A/DM-6A 烟气连续测汞仪(日本 NIC 公司生产),可同时测量烟气中的零价汞和二价汞浓度.

3 结果(Results)

3.1 微孔分析结果

ACF 碳纤维的基本结构单元(即超微粒子)以各种方式结合在一起,形成丰富的纳米孔空间和很大的比表面积(刘振宇等, 2001a). 炭纳米空间的尺寸效应使其具有极大的表面能,这种能力可通过低温下氮吸附行为进行表征. 表 1 为不同样品的孔结构参数. 比表面积虽是一个主要参数,但不能直接作为量度吸附性能的指标,表征吸附性能的主要指标是微孔容积(刘振宇等, 2000). 由表 1 可知,与

ACF-1 相比,硝酸氧化样品 ACF-N 和氨水处理样品 ACF-NH₃ 的比表面积、微孔表面积、微孔容积均有所减小. 这是由于活化过程中 ACF 石墨微晶层片会发生坍塌或重排,从而导致收缩的发生,使 ACF 比表面积减小;同时,该过程还出现了部分孔隙扩宽的现象,使较小的孔隙发展成为较大的孔隙,从而使微孔表面积和微孔容积减小. ACF-2、ACF-3 样品比表面积均比 ACF-1 大,但微孔容积较之略小. 这主要受 ACF 样品制备过程中原料特性和活化工艺的影响和制约,ACF 通常是在水蒸气或二氧化碳气氛下通过物理活化或用 KOH、ZnCl₂ 等作活化剂的化学活化法部分气化而成,不同处理工艺(时间、温度、活化剂量等)对应的产品孔隙结构和性能不同.

表 1 样品的孔结构参数

Table 1 Porous structure parameters of the ACFs

ACF	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	微孔表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	外表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	微孔容积(孔径 <2nm)/(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
ACF-1	979.399	797.829	160.984	0.515	0.415	0.5483
ACF-N	845.929	638.53	190.219	0.449	0.334	0.5278
ACF-NH ₃	931.033	757.772	150.944	0.481	0.396	0.5310
ACF-2	1261.519	638.453	620.721	0.664	0.349	0.5781
ACF-3	1342.405	616.170	728.181	0.725	0.338	0.5802

图 2 为 ACFs 样品在 77.4 K 下的氮吸附等温线. 从图 2 可以看出,吸附等温线均为 I 型等温线(按照按照国际纯粹与应用化学联合会的分类)(Gregg *et al.*, 1982),其初始部分代表了 ACF 的微孔吸附,且在相当低的相对压力和极短的时间内就能基本完成,如 ACF-1、ACF-N 和 ACF-NH₃ 三条曲线在 $p/p_0 < 0.1$ 即迅速达到吸附平台;而等温线在

较高相对压力下的平台斜率是由非微孔表面(如中孔或大孔以及外表面)上的多层吸附所致,如 ACF-2 和 ACF-3 样品在相对压力 p/p_0 为 0.2 左右达到吸附平台,表明样品中存在一定量的中、大孔结构;在较高相对压力下,中孔内发生毛细凝聚,使得等温线继续向上,吸附量增加. 当相对压力 p/p_0 接近于 1 时,ACF 中的大孔由于毛细凝聚而发生大孔填充,导致吸附量有一个小幅迅速上升阶段.

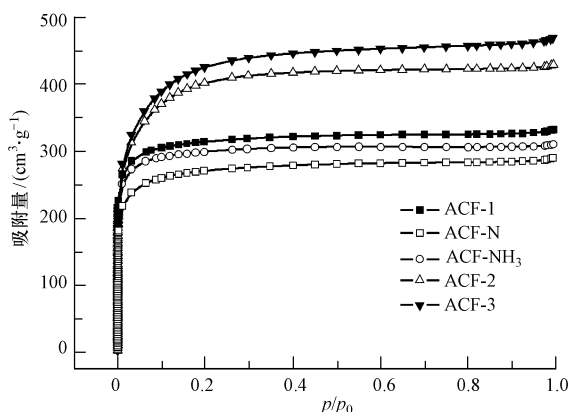


图 2 ACFs 样品在 77.4K 下的氮吸附等温线

Fig. 2 Nitrogen adsorption isotherms for ACFs at 77.4K

ACF 对吸附质的吸附是通过炭纳米空间实现的,纳米孔体系实质上是一个微孔相互贯通、相互制约的网络结构. 构成纳米孔空间的微孔一般为两类:极微孔(孔径 $d \leq 0.7$ nm)和超微孔(0.7 nm $< d < 2$ nm). 试验采用了相对压力 p/p_0 为对数形式的吸附等温线,这样更有利于观察较低相对压力下的吸附特征(图 3). 由图 3 可知,各 ACFs 在 $p/p_0 < 1 \times 10^{-4}$ 时,氮吸附量已经超过 100 cm³·g⁻¹,低相对压力下的吸附应归因于氮分子与相近的孔壁之间较强的相互作用. ACF-2、ACF-3 的吸附等温线与 ACF-1、ACF-N、ACF-NH₃ 这 3 条吸附等温线均存在相互交叉的区域,即具有较大比表面积样品在低相对压力

下的氮吸附量低于具有较小比表面积样品. 由于低压区相互作用势能增强为微孔吸附的特征(刘振宇, 2001b), 这表明 ACF 样品的微孔分布存在一定差异. 同时, 也可说明具有较小比表面积的 ACF-N、ACF-NH₃ 样品中的极微孔含量反而大于具有较大比表面积的 ACF-2、ACF-3 样品.

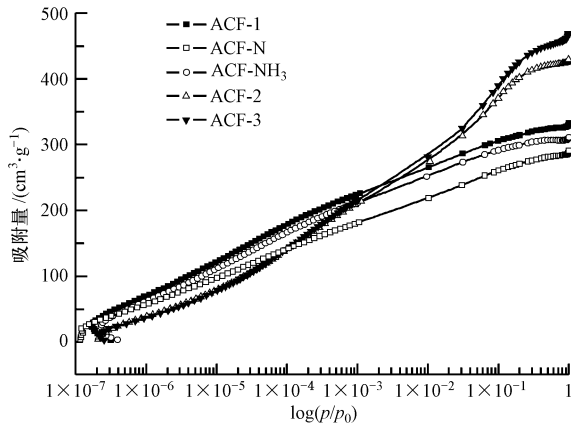


图3 ACFs 样品在 77.4K 下的氮吸附等温线(对数形式)

Fig.3 Nitrogen adsorption isotherms on logarithmic scale for ACFs at 77.4K

吸附剂表面的微孔区 ($0.72\text{nm} < d < 0.9\text{nm}$ 和 $0.9\text{nm} < d < 2\text{nm}$), 对单质汞的吸附具有重要意义 (Feng *et al.*, 2006). 利用密度函数理论 (DFT), 可以得到多孔物质全孔范围内 ($0.4 \sim 100\text{nm}$) 的孔径分布信息. 图 4 为 ACFs 孔径分布曲线. 由图 4 可知, 样品孔径范围基本集中在微孔和较小的中孔范围, 在孔径 $d > 10\text{nm}$ 的范围内基本没有孔分布. 利用 DFT 计算的孔径分布是基于连续孔分布的假设, 但实际上孔径体系的形成是由于类石墨微晶层面的刻蚀. 真正的空隙尺寸也仅集中分布在几处, 并不连续, 大致对应石墨层间距 (0.335nm) 的整数倍. 表现在孔径分布曲线上, 即出现 4 个明显的峰, 这 4 个峰值分别为类石墨微晶层间距的近似整数倍.

表 2 ACFs 样品的 C_{1s}、N_{1s}、O_{1s} 分峰拟合结果

Table 2 Curve fitting results of C_{1s}, N_{1s}, O_{1s} for ACFs

样品	C _{1s}					N _{1s}					O _{1s}		
	C—C	C—O	C=O	COOH	$\pi \rightarrow \pi^*$	吡啶	吡咯	NO—	NO ₂ —	四元氮结构	C=O	C—O	化学吸附氧
ACF-1	60.8%	9.7%	3.3%	3.2%	6.9%	0.3%	2.9%	0	0.2%	0	3.5%	8.6%	0.6%
ACF-N	48.2%	9.9%	8.1%	7.3%	1.8%	0	2.5%	0	0.4%	0.7%	13.6%	6.7%	0.8%
ACF-NH ₃	52.2%	12.5%	5.1%	4.4%	7.3%	1.8%	4.2%	0	0.9%	0.8%	3.2%	7.6%	0
ACF-2	54.5%	10.1%	4.4%	6.4%	6.9%	0.8%	2.9%	0.6%	0	0	4.5%	8.2%	0.7%
ACF-3	53.5%	9.3%	6.2%	5.0%	9.6%	0.7%	2.3%	0.5%	0	0	4.0%	8.9%	0

在孔径 $d < 2\text{nm}$ 的微孔区, ACF-N、ACF-NH₃ 与 ACF-1 相比, 在 0.5nm 、 0.7nm 附近的两个峰值略低, 表现为极微孔含量的缺失, 在约 1.2nm 处峰值变化不大. 因此, 这两个样品的微孔含量均较 ACF-1 小, 但微孔区的少量变化不足以影响整个孔径范围内的孔径结构, 不足以使平均孔径增大(表 1). ACF-2、ACF-3 表现为极微孔含量较低, 而 1.2nm 处峰值很高, 即超微孔含量较丰富.

在 $2\text{nm} < d < 50\text{nm}$ 的中孔区, ACF-N 与 ACF-NH₃ 形状相似, 且在孔径约 2.4nm 处与 ACF-1 相比, 峰值变化很小. ACF-2、ACF-3 在孔径 2.4nm 处分布峰的峰值较高, 说明其在整个中孔区范围内, 具有较小孔径的中孔含量较为丰富.

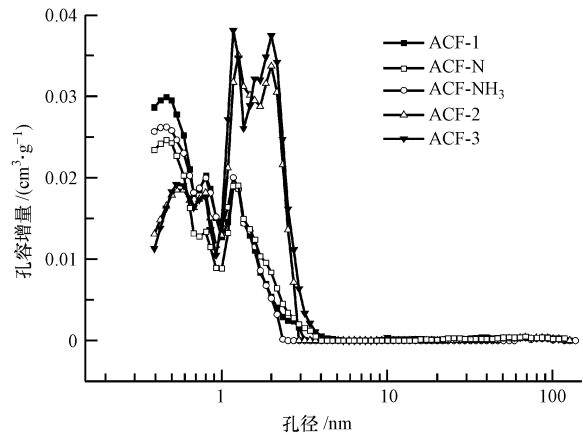


图 4 由 DFT 方法计算的 ACFs 样品孔径分布

Fig.4 Pore size distribution of the ACF samples by Density functional theory

3.2 XPS 官能团分析结果

通过曲线拟合分峰技术对样品全扫描, 对 XPS 能谱的 C_{1s}、N_{1s}、O_{1s} 峰进行数学处理可以分析官能团的种类和含量. 按照各分峰面积计算的不同基团的百分含量列于表 2.

由于原材料的不同及形成过程的差异,ACF 含有许多不规则结构(杂环结构)或不同表面官能团的微结构,使炭材料产生了各种吸附特性(杨全红等,2000 a). XPS 的 C1s 谱分峰依据如下(Thermo Fisher Scientific,2000):离主碳峰 284.6eV 约 1.5、3.0、4.0 和 6.0eV 处分别为羟基(C—OH)、羰基(C=O)、羧基(COOH)和 $\pi \rightarrow \pi^*$.

由表 2 可知,与 ACF-1 相比,ACF-N 的含氧基团 C=O 和 COOH 含量明显增加,且增加量近似于石墨碳降低量;ACF-NH₃、ACF-2、ACF-3 的 3 种含氧基团含量也均高于 ACF-1,这应归因于样品在化学处理过程中表面氧的化学吸附,它在吸附过程中起到非常重要的作用.在 ACF 的制备过程中,炭材料氧化后在石墨微晶的边缘生成含氧官能团;在 ACF 活化浸渍过程中,氧化程度提高,此时边缘位就不能完全容纳氧,氧会以置换的形式存在于无序芳环结构中;而在有位错、弯曲和离位的位置上,碳原子不饱和键与不成对电子构成活性位,而氧和碳最容易在活性位上形成表面含氧基团(刘振宇等,2001).

由 O1s 谱可知,ACFs 样品表现为 3 种类型的峰,分别对应 531.0eV 附近的羰基 C=O,532.0eV 附近的 C—O 结合态(如羟基 C—OH 和醚基 C—O—C),以及 534.0~535.8eV 之间的化学吸附态氧或水.与 ACF-1 相比,ACF-N 具有较多的羰基和以化学吸附态氧或水形式存在的含氧基团;而 ACF-NH₃ 表面羰基、羟基或醚基含量均略有减小,表明氨水与 ACF 的表面含氧官能团发生反应,一部分以较弱键能与其他元素结合的氧由于键被打断而离开 ACF 表面.ACF-2 和 ACF-3 表面羰基含量略高,而羟基或醚基含量与 ACF-1 基本持平,说明在制备过程中碳原子更易于生成羰基.

由 N1s 谱可知,ACF 中主要含 3 种含氮基团:398.5eV 附近所对应的吡啶类官能团,400.5eV 附近对应的吡咯类官能团,以及 401.5eV 附近的四元氮结构(Quaternary).由于含氮基团不同结合态的结合能非常接近,很难将其逐一准确地分峰拟合出.此外,还含有少量亚硝基(403.3 eV)、硝基(406.0 eV)等基团.与 ACF-1 相比,ACF-N 中含有相对较多的硝基和四元氮结构;ACF-2 和 ACF-3 含有相对较多的吡啶和亚硝基结构氮.ACF-NH₃ 中吡咯和吡啶环的含量均增大,但由于吡咯较吡啶稳定(吡咯的氮孤对电子参与大 π 共轭体系,而吡啶的

氮孤对电子不参与大 π 共轭体系)(杨全红等,1998),因此,ACF-NH₃ 中吡咯含量大于吡啶含量;另外,具有更高电子结合能的四元氮结构和硝基含量也相对 ACF-1 中有所增加.整体上看,在改性过程中含氮官能团发生重排,N1s 向高电子结合能处移动.

总体而言,在化学活化过程中,ACFs 样品的炭基体及含氧官能团产生催化分解,造成石墨碳的部分损失,使石墨微晶结构发生部分重排,而含氮、含氧官能团往往处于相邻或相近的位置,即碳微晶层面边缘或缺陷处,这样含氮、含氧官能团往往处于重排区域,而进行结构更趋稳定的重排,从而形成了与原始 ACF-1 不同的表面官能团表现形式.

3.3 XRD 分析结果

图 5 为 ACFs 样品的 X 射线衍射图,主要用于分析 ACF 的微晶尺寸和取向.由图 5 可知,每个衍射谱都出现两个峰,反映石墨微晶的存在,其强衍射峰出现在 $2\theta = 23^\circ$ 附近,弱衍射峰出现在 $2\theta = 44^\circ$ 附近,这两个峰分别对应微晶的(002)面和(010)面的衍射(乔志军等,2004).这两个衍射峰的峰形较宽,证明粘胶基 ACF 在制备过程中经不同处理后,

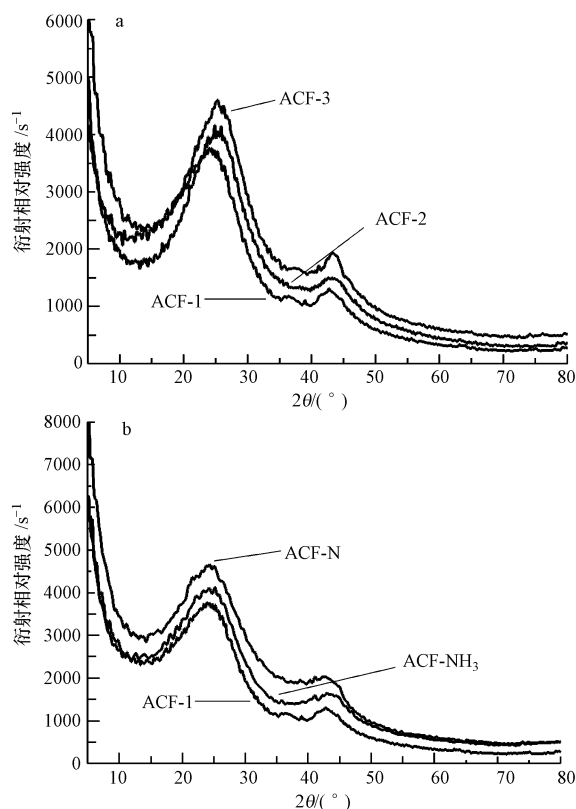


图 5 不同 ACFs 样品的 X 射线衍射图

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of ACFs

其结构参数发生了一些变化,但仍为石墨微晶乱层结构.

图 5a 中,相较 ACF-1 而言,ACF-2、ACF-3 具有更为尖锐的(002)峰,即有相对较为发达的类石墨微晶结构.这表明在制造过程中,ACF-2 和 ACF-3 的石墨化程度和晶体化程度提高,基本微晶尺寸增大,碳纤维表面的缺陷减少.图 5b 中,从各样品(002)面衍射峰的位置来看,氧化后衍射峰峰位向大的衍射角方向略微偏移:ACF-1 的强衍射峰出现在 23.96° 附近,ACF-NH₃ 的强衍射峰在 25.18° 附近,ACF-N 的强衍射峰在 25.48° 附近.这表明石墨微晶层面的层间距下降,使 ACF 内部碳原子重新排列,但层间距变化不大.ACF-NH₃ 的 010 峰形较小,而 ACF-N 的 010 峰更加平坦,这可能是由于活化过程中的氧化反应使微晶尺寸变小,即石墨化程度降低.这些因素导致化学处理后 ACF 表面缺陷增多,边缘碳含量更高,因而在这些位置易储存氧,使反应活性提高,即易与碳原子结合形成氧桥连接,有利于形成表面含氧官能团.

3.4 吸附性能

分别在氮气气氛和模拟烟气组分两种条件下,进行了 Hg⁰ 吸附实验.由于汞管的渗透速率受到渗透温度和载气气流的影响较大,因此,各样品吸附的汞初始浓度有所差异,为在同一初始汞浓度水平下比较吸附能力,将样品单位吸附量折算到初始汞浓度为 $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 水平的单位吸附量.

3.4.1 ACFs 微孔容积对吸附容量的影响 图 6 为微孔容积对各 ACFs 在氮气、模拟烟气中 Hg 吸附量的影响.由图 6 可知,各 ACFs 样品的微孔容积处于 $0.33 \sim 0.42 \text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 之间的水平,较为接近.3.1 节微孔分析中曾指出,ACF-2 和 ACF-3 两样品较小孔径的中孔含量较为丰富,而微孔含量小于其它 3 个样品,这与两样品吸附能力较低的表现也较为一致.ACF-1 样品的微孔含量最高,由其活化处理后得到的 ACF-N、ACF-NH₃ 样品的微孔含量均有所缺失,其中,ACF-N 的微孔含量最低,但其吸附能力却最好.这说明微孔容积与吸附能力之间并非简单的依附关系,必然还有其它重要因素影响吸附能力.

ACF 对汞的吸附是通过炭纳米空间实现的,这使得微孔与孔壁分子共同作用形成强大的分子场,这样的分子场不仅在吸附过程中决定着微孔的填充,更重要的是它赋予吸附态分子与本体状态完全不同的物化性质,提供了一个吸附态分子进行物理

和化学变化的准高压体系,而且这样的分子场通过化学氧化还原及负载等方法进行分子修饰后,可以形成一个与原表面性质不同的新分子场(杨全红等,2000 b).炭材料的表面孔结构等物理性质发生改变,表面各类官能团等微结构化学性质也随之发生改变.这些分布在超微粒子骨架之中的各含氮、含氧类官能团,使其纳米孔空间相对孔壁之间形成的分子场性质展示出与原始 ACF 不同的吸附和催化性质.

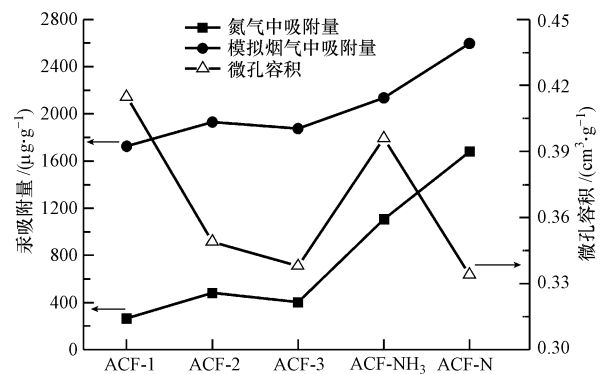


图 6 微孔容积对氮气、模拟烟气中 Hg 吸附容量的影响

Fig. 6 Effect of the micropore volume on adsorption capacity of Hg at N₂ and simulated flue gas

3.4.2 ACFs 官能团含量与吸附容量的关系 图 7 为各 ACFs 样品表面含氧、含氮官能团含量对氮气、模拟烟气中 Hg 吸附量的影响.由表 2 可知,除 ACF-NH₃ 外,其它 4 个样品的 C—O 基团(C1s 谱)相对含量均在 10% 左右,变化较小.故此含氧基团中未包含 C—O,而只包含 C=O 和 COOH. ACF 含氧、含氮基团含量与氮气、模拟烟气吸附容量的变化趋势有较高的相似程度,这表明含氧、含氮基团的含量

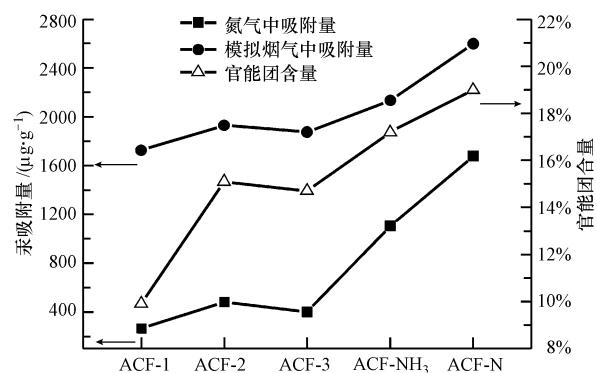


图 7 ACFs 表面氧、氮官能团含量对氮气、模拟烟气中 Hg 吸附容量的影响

Fig. 7 Effect of the contents of ACFs' functional groups on the adsorption capacity of Hg at N₂ and simulated flue gas

在一定程度上影响了 ACF 吸附容量的大小, Hg 吸附容量(y)与 C=O、COOH 两种基团含量(x)的拟合曲线见图 8.

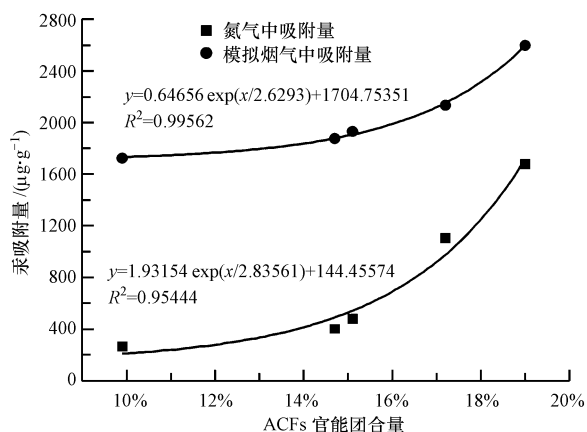


图 8 氧、氮官能团含量与氮气、模拟烟气中 Hg 吸附容量的拟合曲线

Fig. 8 The curve between the contents of functional groups and the adsorption capacity of Hg at N₂ and simulated flue gas and the fitting curve

吸附剂对汞的捕捉反应机理研究表明 (Huggins *et al.*, 2003; Hutson *et al.*, 2007), Hg⁰ 被吸附前, 在吸附剂表面先发生了有汞原子参与的异相氧化反应, 即 Hg⁰ 先被氧化然后再附着在吸附剂表面. X 射线吸收近边结构 (XANES) 分析也表明, 经过含碘、含硫或含氯物质化学处理的活性炭 I—AC、S—AC 或 Cl—AC, 炭表面存在 Hg—I、Hg—S 或 Hg—Cl、Hg—O 等含汞化学物质, 而炭表面的汞以何种化学形式存在则取决于炭表面活性区域的化学粒子种类和数量.

实验中各 ACF 未经含碘、含硫或含氯化学处理, 经能谱测试, 其表面 I、S 或 Cl 含量也未见异常增高; 而本文 3.2 节 XPS 分析和 3.3 节 XRD 分析结果表明, ACF 表面的含氧、含氮基团含量变化明显. 其中, 含氧官能团 C=O 和 COOH 具有较强氧化性, 可作为氧化吸附汞的活化中心, 使 Hg⁰ 氧化成低挥发性的氧化汞 (HgO 沸点大于 700℃), 从而易被吸附在 ACF 表面; 而含氮基团含量较高的炭表面, 由于吡啶环上的氮原子含有孤对电子, 表现为具有较强离子交换性能的碱性表面, 表面阳离子能直接接受 Hg 原子的电子而形成离子偶极键, 使 Hg⁰ 活化并将 Hg⁰ 连结在一起, 在反应位上容易与官能团 (C=O) 生成氧化汞, 因而对吸附有促进作用.

从图 7 可知, ACFs 在模拟烟气条件下的吸附能

力均好于氮气条件. 模拟烟气中的酸性气体 HCl、SO₂ 等同时也被吸附, 因而在 ACF 表面产生含氯、含硫等活性吸附区域, 有助于催化并吸附 Hg⁰, 形成 Hg—Cl、Hg—S 等稳定的含汞化学物质. 酸性气氛在吸附过程中所起的氧化催化作用, 和预先在吸附剂中注入或增加具有氧化性的化学元素, 有异曲同工之妙.

4 结论 (Conclusions)

1) 炭纳米孔结构对 ACF 的吸附性有较大影响, ACF 表面改性的同时, 伴随着表面物理结构的变化. ACF-1 硝酸氧化样品 ACF-N、氨水处理样品 ACF-NH₃ 的比表面积、微孔容积等较 ACF-1 样品均有所减小. ACF-2、ACF-3 样品比表面积均比 ACF-1 大, 但微孔容积较之略小. DFT 分析结果表明, 各样品纳米孔空间的微孔 ($d < 2\text{nm}$) 分布也均有所不同.

2) ACF 含有许多不规则的表面微结构, 结合 XPS 和 XRD 分析结果可知, 在化学活化过程中, 含氮、含氧官能团往往处于重排区域, ACF-N 和 ACF-NH₃ 形成了与 ACF-1 不同的表面官能团表现形式. 相较 ACF-1 而言, ACF-2 和 ACF-3 在制造过程中其石墨化程度和晶体化程度都有所提高.

3) 炭纳米孔结构以及纤维表面含有表面官能团的微结构, 使得 ACF 具有很大的表面能, 这与 ACF 的吸附能力密切相关. 由于受到表面微结构的影响, 微孔容积与吸附能力之间并非简单的依附关系; 炭纳米空间 ACF 含氧、含氮基团含量与氮气、模拟烟气吸附容量的变化趋势均有较高的类似程度, 表明与孔结构相比, 官能团含量在更大程度上影响了 ACF 的吸附容量.

4) 炭纳米孔结构空间和表面微结构应视为一个整体, 因此, 在进行表面化学改性时要综合考虑物理结构和化学结构双重变化引起的影响.

责任作者简介: 任建莉 (1975—), 女, 副教授, 工学博士, 主要从事低污染燃烧技术方面的研究. E-mail: rrrren@zjut.edu.cn.

参考文献 (References):

- Feng W G, Kwon S K, Feng X, *et al.* 2006. Sulfur impregnation on activated carbon fibers through H₂S oxidation for vapor phase mercury removal [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 132 (3): 292—300
- Gregg S J, Sing K S. 1982. *Adsorption, Surface Area and Porosity* [M]. London: Academic Press. 4

- Huggins F E, Yap N, Huffman G P, *et al.* 2003. XAFS characterization of mercury captured from combustion gases on sorbents at low temperatures[J]. *Fuel Processing Technology*, 82:167—196
- Hutson N D, Atwood B C, Scheckel K G. 2007. XAS and XPS characterization of mercury binding on brominated activated carbon [J]. *Environmental Science Technology*, 41(5): 1747—1752
- Li Y H, Lee C W, Gullett B K. 2002. The effect of activated carbon surface moisture on low temperature mercury adsorption [J]. *Carbon*, 40(1): 65—72
- Li Y H, Lee C W, Gullett B K. 2003. Importance of activated carbon's oxygen surface functional groups on elemental mercury adsorption [J]. *Fuel*, 82(4): 451—457
- 刘振宇,郑经堂,王茂章,等. 2000. PAN 基活性炭纤维的表面及其孔隙结构解析[J]. *化学物理学报*,13(4): 474—480
- Liu Z Y, Zheng J T, Wang M Z, *et al.* 2000. Surface and porous structure analysis of pan-based activated carbon fibers[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 13(4): 474—480 (in Chinese)
- 刘振宇,郑经堂,王茂章,等. 2001a. 多孔炭的纳米结构及其解析[J]. *化学进展*,13(1):10—18
- Liu Z Y, Zheng J T, Wang M Z, *et al.* 2001a. Nanostructure and analysis of porous carbons[J]. *Progress in Chemistry*, 13(1):10—18 (in Chinese)
- 刘振宇. 2001b. 活性炭纤维的微结构解析及其改性研究[D]. 山西:中国科学院山西煤炭化学研究所. 6—7
- Liu Z Y. 2001b. Research on surface micro-structure and modification of activated carbon fibers [D]. Shanxi: Institute of Coal Chemistry, the Chinese Academy of Sciences. 6—7 (in Chinese)
- Pavlish H J, Sondreal E A, Mann M D, *et al.* 2003. Status review of mercury control option for coal-fired power plants [J]. *Fuel Processing Technology*, 82: 89—165
- 乔志军,李家俊,赵乃勤,等. 2004. 高温热处理对活性炭纤维微孔及表面性能的影响 [J]. *新型炭材料*,19(1): 53—56
- Qiao Z J, Li J J, Zhao N Q, *et al.* 2004. Pore size and surface properties of activated carbon fibers modified by high temperature treatment [J]. *New Carbon Materials*, 19(1): 53—56 (in Chinese)
- Thermo Fisher Scientific. 2000. Database for surface spectroscopies as XPS, AES and UPS [OL]. 2009-10-20, <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>
- 王鹏,张海禄. 2003. 表面化学改性吸附用活性炭的研究进展 [J], *炭素技术*,126(3): 23—28
- Wang P, Zhang H L. 2003. Progress on surface chemical modification of activated carbon for absorption [J]. *Carbon Techniques*, 126(3): 23—28 (in Chinese)
- 徐明厚,郑楚光,冯荣,等. 2001. 煤燃烧过程中痕量元素排放的研究现状 [J]. *中国电机工程学报*, 21(10): 33—38
- Xu M H, Zheng C G, Feng R, *et al.* 2001. Overview of trace elements research in coal combustion on process [J]. *Proceedings of the CSEE*, 21(10): 33—38 (in Chinese)
- 许绿丝,钟毅,金峰,等. 2004. 催化活性炭纤维脱硫除汞性能试验研究 [J]. *安全与环境学报*,4(2):10—12
- Xu L S, Zhong Y, Jin F, *et al.* 2004. Investigation on SO₂ and Hg reduction by catalytic activated carbon fibres [J]. *Journal of Safety and Environment*, 4(2): 10—12 (in Chinese)
- 杨全红,郑经堂,王茂章,等. 1998. 由含氮官能团的演变考察 PAN-ACF 的改性[J]. *炭素*,1: 26—28
- Yang Q H, Zheng J T, Wang M Z, *et al.* 1998. Investigating the modification mechanism of PAN-ACF by the deduction of Nitrogen-containing functional groups [J]. *Carbon*, 1: 26—28 (in Chinese)
- 杨全红,郑经堂,王茂章. 2000 a. 微孔炭的纳米孔结构和表面微结构 [J]. *材料研究学报*,14(2): 113—122
- Yang Q H, Zheng J T, Wang M Z. 2000 a. Nano-space and surface micro-structures of microporous carbon [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 14(2): 113—122 (in Chinese)
- 杨全红,郑经堂,王茂章,等. 2000 b. 热处理对超大比表面积 PAN-ACF 微观结构的影响 [J]. *炭素技术*,19(2): 19—23
- Yang Q H, Zheng J T, Wang M Z, *et al.* 2000 b. Influence of heat-treatment on micro-structure of PAN-based ACF of ultra-high specific surface area [J]. *Carbon Techniques*, 19(2): 19—23 (in Chinese)