Preparation of Activated Carbon Fiber Loading with Mn and Experimental Study of Mercury Removal

Ding jiandong[1,2]，Diao yongfa[1]，Shen hengen[1]

1.College of Environment Science and Engineering, Donghua University, Shanghai, China

2.School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong , China

1. ding.jd@ntu.edu.cn, 2. diaoyongfa@dhu.edu.cn

Abstract: Manganese oxide is loaded on the surface of activated carbon fiber(ACF) by adsorption and sintering, to strengthen the ability of adsorption and catalytic oxidation of elemental mercury. ACF were characterized by XPS, XRD and TEM before and after loading. The results showed that the content of manganese in the ACF surface is 6.7%, and well dispersed. The form of manganese is MnO_x, the particle diameter is about 50nm. The oxygen-containing groups have been enhanced in the surface of ACF after loading. At room temperature, the penetration time of blank ACF is 50 minutes, while, the penetration rate is 64% through 90 minutes after loading. The penetration time has been greatly extended after loading. As the temperature increases, the ACF of loading manganese oxide showed a good removal of elemental mercury.

Keywords: activated carbon fiber; manganese; elemental mercury

载锰活性炭纤维制备及脱汞实验研究

丁建东[1,2]，刁永发[1]，沈恒根[1]

1. 东华大学环境科学与工程学院，上海，中国，201620

2. 南通大学化学化工学院，江苏南通，中国，226019

1. ding.jd@ntu.edu.cn, 2. diaoyongfa@dhu.edu.cn

【摘要】利用吸附和烧结在活性炭纤维(ACF)表面负载了氧化锰，通过改变 ACF 表面的化学官能团，来强化对元素汞的吸附及催化氧化能力。采用 XPS、XRD 及 TEM 等对负载前后的活性炭纤维进行了表征。结果表明，锰在 ACF 表面的含量为 6.7%，氧化锰的形式为 MnO_x，氧化锰在 ACF 表面分散良好，颗粒粒径在 50nm 左右。常温下，空白 ACF 的穿透时间为 50 分钟，负载后的 ACF 经过 90 分钟，穿透率为 64%，穿透时间大大延长。随着温度的升高，负载氧化锰的 ACF 表现出对元素汞的良好去除率。

【关键词】活性炭纤维；锰；元素汞

1 引言

我国是能源生产和消费的大国，燃煤排放物是我国大气污染的主要来源。煤中的痕量元素汞在煤的燃烧过程中会发生迁移，约有 86%的汞分布在烟气中[1]。据估计我国每年人为排放的汞为 609.1 吨，其中由燃烧煤和油而产生的汞为 268 吨/年，占近 44%[2]。全球每年人为排放的汞约为 2320 吨，其中约 810 吨来自电厂的排放[3]。

活性炭纤维（ACF）是继颗粒状活性炭和粉末状活性炭之后的一种新型炭材料，其比表面积可以达到 1000～2000m^2/g，微孔孔容占总孔容的 90%以上，微孔直接分布于纤维表面。活性炭纤维的吸附性能和催化性能与其表面化学特性密切相关。人们研究探讨了各种改性方法，来增强和改善活性炭纤维表面的化学官能团，以促进其吸附和催化性能[4,5]。

本文在活性炭纤维上负载锰，并用 X 射线光电子能谱、X 射线衍射和透射电镜对负载后的活性炭纤维进行表征，研究其表面化学官能团的变化。同时考察了改性前后 ACF 对元素汞的吸附去除能力。

2 负载氧化锰 ACF 的制备及汞吸附实验

基金项目：国家高技术研究发展计划项目(863)(2008AA05Z305)

978-1-935068-37-2 © 2010 SciRes.

2.1 实验材料

粘胶基活性炭纤维购于南通苏通活性炭有限公司，型号为 ST1600。$Mn(NO_3)_2$ 为分析纯，成都市科龙化工试剂厂。

2.2 实验步骤

称取一定量的 ACF 于 10%的 $Mn(NO_3)_2$ 溶液中，浸渍振荡 2h 后，在烘箱中于 100℃烘干。烘干后的 ACF 在 N_2 氛保护下，在箱式电炉中于 250℃烧结 2h，在 N_2 氛保护下冷却至 100℃左右，取出放置于干燥器中保存备用。负载后的活性炭纤维，表示为 ACF－Mn。

2.2 元素汞吸附实验

吸附元素汞的实验在固定床实验装置上进行，以氮气作载气，实验装置如图 1 所示。固定床实验装置主要由汞蒸气(Hg^0)发生部分、烟气加热装置、固定床吸附、尾气处理装置、采样测试仪器等部分组成。通过调节通过汞蒸气发生器的氮气流量和载气的流量来调节入口汞蒸气的浓度。通过加热带和加热箱达到所需的温度，控温精度为±1℃。汞蒸气浓度采用德国 Mercury Instruments 生产的 VM3000 烟气汞测定仪对 Hg^0 浓度测定，仪器每隔 1s 测定一次浓度值，每隔 2 分钟仪器自动校零一次，取 2 分钟内平均浓度值作为该段时间内的汞浓度值，尾气由活性炭吸附箱吸附后排放。

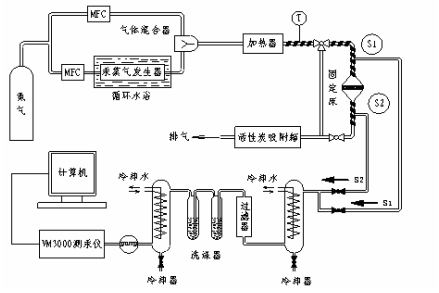

Figure 1. Schematic diagram of ben-scale fixed-bed system
图 1. 固定床实验装置示意图

通过固定床的氮气总流量为 3L/min，汞浓度为 14μg/m^3~26μg/m^3，停留时间为 0.076s。以穿透率表示吸附效果，穿透率表示为出口汞浓度与入口汞浓度之比。

3 结果与讨论

3.1 表征

负载前后的 ACF 分别用 XRD、XPS、TEM 进行了表征。XRD 用 XpertPROX 射线衍射仪，采用连续扫描方式采集数据，测试条件为：Cu 靶 Kα 线，扫描范围为 5°~85°。功率为 40KV×40mA，步宽为 0.02°。XPS 仪器为英国 VGScientific 的 XR5，测试条件为 Mg 靶 Kα 线，样品室真空度为 5×10^{-9}Pa，X 射线功率为 400W，结合能范围为 0~1100eV。TEM 测试采用 JEM-1230，日本 JEOL 公司。

3.1.1 XRD

图 2 为 ACF 负载前后的 XRD 图，图中 2θ＝25°、2θ＝44°分别对应无序石墨结构的（002）晶面和（010）晶面，并且从图中可以看出这两个峰较宽，说明活性炭纤维中的碳为乱层石墨结构[6]。在 ACF－Mn 图中，2θ＝34.8°、58.6°、70.1°等处的衍射峰分别对应是 MnO 的（111）、（220）、（311）晶面；2θ＝37.4°、42.8°、56.7°、72.4°等处的衍射峰分别对应 MnO_2 的(101)、(111)、(211)、(112)晶面。说明在活性炭纤维上锰的形态为 MnO、MnO_2，是多种锰氧化物的混合物。

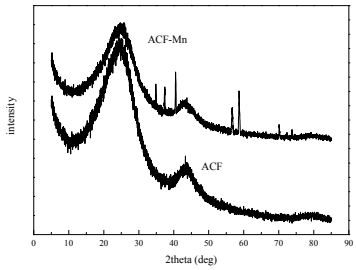

Figure 2. XRD spectra of ACF before and after loading
图 2. ACF 负载前后的 XRD 图

3.1.2TEM

图 3 为负载后 ACF 的 TEM 图，从透射电镜照片可以清晰地看出，在活性炭纤维表面吸附着氧化锰粒子，粒径大多在 50nm 左右。进一步证实了氧化锰很好地负载在了 ACF 表面，且在纤维表面分散良好。

3.1.3XPS

图 4、图 5 分别为 ACF 负载前后的 XPS 全扫描图。XPS 首先在步长为 1eV 对样品表面进行扫描，在结合能 286eV 处为 C1s 峰，在 534eV 处为 O1s 峰。在结合能 644eV 处为 Mn2p 峰，说明氧化锰已负载在 ACF 表面。表面各元素的组成列于表 1。在确定元素后，对 C 进行了单峰扫描，步长分别为 0.1eV。改性前后

活性炭纤维表面的 C 元素含量从 90.26%减少到 61.72%，O 元素的含量由 9.63%大幅提高到 31.05%，O/C 比率从 10.67%提高到了 49.16%，表明 ACF 负载氧化锰后，纤维表面含氧比例明显增强。锰的负载量达到 6.7%，为以后的催化氧化打下了坚实基础。

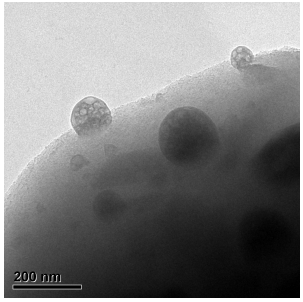

Figure 3. TEM of ACF-Mn
图 3. ACF-Mn 的 TEM 图

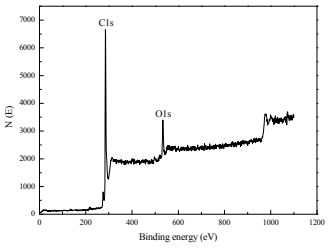

Figure 4. XPS spectra of ACF
图 4. ACF 的 XPS 全扫描图

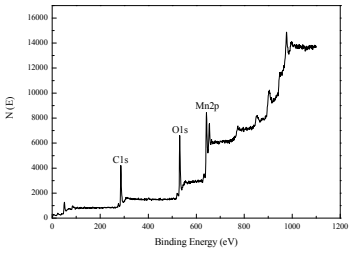

Figure 5. XPS spectra of ACF-Mn
图 5. ACF-Mn 的 XPS 全扫描图

Table 1. the Composition of ACF before and after loading
表 1. 活性炭纤维负载前后各元素组成

样品	C	O	Mn	O/C
ACF	90.26	9.63		10.67
ACF-Mn	61.72	31.05	6.7	49.16

图 6 为 C1s 的单峰扫描图，从图中可以看出 C1s 峰呈现向高结合能方向的拖尾和不对称现象，拖尾没有明显的小峰。说明活性炭纤维表面存在多种形式的含氧官能团，同时各含氧官能团所处的环境有所不同。为进一步分析负载前后纤维表面官能团的形式和含量，对 C1s 图谱进行分峰分析。结果也见图 6。图中小峰从右到左分别为 C 峰，C-OH、C=O、COOH、CO_2、芳香环 π 键[7]。

Table 2. The binding energy and the relative content of oxygen-containing functional groups of ACF and ACF-Mn
表 2. 负载前后活性炭纤维各含氧官能团的结合能及相对含量

样品	Binding energy (eV)					
	284.8 graphite	285.8 C-OH	287.0 C=O	288.5 COOH	290.4 CO_2	292.4 π↔π
ACF	30.1	21.5	16.7	10.1	7.7	13.8
ACF-Mn	16.4	28.8	25.0	15.4	7.4	6.8

负载前后 ACF 各含氧官能团的结合能及相对含量列于表 2。负载后多种含氧基团得到增强，其中 C-OH 增加了 33.8%，C=O 和 COOH 分别增强了 49.7%和 52.5%，碳氧双键基团的增加将有利于催化氧化的进行[8]。

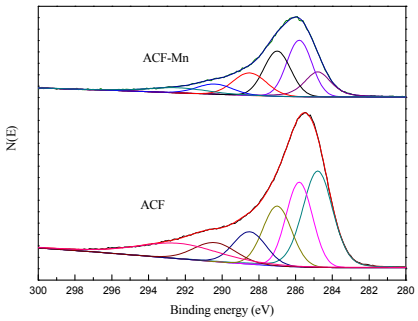

Figure 6. Fitting spectra of C1s before and after loading
图 6. 负载前后 ACF 碳元素单峰分峰图

3.2 负载前后汞吸附能力对比

从图 7 中可以看出，空白 ACF 的穿透曲线开始阶段，上升较陡，说明其对汞蒸气的吸附能力不是很理想。空白 ACF 对汞蒸气的吸附，仅经过 20 分钟，穿透率就超过了 60%，而负载锰以后，同样经过 20 分钟，穿透率只到达 25%左右，空白 ACF 经过 50 分钟后，穿透率达到 80%，而负载氧化锰的 ACF，经过 90 分钟后，穿透率也只有 64%。负载后 ACF 吸附汞的穿透时间大大延长。说明负载以后，有利于对汞蒸气的吸附。Y.H Li 等认为活性炭纤维表面的含氧基团，是吸附汞的活性位[9]。经过负载氧化锰后，活性炭纤维表面含氧基团的增加，有利于对汞的吸附，本实验的结果也证实了这一点。

978-1-935068-37-2 © 2010 SciRes.

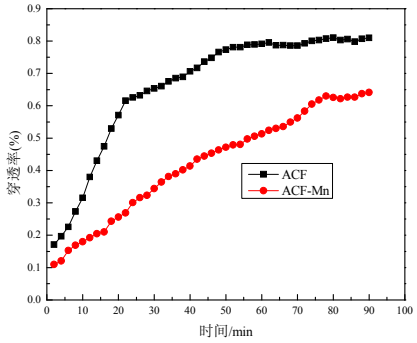

Fig. 7 The penetration curve of ACF before and after loading
图 7　　负载前后 ACF 的汞穿透曲线

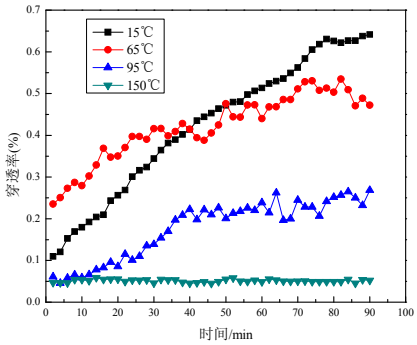

Figure 8.　The impact of temperature on mercury adsorption
图 8.　　温度对汞吸附穿透的影响

3.2 温度对汞吸附能力的影响

图 8 是实验温度对汞吸附的影响，从图 8 中可以看出，温度对 ACF 吸附汞的影响比较明显。在 15℃时，达到穿透的时间为 50 分钟，而在 65℃时，其穿透率上升缓慢。在前 40 分钟，穿透率大于常温时的穿透率。其可能的原因是：元素汞在 ACF 上的吸附有两种类型，一种为物理吸附一种为化学吸附，升高温度对物理吸附不利，而有利于化学吸附。在常温时主要发生物理吸附，在 65℃时，开始有化学吸附，由于化学吸附，使 ACF 的吸附量大大增加，所以出现在前 40 分钟，常温的穿透率曲线比 65℃时低， 40 分钟后 65℃的比常温的低。90 分钟后，65℃的穿透率为 50%左右，95℃的穿透率为 25%左右。随着温度升高，穿透曲线上升越来越平缓，在 150℃时，在实验时间内，其穿透一直保持在 5%左右，说明此温度下，负载锰的 ACF 对元素汞的去除能力很强，在此温度下，主要发生化学吸附，这说明氧化锰的负载提高了 ACF 的化学吸附能力。在此温度下，氧化锰的催化能力较强，它不仅通过增加 ACF 表面的含氧基团，提供较多的吸附活性点，同时其本身的晶格氧直接参与了汞的催化氧化反应，使元素汞转化为氧化汞而被吸附。因为元素汞的挥发性较强，在高温下不利于其在 ACF 上的吸附，只有当其转化为氧化物时，才能提高其去除率。金属氧化物中晶格氧对烷基化的催化氧化已被许多学者证实或应用[10,11]。氧化锰对元素汞的催化氧化机理一般认为是 Mars-Maessen 机理[12,13]：元素汞被 ACF 吸附后，继而被在 ACF 是均匀分散的氧化锰氧化，在没有氧气存在下，晶格氧起了氧化作用。具体机理可用如下反应表示：

$$Hg(g)+ACF \rightarrow Hg(ad) \quad (1)$$

$$Hg(ad)+MnO_2 \rightarrow HgO(ad)+MnO \quad (2)$$

$$HgO(ad)+MnO_2 \rightarrow HgMnO_3 \quad (3)$$

4 结论

1) 制备了负载氧化锰的 ACF，锰的负载量为 6.7%，氧化锰的形式为 MnO_x，氧化锰在 ACF 表面分散良好，颗粒粒径在 50nm 左右。

2) 负载后的 ACF 表面 C-OH、C=O、COOH 的含量增加，其中 C-OH 增加了 33.8%，C=O 和 COOH 分别增强了 49.7%和 52.5%。负载后的 ACF 表面的含氧基团增加，增加了吸附元素汞的活性位。

3) 常温下，空白 ACF 的穿透时间为 50 分钟，负载后的 ACF 经过 90 分钟，穿透率为 64%，穿透时间大大延长。

4) 随着温度的升高，负载氧化锰的 ACF 表现出对元素汞的良好去除率。90 分钟后，65℃的穿透率为 50%左右，95℃的穿透率为 25%左右，150℃时，在实验时间内，其穿透一直保持在 5%左右。负载氧化锰后，对元素汞的吸附容量大大增加。

References (参考文献)

[1] Guo xin, zheng chu guang, jia xiao hong, et al. Study on mercury speciation in pulverized coal fired flue gas[J]. *Proceeding of the CSEE*.2004,24(6): P185-188.
郭欣，郑楚光，贾小红等。300MW 煤粉锅炉烟气中汞形态分析的实验研究[J]。中国电机工程学报，2004,24(6):P185-188.

[2] Feng X. et al., Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere: Measurements, models and policy implications, edited by Pirrone N. and Mason R., UNEP, 2008.

[3] N. Pirrone, et al., Global mercury emissions to theatmosphere

from anthropogenic and natural sources[J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 2010,10,P5951–5964.

[4] Park S J ,Kim B J. Roles of acidic functional groups of carbon fiber surfaces in enhancing interracial adhesion behavior [J]. *Materials Science and Engineering A*,2005,408:P269~273.

[5] Park S J, Jang Y S, Shim J W, et al. Studies on pore structures and surface functional groups to pitch-based activated carbon fibers[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 260(2): P259~264.

[6] Zhang Jing, Wu Yanbo, Lv Chengfei, et al. Preparation of activated carbon f iber loading with Mn and its adsorption properties[J], *New Chemical Materials*, 2009,37(7):P80~83(Ch).
张晶,吴艳波,吕成飞等,载 Mn 活性炭纤维的制备及性能研究[J],化工新型材料，2009, 37(7):P80~83.

[7] YC Chiang, CY Lee, HC Lee, Surface chemistry of polyacrylonitrile and rayon based activated carbon fibers after post heat treatment[J], *Material Chemistry and Physics*, 2007,101:P199~210.

[8] Artur P. Terzyk, The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro Part II[J], *Colloids and Surfaces A* , 2001,177: P23~45.

[9] Y.H. Li, C.W. Lee, B.K. Cullett, Importance of activated carbon's oxygen surface functional groups on elemental mercury adsorption[J], *Fuel*, 2003,82:P451~457.

[10] Chen Tong, Li Wenzhao, Zhang Jinfen et al. Investigation of catalysis mechanism for oxidative dehydrogenation of ethane over cobalt-based catalysts[J], *Acta Chimica Sinica*, 2004,62(18):P1760~1764(Ch).
陈铜，李文钊，张晋芬等，钴基催化剂上乙烷氧化脱氢的催化作用[J], 化学学报，2004,62(18):P1760~1764.

[11] Li Ranjia, Shen Shikong, Study on lattice oxygen used in the Conversion of Methane to Synthesis Gas——Redox Performance of Fe_2O_3 Catalyst[J], *Journal of Molecular Catalysis*, 2001,15(3):P181~186(Ch).
李然家，沈师孔，晶格氧用于甲烷氧化制合成气的研究—氧化铁的氧化还原性能[J]，分子催化，2001,15(3):181~186.

[12] Granite E. J., Pennline H. W., Hargis R. A., Novel sorbents for mercury removal from flue gas[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000,39:P1020~1029.

[13] Presto A. A., Granite E. J., Survey of catalysts for oxidation of mercury in flue gas[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2006,40:P5601~5609.

978-1-935068-37-2 © 2010 SciRes.