

# 生物质热解焦对模拟烟气中汞吸附特性的实验研究

树童, 王秦超, 卢平

(南京师范大学 能源与机械工程学院, 江苏 南京 210042)

**[摘要]** 以桑树枝、核桃壳、麦秆和稻秆4种生物质为原料,利用固定床热解实验台制备不同的生物质热解焦,采用比表面积与孔隙度分析仪测量了生物质热解焦的比表面积及其孔隙结构参数.利用固定床吸附实验装置,研究了生物质种类、热解温度、吸附温度及汞初始浓度等因素对模拟烟气中汞吸附性能的影响.结果表明:(1)在相同的热解和吸附条件下,核桃壳热解焦的吸附效果最好,其次是桑树枝热解焦和麦秆热解焦,稻秆热解焦的吸附效果最差;(2)在热解温度为400℃~800℃范围内,600℃热解温度下所得生物质热解焦的吸附效果最好,400℃热解焦吸附效果最差;(3)在吸附温度为60℃~120℃的实验范围内,随着吸附温度的升高,单位生物质热解焦汞吸附量明显降低;(4)在汞初始浓度13.5~38.1 μg/m<sup>3</sup>范围内,随着汞初始浓度的增加,单位生物质热解焦汞吸附量有所减小.

**[关键词]** 生物质;热解;热解焦;汞;吸附特性

**[中图分类号]** X701;TK227 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-1292(2012)02-0036-07

## Experimental Study of Mercury Adsorption Characteristics of Biomass-pyrolysis Chars in the Simulated Flue Gas

Shu Tong, Wang Qinchao, Lu Ping

(School of Energy and Mechanical Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing 210042, China)

**Abstract:** Different kinds of biomass-pyrolysis chars were prepared from four kinds of biomass named mulberry twig (MT), nut shell (NS), wheat straw (WS), and rice husk (RH) in a fixed-bed pyrolysis reactor. The specific surface areas and pore structure parameters were measured by a surface area analyzer. The mercury adsorption characteristics of the biomass-pyrolysis chars were carried out in a fixed-bed adsorption reactor. The effects of biomass type, pyrolysis temperature, adsorption temperature and initial mercury concentration on mercury adsorption characteristics were investigated. The results indicated that: (1) At the same conditions of pyrolysis and adsorption reaction, the adsorption characteristics of NS char were the best, MT char and WS chars were in middle, and RS char was the worst. (2) At the pyrolysis temperatures of 400℃~600℃, biomass chars pyrolyzed at 600℃ showed the best adsorption characteristics, and biomass chars pyrolyzed at 400℃ performed the worst adsorption characteristics. (3) The unit mercury adsorption capacity of biomass-pyrolysis chars decreased with increasing the adsorption temperature significantly at the adsorption temperature of 60℃~120℃. (4) The unit adsorption capacity of biomass-pyrolysis chars decreased slightly with increasing initial mercury concentration at the initial mercury concentration of 13.5 μg/m<sup>3</sup>~38.1 μg/m<sup>3</sup>.

**Key words:** biomass; pyrolysis; biomass-pyrolysis char; mercury; adsorption characteristics

我国生物质资源丰富,但大多数秸秆以田间直接焚烧方式处理,造成了严重的资源浪费和环境污染<sup>[1]</sup>.生物质作为一种具有低硫氮、高灰焦活性、CO<sub>2</sub>零排放的可再生资源,近年来得到世界各国的普遍重视,对其燃烧、热解、气化和炭化等特性的研究也成为当前能源环境领域的热点问题<sup>[2,3]</sup>.生物质热解是一种常用的制备低成本活性炭的有效方法<sup>[4]</sup>.在热解过程中,由于生物质中挥发份析出,从而在生物质焦内部形成较好的孔隙结构.生物质焦孔隙结构和表面化学结构受到热解温度、热解速率以及生物质种类等因素的影响.在热解温度为400℃~800℃范围内,快速热解焦不仅具有更好的孔隙结构,而且具有丰富的表

收稿日期: 2012-03-29.

基金项目: 国家自然科学基金(51076067)、江苏省自然科学基金(BK2010081).

通讯联系人: 卢平,教授,研究方向: 能源清洁利用与污染物控制的研究. E-mail: luping@njnu.edu.cn

面化学结构和良好的反应活性<sup>[5 6]</sup>。

燃煤烟气中汞污染物的排放对环境危害极大,汞污染排放控制的研究已成为继  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  排放控制之后新的研究热点。近年来许多研究学者开展了吸附剂对燃煤烟气中汞吸附性能的研究,主要集中于活性炭及其改性方法对汞吸附特性的研究。任建莉等人<sup>[7]</sup>研究了吸附温度对活性炭汞吸附性能的影响,结果表明随着吸附温度升高,活性炭的汞吸附能力降低。王军辉<sup>[8]</sup>研究了汞初始浓度对活性炭脱汞性能的影响,结果表明随着汞入口初始浓度增加,脱汞效率有所降低。许多学者采用 Cl、Br、I、S 等单质或者化合物以及酸碱处理的方法对活性炭进行改进,并取得了良好的汞吸附性能<sup>[9]</sup>。由于活性炭制备工艺过程复杂,且耗时较长,从而使得商业活性炭价格相当昂贵,限制了其工业应用,而生物质热解焦作为一种孔隙结构良好的吸附材料,其制备工艺简单,成本低廉。张军<sup>[10]</sup>、Dong<sup>[11]</sup>和陆飞<sup>[12]</sup>等人开展了生物质焦脱硫脱氮的实验研究,然而目前关于生物质焦汞吸附特性的研究相对较少。

本文以桑树枝、核桃壳、麦秆和稻秆 4 种生物质为原料,利用固定床热解装置制备了不同的生物质热解焦,分析生物质种类、热解温度、吸附温度和汞初始浓度等因素对生物质热解焦吸附汞吸附特性的影响,为制备价格低廉、吸附效率高,且具有商业推广价值的生物质基汞吸附剂提供基础。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料及生物质热解焦的制备

实验所用的桑树枝 MT (Mulberry Twig)、稻秆 RS (Rice Straw)、核桃壳 NS (Nut Shell) 和麦秆 WS (Wheat Straw) 等 4 种生物质原料的元素分析和工业分析如表 1 所示。由表 1 可以看出,核桃壳和桑树枝的灰分含量均很低,分别为 0.98% 和 2.55%,这为制备高性能的碳基吸附剂提供了必要的条件。实验前,经过风干、破碎、筛分等预处理过程,将 4 种生物质制成粒径小于 2 mm 的生物质颗粒原料。

表 1 生物质的工业分析和元素分析

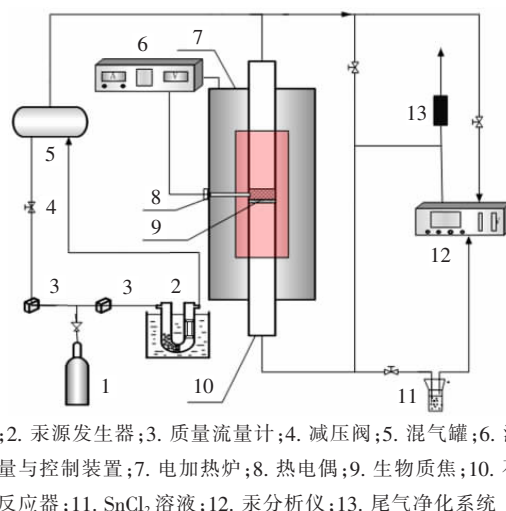
Table 1 Proximate and ultimate analyses of the test biomass

生物质	Var/%	FCar/%	Mar/%	Aar/%	Car/%	Har/%	Nar/%	Sar/%	Oar/%
MT	68.16	18.46	10.83	2.55	38.86	9.41	2.34	0.15	35.86
RS	64.47	12.47	6.69	16.37	37.39	10.06	2.60	0.10	43.16
NS	74.99	16.99	7.04	0.98	47.98	3.63	2.27	0.10	38.98
WS	65.9	15.6	11.6	6.80	40.2	6.07	0.36	0.52	38.8

利用固定床热解制焦装置,采用快速制焦方式制备生物质热解焦。所谓快速热解是指在连续供应氮气(流量为 5 L/min)将热解装置本体加热至不同设定热解温度  $T_p$  (400℃、600℃ 和 800℃),然后迅速加入生物质原料并保持设定热解温度 10 min,最后经氮气冷却至室温而获得生物质热解焦的过程<sup>[12]</sup>。生物质热解焦经破碎和筛分,制得 0.3 ~ 0.63 mm 生物质热解焦粒。不同种类的生物质焦分别采用两位英文字母和三位数字表示,如 MT600 型生物质焦代表热解温度为 600℃ 桑树枝焦。

### 1.2 汞吸附特性的实验装置

图 1 给出了固定床汞吸附特性的实验装置,主要由石英管反应器、电加热炉、温度测量与控制系统、汞源发生器、模拟烟气系统、汞分析仪及尾气净化系统等组成。石英管反应器由外径  $\phi 56$  mm (壁厚 3 mm)、高 1 000 mm 石英管制成,石英管内中部设有由石英多孔圆板与玻璃纤维滤纸组成的承托板,用于铺设生物质热解焦。实验用模拟烟气由汞源发生器产生的元素汞蒸气和高纯氮气(纯度为 99.999%)组成。汞源发生器主要由 SC-15 型数控超级恒温槽、单质汞源(汞渗透管)和 U 型石英反应器组成。渗透管(美国 VICI Metronics 公司生产)是单质汞蒸气的发生源。将装有汞渗透管的 U 型石英管反应器浸没



1.  $\text{N}_2$ ; 2. 汞源发生器; 3. 质量流量计; 4. 减压阀; 5. 混气罐; 6. 温度测量与控制装置; 7. 电加热炉; 8. 热电偶; 9. 生物质焦; 10. 石英管反应器; 11.  $\text{SnCl}_2$  溶液; 12. 汞分析仪; 13. 尾气净化系统

图 1 固定床汞吸附实验装置图

Fig.1 Schematic of fixed bed mercury adsorption reactor

于恒温(40℃)水浴锅内,在 N<sub>2</sub> 携带下与稀释气体(N<sub>2</sub>)在混气罐内充分混合形成由元素汞和 N<sub>2</sub> 组成的模拟烟气.模拟烟气总流量为 2 L/min,其中汞初始浓度 C<sub>Hg</sub><sup>0</sup> 分别为 13.5、26.7 和 38.1 μg/m<sup>3</sup>.实验时,吸附温度 T<sub>a</sub> 为 60℃、90℃和 120℃;生物质热解焦装载量 m 为 350 mg.采用德国 MI 公司生产的 VM3000 型在线汞浓度分析仪测量烟气中的汞浓度.含设定汞初始浓度的模拟烟气进入固定床吸附反应装置,流经生物质热解焦吸附层,并经汞分析仪测定后,最终经烟气净化处理系统净化后排出.

### 1.3 汞吸附特性的评价方法

采用汞穿透率和单位汞吸附量来评价吸附剂的吸附性能,其中汞穿透率 X(%)表示模拟烟气中汞穿透吸附剂层的情况,由式(1)计算;单位汞吸附量 Q(μg/g)是指 0-t 时刻内单位质量吸附剂对汞的吸附总量,由式(2)计算.

$$X = \frac{C_i}{C_0} \times 100\% , \quad (1)$$

$$Q = \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) q dt C_0 / m \approx \sum_{i=0}^n \left(1 - \frac{C_i + C_{i+1}}{2C_0}\right) q \Delta t \cdot C_0 / m , \quad (2)$$

式中: C<sub>0</sub> 为入口处汞浓度(汞初始浓度)/(μg/m<sup>3</sup>); C<sub>i</sub> 为第 i 个时间点出口处汞浓度/(μg/m<sup>3</sup>); C 为测试时间内固定床出口处汞浓度/(μg/m<sup>3</sup>); C<sub>i+1</sub> 为第 i+1 个时间点固定床出口处汞浓度/(μg/m<sup>3</sup>); Δt 为采样间隔时间,在吸附时间为 0~10 min 内 Δt=2 min;在吸附时间为 10 min~200 min 范围内 Δt=10 min; q 为流经吸附剂层的气体总流量/(m<sup>3</sup>/min); m 为吸附剂的装载量/g.

## 2 实验结果与分析

### 2.1 热解温度对生物质热解焦孔隙结构的影响

吸附剂的比表面积和孔隙结构是表征吸附剂吸附能力的重要参数,微孔孔径和孔容积是评价碳基吸附材料吸附性能的重要指标之一.生物质热解焦的比表面积与孔隙结构测量结果如表 2 所示.由表 2 可以看出,与生物质原料相比,生物质热解焦比表面积与孔隙结构的参数得到了明显改善.与生物质原料相比,生物质热解焦的 BET 比表面积、D-R 比表面积、D-R 微孔容积和总孔容均得到了显著提高;生物质热解焦的平均孔径也得到显著的减小,在 1.38~2.06 nm,属于微孔尺度.上述结果表明,生物质焦热解过程释放的热解气在一定程度上起到了增大比表面积和微孔容积的作用,同时在生物质焦颗粒的内部也形成了大量的微孔结构.

表 2 生物质及其热解焦的比表面积与孔隙结构参数

生物质及 热解焦	BET 比表面积/ (m <sup>2</sup> /g)	D-R 比表面积/ (m <sup>2</sup> /g)	D-R 微孔容积/ (m <sup>3</sup> /g)	平均孔径/nm	总孔容/(m <sup>3</sup> /g)
WS	1.08	3.10	0.92	7.75	4.28
RS	1.35	3.56	0.90	7.59	5.13
MT	0.21	2.97	0	11.90	1.25
HS	1.95	4.52	1.91	6.73	6.55
MT400	17.56	33.98	13.65	1.78	18.34
MT600	28.64	56.18	21.51	1.59	21.02
MT800	24.87	48.53	20.00	1.98	23.78
NS400	29.65	58.32	23.42	1.43	26.93
NS600	46.78	86.24	38.63	1.38	28.78
NS800	42.14	69.86	30.17	1.46	31.98
WS600	24.47	47.11	16.95	1.77	21.90
RS600	14.53	33.31	12.96	2.06	19.12

对同种生物质而言,随着热解温度的提高,BET 和 D-R 比表面积呈现先上升,然后稍有下降的趋势.对桑树枝和核桃壳热解焦而言,当热解温度 T<sub>p</sub> 为 400℃时,其热解焦(MT400 和 NS400)的比表面积最小,分别为 17.56 m<sup>2</sup>/g 和 29.65 m<sup>2</sup>/g;当热解温度升至 600℃时,MT600 和 NS600 的比表面积分别上升为 28.64 m<sup>2</sup>/g 和 46.78 m<sup>2</sup>/g;而当热解温度升至 800℃时,MT800 和 NS800 的比表面积分别为 24.87 m<sup>2</sup>/g 和 42.14 m<sup>2</sup>/g,与 T<sub>p</sub>=600℃相比,不仅没有进一步的升高,反而有所下降.由此可见,热解温度对生物质热解

焦的孔隙结构有较大影响. 究其原因可能是: (1) 在较低热解温度下生物质中挥发分析出还不够完全, 随着热解气释放的焦油堵塞了部分孔道, 从而造成比表面积较小; (2) 随着热解温度的升高, 焦内部更多的挥发分等析出形成更多孔隙; (3) 当热解温度升高至  $800^{\circ}\text{C}$  时, 由于温度过高造成生物质焦内部部分孔塌陷, 对孔隙结构有一定的破坏作用, 使得焦比表面积有所减小.

此外, 在  $600^{\circ}\text{C}$  热解条件下, 核桃壳焦的比表面积最大, 为  $46.78 \text{ m}^2/\text{g}$ , 其次为桑树枝焦 ( $28.64 \text{ m}^2/\text{g}$ ), 再次为麦秆 ( $24.47 \text{ m}^2/\text{g}$ ), 稻秆热解焦的比表面积最小, 仅为  $14.53 \text{ m}^2/\text{g}$ . 因此, 生物质本身结构特点对其热解焦的比表面积及其孔隙结构参数的影响也不容忽视.

## 2.2 生物质种类对汞吸附特性影响

图 2 给出了生物质种类对汞吸附穿透曲线的影响, 其中实验样品为 MT600、NS600、WS600 和 RS600 型生物质热解焦, 汞初始浓度  $C_{\text{Hg}}^0$  为  $26.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 吸附温度  $T_a$  为  $90^{\circ}\text{C}$ . 由于汞吸附试验很难达到 100% 穿透, 实验时设定的吸附时间为 200 min. 由图 2 可知, 随着吸附时间  $t$  增加, 汞穿透曲线呈现先快速下降然后逐渐升高, 并逐步趋于稳定的过程. 在  $t=0 \sim 20 \text{ min}$  内穿透曲线变化较为剧烈, 在 20 min 后穿透曲线的变化率趋缓, 并在 100 min 后逐渐趋于稳定, 汞穿透率均超过 85%. 4 种热解焦极限穿透率 (穿透率最小值) 的对比可知, 核桃壳焦最低, 约为 38%, 其他热解焦则在 45% ~ 60% 之间. 这主要是由于在吸附初始阶段热解焦表面的微孔及活性位迅速被汞占据, 吸附了大量的元素汞, 从而表现为汞穿透曲线迅速下降; 随着吸附时间的增加, 由于汞的吸附效应, 热解焦表面的微孔结构和吸附位迅速减少, 削弱了其对于汞的物理和化学吸附能力, 进而表现为汞吸附穿透曲线的快速上升; 但由于生物质焦具有较大的比表面积和较好的微观孔隙结构, 因此在较长的时间内仍保持一定的汞吸附能力.

图 3 给出生物质种类对单位汞吸附量的影响. 由图 3 可以看出, 单位热解焦的汞吸附量随着吸附时间的延长逐步增加, 在同一吸附时间条件下, 单位热解焦汞吸附量由大到小的顺序为 NS600、MT600、WS600 和 RS600; 在吸附时间范围内, NS600 单位汞吸附量最大, 为  $6.23 \mu\text{g}/\text{g}$ , 其次是 MT600 ( $5.07 \mu\text{g}/\text{g}$ ), 第三是 WS600 ( $3.47 \mu\text{g}/\text{g}$ ), RS600 的吸附效果最差, 仅为  $2.96 \mu\text{g}/\text{g}$ . 究其原因可能是由于不同生物质热解焦的比表面积及其微观孔隙结构的差异所致, 焦样比表面积越大, 微孔越多, 越有利于气体分子扩散到孔隙内部. 由表 2 可以发现, 4 种生物质焦的比表面积及孔隙结构存在较大差异, 其中 NS600 比表面积和微孔容积最大, 而 RS600 比表面积和微孔容积最小, 汞吸附性能实验结果与孔隙结构表征结果具有很好的一致性.

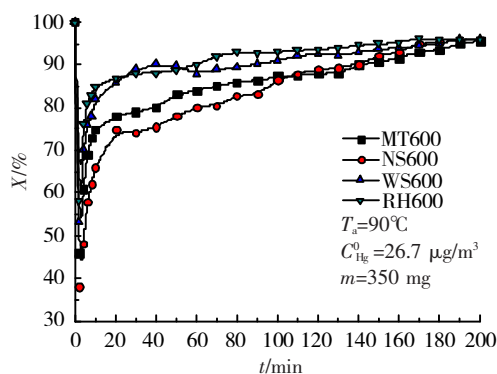


图 2 生物质种类对汞穿透曲线的影响

Fig.2 Effect of biomass type on the breakthrough curves of Hg adsorption

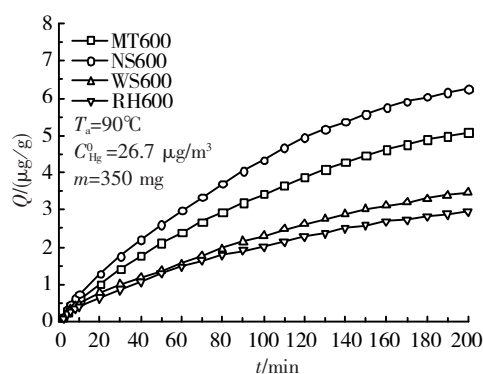


图 3 生物质种类对单位汞吸附量的影响

Fig.3 Effect of biomass type on the unit Hg adsorption capacity

## 2.3 热解温度对汞吸附特性的影响

图 4 给出热解温度对汞穿透曲线的影响, 其中实验样品是在  $T_p = 400^{\circ}\text{C}$ 、 $600^{\circ}\text{C}$  和  $800^{\circ}\text{C}$  下桑树枝热解焦和核桃壳热解焦, 汞初始浓度  $C_{\text{Hg}}^0$  为  $26.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 吸附温度  $T_a$  为  $90^{\circ}\text{C}$ . 由图 4 可以看出, 热解温度为  $600^{\circ}\text{C}$  下所得焦样的汞吸附效果均最好. 就桑树枝焦而言, 在吸附时间 10 min 时所对应的 MT600 穿透率到达 72%; 而 MT800 和 MT400 穿透率分别为 79% 和 86%.

图 5 给出了热解温度对单位汞吸附量的影响. 由图可知, NS600 吸附量最大  $6.23 \mu\text{g}/\text{g}$ , 其次是 NS800

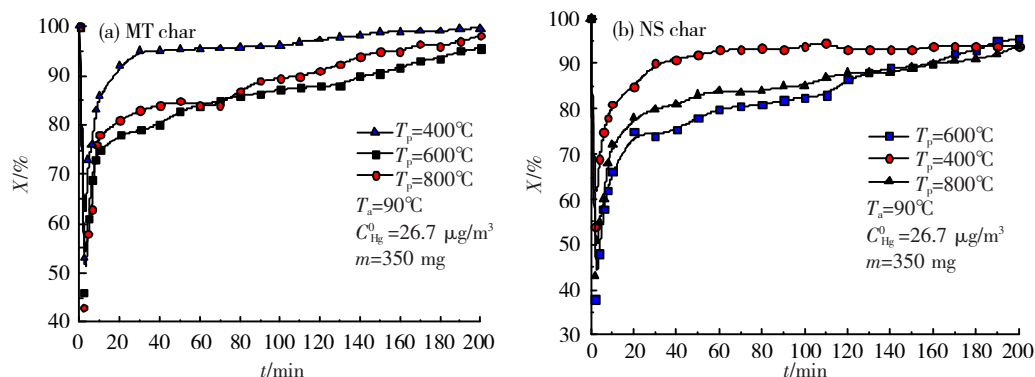


图4 热解温度对热解焦汞穿透曲线的影响

Fig.4 Effect of pyrolysis temperature on the breakthrough curves of Hg adsorption

(5.53  $\mu\text{g/g}$ ) 和 NS400(3.11  $\mu\text{g/g}$ ); 同样在 600 $^{\circ}\text{C}$  热解温度下 MT600 汞吸附量最大, 为 5.07  $\mu\text{g/g}$ . 上述结果表明, 生物质热解温度对汞吸附性能有较大影响. 热解温度为 600 $^{\circ}\text{C}$  下制备生物质焦的吸附性能明显优于 400 $^{\circ}\text{C}$  和 800 $^{\circ}\text{C}$ . 究其原因可能是: 在热解温度 400 $^{\circ}\text{C}$  条件下生物质热解还不充分, 生物质焦应具有的丰富的孔隙结构还没有形成, 从而使得其吸附效果较差. 当热解温度升高 600 $^{\circ}\text{C}$  时, 生物质内部的挥发分大量析出, 促进了孔结构的发展, 并使得微孔数量有所增加. 当热解温度达到 800 $^{\circ}\text{C}$  时, 由于热解过于充分, 一方面对焦表面的微观结构产生了破坏作用, 另一方面也使得焦表面有利于吸附的部分官能团分解, 造成碳结构上活性位数量的减少, 从而降低了汞吸附效率. 由表 2 可知, 热解温度为 600 $^{\circ}\text{C}$  下制备的热解焦孔隙结构最佳, 这一点与汞吸附性能的结果较为一致.

#### 2.4 吸附温度对汞吸附特性的影响

图 6 给出了吸附温度对汞穿透曲线的影响, 其中实验样品为核桃壳热解焦 (NS600) 和桑树枝热解焦 (MT600), 汞初始浓度  $C_{\text{Hg}}^0$  为 26.7  $\mu\text{g/m}^3$ , 吸附温度  $T_a$  分别为 60 $^{\circ}\text{C}$ 、90 $^{\circ}\text{C}$  和 120 $^{\circ}\text{C}$ . 由图 6 可知, 对于同一种热解焦而言, 在相同吸附时间下, 生物质热解焦的汞穿透率呈现升高的趋势.

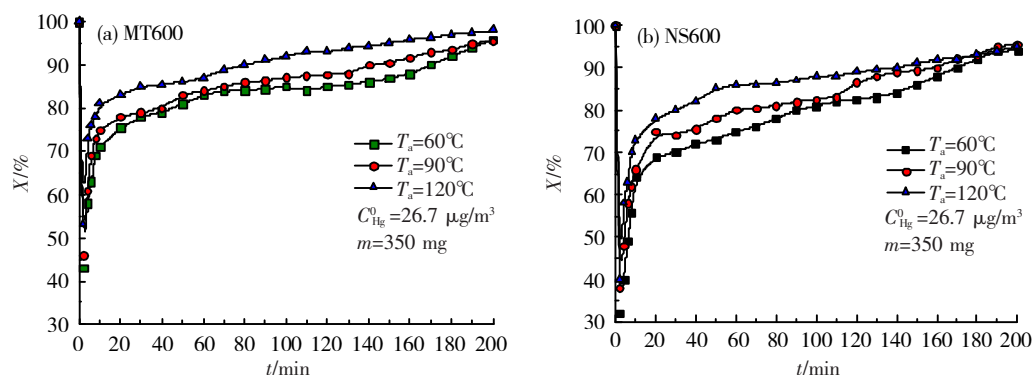


图6 吸附温度对汞吸附穿透曲线的影响

Fig.6 Effect of adsorption temperature on the breakthrough curves of Hg adsorption

图 7 给出了吸附温度对生物质焦单位汞吸附量的影响. 由图可知, 对同一种生物质热解焦而言, 生物质焦对汞的吸附量随着吸附温度的提高而减小; 在相同温度下, NS600 型生物质热解焦对汞的吸附量大于 MT600 型热解焦; 就两种生物质热解焦在不同温度下对汞吸附量而言, NS600 在 60 $^{\circ}\text{C}$  条件下其对汞吸附量最大, 为 7.4  $\mu\text{g/g}$ .

生物质热解焦的吸附作用主要来自于生物质焦本身的微孔结构等物理吸附作用, 温度升高对孔隙物

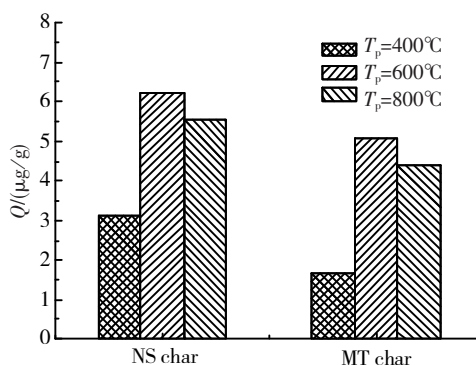


图5 热解温度对单位汞吸附量的影响

Fig.5 Effect of pyrolysis temperature on the unit Hg adsorption capacity



理吸附有抑制作用,这是由于在吸附过程中生物质焦表面具有较多的“空位”,气态汞会优先吸附于这些活性位点,加之物理吸附的活化能低于化学吸附的活化能,因而导致在吸附过程的开始阶段,物理吸附的竞争优势大于化学吸附。同时物理吸附主要是依靠范德华力的作用,是一个可逆过程<sup>[13]</sup>。随着吸附温度的提高,热解焦表面活性区域可能发生减损,导致物理吸附作用明显下降从而导致汞吸附能力下降,吸附量降低,而且温度越高,下降的幅度越大。

## 2.5 汞初始浓度对汞吸附特性的影响

图8给出了汞初始浓度对热解焦汞吸附穿透曲线的影响。

实验样品为核桃壳热解焦(NS600)和桑树枝热解焦(MT600),

吸附温度  $T_a$  为  $90^{\circ}\text{C}$ , 汞初始浓度分别为  $C_{\text{Hg}}^0$  为  $13.5\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、

$26.7\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$  和  $38.1\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。由图8可知,在吸附初始阶段穿透率快速下降然后迅速上升。在  $0\sim 45\text{ min}$  吸

附时间范围内,随着汞初始浓度的增加,汞穿透率有所降低;在  $45\sim 200\text{ min}$  内,随着汞初始浓度增加,汞穿透率有所提高,当浓度为  $38.1\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$  汞穿透率最高。

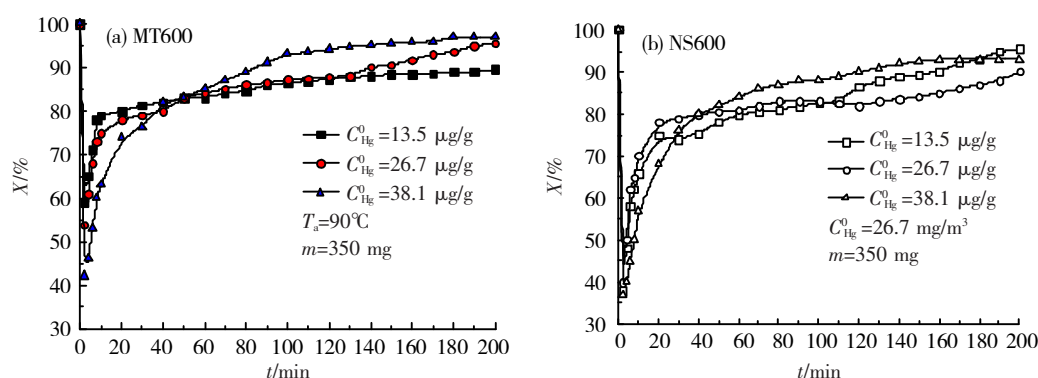


图8 汞初始浓度对热解焦汞穿透曲线的影响

Fig.8 Effect of initial Hg concentration on the breakthrough curves of Hg adsorption

图9给出汞初始浓度对热解焦单位汞吸附量的影响。由图可知,随着汞初始浓度的提高,单位汞吸附量有所下降。就桑树枝焦而言,当汞初始浓度为  $13.5\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$  时,MT600 焦单位吸附量为  $5.45\text{ }\mu\text{g}/\text{g}$ ,当汞初始浓度为  $26.7\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$  和  $38.1\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,焦样单位汞吸附量分别为  $5.07\text{ }\mu\text{g}/\text{g}$  和  $4.39\text{ }\mu\text{g}/\text{g}$ 。在相同初始浓度  $13.5\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$  下,NS600 型生物质热解焦对汞的吸附量大于 MT600 型热解焦,为  $6.63\text{ }\mu\text{g}/\text{g}$ 。造成上述现象的原因是:一方面,汞浓度的增大在一定程度上能够提高吸附过程的推动力,导致吸附速率上升,从而提高汞吸附效率,有一定的正效率;另一方面,汞浓度的增加也使得汞吸附量增大,吸附所占据的活性位及空位越多,导致活性炭中相对的活性位、吸附空间减少,引起吸附效率降低,形成所谓的负效率。在实验的3种汞初始浓度范围内,负效率大于正效率,从而造成随着汞初始浓度的增加,生物质热解焦对汞的吸附效率有所降低的现象。

## 3 结论

(1) 生物质经过热解过程得到的热解焦在一定程度上增大了比表面积和微孔容积。对同种生物质而言,随着热解温度的提高,BET和D-R比表面积呈现先上升后稍有下降的趋势。 $600^{\circ}\text{C}$ 热解温度下焦孔隙

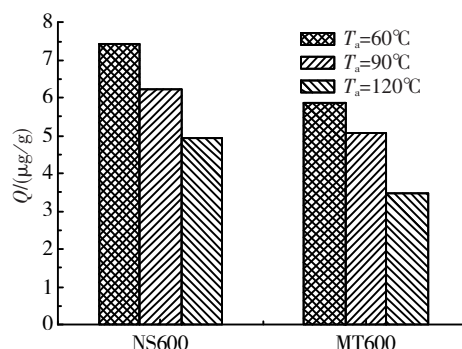


图7 吸附温度对热解焦单位汞吸附量的影响

Fig.7 Effect of adsorption temperature on the unit Hg adsorption capacity

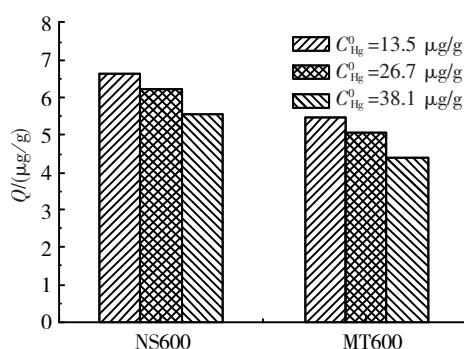


图9 汞初始浓度对单位汞吸附量的影响

Fig.9 Effect of initial Hg concentration on the unit Hg adsorption capacity

结构最优;在600℃热解条件下,核桃壳焦的比表面积最大,为46.78 m<sup>2</sup>/g,其次为桑树枝焦和麦秆,稻秆热解焦的比表面积最小,仅为14.53 m<sup>2</sup>/g.

(2) 在吸附过程中,生物质热解焦的汞吸附穿透率呈现先快速下降,继而快速上升,最后缓慢增长的趋势,且在0~20 min内汞穿透率变化较为显著.

(3) 在相同热解温度下,不同种类的生物质热解焦对汞吸附性能存在较大差异.NS600热解焦的汞吸附效果最好,其单位吸附量为6.23 μg/g,MT600和WS600次之,RS600吸附效果最差,仅为2.96 μg/g.

(4) 热解温度对生物质焦汞吸附性能具有显著的影响.600℃热解条件下生物质热解焦吸附效果最好,800℃热解焦次之,400℃热解焦吸附效果最差.

(5) 在实验范围内,随着吸附温度的升高,单位生物质热解焦的单位汞吸附量明显降低,吸附温度为60℃时热解焦单位吸附量最大.

(6) 汞初始浓度对桑树枝焦吸附性能有一定的影响.总体来看,汞初始浓度在13.5~38.1 μg/m<sup>3</sup>范围内,随着汞初始浓度的增加,生物质热解焦汞单位吸附量有所减小.

### [参考文献](References)

- [1] 吴创之,周肇秋,阴秀丽,等.我国生物质能源发展现状与思考[J].农业机械学报,2009,40(1):91-99.  
Wu Chuangzhi, Zhou Zhaoqiu, Yin Xiuli, et al. Current status of biomass energy development in China[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009, 40(1): 91-99. (in Chinese)
- [2] Senneca O. Kinetics of pyrolysis, combustion and gasification of three biomass fuels[J]. Fuel Processing Technology, 2007, 88(1): 87-97.
- [3] Arias B, Pevida C, Fermoso J, et al. Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass[J]. Fuel Processing Technology, 2008, 89(2): 169-175.
- [4] Liu W, Zeng F, Jiang H, et al. Preparation of high adsorption capacity bio-chars from waste biomass[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(17): 8247-8252.
- [5] Biagini E, Simone M, Tognotti L. Characterization of high heating rate chars of biomass fuels[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2009, 32(2): 2043-2050.
- [6] Schroder E, Thomauske K, Weber C, et al. Experiments on the generation of activated carbon from biomass[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2007, 79(1-2): 106-111.
- [7] 任建莉,周劲松,骆仲决,等.活性碳吸附烟气中气态汞的试验研究[J].中国电机工程学报,2004,24(2):171-175.  
Ren Jianli, Zhou Jinsong, Luo Zhongyang, et al. Experimental study on the adsorption characteristics of mercury by activated carbon[J]. Proceeding of the CSEE, 2004, 24(2): 171-175.
- [8] 王军辉.活性炭吸附脱除燃煤中汞的研究[D].杭州:浙江大学环境与资源学院,2006:24-25.  
Wang Junhui. Experimental study on the mercury adsorption by activated carbon from coal[D]. Hangzhou: Zhejiang University, School of Environmental and Resource, 2006: 24-25. (in Chinese)
- [9] 刘杨先,张军,盛昌栋,等.燃煤烟气脱汞吸附剂最新研究进展[J].现代化工,2008,28(11):19-23.  
Liu Yangxian, Zhang Jun, Sheng Changdong, et al. New research progress in sorbents for removal of mercury in coal fired flue gas[J]. Modern Chemical Industry, 2008, 28(11): 19-23. (in Chinese)
- [10] 张军,林晓芬,印佳敏,等.生物质焦脱硫性能实验研究[J].工程热物理学报,2005,26(3):537-539.  
Zhang Jun, Lin Xiaofen, Yin Jiamin, et al. Experimental research on the desulphurization performance of biomass char[J]. J of Engineering Thermophysics, 2005, 26(3): 537-539. (in Chinese)
- [11] Dong L, Gao S, Song W, et al. Experimental study of NO reduction over biomass char[J]. Fuel Processing Technology, 2007, 88(7): 707-715.
- [12] 陆飞.生物质焦吸附模拟烟气中SO<sub>2</sub>/NO特性的实验研究[D].南京:南京师范大学能源与机械工程学院,2011:43-62.  
Lu Fei. Experimental study on the adsorption characteristics of SO<sub>2</sub>/NO by biomass chars[D]. Nanjing, Nanjing Normal University, School of Energy and Mechanical Engineering, 2011: 43-62. (in Chinese)
- [13] Olson E S, Miller S J, Sharma R K, et al. Catalytic effects of carbon sorbents for mercury capture[J]. Journal of Hazardous Materials, 2000, 74(1/2): 61-79.

[责任编辑:刘健]