

# 有机胺改性生物质焦改善 SO<sub>2</sub> 的吸附性能

冯 烨, 张世红<sup>\*</sup>, 吴 晶, 陈应泉, 邵敬爱, 陈汉平

(华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074)

**摘 要:** 为改善生物质焦的吸附性能, 以玉米芯为原料, 在 N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 气氛下以“一步法”制备活性焦, 再经有机胺甲醇溶液浸渍, 获得改性生物质焦。在 120 °C 下研究改性焦的 SO<sub>2</sub> 吸附特性, 获得吸附穿透曲线和吸附量, 并对脱硫前后固体焦颗粒的理化结构及元素组成进行分析, 探讨浸渍剂浓度对改性生物质焦理化特性及其 SO<sub>2</sub> 吸附性能的影响。结果表明, 随着有机胺浓度的增加, 焦炭表面氮含量和表面官能团数量明显增加, 但孔隙结构恶化, 而 SO<sub>2</sub> 吸附出现先降后增的趋势, CC850-10% 的饱和吸附量达 156.22 mg/g, 相较于前驱体的 57.78 mg/g, 吸附性能显著提升。有机胺浸渍改性通过增强化学吸附作用, 可有效改善生物质焦的吸附性能。研究结果对于生物质焦应用于烟气净化技术具有参考价值。

**关键词:** 生物质; 吸附; 脱硫; 玉米芯; 一步法; 浸渍; 改性生物质焦

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2016.12.028

中图分类号: TK16

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2016)-12-0195-06

冯 烨, 张世红, 吴 晶, 陈应泉, 邵敬爱, 陈汉平. 有机胺改性生物质焦改善 SO<sub>2</sub> 的吸附性能[J]. 农业工程学报, 2016, 32(12): 195—200. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2016.12.028 http://www.tcsae.org

Feng Ye, Zhang Shihong, Wu Jing, Chen Yingquan, Shao Jingai, Chen Hanping. Biochar modified by amine improving its adsorption of SO<sub>2</sub>[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2016, 32(12): 195—200. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2016.12.028 http://www.tcsae.org

## 0 引 言

煤炭在中国的一次能源消费中, 煤炭的占比超过 70%, 占世界煤炭总消费量的 49.4%<sup>[1]</sup>。煤燃烧产生的烟气中含有大量的 CO<sub>2</sub>、硫氧化物、氮氧化物以及烟尘, 是中国大气污染物排放的主要来源<sup>[2]</sup>。典型的燃煤电站烟气成分中含有大约 (500~2000) × 10<sup>-6</sup> 的二氧化硫<sup>[3]</sup>, 是造成酸雨的主要原因, 对人类健康和自然环境都造成了巨大危害。目前, 国内外应用的主要脱硫方法是烟气脱硫, 其中干法烟气脱硫以其结构简单、占地少、不需再热系统、无废水处理等优点, 受到广泛的重视和应用<sup>[4]</sup>。钙基吸附剂烟气脱硫是最有效的 SO<sub>2</sub> 脱除技术之一<sup>[5]</sup>, 但为了进一步降低设备投资和运行成本, 活性炭吸附法似乎成了更好的选择。活性炭的来源广泛, 制备方法众多, 目前, 生物质以其价格低廉、储量巨大、二氧化碳零排放等优点正成为最受关注的碳基吸附剂原料<sup>[6]</sup>。

生物质焦是生物质热解后的固体产物, 具有较高的比表面积、较大的孔容和较宽的孔隙结构分布, 已被广泛用于污染物排放控制领域<sup>[7-9]</sup>。生物质焦的吸附性能主要受孔隙结构和表面化学特性的影响<sup>[10]</sup>, 丰富的孔隙结构可以获得较强的物理吸附能力, 而丰富的表面碱性官

能团能够显著提高其吸收酸性气体的能力。通过对生物质焦的改性获得更优异的孔隙结构或更丰富的表面官能团, 可以获得比原吸附剂更好的吸附性能<sup>[11-12]</sup>。

浸渍法是一种常用的化学改性方法, 通过在基体上负载表面活性剂可以有效提高其对特定污染物的吸附能力。目前, 浸渍负载碱金属或金属氧化物改性生物质焦的研究已有很多<sup>[13-19]</sup>, 而对有机胺浸渍改性生物质焦及其 SO<sub>2</sub> 吸附性能的研究则相对较少。本文以典型农业废弃物玉米芯为原料, 利用有机胺浸渍改性获得改性生物质焦, 并在固定床吸附装置上进行 120 °C 下 SO<sub>2</sub> 吸附试验, 研究其对 SO<sub>2</sub> 的脱除能力, 并探讨浓度对改性效果和吸附性能的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 玉米芯活性焦的制备

本研究选取河南濮阳地区典型的农业废弃物玉米芯为原材料, 经碾磨破碎后, 筛选粒径为 30~60 目的颗粒, 经去离子水清洗去除杂质后, 在 105 °C 烘箱中干燥 24 h, 最后将烘干的玉米芯颗粒放入干燥皿中储存, 作为制备活性焦的原料。

图 1 为制备玉米芯活性焦的试验装置图, 该装置主要由石英管反应器 (内径 42 mm, 总长 690 mm, 距底部 220 mm 处有一凸环, 用于放置金属网承载物料)、带温度控制的立式电阻炉、氮气及二氧化碳钢瓶、减压阀、玻璃转子流量计以及冰浴组成。

本研究中采用“一步法”制备玉米芯活性焦: 将 105 °C 烘焙预处理后的生物质原料 (50 g) 加入反应器内, 通入高纯 N<sub>2</sub> (500 mL/min) 作为保护气, 排除反应器中的空

收稿日期: 2015-12-18 修订日期: 2016-04-18

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51406061、51276075、51576088); 公益性行业 (农业) 科研专项 (No: 201303095)。

作者简介: 冯 烨, 男, 主要从事生物质热解以及污染物脱除的研究。武汉华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 430074。Email: miniye2005@126.com  
\*通信作者: 张世红, 男, 教授, 博士生导师, 主要从事生物质转化利用和流化床技术研究。武汉 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 430074。Email: shzhang@hust.edu.cn

气; 30 min 后启动电炉, 以 15 °C/min 的升温速率升温至设定温度 (850 °C) 并保持 60 min, 进行热解反应; 热解反应完毕后, 通入高纯 CO<sub>2</sub> (500 mL/min), 关闭 N<sub>2</sub> 气路, 在 CO<sub>2</sub> 气氛下保持 60 min, 进行 CO<sub>2</sub> 高温活化; 待活化结束后关闭电炉, 切换回纯 N<sub>2</sub> 气氛进行吹扫冷却, 冷却后反应器中取出固体即为玉米芯活性焦。

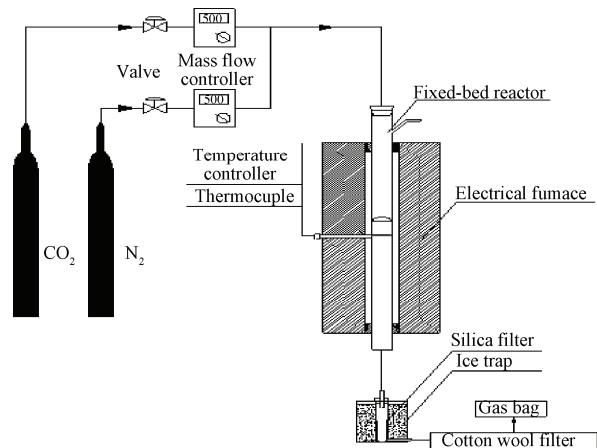


图 1 生物质热解活化装置

Fig.1 Biomass pyrolysis and activation system

## 1.2 浸渍改性处理

浸渍改性方法参考了文献[20-23]等研究, 以玉米芯活性焦为前驱体, 以不同浓度的甲基二乙醇胺 (MDEA) 甲醇溶液为浸渍剂, 进行有机胺浸渍改性: 将每份 1 g 的玉米芯活性焦, 加入到 40 mL 不同质量分数 (1%、4%、6%、8% 及 10%) 的 MDEA 甲醇溶液中, 每个处理设置 3 次重复。将烧杯放在多联磁力搅拌器上, 在室温 (25 °C) 下连续搅拌 5 h, 将所得悬浮液放入 105 °C 烘箱中干燥 36 h, 收集和称量干燥后的改性生物质焦, 放入干燥皿中储存备用。

## 1.3 焦结构的表征

吸附剂的吸附性能主要由孔隙结构及表面化学特性决定, 因而对吸附剂理化特性的表征主要包括孔隙结构、表面官能团、元素分析以及微观形态等方面。对浸渍改性前后的样品以及脱硫前后的样品进行表征分析: 样品的 C、H、N、S 等元素含量由元素分析仪 (Vario Micro cube, 德国 Elementar 公司) 测定; 样品的孔隙结构测定在比表面积和孔径测定仪 (ASAP2020, 美国 Micromeritics 公司) 上进行; 采用傅里叶红外分析仪 (VERTEX70, 德国 Bruker 公司) 对样品表面的官能团种类及表面化学特性进行分析<sup>[24]</sup>; 通过扫描电镜和 X 射线能谱仪联用对样品脱硫前后的微观形貌及表面元素含量进行对比分析<sup>[25]</sup>。

## 1.4 吸附剂活性测试

在固定床反应器上进行 SO<sub>2</sub> 吸附试验, 吸附台架如图 2 所示, 主要装置包括石英管反应器、绕线式管式炉 (MTF 12/38/250, 英国 Carbolite 公司)、SO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 钢瓶、质量流量计及手持式烟气分析仪 (Optima7, 德国 MRU 公司) 等。

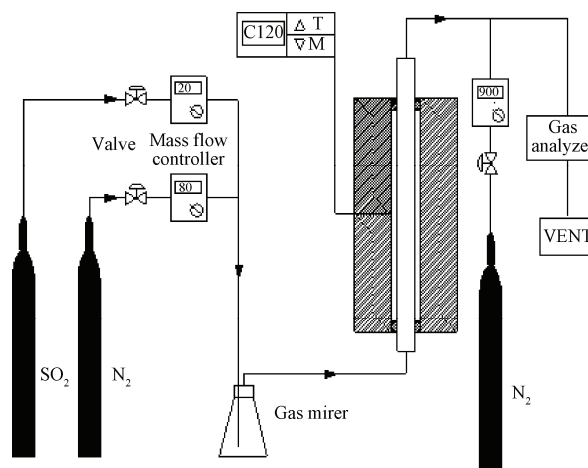


图 2 SO<sub>2</sub> 吸附试验台架

Fig.2 Test-rig of SO<sub>2</sub> Adsorption

每次称取 0.2 g 样品放在石英棉上加入到反应器中部, 模拟干烟气由反应器下端通入, 经过反应器中的吸附剂后从反应器上端流出。模拟干烟气由 1% 体积分数的 SO<sub>2</sub> (20 mL/min) 和高纯 N<sub>2</sub> (80 mL/min) 混合配制, 总气流量为 100 mL/min, SO<sub>2</sub> 体积分数为  $2\,000 \times 10^{-6}$ , 吸附反应温度设定为 120 °C。进出口气体中 SO<sub>2</sub> 的浓度由烟气分析仪分别在吸附前后测定。吸附剂对 SO<sub>2</sub> 的活性由 SO<sub>2</sub> 的吸附性能表示, 通过穿透曲线 (横坐标为  $t$ , 纵坐标为  $C/C_0$ ) 表示。其中  $C/C_0$  是一个无量纲常数,  $C$  代表 SO<sub>2</sub> 的出口体积分数 ( $10^{-6}$ ),  $C_0$  代表 SO<sub>2</sub> 的进口体积分数 ( $10^{-6}$ ),  $t$  是反应时间 (min) <sup>[19]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 改性焦元素组成特性

元素分析结果如表 1 所示, 玉米芯活性焦 (CC850) 的 N、S、H 质量分数均较低, 分别为 0.61%、0.16% 和 1.77%, C 质量分数为 75.39%, O 质量分数为 22.07%。

表 1 玉米芯活性焦浸渍前后的元素分析

Table 1 Ultimate analysis of corncob-based activated char before and after impregnation

样品 Samples	元素分析 <sup>ad</sup> Ultimate analysis / %				
	C	H	N	S	O <sup>*</sup>
CC850	75.39	1.77	0.61	0.16	22.07
CC850-1%	74.38	2.36	2.88	0.32	20.06
CC850-4%	66.38	4.05	4.51	0.40	24.66
CC850-6%	60.74	5.42	5.73	0.22	27.89
CC850-8%	54.95	6.90	6.83	0.14	31.18
CC850-10%	54.63	6.97	6.91	0.11	31.38

注: CC850 为玉米芯活性焦; 1%、4%、6%、8% 及 10% 为浸渍 MDEA 甲醇溶液的浓度。

Note: CC850, CC850-1%, CC850-4%, CC850-6% and CC850-8% were the samples of corncob-based activated char, corncob-based activated char modified by 1%, 4%, 6%, 8% MDEA, respectively.

而浸渍负载后的改性焦, N 含量有明显增加, 且随着浸渍剂浓度的增加而逐渐增加, 最高达 6.91%, 这主要是由于 MDEA 的有效负载, MDEA 的 N 质量分数约为 11.7%, 成功负载后, 整体提升了改性焦的 N 含量, 且随

着浸渍剂浓度的增加，负载量也同步提升；H 含量和 O 质量分数也明显增加，最高分别达 6.97%和 31.38%，C 质量分数降低明显，最低达 54.63%，这主要由浸渍前驱（CC850）占浸渍焦总质量逐渐降低所致。

2.2 改性焦元素组成特性

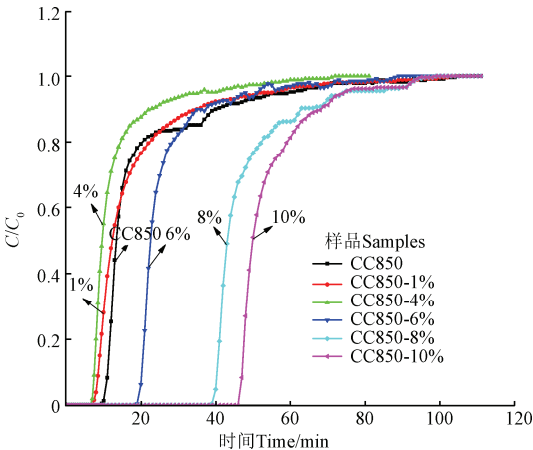
生物质焦孔隙结构的测定结果见表 2，玉米芯活性焦（CC850）具有较高的比表面积和较大的微孔容，分别达到 756.25 m<sup>2</sup>/g 和 0.2971 mL/g，而平均孔径为 2.04 nm，且微孔面积和微孔容所占比例较高，表明活性焦的孔隙结构以微孔为主，并伴有少量的中孔和大孔，是一种典型的微孔材料。经过浸渍改性后，由于 MDEA 的负载，占据了孔道，堵塞了部分孔结构，使得焦样的孔隙结构恶化，比表面积和微孔容等孔隙结构参数都急剧降低。而且，随着浸渍剂浓度的逐渐升高，这一现象更为明显，大量微孔被堵塞，中孔和大孔被填充，使得浸渍焦由微孔结构向介孔结构发展；当浸渍剂质量分数达到 8%以上时，浸渍前驱（850 °C 活化焦）的微孔几乎完全被堵塞，此时用氮气填充法已经无法测定样品的孔隙结构了。

表 2 玉米芯活性焦及其浸渍改性焦的孔隙结构特性  
Table 2 Pore structure of corncob-based activated char and impregnated chars

样品 Samples	BET 比 表面积 BET surface area/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	微孔面积 Micropore area/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	总孔容 Total pore volume/ (mL·g <sup>-1</sup> )	微孔容 Micropore volume/ (mL·g <sup>-1</sup> )	平均孔径 Average pore width/nm
CC850	756.25	641.14	0.3848	0.2971	2.04
CC850-1%	25.74	14.17	0.0198	0.0064	3.07
CC850-4%	6.14	2.48	0.0063	0.0014	4.14
CC850-6%	0.83	0.13	0.0010	-	5.15
CC850-8%	-	-	-	-	-
CC850-10%	-	-	-	-	-

2.3 浓度对固定床 SO<sub>2</sub> 吸附性能的影响

根据吸附试验的结果，绘制 120 °C 时 SO<sub>2</sub> 的吸附穿透曲线（图 3），并对穿透曲线进行积分，计算出饱和吸附时间，再进行吸附量的计算，将所得结果汇总于表 3 中。



注：CC850 为玉米芯活性焦；1%、4%、6%、8%及 10%为浸渍 MDEA 甲醇溶液的浓度。  
Note: CC850, CC850-1%, CC850-4%, CC850-6% and CC850-8% were the samples of corncob-based activated char, corncob-based activated char modified by 1%, 4%, 6%, 8% MDEA, respectively.

图 3 浸渍剂浓度对 120 °C 时 SO<sub>2</sub> 吸附穿透曲线的影响  
Fig.3 Effect of concentration on breakthrough curve of SO<sub>2</sub> at 120 °C

如图 3 所示，在 120 °C 的 SO<sub>2</sub> 吸附试验中，玉米芯活性焦（CC850）在约 9.5 min 时开始穿透，约 120 min 时完全穿透，根据穿透曲线积分所得的饱和吸附时间为 20.02 min；对于较低质量分数（1%和 4%）的浸渍焦，其开始穿透时间比前驱（CC850）稍短，分别为 8.5 和 8 min，积分所得的饱和吸附时间也短于 CC850，分别为 18.26 和 13.35 min，呈下降趋势；而浸渍质量分数较高（6%~10%）的浸渍焦，其开始穿透的时间均滞后于未浸渍的活化焦，且随着浸渍浓度的提高，滞后时间增加，对应的饱和吸附时间也呈递增趋势，最高达 54.13 min。

表 3 玉米芯活性焦及其浸渍焦的吸附性能  
Table 3 Adsorption properties of corncob-based activated char and impregnated chars

样品 Samples	开始穿透时间 Breakth-rough time/min	饱和吸附时间 Saturated time/min	饱和吸附量 Saturated adsorption/(mg·g <sup>-1</sup> )	P 值 P value
CC850	9.5	20.02	57.78±3.42	-
CC850-1%	8.5	18.26	52.70±1.98	0.09
CC850-4%	8	13.35	38.53±2.76	0.0016
CC850-6%	19	26.62	76.83±3.79	0.0029
CC850-8%	39	48.23	139.19±2.82	5.84E-06
CC850-10%	47	54.13	156.22±3.78	4.76E-06

饱和吸附量同饱和吸附时间呈正比，是表征吸附剂活性的主要指标，而开始穿透时间也能在一定程度上反映吸附剂的吸附性能，表 3 中汇总了玉米芯活性焦（CC850）及其不同浓度浸渍焦在 120 °C 时吸附 SO<sub>2</sub> 的开始吸附时间、饱和吸附时间以及饱和吸附量。由表 3 可知，开始穿透时间越久的样品，对应的饱和吸附时间也越大，再结合图 3 中各穿透曲线的抛物线形状也十分相似，因而饱和吸附量同开始穿透时间呈正相关。玉米芯活性焦 120 °C 吸附 SO<sub>2</sub> 的饱和吸附量为 57.78 mg/g（图 4），这主要得益于其丰富的孔隙结构，较大的比表面积和微孔容可以获得良好的物理吸附效果；而浸渍后的改性焦对 SO<sub>2</sub> 的吸附量，随浸渍剂浓度的增加呈先降低后增加的趋势，最低为 38.53 mg/g，最高达 156.22 mg/g。

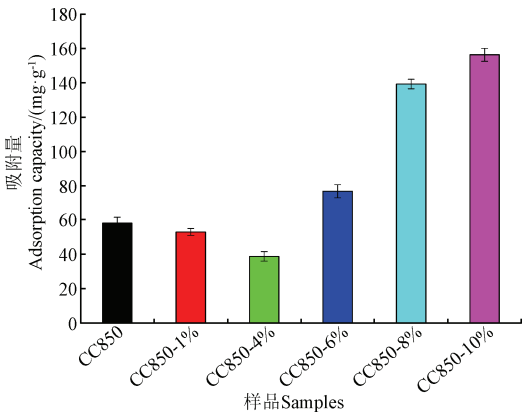


图 4 浸渍剂浓度对 120 °C 时 SO<sub>2</sub> 饱和吸附量的影响  
Fig.4 Effect of concentration on adsorptive capacity of SO<sub>2</sub> at 120 °C

由图 4 可知，在浸渍剂浓度较低时（质量分数为 1%，4%），焦样对 SO<sub>2</sub> 的吸附量随浓度增加呈下降趋势，而



在浸渍剂浓度较高浓(质量分数 6%~10%), 焦样的吸附性能有所提升, 吸附量随浸渍剂浓度的升高而逐渐增加。当浓度增加至 8% 后, 吸附量增速变缓, 到 10% 时趋于稳定, 结合表 1 中元素分析的结果, 10% 时有机胺负载已接近极限, 继续提高浸渍剂浓度并不一定能带来相应的吸附量提升, 而过量负载甚至会导致吸附量急剧下降等不利结果, 因此, 10% 浓度较为适宜。

#### 2.4 傅里叶变换红外光谱分析

固体焦的红外图谱见图 5。由于活化温度较高, CC850 的大部分官能团已经分解完毕, 仅在波数为 1568 和 1125  $\text{cm}^{-1}$  附近出现吸收峰, 他们分别为芳环的 C=C 伸缩和  $(\text{CH}_3)_2\text{CHR}$  的 C-C<sub>2</sub> 对称伸缩。而以 CC850 为浸渍前驱, 经 MDEA 甲醇溶液浸渍制备的浸渍焦的 FTIR 图谱中则出现了较多的吸收峰, 主要包括: 波数为 3400~3380  $\text{cm}^{-1}$  附近的 NH 伸缩振动, 波数为 2950 和 2880  $\text{cm}^{-1}$  处出现的 CH<sub>3</sub> 的反对称和对称伸缩振动, 波数为 1656  $\text{cm}^{-1}$  处出现的最强峰应该是酰胺 I 带的 C=O 伸缩振动, 波数为 1450 和 1370  $\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰为 CH<sub>3</sub> 反对称弯曲和对称弯曲振动, 1255  $\text{cm}^{-1}$  出现的吸收峰推测为表征叔酰胺的 C-N 伸缩振动, 在波数为 1070  $\text{cm}^{-1}$  处出现的强吸收峰应该是叔胺的 C-N 伸缩振动, 而 870 和 670  $\text{cm}^{-1}$  附近分别对应着 NH 面外弯曲振动和醇羟基 C-OH 的面外弯曲振动。

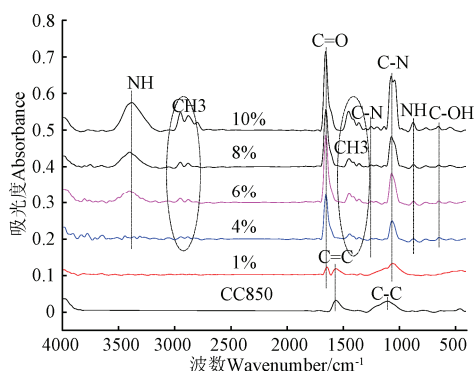


图 5 玉米芯活性焦及其不同浓度浸渍焦的傅里叶变换红外图谱

Fig.5 Diagram of Fourier transform infrared spectra of corn cob-based char and impregnated chars

从浸渍焦与活性焦的 FTIR 图谱对比分析可知, 经 MDEA 甲醇溶液浸渍后, 在活性焦表面引入了 NH、-CONH-、C-N 等含氮官能团, 使得生物质焦富氮化。而且, 随着浸渍剂浓度的逐渐增大, 主要含氮官能团的特征峰逐渐增强, 表明随着浸渍剂浓度的增加, 外源氮被更有效地负载到活性焦表面, 对于制备富氮生物质焦有着积极的作用。

图 6 为浸渍焦 (MDEA-X%) 吸附 SO<sub>2</sub> 后的 FTIR 图谱。吸附 SO<sub>2</sub> 后的浸渍焦表面存在的官能团主要也包括 NH、CH<sub>3</sub>、-CONH-、C-N 等; 此外, 在 1125  $\text{cm}^{-1}$  附近出现了代表 SO<sub>2</sub> 伸缩振动的吸收峰以及 620  $\text{cm}^{-1}$  处出现的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 不对称弯曲振动的吸收峰, 表明经 SO<sub>2</sub> 吸附试验后, 浸渍焦的表面存在大量的 SO<sub>2</sub> 和硫酸盐化合物。且 1125 和 620  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰强度随着浸渍剂浓度的增大

呈现出先减弱后增强的趋势, 与前文吸附试验中各焦样对 SO<sub>2</sub> 吸附量的变化趋势相一致, 表明在试验选取的浓度范围 (1%~10%) 内, 浸渍焦的吸附性能随着浓度的增大而先减弱后增强。

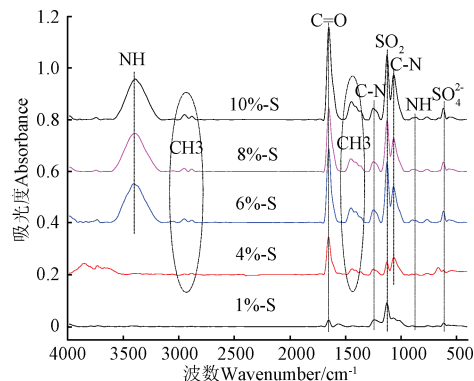


图 6 不同浓度浸渍焦 SO<sub>2</sub> 吸附后的傅里叶变换红外图谱

Fig.6 Diagram of Fourier transform infrared spectra of corn cob-based impregnated chars after SO<sub>2</sub> adsorption

上述现象产生的主要原因是改性生物质焦对 SO<sub>2</sub> 的吸附效果是由物理吸附和化学吸附共同作用的。浸渍剂浓度较低时, 由于浸渍作用导致活性焦的孔隙结构恶化, 比表面积和微孔容都急剧降低, 使得物理吸附作用大大降低; 此时浸渍焦表面的含氮官能团并不丰富, 化学吸附效果有限, 故而吸附性能有所减弱, 且表现为浸渍浓度越高, 吸附性能越差。当浸渍剂浓度较高时, 浸渍焦孔隙结构恶化严重, 微孔数量极少, 物理吸附作用近乎为零, 但改性焦表面负载的 NH、-CONH-、C-N 等含氮官能团增多, 化学吸附作用占据主导, 吸附性能随浓度提高而逐渐增强, 吸附效果也相应提升。

#### 2.5 扫描电镜及 X 射线能谱分析

图 7 为玉米芯活性焦及其改性焦脱硫前后表面微观结构的扫描电镜图像, 其中, 图 a, b 分别为玉米芯活性焦吸附脱硫前后的微观形貌, 图 c, d 分别表示 10% MDEA 浸渍焦吸附脱硫前后的微观形貌。

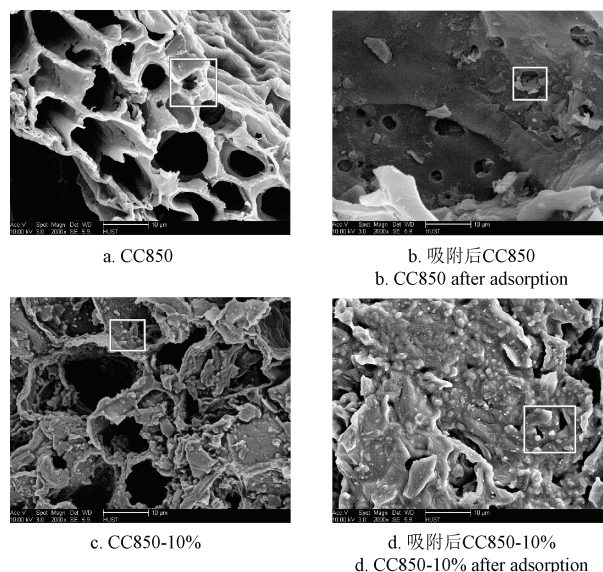


图 7 扫描电镜显微图像 (2000×)

Fig.7 SEM micrographs (2000×)

对比图 7a 与图 c 可知, 10%MDEA 浸渍改性焦的孔隙结构更为复杂, 孔隙排列杂乱, 表面主要都是一些大孔, 微孔数量很少, 部分孔出现塌陷的现象。而对比焦样吸附脱硫前后的 SEM 图像(图 7a, b, c 和 d)可知, 吸附 SO<sub>2</sub> 后活性焦孔隙结构被填充, 孔数量大大减少, 但表面平整且光滑; 而浸渍焦的表面则较为粗糙, 孔道分布很不规则, 脱硫后表面颗粒分布不均匀, 出现了团聚现象。

表 4 列出了图 7 中 EDX 能谱仪取点处(方框处)的元素含量, 由 CC850 与 CC850-10% 的元素含量对比发现, 后者的碳含量明显降低, 而氧含量明显增加, 表明 MDEA 已有效负载到了活性焦表面及孔隙结构中。而对比活性焦和改性焦吸附 SO<sub>2</sub> 前后的元素含量可知, 吸附脱硫后的焦样表面出现硫元素, 含量达到 1% 以上, 说明玉米芯基活性焦及其改性焦均能有效吸附 SO<sub>2</sub>。

表 4 EDX 元素点数据分析  
Table 4 Elemental point analysis results by EDX

元素 Elements	相对含量 Relative content/%			
	CC850	吸附后 CC850	CC850-10%	吸附后 CC850-10%
C	94.73	93.04	82.95	75.43
O	5.18	5.33	16.93	23.27
S		1.47		1.07
K	0.09	0.16	0.12	0.23

根据表面形貌及表面点元素分析可知, 玉米芯活性焦的孔隙结构丰富, 孔道形貌比较规则, 但经过 MDEA 浸渍后, 表面形貌发生巨大改变, 大量的孔结构被填充堵塞, 孔数量急剧降低, 表面较为粗糙; 虽然两者的表面形貌差异巨大, 但两者均对 SO<sub>2</sub> 有一定的吸附效果, 而结合吸附性能特性可知, 一定范围内, 浸渍液浓度越高, 吸附性能越好。

### 3 结 论

1) “一步法”制备的玉米芯活性焦具有较高的比表面积和微孔容, 分别达到 756.25 m<sup>2</sup>/g 和 0.2971 mL/g, 且微孔面积和微孔容所占比例较高, 是一种典型的微孔材料, 非常适宜作为有机胺浸渍改性的前驱体。

2) 玉米芯活性焦含 N 量低, 孔隙结构丰富, 但表面官能团种类和数量均有限; 经 MDEA 甲醇溶液浸渍改性后, 含 N 量明显增加, 虽然孔隙结构恶化, 但表面官能团尤其是含氮官能团的种类和数量明显增加。

3) 浸渍剂浓度是改性焦对 SO<sub>2</sub> 吸附性能的重要影响因素, 浸渍剂浓度较低时, 物理吸附占主导作用, 随着浓度的增加, 物理吸附减弱, 吸附性能逐渐降低, SO<sub>2</sub> 吸附量有所减少; 浸渍剂浓度较高时, 化学吸附占主导, 随着浓度的增加, 化学吸附逐渐增强, 吸附性能逐渐提高, SO<sub>2</sub> 吸附量明显增加。当浸渍剂质量分数达 10% 时, SO<sub>2</sub> 的饱和吸附量可达 156.22 mg/g。

#### [参 考 文 献]

[1] 刘磊, 金晶, 赵庆庆, 等. 中国及世界一次能源消费结构现状分析[J]. 能源研究与信息, 2014, 30(1): 7—11.

Liu Lei, Jin Jing, Zhao Qingqing, et al. Study on the struture of China and world primary energy consumption[J]. Energy Research and Information, 2014, 30(1): 7—11. (in Chinese with English abstract)

[2] 曾东瑜, 陈凡植, 郭洁茹, 等. 国产化是我国未来烟气脱硫的发展方向[J]. 广东电力, 2004(1): 10—13, 78.  
Zeng Dongyu, Chen Fanzhi, Guo Jieru, et al. Indigenization is the trend for FGD development in China[J]. Guang Eelectric Power, 2004, 17(1): 10—13+78. (in Chinese with English abstract)

[3] Tsuchiai H, Ishizuka T, Ueno T, et al. Highly active absorbent for SO<sub>2</sub> removal prepared from coal fly ash[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002, 34(4): 1404—1411.

[4] 钟秦. 燃煤烟气脱硫脱硝技术及工程实例[M]. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2007.

[5] Lee K T, Mohamed A R, Bhatia S, et al. Removal of sulfur dioxide by fly ash/CaO/CaSO<sub>4</sub> sorbents[J]. Chemical Engineering Journal, 2005, 114(1/2/3): 171—177.

[6] Ioannidou O, Zabaniotou A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production: A review[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2007, 11(9): 1966—2005.

[7] Yan L, Bisson T M, Yang H, et al. Recent developments in novel sorbents for flue gas clean up[J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91(10): 1175—1197.

[8] Sørensen C O, And J E J, Jensen A. Reduction of NO over wheat straw Char[J]. Energy & Fuels, 2001, 15(6): 1359—1368.

[9] 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]. Journal of Engineering Thermophysics, 2005, 26(3): 537—539. (in Chinese with English abstract)

[10] Radović L R, Jr P L W, Jenkins R G. Importance of carbon active sites in the gasification of coal chars[J]. Fuel, 1983, 62(7): 849—856.

[11] Chingombe P, Saha B, Wakeman R J. Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon[J]. Carbon, 2005, 43(15): 3132—3143.

[12] Wu Jun L, FanXin Z, Hong J, et al. Preparation of high adsorption capacity bio-chars from waste biomass[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(17): 8247—8252.

[13] Ramos R L, Ovalle-Turrubiarres J, Sanchez-Castillo M A. Adsorption of fluoride from aqueous solution on aluminum-impregnated carbon[J]. Carbon, 1999, 37(4): 609—617.

[14] Dastgheib S A, Karanfil T, Cheng W. Tailoring activated carbons for enhanced removal of natural organic matter from natural waters[J]. Carbon, 2004, 42(3): 547—557.

[15] Tseng H H, Wey M Y, Liang Y S, et al. Catalytic removal of SO<sub>2</sub>, NO and HCl from incineration flue gas over activated carbon-supported metal oxides[J]. Carbon, 2003, 41(5): 1079—1085.

[16] Wang Y, Liu Z, Zhan L, et al. Performance of an activated carbon honeycomb supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst in simultaneous SO<sub>2</sub> and NO removal[J]. Chemical Engineering Science, 2004, 59(22/23): 5283—5290.

[17] Ma J, Liu Z, Liu Q, et al. SO<sub>2</sub> and NO removal from flue gas over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> /AC at lower temperatures: Role of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on SO<sub>2</sub> removal[J]. Fuel Processing Technology, 2008, 89(3): 242—248.

[18] Huang C P, Vane L M. Enhancing As sup 5+ removal by a Fe sup 2+-treated activated carbon[J]. Research Journal of the Water Pollution Control Federation (United States), 1989, 61: 9.

- [19] Sumathi S, Bhatia S, Lee K T, et al. Adsorption isotherm models and properties of SO<sub>2</sub> and NO removal by palm shell activated carbon supported with cerium (Ce/PSAC)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 162(1): 194–200.
- [20] Khalil S. Impregnation of commercial palm shell activated carbon with monoethanolamine for adsorbing CO<sub>2</sub> from gas mixture. In *International Conference on Biology[C]// Environment and Chemistry IPCBEE vol.24 (2011) IACSIT Press, Singapore*, 2011.
- [21] Xu X, Song C, Andresen J M, et al. Novel polyethylenimine-modified mesoporous molecular sieve of MCM-41 Type as high-capacity adsorbent for CO<sub>2</sub> capture[J]. *Energy & Fuels*, 2002, 16(6): 1463–1469.
- [22] 陈超, 董宇翔. 有机胺改性膨润土对二氧化碳气体的吸附性能研究[J]. *信阳师范学院学报:自然科学版*, 2014, 27(1): 80–83.  
Chen Chao, Dong Yuxiang. Study of carbon dioxide capture by organic amine-modified bentonite[J]. *Journal of Xinyang Normal University*, 2014, 27(1): 80–83. (in Chinese with English abstract)
- [23] Dantas T L P, Amorim S M, Luna F M T, et al. Adsorption of carbon dioxide onto activated carbon and nitrogen-enriched activated carbon: surface changes, equilibrium, and modeling of fixed-bed adsorption[J]. *Separation Science & Technology*, 2010, 45(1): 73–84.
- [24] 冯焯, 米铁, 张雄, 等. SiO<sub>2</sub>对改性生物质焦理化特性的影响[J]. *农业工程学报*, 2014, 30(24): 259–265.  
Feng Ye, Mi Tie, Zhang Xiong, et al. Influence of silica on physicochemical characteristic of modified bio-chars[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2014, 30(24): 259–264. (in Chinese with English abstract)
- [25] Sumathi S, Bhatia S, Lee K T, et al. SO<sub>2</sub> and NO Simultaneous removal from simulated flue gas over cerium-supported palm shell activated at lower temperatures: Role of cerium on NO removal[J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(1): 427–431.

## Biochar modified by amine improving its adsorption of SO<sub>2</sub>

Feng Ye, Zhang Shihong<sup>\*</sup>, Wu Jing, Chen Yingquan, Shao Jingai, Chen Hanping

(State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** To study the effect of amine impregnation modification on biochar structure and its adsorption of SO<sub>2</sub>, corncob was used as raw materials to prepare biochars under N<sub>2</sub> at 850 °C, followed by activation stage in gaseous CO<sub>2</sub> at the same temperature. The derived activated biochars (CC850) were then impregnated with MDEA-Methonal solutions to obtain modified biochars. The physicochemical properties, the structure, and the SO<sub>2</sub> adsorption properties related to surface microtopographs of activated biochars and modified chars were investigated. The production and activation of biomass chars were carried out in a self-designed vertical furnace reaction system which includes gas generating zone and modification reaction zone. The amine modified biochars were obtained by impregnating activated chars (CC850) in MDEA-Methonal solutions with different concentrations (from 1% to 10%), and labeled as CC850-*X*% (*X* presented the mass concentration of MDEA in the mixed solutions). To determine the specific surface area and micropore characteristics of biochars before and after modification, nitrogen adsorption/desorption isotherms were performed at 77 K with a Micromeritics ASAP2020 automatic adsorption instrument. And the elemental compositions of biochars were determined by the ultimate analysis. The results showed that the specific surface area and micropore volume of CC850 were high up to 756.25 m<sup>2</sup>/g and 0.2971 mL/g, respectively. However, with the increase of impregnated concentration, the pore structure parameters of biochars decreased rapidly to a degree that can not be detected. While the nitrogen content of biochars gradually increased from 0.61% to 6.91% which indicated the successful introduction of N onto the surface of the biochars. The SO<sub>2</sub> adsorption properties of CC850 and its modified chars (CC850-*X*%) showed a breakthrough curve and adsorption capacity. The results showed that the saturated adsorption time as well as the saturated adsorption capacity of biochars firstly decreased from 20.02 min, and 57.78 mg/g (CC850) to 13.35 min, and 38.53 mg/g (CC850-4%), and then gradually increased up to 54.13 min, and 156.22 mg/g (CC850-10%), respectively. Fourier transform infrared spectrum analyzer (VERTEX70, Bruker) was used to analyze the variation of chemical properties and surface functional groups of activated biochars and modified biochars before and after desulfuration. The Fourier transform infrared spectra of the corresponding biochars linked with ultimate analysis and SO<sub>2</sub> adsorption capacity suggested that the amount of nitrogen functional groups such like -NH and C-N introduced onto the surface of biochars increased with the impregnated concentration, but the adsorption capacities of biochars presented a trend of first increase and then decrease. This phenomenon matched well with the results of the pore structure development trend of biochars, which may be accounted by the main adsorption mechanism transition from physical adsorption to chemical adsorption, and the chemical adsorption of modified chars was enhanced with the increasing impregnated concentration in the experimental range. The surface microstructure of CC850 and CC850-10% before and after desulfuration were presented by SEM micrographs (Sirion 200, FEI), and the surface elemental components of biochars were analyzed by EDX analyzer (GENESIS, EDAX Inc) in the specific areas. The CC850 showed an existence of a regular surface with abundant pores while the CC850-10% had a rough surface with low amount of pores. However, both of these two biochars presented effective adsorption abilities to a certain extent.

**Keywords:** biomass; adsorption, desulfuration; corncob; one-step method; impregnation; modified biochar