

活性焦低温催化氧化 NO 脱除性能评价及热再生试验

李 婷, 潘冠福

(煤科院节能技术有限公司, 北京 100013)

摘要: 活性焦是一种高性价比的炭基催化脱硝材料, 为研究其在低温无氨条件下的脱硝性能及热再生情况, 采用固定床试验装置, 进行低温脱除 NO 性能评价及原位热再生试验; 并对 2 种试验用活性焦的比表面积、孔径分布和表面官能团等进行表征分析, 研究表面特性对去除 NO 性能的影响; 初步探讨活性焦对 NO 的低温脱除及热再生机理。结果表明: 在进口 NO 体积浓度 100×10^{-6} 、 O_2 体积浓度 6%、反应温度 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 、空速 $1\ 000\ \text{h}^{-1}$ 的 NO 脱除试验条件下, 出口 NO 浓度随时间增加逐渐上升, 脱硝率则直线下降。结合红外表征, 定性说明活性焦脱除 NO 过程中存在催化氧化及吸附, 可能的机理是活性焦中活性官能团将 NO 氧化为 NO_2 , 并以吸附态 NO_2 形式赋存于活性焦孔隙表面, 部分化学吸附态 NO_2 又在活性焦表面发生歧化反应, 形成吸附态 NO_3 。 O_2 体积浓度 6%、再生温度 $70\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 、升温速率 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的热再生试验条件下, NO 浓度先快速上升, $100\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ 达到平台, $210\text{ }^\circ\text{C}$ 左右达到脱附量峰值, 此时 NO 脱附折算浓度约 $85\ \text{mg}/\text{m}^3$, 之后 NO 浓度逐渐下降至 0; 模拟烟气在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时, CO 开始析出, CO 生成量与再生温度成正比。脱硝后的活性焦在原位热再生过程中, 吸附态 NO_2 又分解为 NO 释放出来。2 种试验用活性焦样品的微观孔隙结构较为相似, 活性焦样 AC1 和 AC2 的等温曲线都属于 IV 型等温曲线, 迟滞回线属 H4 型, 这说明 2 种样品的微观结构多为狭缝状孔道; AC2 在吸附脱附曲线低 P/P_0 区拐角处的吸附量、孔容、BET 比表面积比 AC1 略大, 说明前者样品中的微孔相对更多; 活性焦样 AC1 和 AC2 的最可几孔径分别为 1.76 和 $1.57\ \text{nm}$ 。XPS 和脱硝性能评价发现含有更多含氧/氮官能团的活性焦样品, 脱硝活性更强。

关键词: 活性焦; 低温催化氧化脱硝; NO 脱除; 热再生

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2020)04-0175-07

Catalytic oxidation NO removal and thermal regeneration experiment by activated coke at low temperature

LI Ting, PAN Guanfu

(China Coal Research Institute Company of Energy Conservation, Beijing 100013, China)

Abstract: Active coke is a kind of carbon based catalytic denitrification material with high cost performance. In order to study its denitrification performance and thermal regeneration under the condition of low temperature and no NH_3 , the fixed bed experimental device was used to evaluate the performance of NO removal at low temperature and in-situ thermal regeneration experiment. The specific surface area, pore size distribution and surface functional groups of the two experimental active coke were characterized and analyzed to study the influence of surface characteristics on the NO removal performance. The effect of active coke on NO removal at low temperature and the mechanism of thermal regeneration were preliminarily discussed. The results show that under the experimental conditions of NO removal with the inlet volume concentration of NO 100×10^{-6} , the volume concentration of O_2 6%, the reaction temperature $70\text{ }^\circ\text{C}$ and the space velocity $1\ 000\ \text{h}^{-1}$, the outlet NO concentration increases gradually with time, and the denitrification rate decreases linearly. Combined with the infrared characterization, it is qualitatively indicated that there is catalytic oxidation and adsorption in the process of NO removal from the ac-

收稿日期: 2020-04-24; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.20042401

基金项目: 中国煤炭科工集团有限公司科技创新创业资金专项面上资助项目(2018MS003); 天地科技股份有限公司科技创新创业资金专项项目(2019-TD-MS012)

作者简介: 李 婷(1982—), 女, 山东菏泽人, 副研究员, 主要从事煤粉工业锅炉烟气净化技术研发工作。E-mail: tingli_2008@126.com

引用格式: 李婷, 潘冠福. 活性焦低温催化氧化 NO 脱除性能评价及热再生试验[J]. 洁净煤技术, 2020, 26(4): 175-181.

LI Ting, PAN Guanfu. Catalytic oxidation NO removal and thermal regeneration experiment by activated coke at low temperature[J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(4): 175-181.



移动阅读

tive coke. The possible mechanism is that the active functional group in the active coke oxidizes NO to NO₂, which occurs on the pore surface of the active coke in the form of adsorbed NO₂, and some of the chemically adsorbed NO₂ reacts with disproportionation on the surface of the active coke, forming adsorbed NO₃. Under the thermal regeneration test conditions of 6% O₂, 70–400 °C regeneration temperature and 2 °C/min heating rate, the NO concentration first increases rapidly, reaches the platform at 100–150 °C, and reaches the peak value of desorption capacity at 210 °C. At this time, the conversion concentration of NO desorption is about 85 mg/m³, and then the NO concentration gradually decreases to zero. When the simulated flue gas is above 250 °C, CO begins to separate out, and the amount of CO generated is directly proportional to the regeneration temperature. In the process of in-situ thermal regeneration of the activated coke after denitration, the adsorbed NO₂ is decomposed into NO and released. The microstructure of the two kinds of activated coke samples is similar. The isothermal curves of AC1 and AC2 belong to IV type isothermal curves, and the hysteresis loop belongs to H4 type, which shows that the microstructure of the two kinds of samples is mostly slit like pores. The adsorption capacity at the inflection point of the low P/P₀ area of the adsorption desorption curve, pore volume and BET specific surface area of AC2 are slightly larger than those of AC1, indicating that there are more micropores in the former sample. The pore size of AC1 and AC2 are 1.76 and 1.57 nm, respectively. The results of XPS and denitrification performance evaluation of the two samples show that the denitrification activity of the active coke samples containing more oxygen / nitrogen functional groups is stronger.

Key words: active coke; low temperature catalytic oxidation denitration; NO removal; thermal regeneration

0 引言

煤燃烧产生的 NO_x 是大气主要污染源之一,因此国家重点地区已要求 NO_x 排放达到超低水平,即 NO_x 小于 50 mg/m³。根据 NO_x 燃烧产生的类型一般分为燃料型 NO_x 和热力型 NO_x, 燃煤以燃料型 NO_x 为主。常见的脱硝方法有选择性催化还原法 (SCR)^[1]、非选择性催化还原法 (SNCR)^[2] 和催化脱硝法等,其中低温催化脱硝法作为一种新型烟气脱硝方法,备受关注。活性炭/焦是一种优异的炭基吸附催化材料,具有孔隙结构发达、表面官能团丰富、吸附性能好等优点,被广泛用于污水处理和烟气净化等领域^[3-6],其中活性焦价格低廉在经济性上更具优势。李兰廷等^[7-9]研究了干法条件下活性焦的催化还原脱硝影响因素、脱除机理等,认为活性焦脱硝性能与活性焦的孔隙结构和表面化学特性密切相关,表面官能团是吸附、催化的活化中心;SO₂ 和 NO 同时存在时,二者存在竞争关系,SO₂ 优先吸附,反应温度是关键影响因素。陶贺等^[10]通过单因素考察试验研究了空速、温度、NO 浓度和氨氮比等对活性焦脱硝性能的影响,得到脱硝工艺参数值为温度 130 °C、空速 1 000 h⁻¹、O₂ 体积分数 6%、NO 体积分数 500 mL/m³、NH₃/NO 体积比为 1 时,脱硝效率为 70%。高健等^[11]采用固定床反应器对自制活性半焦及改性活性半焦催化剂的低温下催化脱硝能力进行测定,结果表明,半焦催化氧化脱除 NO 机理是羰基官能团和碱性官能团共同作用的结果,NO 在羰基上被吸附并氧化,碱性官能团则协助氧化产物 NO₂ 迁移出羰基活性位并将 NO₂ 储存在碱性官能团上,使羰基活性恢复。根据以上理论所制备的经碱

活化和高温活化的催化剂硝容最大,可达 1.01%。解炜等^[12]采用固定床反应装置研究 NH₃ 改性对活性焦脱硝性能的影响,利用不同配比和活化温度制备一系列改性活性焦,采用 X 光电子能谱 (XPS) 表征活性焦的表面化学性质。结果表明:添加 NH₃ 改性能够增加活性焦表面 O 元素和 N 元素含量,明显提高活性焦的脱硝效率;活性焦的 NH₃ 吸附容量越大脱硝效率越高。低于 230 °C 的 NH₃ 负载以物理吸附为主,高于 230 °C NH₃ 与活性焦以化学态结合。王宇航等^[13]研究了膨润土作为黏结剂对活性焦性能的影响。结果表明膨润土可以替代部分高温煤焦油作为制备活性焦的黏结剂,膨润土加入量为 20% 时活性焦性能较好,脱硝效率 73.2%。黄铁豪等^[14]为改善半焦的孔隙结构,提高其吸附性能,采用水热加压及氢氧化钾协同活化方法对半焦进行活化处理,发现活化过程对褐煤半焦有造孔、扩孔作用。

氧化耦合高倍率灰钙循环一体化脱除工艺^[15]是煤科院自主研发的烟气净化工艺,该工艺处理后锅炉尾气中 SO₂ 可达超低排放水平 (<35 mg/m³)。为使 NO_x 达到同等控制水平,煤科院在一体化烟气净化工艺后布置了活性焦低温催化脱硝工艺,对烟气中 NO_x 进行深度脱除。为提高催化剂的利用率,对失活后活性焦采用原位热烟气再生工艺,将再生气通入上游烟气净化装置,再生出来的 NO_x 经氧化钙基吸收后被固化在灰中最终脱除。活性焦脱硝反应装置的进口烟温在 70 °C 左右。目前有关活性焦/半焦催化脱硝的研究主要集中在 NH₃ 催化还原工艺上,鲜见有关低温 (100 °C 以下) 催化氧化的研究。本文采用固定床试验装置对低温无氨条件下活性焦的 NO 脱除性能进行评价,考察原位热再生过程中

NO_x、CO 等污染物性气体的释放规律,研究活性焦表面特性对脱硝活性的影响,初步探讨活性焦对 NO 的低温脱除及热再生机理。

1 试 验

1.1 试验样品

采用国内 2 种商用圆柱形活性焦为试验样品,

表 1 试验用活性焦的工业分析、元素分析及碘值

Table 1 Proximately and ultimate analysis and iodine value of experimental active coke

样品	工业分析/%				元素分析/%				碘值/ (mg·g ⁻¹)
	M _{ad}	A _{ad}	C _{ad}	H _{ad}	O _{ad}	N _{ad}	O _{ad} +N _{ad}	S _{t,ad}	
AC1	4.66	14.32	77.10	0.79	1.82	0.66	2.48	0.65	223
AC2	3.01	16.49	76.48	0.94	1.43	0.89	2.32	0.76	235

电加热炉进行精准控温,温度 0~600 ℃,精度 0.5 ℃。反应器为内径 22 mm 的一字型不锈钢管,试验前将活性焦样品制成 2.5~4.0 mm 颗粒烘干待用,取 120 mL 焦样填装在反应器中部恒温段,活性焦两端用石英棉封堵,防止细小颗粒被烟气带出。试验所需气体由高纯 N₂、高纯 O₂、1% NO(N₂为平衡气)高压气瓶提供,通过质量流量计控制气体流量。

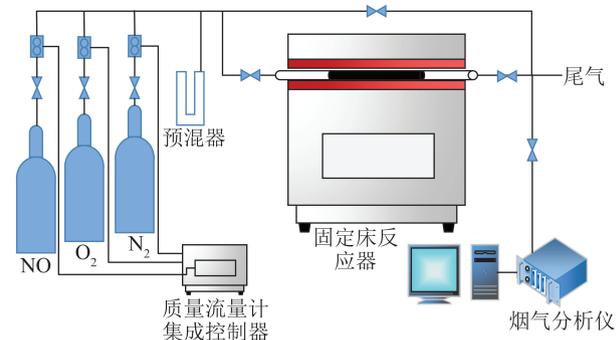


图 1 固定床脱硝及再生试验装置

Fig.1 Schematic diagram of fixed bed denitration and regeneration experimental device

1.3 表征方法

1.3.1 比表面积及孔结构分析

采用美国 MICROMERITICS 公司的 ASAP 2460 吸附仪表征活性焦样品的孔隙结构特性。分析条件:脱气温度为 105 ℃,吸附气为氮气,吸附温度 77 K,平衡时间为 10 s。

1.3.2 X 光电子能谱分析

采用美国赛默飞世尔仪器公司 ESCALAB 250 Xi 的 X 射线光电子能谱仪鉴别活性焦样品的表面元素种类及相对含量。试验条件:扫描 1 次,X 射线源是 Al Kalph 150 W,光斑大小 500 μm,采用 CAE 的透镜工作模式,标准为传递能量 200 eV,高分辨率扫描 30 eV。

分别标记为 AC1、AC2。测定试验用活性焦的工业分析、元素分析及碘吸附值,具体见表 1。可知 AC1 的 O+N 元素含量、含水量、C 含量比 AC2 高,其碘值、H、S 含量及灰分低于 AC2。

1.2 试验装置

利用固定床试验装置进行活性焦脱除 NO 及原位热再生试验,如图 1 所示。反应器采用程序升温

1.3.3 傅里叶红外分析

采用 Nicolet380 傅里叶变换红外光谱仪获得活性焦样品的官能团信息。样品经 KBr 压片,分辨率 4 cm⁻¹,扫描区间 400~4 000 cm⁻¹,扫描 256 次。

1.4 数据处理

采用德国德图 350 烟气分析仪测量反应器出口 NO_x 污染物气体浓度,按基准氧 6% 折算。以出口 NO_x 折算浓度 50 mg/Nm³ 为 NO 脱除试验终点。

用活性焦上 NO 的穿透时间表示活性焦样品的脱硝活性。用脱硝前后 NO_x 折算浓度计算脱硝率,计算公式为

$$\alpha = (C_0 - C) / C_0 \times 100\%, \quad (1)$$

式中,α 为脱硝率,%;C₀ 为脱硝前 NO(NO_x) 浓度,mg/m³;C 为脱硝后 NO_x 浓度,mg/m³。

2 结果及分析

2.1 活性焦样表面特性

2.1.1 孔隙结构

活性焦孔结构由大孔、中孔和微孔构成,其结构受原料和制备工艺的影响。研究表明绝大多数官能团分布在活性炭/焦的孔表面^[16]。大孔、中孔和微孔从内到外依次连通,大孔和中孔主要起污染性气体分子进入微孔的通道作用,吸附作用不明显,微孔才是吸附及反应的真正“主场”。但孔太小气体分子进不去且增加阻力。

2 种活性焦样的 N₂ 吸附脱附(STP) 曲线如图 2 所示。由图 2 可知,两焦样的吸附脱附曲线趋势相近,主要特征是等温线的吸附曲线与脱附曲线不重合,存在迟滞回线;低相对压力 P/P₀ 区曲线凸向上;在较高 P/P₀ 区域存在一个平台,并以等温线最后转而向上结束(没有闭合),且在较高相对压力区域没有表现出吸附限制。根据 IUPAC 的定义,两焦样的

等温曲线与IV型等温曲线典型特征相符,因此属于IV型等温曲线,迟滞回线则归属H4型。H4型回滞环相对于I型和II型吸附等温线的复合,主要出现在微孔和中孔混合且含有狭窄裂隙孔的固体吸附剂上。由此可见,2种活性焦样品的微观结构多为狭缝状孔道。2个焦样的吸附脱附曲线的相对位置有所区别,在低 P/P_0 区拐点处AC2的吸附量高于AC1,说明前者样品中微孔相对更多。该结果与表2一致,即AC2的孔容、BET比表面积比AC1大。由表2可知,AC1和AC2的最可几孔径分别为1.76和1.57 nm,即样品材料在该孔径下的几率最大。2种活性焦样品的微观结构特性差异不大。

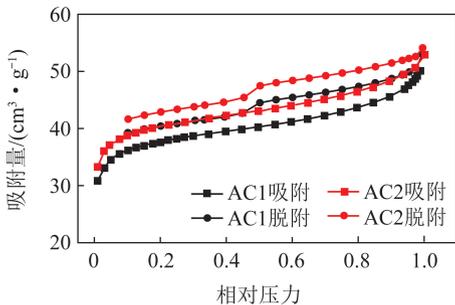


图2 活性焦样的吸附脱附曲线

Fig.2 Adsorption and desorption curves of active coke sample

表2 活性焦样品的孔隙结构参数

Table 2 Pore structure parameters of activated coke samples

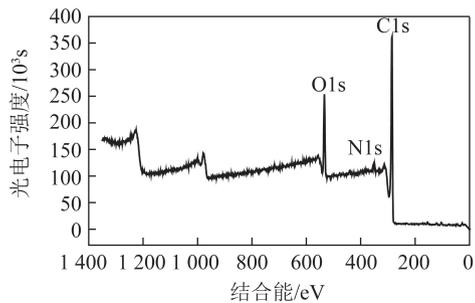
样品 编号	孔容/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)			BET比表面 积/($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	最可几孔 径/nm
	总孔	微孔	中孔		
AC1	0.077 7	0.045 2	0.032 5	114.66	1.76
AC2	0.080 6	0.047 3	0.033 3	122.49	1.57

2.1.2 XPS 结果

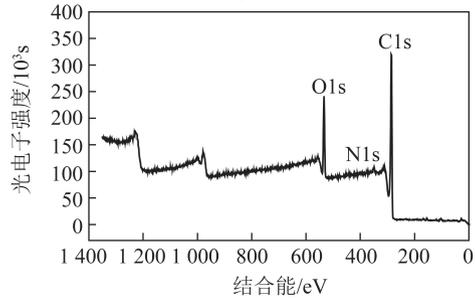
研究表明活性焦表面存在的主要化学基团有含氧官能团、含氮官能团和少量含硫基团^[17-18]。活性焦材料表面的部分氧元素以羧基、羟基、内酯基等官能团形式存在,使活性炭材料具有一定的亲水性和化学活性。含氮官能团则以胺类、含氮杂环或含氮多环化合物等形式存在。活性焦吸附能力与其表面化学结构有关,表面官能团不同,吸附能力不同。

2种活性焦样品的XPS全谱如图3所示,活性焦表面C、O、N元素含量计算值见表3。由图3可知,活性焦表面以C和O元素为主,说明2种活性焦样品均为未经改性的活性焦。由表3可知,样品AC1与AC2中C元素均为80%左右,O元素分别为15.29%和13.90%,O+N元素之和分别为20.4%、18.8%,可见样品AC1的O元素含量及O+N元素含量比AC2略高。含氧/氮官能团对活性焦的化学催化起主要作用,是化学反应中催化作用的活性中心。

由此推测2种活性焦样中,样品AC1的NO脱除活性比AC2强。



(a) AC1



(b) AC2

图3 活性焦样品的XPS全谱

Fig.3 XPS full spectrum of active coke sample

表3 活性焦的表面元素含量

Table 3 Surface element content of active coke

样品	C1s/%	O1s/%	N1s/%	O/C比/%	(O+N)/C
AC1	79.17	15.29	0.90	19.30	20.4
AC2	80.29	13.90	1.19	17.30	18.8

2.2 活性焦低温脱硝试验

以活性焦AC2为例,考察低温下活性焦对NO的脱除性能。用 N_2 、 O_2 、NO高压瓶气配制模拟烟气,试验条件为:进口NO体积浓度 100×10^{-6} 、 O_2 体积浓度6%、反应温度 70°C 、空速 1000 h^{-1} 。通过傅里叶红外光谱表征,对脱硝前后活性焦的官能团进行对比分析。

活性焦低温脱NO过程中 NO_x 出口浓度及脱硝率变化如图4所示,脱硝前后活性焦红外光谱谱图如图5所示。由图4可知,试验条件下,活性焦样品AC2脱除NO达到本文定义的失活终点($\leq 50 \text{ mg/m}^3$)所需时间为114 min,此时样品AC2的NO脱除率降至约75%。试验期间出口NO折算浓度随时间呈逐渐上升趋势,脱硝率则直线下降。主要原因是整个试验过程是活性焦样品吸附活性位不断被占据的过程,随着NO不断进入反应器,能吸附除NO的活性位逐渐减少直到吸附终点。

由图5可知,脱硝前后的红外谱图总体上较为近似,明显差异是脱硝后在 1616 和 1321 cm^{-1} 处检测的谱峰变强。其中 1616 cm^{-1} 吸收峰是吸附态

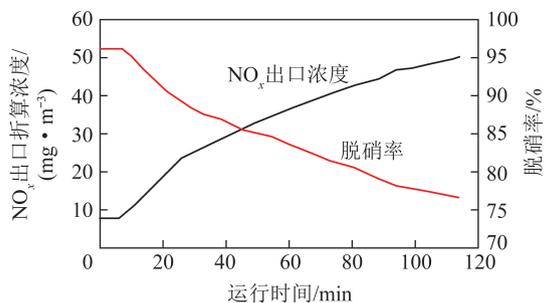
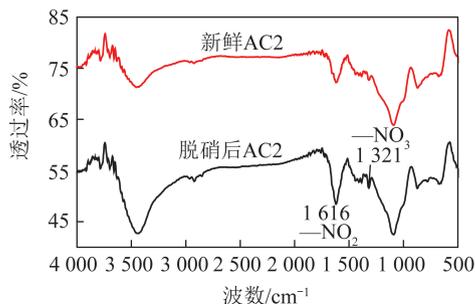
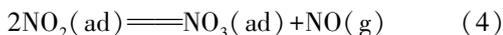
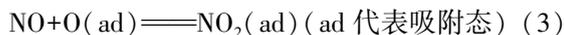
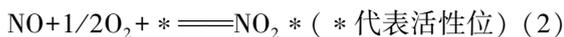
图 4 活性焦低温脱 NO 过程中 NO_x 出口浓度及脱硝率变化Fig.4 Change of NO_x outlet concentration and denitration rate during NO removal from activated coke at low temperature

图 5 脱硝前后活性焦样品红外谱图

Fig.5 Infrared spectrum of active coke sample before and after denitration

NO₂的伸缩振动引起,说明脱除 NO 过程中,活性焦中的活性官能团将 NO 氧化为 NO₂,文献[19]分析氧化后 NO₂以吸附态形式吸附在活性焦孔隙表面,可能的脱硝过程见式(2)和(3);1 321 cm⁻¹处小而尖的吸收峰归属 NO₃伸缩振动,说明脱硝后的样品中存在少量 NO₃。文献[19]认为是化学吸附态 NO₂在活性焦表面发生歧化反应(4),形成吸附态 NO₃。新鲜焦样在上述 2 处也存在吸收峰,可能是活性焦样品中带有少量的硝酸和亚硝酸盐,但脱硝后这 2 处的伸缩振动峰显著增强,说明样品中相应官能团含量增多。除 NO 外没有其他“氮源”的前提下(载气 N₂为惰性气体,不参与反应),脱硝前后红外表征结果支持了上述推测的合理性。总之,红外结果定性表明,活性焦在脱除 NO 时存在催化氧化反应。



2.3 脱硝后活性焦热再生试验

对脱硝后的活性焦 AC2 进行原位热再生试验,考察热再生过程中 NO_x及 CO 污染性气体的释放情况,结果如图 6 所示。用 N₂、O₂混合后模拟再生烟气,利用管式炉加热达到再生温度,热再生试验条件为 O₂体积浓度 6%、再生温度 70~400 °C、升温速率 2 °C/min。

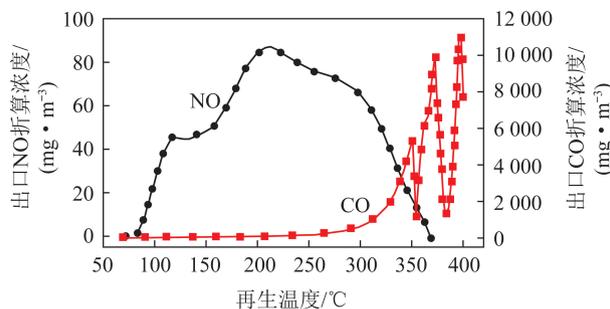
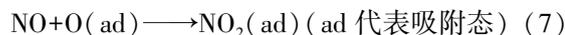
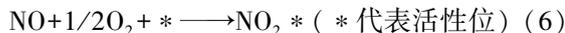
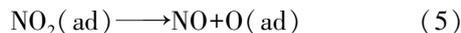


图 6 活性焦 AC2 热再生污染物浓度释放曲线

Fig.6 Concentration release curve of thermal regeneration pollutant of activated coke AC2

由图 6 可知,对活性焦样品 AC2 热再生过程中,再生温度由 70 °C 升至 400 °C,NO 出口浓度先快速上升,在 100~150 °C 达到一个平台区;之后又直线上升,在 210 °C 左右达到脱附量峰值,此时 NO 脱附折算浓度约 85 mg/m³;此后出口 NO 折算浓度逐渐下降直至持续为 0,开始为零的再生烟温约 365 °C。整个过程 NO₂出口浓度一直为 0。对照脱硝前后的红外表征结果,分析认为活性焦对 NO 的脱除和再生机理可能是:NO 在活性焦表面氧化为 NO₂,以吸附态 NO₂形式赋存于改性活性焦上;加热过程中,吸附态 NO₂/NO₃又分解为 NO,因此再生期间 NO₂的出口浓度为 0,吸附/脱附过程可用式(5)~(7)表示。



对于再生过程中 CO 的释放,当模拟烟气约 250 °C 时,出口开始有 CO 析出,之后随温度升高 CO 析出浓度快速增加,并在再生后期存在释放浓度波动,最高可达 10 000 mg/m³以上,这是因为随着再生烟温的升高,达到临界点,活性焦中 C 与 O₂反应生成 CO,CO 生成量与再生温度成正比。由此可见,再生温度不易过高,否则会造成活性焦样中炭大量损失,导致活性焦物化特性发生变化,影响脱硝寿命。

2.4 活性焦脱硝活性对比

相同试验条件下,2 种活性焦样品 AC1 和 AC2 的 NO 脱除率随时间的变化如图 7 所示。可知试验过程中活性焦样 AC1 对 NO 的脱除效率始终高于样品 AC2,前者达到试验终点(脱硝率降至 75%)的时间比后者长。可见活性焦样 AC1 具有更好的 NO 脱除性能。结合 2 种活性焦样品的物化特性差异,推测含有更多含氧/氮官能团的活性焦,脱硝性能更强;但对于孔结构,BET 比表面积或微孔并不是越大越好,需要在合理范围,这是因为微孔是吸附

作用的主要场所,中孔和大孔主要作为进入微孔的通道,孔太小增加阻力甚至导致气体分子无法进去造成脱硝活性减弱。所以尽管 AC2 的比表面积和总孔容比 AC1 略大,但脱硝活性却相对较差。总之,含氧/氮活性官能团的含量是影响脱硝性能的关键因素。

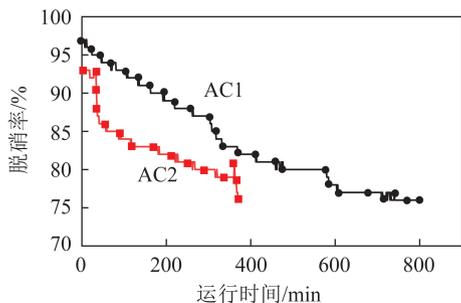


图7 活性焦样品脱硝率随时间变化

Fig.7 Change of denitration rate of activated coke sample with time

3 结 论

1) 采用固定床评价活性焦低温无氨条件下的 NO 脱除性能,并进行原位热再生试验,分析活性焦表面特性对脱硝活性的影响,初步探讨活性焦对 NO 的低温脱除及热再生机理。进口 NO 体积浓度 100×10^{-6} 、O₂ 体积浓度 6%、反应温度 70 °C、空速 $1\ 000\ h^{-1}$ 时,出口 NO 浓度随时间呈逐渐上升趋势,脱硝率则直线下降。结合红外表征,定性说明活性焦脱除 NO 过程中存在催化氧化及吸附,可能的机理是活性焦中活性官能团将 NO 氧化为 NO₂,并以吸附态 NO₂ 形式赋存于活性焦孔隙表面,部分化学吸附态 NO₂ 又在活性焦表面发生歧化反应,形成吸附态 NO₃。

2) O₂ 体积浓度 6%、再生温度 70~400 °C,升温速率 2 °C/min 的热再生试验条件下,NO 浓度先快速上升,100~150 °C 达到平台,210 °C 左右达到脱附量峰值,此时 NO 脱附折算浓度约 85 mg/m³,之后 NO 浓度逐渐下降至 0;模拟烟气在 250 °C 以上时,开始有 CO 析出,CO 生成量与再生温度呈正比。可见脱硝后的活性焦在原位热再生过程中,吸附态 NO₂/NO₃ 又分解为 NO 释放出来。

3) 2 种试验用活性焦样品的微观孔隙结构差异不大,活性焦样 AC1 和 AC2 的等温曲线属于 IV 型等温曲线,迟滞回线属 H4 型,这说明 2 种样品的微观结构多为狭缝状孔道;AC2 在吸附脱附曲线低 P/P₀ 区拐点处的吸附量、孔容、BET 比表面积比 AC1 略大,说明前者样品中的微孔相对更多;活性焦样

AC1 和 AC2 的最可几孔径分别为 1.76 和 1.57 nm。

4) 对比 2 种样品的 XPS 和脱硝性能评价结果,发现含有更多含氧/氮官能团的活性焦样品,脱硝活性更强。

参考文献 (References):

- [1] 秦天牧,刘吉臻,杨婷婷,等.火电厂 SCR 烟气脱硝系统建模与运行优化仿真[J].中国电机工程学报,2016,36(10):2699-2730.
QIN Tianmu, LIU Jizhen, YANG Tingting, et al. SCR denitration system modeling and operation optimization simulation for thermal power plant [J]. Proceedings of the CSEE, 2016, 36(10): 2699-2730.
- [2] 陈国宁,曾祥鹏.SNCR/SCR 联合脱硝在燃煤锅炉上的模拟应用[J].环境科学与技术,2015,38(12):302-306.
ZHOU Guoning, ZENG Xiangpeng. Application of hybrid denitrification technology SNCR & SCR onto 410 t/h boiler [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 38(12): 302-306.
- [3] 郭彦江,张永发,李国强,等.非沥青粘结剂煤质活性炭处理微污染水[J].环境工程学报,2015,9(11):5273-5280.
GUO Yanjiang, ZHANG Yongfa, LI Guoqiang, et al. Treatment of micro polluted water by coal based activated carbon with non asphalt binder [J]. Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(11): 5273-5280.
- [4] 任芸芸,傅成诚.改性活性炭治理室内空气污染物机理与现状研究[J].气体净化,2009(6):9-11.
REN Yunyun, FU Chengcheng. Research on the mechanism and current situation of the treatment of indoor air pollutants with modified activated carbon [J]. Gas Purification, 2009(6): 9-11.
- [5] 刘子红,邱建荣,谭增强,等.改性活性炭纤维制备及脱除 NO 的实验研究[J].中国电机工程学报,2012,32(8):64-70.
LIU Zihong, QIU Jianrong, TAN Zengqiang, et al. Preparation and NO removal of modified activated carbon fiber [J]. Chinese Journal of Electrical Engineering, 2012, 32(8): 64-70.
- [6] 李运甲,李长明,刘周恩,等.热解焦化过程烟气末端净化关键技术与应用进展[J].洁净煤技术,2020,26(1):164-173.
LI Yunjia, LI Changming, LIU Zhouen, et al. Key technologies and application progress of flue gas purification from pyrolysis and coking process [J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(1): 164-173.
- [7] 李兰廷,解炜,梁大明,等.活性焦脱硫脱硝的机理研究[J].环境科学与技术,2010,33(8):79-83.
LI Lanting, XIE Wei, LIANG Daming, et al. Study on the mechanism of desulfurization and denitrification of activated coke [J]. Environmental Science and Technology, 2010, 33(8): 79-83.
- [8] 李兰廷.活性焦脱硫脱硝的机理研究——烟气组成的影响[J].煤炭学报,2010,35(S1):185-189.
LI Lanting. Study on the mechanism of desulfurization and denitrification of activated coke; Influence of flue gas composition [J]. Journal of China Coal Society, 2010, 35(S1): 185-189.
- [9] 李兰廷.活性焦干法联合脱硫脱硝的正交实验[J].煤炭学报,2009,34(10):1400-1404.

- LI Lanting. Orthogonal experiment of active coke drying combined desulfurization and denitrification [J]. Journal of China Coal Society, 2009, 34(10): 1400-1404.
- [10] 陶贺, 金保升, 朴桂林, 等. 活性焦烟气脱硫脱硝的静态实验和工艺参数选择 [J]. 东南大学学报(自然科学版), 2009, 39(3): 635-640.
- TAO He, JIN Baosheng, PIAO Guilin, et al. Static experiment and process parameter selection of flue gas desulfurization and denitrification with activated coke [J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2009, 39(3): 635-640.
- [11] 高健, 李春虎, 卞俊杰. 活性半焦低温催化氧化 NO 的研究 [J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2011, 41(3): 61-68.
- GAO Jian, LI Chunhu, BIAN Junjie. Study on catalytic oxidation of NO by activated semi coke at low temperature [J]. Periodical of Ocean University of China, 2011, 41(3): 61-68.
- [12] 解伟, 曲思建, 王鹏, 等. 移动床工艺条件下 NH₃ 负载活性焦脱硝优化研究 [J]. 煤炭科学技术, 2018, 46(8): 209-213.
- XIE Wei, QU Sijian, WANG Peng, et al. Study on optimizing denitrification of activated coke loading NH₃ under moving bed process [J]. Coal Science and Technology, 2018, 46(8): 209-213.
- [13] 王宇航, 孙仲超, 熊银伍, 等. 膨润土黏结剂对活性焦脱硝性能的影响 [J]. 洁净煤技术, 2018, 24(6): 77-82.
- WANG Yuhang, SUN Zhongchao, XIONG Yinwu, et al. Effect of bentonite binder on denitrification performance of activated coke [J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(6): 77-82.
- [14] 黄铁豪, 朱燕群, 何勇, 等. 水热加压及氢氧化钾协同活化对半焦孔隙结构影响的实验研究 [J]. 中国电机工程学报, 2016, 36(24): 6859-6865.
- HUANG Tiehao, ZHU Yanqun, HE Yong, et al. Experimental study on the influence of hydrothermal pressure and KOH co-activation on the pore structure of semicoke [J]. Proceedings of The Chinese Society for Electrical Engineering, 2016, 36(24): 6859-6865.
- [15] 李婷. 基于半干法 NGD 脱硫技术的 SO₂ 超低排放试验研究 [J]. 洁净煤技术, 2019, 25(4): 119-124.
- LI Ting. Experimental study on ultra-low emission base on semi-dry NGD desulfurization technology [J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(4): 119-124.
- [16] 范延臻, 王宝贞. 活性炭表面化学 [J]. 煤炭转化, 2000, 23(4): 26-30.
- FAN Yanzhen, WANG Baozhen. Surface chemistry of activated carbon [J]. Coal Conversion, 2000, 23(4): 26-30.
- [17] LAHAYE J. The chemistry of carbon surfaces [J]. Fuel, 1998, 77(6): 543-547.
- [18] RADOVIC L R, SILVA I F, UME J I, et al. An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons [J]. Carbon, 1997, 35(9): 1339-1348.
- [20] 付亚利. 非沥青基煤质活性炭/焦的特性及其低温脱除 NO_x 的研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2016.
- FU Yali. Study on the characteristics of non pitch based coal based activated carbon / coke and its NO_x removal at low temperature [D]. Tai yuan: Taiyuan University of Technology, 2016.