

活性焦低温脱除烟气中 NO 的试验及机理研究

张媛^{1,2,3}, 陈隆^{1,2,3,4}

(1. 煤科院节能技术有限公司, 北京 100013; 2. 煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室, 北京 100013;
3. 国家能源煤炭高效利用与节能减排技术装备重点实验室, 北京 100013; 4. 煤炭科学研究总院, 北京 100013)

摘要: 活性焦是一种优良的孔隙结构材料, 前人研究了活性焦在中高温条件下的脱硫脱硝性能, 但鲜见其在低温 (<100 °C) 条件下的脱硝性能研究。为了研究活性焦低温脱除 NO 特性, 按照煤粉工业锅炉实际烟气组分配制模拟烟气, 搭建固定床反应器试验台架, 通过改变温度、氧浓度、SO₂ 浓度、水分等参数, 研究工艺条件对活性焦脱除 NO 效率影响。采用红外光谱 (FT-IR)、原位红外、热重试验 (TG-DTA)、光电子能谱 (XPS)、程序升温脱附 (TPD) 等手段表征反应前后活性焦的微观结构和表面化学性质。结果表明: 50~90 °C, 温度越低, 氧浓度越高, 活性焦脱除 NO 效率越高。SO₂ 和水分的存在均不利于活性焦脱除 NO。SO₂ 极性很强, 会与 NO 竞争吸附位及活性位点, 水分则会在活性焦表面形成一层水膜, 使活性焦毒化。活性焦低温脱除 NO 同时发生物理吸附和化学催化氧化作用, 以物理吸附为主。物理吸附依赖于活性焦丰富的微孔结构和优良的比表面积。化学催化氧化依靠烟气中的游离氧气和活性焦表面的含氧官能团。NO 开始脱附的温度为 150 °C, 225 °C 时脱附浓度最高, 600 °C 全部脱附。NO₂ 开始脱附温度为 175 °C, 225 °C 时脱附浓度达到最高, 500 °C 时全部脱附。

关键词: 活性焦; 低温; 催化氧化; 吸附

中图分类号: TQ53; TK114

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2021)03-0217-08

Experiment and mechanism study on NO removal from flue gas by activated coke at low temperature

ZHANG Yuan^{1,2,3}, CHEN Long^{1,2,3,4}

(1. China Coal Research Institute Company of Energy Conservation, Beijing 100013, China; 2. State Key Laboratory of Coal Mining and Clean Utilization, Beijing 100013, China; 3. National Energy Technology & Equipment Laboratory of Coal Utilization and Emission Control, Beijing 100013, China; 4. China Coal Research Institute, Beijing 100013, China)

Abstract: activated coke is an excellent pore structure material. The desulfurization and denitration performance of activated coke at medium and high temperature has been studied extensively by predecessors, but the denitration performance of activated coke at low temperature (<100 °C) has been rarely studied. In order to study the characteristics of NO removal by activated coke at low temperature, simulated flue gas was prepared according to the actual flue gas group of pulverized coal industrial boiler, and the test bench of fixed-bed reactor was built. The influence of process conditions on NO removal efficiency of activated coke was studied by changing the parameters such as temperature, oxygen concentration, SO₂ concentration and moisture. The microstructure and surface chemical properties of the activated coke before and after the reaction were characterized by FT-IR, in-situ IR, TG-DTA, photoelectron spectroscopy (XPS) and temperature-programmed desorption (TPD). The experimental results show that at 50-90 °C, the lower the temperature is, the higher the oxygen concentration is, and the higher the NO removal efficiency of activated coke is. The presence of SO₂ and water is not conducive to the removal of NO by activated coke. SO₂ has strong polarity and will compete with NO for adsorptive sites and active sites. Water will form a layer of water film on the surface of activated coke, which makes the activated coke toxic. Physical adsorption and chemical catalytic oxidation take place simultaneously in the NO removal of activated coke at low temperature, and physical adsorption is the main process. Physical adsorption depends on the rich microporous structure and excellent specific surface area of activated coke. Chemical catalytic oxidation depends on free oxygen in flue gas and oxygen-containing functional groups on the surface of activated coke. The initial desorption temperature of NO

收稿日期: 2021-04-16; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.21041601

基金项目: 煤科院节能技术有限公司科技发展基金技术创新项目 (2020JNCX02-01)

作者简介: 张媛 (1992—), 女, 山西太原人, 硕士, 从事脱硫脱硝环保工作。E-mail: yuanlucky2021@163.com

引用格式: 张媛, 陈隆. 活性焦低温脱除烟气中 NO 的试验及机理研究 [J]. 洁净煤技术, 2021, 27(3): 217-224.

ZHANG Yuan, CHEN Long. Experiment and mechanism study on NO removal from flue gas by activated coke at low temperature [J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(3): 217-224.



移动阅读

is 150 °C, the highest desorption concentration is observed at 225 °C, and the desorption complete at 600 °C. The initial desorption temperature of NO₂ is 175 °C, the desorption concentration reaches the highest at 225 °C, and NO₂ is completely desorbed at 500 °C.

Key words: activated coke; low temperature; catalytic oxidation; adsorption

0 引言

煤粉锅炉烟气成分中的 NO_x 是一种有害气体, 可造成酸雨、光化学烟雾等环境问题^[1]。京津冀地区推行超低排放政策, 要求氮氧化物排放浓度不高于 50 mg/m³。活性焦作为一种多孔粒状物质, 其表面含有丰富的含氧官能团及有机物, 吸附性和催化氧化性能良好。烟气中 NO 化学性质非常活泼, 这是由于其带有自由基, 可与氧气反应后生成 NO₂, NO₂ 与水反应生成硝酸, 经过进一步碱液吸收达到脱除。煤科院节能技术有限公司开发的煤粉工业锅炉排烟温度为 140 °C 左右^[2], 烟气经过半干法脱硫后温度降至 70 °C 左右, 因此有必要探究低温条件下 (50~90 °C) 烟气中 NO 的脱除机理。王亮等^[3] 采用高温氧化和化学改性方法对活性半焦进行处理, 发现改性后的活性半焦表面含氧官能团数量为未改性前的 3 倍, NO 吸附效果得到提升。该研究发现表面含氧官能团与 NO 脱除呈正相关关系, 但未进行低温条件下的研究。郭瑞莉^[4]、高健^[5] 研究活性半焦脱硫脱硝的影响因素, 发现 SO₂ 严重抑制 NO 的脱除。活性焦脱硫脱硝领域研究较多, 但鲜见较低温度区间内 NO 脱除机制的研究。

本文以活性焦为吸附剂和催化氧化剂, 对比不同温度、浓度烟气组分 (O₂、SO₂、H₂O) 下, 活性焦对 NO 的脱除效率, 并采用理化手段表征脱除 NO 前后的活性焦, 分析活性焦低温脱除 NO 机理。

1 试验

1.1 试验台架及材料

活性焦固定床脱硝试验装置由模拟烟气部分、反应部分和检测部分组成 (图 1)。模拟烟气是由 NO、SO₂、O₂ 通过转子流量计计量, 混合成煤粉锅炉模拟烟气, 氮气作为平衡气。水分由水浴锅产生。模拟烟气经过混合器缓冲混合后进入反应部分。反

应部分由恒温油浴锅和 U 形反应器组成, 该反应器为不锈钢材质, 长度约 28 cm, 宽度 20 cm, 其中装填 120 mL 经过破碎处理的活性焦。活性焦由阿拉善盟科兴炭业提供。为防止飞灰和气体扰流, 活性焦装填后上方填塞筛网补充。模拟烟气在反应器中与活性焦充分接触反应, 反应后的气体去往检测部分。检测部分由德图 testo350 烟气分析仪和电脑组成, 可实时测量反应后的烟气组分浓度。NO 脱除率 $\alpha(\text{NO})$ 可根据进出口浓度计算, 具体为

$$\alpha(\text{NO}) = (C_0 - C) / C_0 \times 100\%, \quad (1)$$

式中, C_0 、 C 分别为进、出口 NO 浓度, 10^{-6} 。

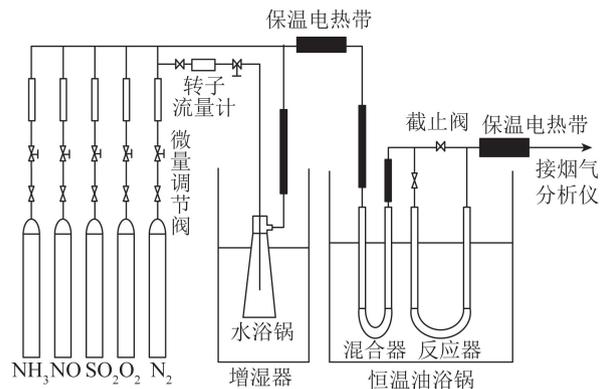


图 1 活性焦脱硝试验装置

Fig.1 Experimental device for denitrification by activated cokes

1.2 活性焦原料

1.2.1 常规分析

试验所用活性焦外形是 9 mm 圆柱体, 其工业分析和元素分析见表 1。由表 1 可知, 活性焦中灰分为 8.89%, 样品 S 含量仅为 0.64%, 较低的灰分和硫含量与原料及炭化活化的工艺有关。活性焦样品氧含量为 1.92%, 氧元素存在于含氧官能团中, 含氧官能团数量较多有利于 NO 的催化氧化。

活性焦常规指标见表 2, 可知活性焦耐压强度为 682 N。良好的机械强度和抗烧结性使活性焦成为良好的催化剂和催化剂 (载体)。活性焦具备同时脱硫脱硝的特性, 原料来源丰富, 价格低廉。

表 1 活性焦工业分析及元素分析

Table 1 Proximate analysis and ultimate analysis of activated cokes

工业分析/%				元素分析/%				
M_{ad}	A_d	V_{daf}	FC_{daf}	C_{daf}	H_{daf}	O_{daf}	N_{daf}	$S_{t,ad}$
2.51	8.89	2.87	97.13	95.74	0.96	1.92	0.74	0.64

表 2 活性焦常规指标

Table 2 Routine index of activated cokes

耐压强度/N	碘值/(mg·g ⁻¹)	硫容/(mg·g ⁻¹)
682	497	10.5

1.2.2 样品孔隙结构及表面形貌

活性焦同时具备吸附剂和催化剂双重功能,良好的吸附性能和催化性能都依赖于活性焦发达的孔隙结构。大孔充当输送通道,使吸附质分子快速进

表 3 BET 分析结果

Table 3 Analysis results of BET

比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	均孔径/ nm	孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	大孔孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	中孔孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	微孔孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	大孔面积/ (m ² ·g ⁻¹)	中孔面积/ (m ² ·g ⁻¹)	微孔面积/ (m ² ·g ⁻¹)	大孔 占比/%	孔隙 率/%
360.3	1.812	0.163	0.202	0.017	0.136	1.023	10.953	346.2	92.30	25.7

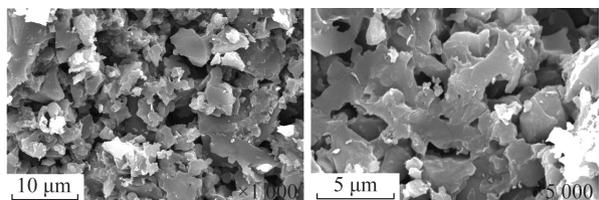


图 2 活性焦表面形貌

Fig.2 Surface morphology of activated cokes

1.2.3 样品化学性质

样品的 XPS 全谱图如图 3 所示,可知活性焦表面以 C(284 eV)和 O(532 eV)元素为主,活性焦中 O、H 和其他原子与基本微晶的边缘或角上 C 原子相结合^[7],这些 C 原子不饱和、化学活性高,有些晶格缺陷位置上的 C 原子有更大反应性。结合后的有机官能团能提供吸附的活性位点,少部分氧元素存在于灰分中,大部分氧元素以羧基、羰基、酯基等官能团形式存在活性焦表面,官能团中氧使活性焦具有一定亲水性和化学活性。研究表明活性焦表面化学性质是影响活性焦吸附性质的重要因素^[8],活性焦表面主要有含氧、含氮官能团和少量的含硫基团。含氧/含氮官能团对活性焦的化学催化氧化起主要作用,是化学反应中催化作用的活性中心^[9]。活性焦制备过程中,煤中少量氮以胺类、含氮杂环或含氮多环化合物等形式残留在活性焦表面^[10]。

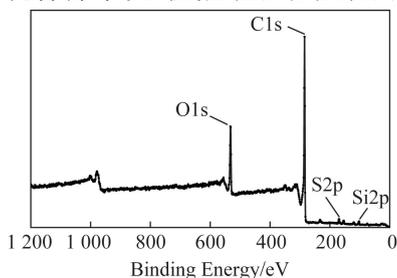


图 3 样品的 XPS 全谱图

Fig.3 XPS full spectrum of sample

入活性焦内部深处。中孔是吸附质到达微孔的通道。BET 分析结果见表 3,可知微孔面积为 346.2 m²/g,丰富的微孔是活性焦高吸附量的主要原因^[6]。微孔表面的碳、杂原子或灰分被烧蚀,产生各种不饱和价和某些结构缺陷,形成丰富的表面官能团,成为催化氧化的活性中心。活性焦表面形貌如图 2 所示,可知活性焦表面不规则,孔洞大小不一,形状各异,活性焦表面凹凸不平。

2 影响因素分析

2.1 温度的影响

模拟烟气 NO 浓度 669.64 mg/m³ (500×10⁻⁶)、N₂平衡、填充活性焦 120 mL、空速 500 h⁻¹、氧含量 5%条件下,研究温度(50、60、70、80 及 90 ℃)对 NO 脱除率的影响,结果如图 4 所示,可知 50~90 ℃,烟气温度越低,活性焦脱除 NO 效率越高。活性焦 NO 低温脱除是一个物理吸附和化学催化氧化作用综合的过程,温度是影响物理吸附的关键因素^[11]。物理吸附靠吸附剂与吸附质分子间的范德华力引起,结合力较弱,吸附热较小,吸附后易发生脱附,吸附速度快,无选择性,不需要活化能,吸附后 NO 性质不变。低温时 NO 分子振动减弱,有利于被活性焦吸附。同时温度升高会使分子动能增加,达到脱附壁垒,加速脱附发生。另一方面,NO 的物理吸附是放热过程,低温有利于 NO 的吸附发生。因此 50~90 ℃,温度越低,NO 脱除效率越高。

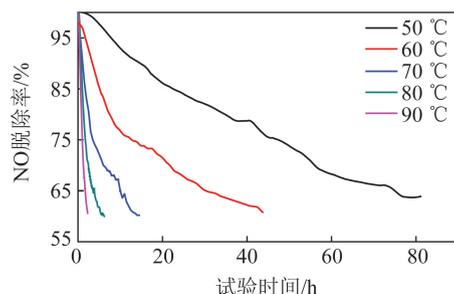


图 4 温度对 NO 脱除率的影响

Fig.4 Effect of temperature on removal efficiency of NO

2.2 氧量的影响

模拟烟气 NO 浓度 669.64 mg/m³ (500×10⁻⁶)、N₂平衡、填充活性焦 120 mL、空速 500 h⁻¹、温度 70 ℃条件下,研究氧量(0、2%、5%、7% 及 10%)对 NO

脱除率影响,结果如图5所示。可知烟气中不存在氧气时,NO脱除率仅1 h降至50%。随着烟气中氧含量增加,脱除率逐渐增加。烟气中氧气含量为5%时,NO脱除率在18 h降至60%左右。Neathery等^[12]研究活性炭的催化活性,发现表面的氧能促进NO转化为NO₂,进而吸附在微孔中。王雷^[13]认为游离态O₂和吸附态NO发生氧化反应生成NO₂是活性炭催化氧化NO主要反应路径,NO的化学催化氧化脱除依赖活性焦表面的含氧官能团和烟气中游离氧气,因此烟气中氧气浓度升高,NO脱除率越高。

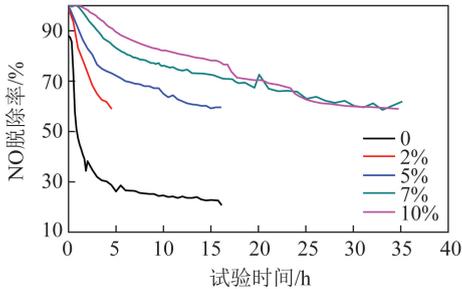
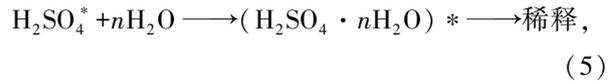
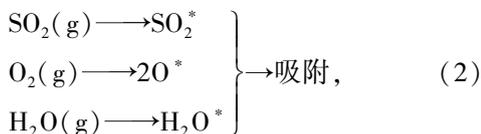


图5 氧量对NO脱除率影响

Fig.5 Effect of oxygen content on removal efficiency of NO

2.3 SO₂含量的影响

模拟烟气NO浓度669.64 mg/m³(500×10⁻⁶)、N₂平衡、填充活性焦120 mL、空速1 000 h⁻¹、氧气5%、床层温度70 ℃条件下,研究SO₂浓度(0、142.86、285.72、428.58及571.44 mg/m³)对NO脱除率影响,如图6所示。烟气中不存在SO₂时,NO脱除率下降缓慢,14 h时脱除率保持在60%以上。随SO₂浓度提高,NO脱除率快速下降。SO₂浓度为142.86 mg/m³时,NO脱除率4 h内降至60%。张振等^[14]认为活性焦对SO₂的脱除同时包括物理吸附和化学吸附,SO₂和NO之间存在竞争物理吸附,且活性焦优先吸附SO₂,SO₂吸附与孔径0.7 nm左右的微孔有关。SO₂化学吸附依赖于活性焦表面的碱性基团,因此SO₂竞争占用部分活性位点,导致用于吸附及催化氧化NO的活性位点减少,降低了NO脱除率。研究认为,该吸附催化过程的控制过程为氧气将SO₂氧化为SO₃的过程,氧化能力与吸附势能呈正相关性^[15]。通常认为活性炭表面的某些含氧络合物基团是吸附及催化氧化的活性中心,而其发达的表面积和丰富的孔结构有利于分子的扩散和传递。因此,活性焦对SO₂的吸附由物理和化学吸附过程共同组成,NO脱除率随SO₂浓度增加而降低。SO₂吸附机理如下:



其中,前3项为物理吸附过程,后3项为化学吸附过程。

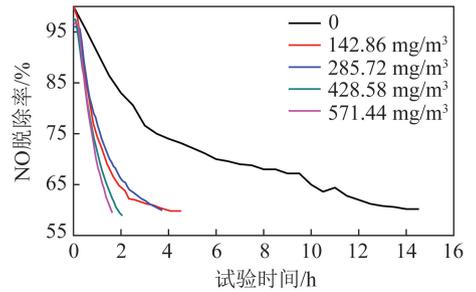


图6 SO₂浓度对NO脱除率影响

Fig.6 Effect of SO₂ concentration on removal efficiency of NO

2.4 H₂O含量的影响

模拟烟气NO浓度669.64 mg/m³(500×10⁻⁶)、N₂平衡、填充活性焦120 mL、空速1 000 h⁻¹、氧气5%、床层温度70 ℃条件下,研究水分(无水、有水(10%))对NO脱除率的影响如图7所示。可知烟气中存在10%水分,活性焦对NO脱除率2 h内降至60%,而同一时刻烟气无水条件下脱除率为85%,水分存在不利于活性焦脱除NO。临界温度高的气体易被活性焦吸附,水的临界温度为373.91 ℃,且水分子极性很强,因此当水汽进入活性焦层后,与NO竞争活性焦表面的活性中心,影响NO的吸附及催化氧化^[16]。随着反应的进行,水汽在活性焦表面形成一层水膜,对活性焦有毒化作用^[17]。

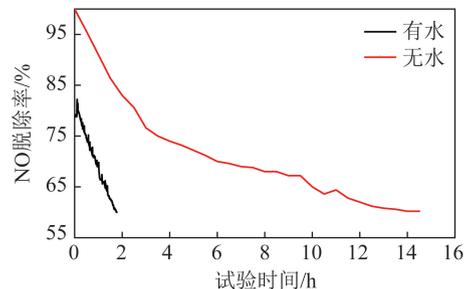


图7 水分对NO脱除率的影响

Fig.7 Effect of water on removal efficiency of NO

3 试验机理分析

3.1 氧化产物NO₂含量

烟气出口NO₂浓度随时间变化如图8所示,以70 ℃为例,反应20 h开始测到NO₂,30~70 h内NO₂浓度逐渐升到50×10⁻⁶,70~80 h内NO₂含量快

速升高到 100×10^{-6} 。活性焦对 NO 的吸附既有物理吸附,也有化学催化氧化,反应方程为

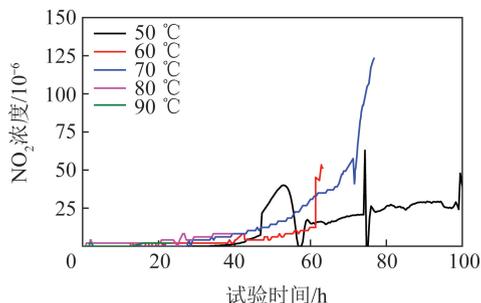


图 8 烟气出口 NO_2 浓度随时间变化

Fig.8 Change of NO_2 concentration of outlet flue gas with time

出口 NO_2 浓度很低可能是由于活性焦对 NO 的催化氧化量极少,大部分 NO 为物理吸附,NO 性质未改变, NO_2 为极性分子,解焯等^[18] 研究表明反应温度低于 $100\text{ }^\circ\text{C}$,活性焦吸附 NO_2 量是吸附 NO 的 50 倍,即使发生化学吸附且生成了大量 NO_2 ,但由于大部分 NO_2 吸附在活性焦孔内未随烟气排出,因此未检测到。仅凭 NO_2 检测量无法断定活性焦脱除 NO 过程中物理吸附和化学催化氧化的数量关系。

3.2 原位红外分析

活性焦在低温 ($50\sim 90\text{ }^\circ\text{C}$) 脱除 NO 过程中同时存在物理吸附和化学催化氧化 2 种作用。采用原位红外可以模拟 NO 脱除试验,研究 NO 脱除过程中各官能团的动态变化。试验时以室温 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 作为背景采集,通入气体组成为 NO、 O_2 (5%), Ar 平衡。其中 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 各平衡 10 min, $70\text{ }^\circ\text{C}$ 平衡 20 min, 每 2 min 采集一次谱图,结果如图 9 所示。

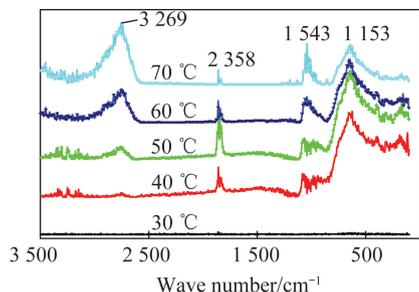


图 9 活性焦脱除 NO 原位红外光谱图(升温)

Fig.9 In situ infrared spectroscopy of NO removal from activated cokes (temperature rise)

由图 9 可知,不同温度活性焦脱除 NO 的红外谱图形状大致相似,但在特定波长处,随温度变化,其强度也发生变化。 3269 cm^{-1} 处归属于 $-\text{OH}$ 的伸缩振动,温度由 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $70\text{ }^\circ\text{C}$,该处吸收峰逐渐变大,可能是水分受热后由活性焦内部向表面移动导致。

2358 cm^{-1} 处是叁键和累积双键区,基团类型可能是 $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 、 $\text{RC}\equiv\text{CR}$ 、 $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $\text{R}-\text{N}=\text{N}=\text{N}$ 、 $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{R}$ 、 $-\text{C}=\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{C}=\text{C}=\text{N}$ 、 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 等。随温度升高,近似呈减少趋势。一方面,随着反应进行,模拟烟气中 O_2 的加入使该区域内双键和叁键官能团被氧化;另一方面,部分含氧官能团在温度较高时化学活性增强,作为氧化剂参与 NO 的催化氧化反应,因此该处官能团数量减少。 $1690\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 为双键伸缩振动区,基团类型包括 $-\text{C}=\text{C}$ 苯环骨架、 $-\text{C}=\text{N}$ 、 $-\text{N}=\text{N}=\text{N}$ 、 $-\text{NO}_2$, 判断 1543 cm^{-1} 为 $-\text{NO}_2$ 。吸收氧可以加强该处吸收峰。模拟烟气中 O_2 不断进入,吸附在活性焦上的 NO 被催化氧化形成 NO_2 。温度升高,NO 催化氧化的反应速率加快,因此 1543 cm^{-1} 处谱峰随温度升高逐渐尖锐。 1153 cm^{-1} 归属于醚基,温度由 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $70\text{ }^\circ\text{C}$,原来尖锐的波峰逐渐平缓,推测是由于醚基作为含氧官能团参与活性焦催化氧化 NO 而被消耗。结合氧含量对活性焦脱除 NO 的影响,可推测在低温 ($50\sim 90\text{ }^\circ\text{C}$) 活性焦脱除 NO 过程中,承担催化氧化作用的是烟气中的游离氧气和活性焦表面的含氧官能团^[19]。该结论与金属氧化物催化剂相似。为了进一步考察 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 活性焦脱除 NO 过程中活性焦表面官能团的变化,测得 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 活性焦脱除 NO 原位红外光谱图,如图 10 所示。1~10 为谱图采集次序,每次采集间隔为 2 min。试验通入气体组成为 NO 和 O_2 (5%), Ar 平衡。

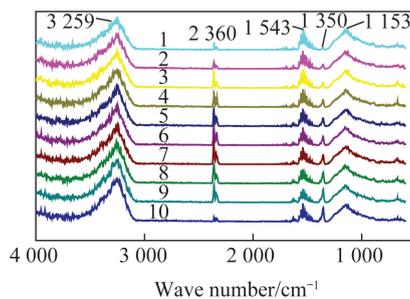


图 10 活性焦脱除 NO 原位红外光谱

Fig.10 In situ infrared spectroscopy of NO removal from activated cokes

NO 脱除过程中活性焦表面各官能团的动态变化,表现为红外谱图上谱峰位置和强度的变化。由图 10 可知, 3259 cm^{-1} 处 $-\text{OH}$ 的伸缩振动相对稳定。 2358 cm^{-1} 处是叁键和累积双键区,谱峰强度先增多后减少,这是由于活性焦脱除 NO 过程中一些含氧官能团起催化氧化作用,被 NO 还原为双键或叁键,因此数量增多。也有部分双键或叁键被烟气

中 O_2 氧化导致数量减少, 谱峰强度降低。NO 脱除反应进行到一定程度, NO 催化氧化反应达到化学平衡, $1\ 153\ cm^{-1}$ 处醚基的量不会显著变化, $1\ 543\ cm^{-1}$ 处 $-NO_2$ 量保持稳定。证明了 $50\sim 90\ ^\circ C$ 活性焦脱除 NO 过程中, 承担催化氧化作用的是烟气中的游离氧气和活性焦表面的含氧官能团。

3.3 热重 (TG-DTA) 试验分析

选取样品质量 $10\ mg$ 左右, 用氮气作为吹扫气和保护气, 氮气流量为 $20\ mL/min$, 起始温度为 $25\ ^\circ C$, 终点温度为 $600\ ^\circ C$, 升温速率为 $10\ K/min$ 。热重分析结果如图 11 所示, 新鲜活性焦 TG 曲线在 $0\sim 100\ ^\circ C$ 由于焦内水和空气的流失有较大失重。 $100\sim 350\ ^\circ C$ 较稳定; $350\ ^\circ C$ 开始有部分官能团发生断裂, $350\ ^\circ C$ 失重峰可能是内酯型羧基分解成 CO_2 和 O_2 [20], 活性焦缓慢失重。 $600\ ^\circ C$ 以上活性焦发生热解, 如羟基或醚基等大量化学键发生断裂, 活性焦内部结构受到严重破坏。2 条 DTG 曲线从升温开始即呈明显下降趋势, $0\sim 350\ ^\circ C$ 失重明显 [21-22]。 $0\sim 350\ ^\circ C$ 内最大脱附速度出现在 $100\ ^\circ C$ 左右, 即水的脱除速率较快。 $150\ ^\circ C$ 左右出现了新的失重峰, 推测是由于 NO 和 NO_2 析出导致, NO 和 NO_2 脱附量较少, 且脱附速度小于水分脱附速度。高于 $350\ ^\circ C$ 后 2 条 DTG 曲线基本重合。综上, 可以推测在 $0\sim 350\ ^\circ C$ 有吸附质及反应产物从活性焦上脱除, 且 $150\ ^\circ C$ 脱附速度较快, 推测可能是 NO 和 NO_2 气体。

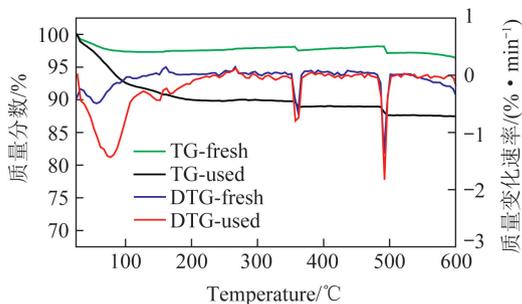


图 11 活性焦脱除 NO 前后热重结果

Fig.11 TG analysis of activated cokes before and after NO removal

3.4 程序升温脱附 (TPD) 分析

试验时用 N_2 作载气, 流速为 $2\ L/min$, 升温速率为 $10\ K/min$, 样品质量为 $1\ g$, 脱附气体浓度随温度变化如图 12 所示。可知, $150\ ^\circ C$ 时 NO 开始脱附, $225\ ^\circ C$ 时 NO 脱附浓度最高为 $1\ 400\times 10^{-6}$ 左右, $600\ ^\circ C$ 已全部完成脱附。 $175\ ^\circ C$ 时 NO_2 开始脱附, $225\ ^\circ C$ 时 NO_2 脱附浓度最高, 约为 100×10^{-6} 。 $500\ ^\circ C$ 时 NO_2 全部脱附。对比峰面积可知 NO_2 脱附量远小于 NO 脱附量。说明 $50\sim 90\ ^\circ C$ 内活性焦对 NO 的脱除主要是物理吸附, 大部分 NO 被吸附后并未发生化

学变化, 受热后又从活性焦表面脱附出来。仅有少量 NO 被催化氧化生成 NO_2 。

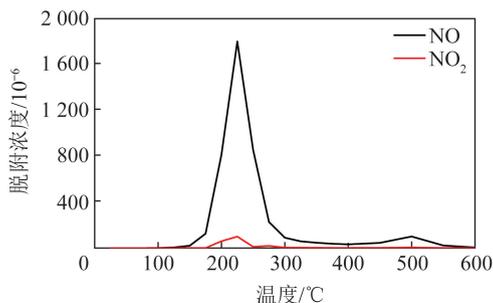


图 12 脱附气体浓度随温度变化

Fig.12 Change of desorption gas concentration with temperature

3.5 光电子能谱 (XPS) 分析

脱除 NO 前后的活性焦 XPS 全谱图如图 13 所示, 可知活性焦表面以 C ($284\ eV$) 和 O ($532\ eV$) 为主, 还有少量 S、Ca 及 Si 元素。活性焦表面元素含量见表 4, 可知新鲜活性焦表面 C 含量为 75.39% , 反应后降为 59.13% 。新鲜活性焦表面 O 含量为 19.62% , 反应后升至 31.34% , 这可能是由于烟气中氧气使活性焦中官能团氧化, 大量 NO 被吸附后聚集在活性焦表面。活性焦表面 N 含量从 3.47% 变为 7.75% , 一方面由于活性焦吸附 NO, 另一方面活性焦催化氧化 NO 生成 NO_2 , NO_2 有更高的极性, 更易吸附在活性焦上 [23]。NO 和 NO_2 在活性焦表面聚集导致 N 含量上升。表面 S 含量基本无变化。

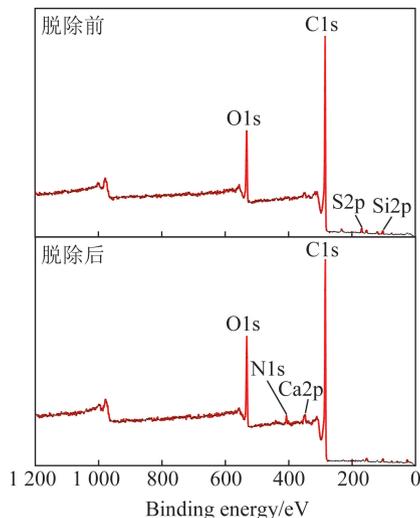


图 13 脱除 NO 前后的活性焦 XPS 全谱图

Fig.13 XPS full spectrum of activated cokes before and after removal of NO

表 4 活性焦表面元素含量

Table 4 Ultimate content of surface of activated cokes

样品	C 含量/%	O 含量/%	N 含量/%	S 含量/%
新鲜	75.39	19.62	3.47	1.51
脱除 NO 后	59.13	31.34	7.75	1.77

利用 XPS PEAK 软件对元素 C 进行分峰拟合,分峰依据见表 5。得到 C1s 高辨析能谱图 14。

表 5 C1s 分峰说明

Table 5 Description of the C1s peak

项目	官能团	结合能/eV
Peak 1	C—C;C—H	284.8
Peak 2	C—O	286.1
Peak 3	C=O	287.3
Peak 4	O—C=O	288.9

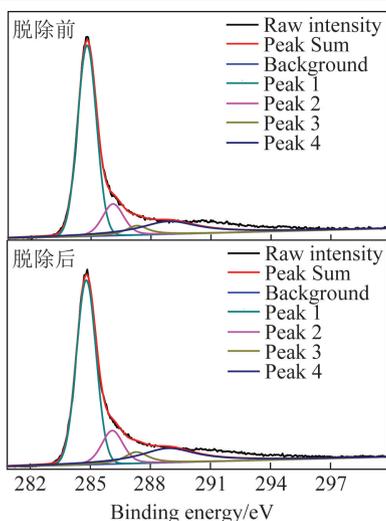


图 14 活性焦脱除 NO 前后 C1s 分峰拟合

Fig.14 C1s peak fitting diagram of activated cokes before and after removal of NO

由图 14 可知,C1s 分为 4 个峰,分别为 C—C、C—H,归于石墨碳能谱;C—O,归于酚类、醇类、醚和基团碳能谱;C=O,归于羰基或醌类碳能谱;O—C=O,归于羧基或脂类基团碳能谱。计算得到各官能团含量,见表 6。

表 6 活性焦脱除 NO 前后含 C 官能团含量

Table 6 Content of C functional groups with activated cokes before and after removal of NO

样品	含量/%			
	(C—C)/ (C—H)	C—O	C=O	O—C=O
新鲜/%	64.10	13.23	5.08	17.60
脱除 NO 后/%	61.82	13.47	6.16	18.55

由表 6 可知,新鲜活性焦羰基含量为 5.08%,是一种极性官能团,其中 C 原子有亲电子特性,易与亲核分子 NO 成键。酸性大小为:羧基>内酯>类酚和类醚>羰基,羰基的酸性很弱,不会阻碍 NO 被催化氧化为 NO₂,说明羰基既有利于 NO 物理吸附,也不会影响 NO 化学催化氧化,羰基的存在有利于活性焦对 NO 的脱除。新鲜活性焦中酯基含量为 17.6%,酯基酸性较强。活性焦表面酸性官能团有

利于碱性物质的吸附。酯基的存在提高了活性焦对 NO 的吸附性。Claudino 等^[24]认为含氧官能团都能促进 NO 氧化。Zhu 等^[25]研究发现在活性纤维上有 2 个活性中心,分别用于吸附氧化 NO 和脱附 NO₂。C—O 也是活性焦吸附及催化氧化 NO 的活性位。新鲜活性焦或脱除 NO 后的活性焦均具有丰富的表面官能团,且数量变化不大,这是活性焦长时间使用后仍保持良好吸附性能和催化氧化活性的原因。

4 结 论

1) 本文试验条件下,温度由 50 ℃ 升到 90 ℃ 时,活性焦脱除 NO 效率显著下降;氧量升高有利于活性焦对 NO 的脱除;SO₂ 浓度由 0 提高到 571.44 mg/m³ 时,NO 单位脱除量由 5.3 mg/g 降至 1.4 mg/g,SO₂ 和 NO 之间存在竞争吸附,SO₂ 的存在不利于活性焦对 NO 的脱除。烟气净化工艺中要先脱硫后脱硝。水分存在对活性焦具有毒化作用。

2) 50~90 ℃,活性焦在低温范畴内脱除 NO 是一个综合物理吸附和化学催化氧化反应的复杂过程。脱除过程中以物理吸附为主。物理吸附不改变 NO 的分子结构,化学催化氧化是在烟气中游离氧气或活性焦含氧官能团作用下,NO 催化氧化为 NO₂,存储于活性焦上。

3) 150 ℃ 时 NO 开始从活性焦上脱附,225 ℃ 时 NO 脱附浓度最高,到 600 ℃ 全部脱附。175 ℃ 时 NO₂ 开始脱附,225 ℃ 时 NO₂ 脱附浓度达到最高,500 ℃ 时 NO₂ 全部脱附。脱附的 NO₂ 量远小于 NO 量。

参考文献 (References):

- [1] 张生玲,王雨涵,李跃,等. 中国雾霾空间分布特征及影响因素分析[J]. 中国人口资源与环境,2017,27(9):15-22.
ZHANG Shengling, WANG Yuhan, LI Yue, et al. Spatial distribution of haze pollution and its influencing factors[J]. China Population, Resources and Environment, 2017, 27(9): 15-22.
- [2] 梁兴. 新型半干法烟气脱硫技术在煤粉锅炉上的工业应用[J]. 煤质技术, 2017, 32(6): 65-72.
LIANG Xing. The industrial application of a new semi-dry method flue gas desulfurization technology in pulverized coal boiler[J]. Coal Quality Technology, 2017, 32(6): 65-72.
- [3] 王亮,高健,李春虎,等. CuO/SC 低温催化氧化脱除烟气中的 NO[J]. 燃料化学学报, 2014, 42(11): 1372-1377.
WANG Liang, GAO Jian, LI Chunhu, et al. Catalytic oxidation and removal of NO in flue gas at low temperature by CuO/SC[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2014, 42(11): 1372-1377.
- [4] 郭瑞莉,李春虎,于英民. 碳材料烟气脱硝综述[J]. 广州化工, 2009, 37(2): 30-32.
GUO Ruili, LI Chunhu, YU Yingmin. Summary of carbon material flue gas denitrification technology [J]. Guangzhou Chemical,

- 2009,37(2):30-32.
- [5] 高健. 活性半焦低温催化氧化脱除烟气中 NO 的研究[D]. 青岛:中国海洋大学,2010.
GAO Jian. Catalytic oxidation and removal of NO in flue gas at low temperature by activated semi-coke [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2010.
- [6] 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 test on combined desulphurization and denitration by activated char [J]. Journal of China Coal Society, 2009,34(10):1400-1404.
- [7] 谢银娥. MnO_x-CeO_2 改性活性焦脱除燃煤烟气中 HgO 的实验研究[D]. 长沙:湖南大学,2015.
XIE Yin'e. Experimental study on removal of elemental mercury from coal-fired flue gas by MnO_x-CeO_2 modified activated coke [D]. Changsha: Hunan University, 2015.
- [8] 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. Mechanism of removal of SO_2 and NO on activated coke [J]. Environmental Science & Technology, 2010,33(8):79-83.
- [9] 熊银伍. 活性焦联合脱硫脱硝工艺试验研究[J]. 洁净煤技术, 2015,21(2):14-19.
XIONG Yinwu. Experimental research of combined removal of SO_2/NO by activated coke [J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(2):14-19.
- [10] 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. Catalytic oxidation of NO by activated semi-coke at low temperature [J]. Periodical of Ocean University of China, 2011,41(3):61-68.
- [11] 傅月梅,潘敏,张九杉,等. 活性焦烟气脱硝影响因素研究[J]. 洁净煤技术,2015,21(4):122-124,129.
FU Yue mei, PAN Min, ZHANG Jiushan, et al. Influencing factors of denitration technology by activated coke [J]. Clean Coal Technology, 2015,21(4):122-124,129.
- [12] NEATHERY J, RUBEL A M, STENCEL J M. Uptake of NO_x by activated carbons: Bench-scale and pilot-plant testing [J]. Carbon, 1997,35(9):1321-1327.
- [13] 王雷. 活性炭表面 NO 的催化氧化及还原机理研究[D]. 武汉:华中科技大学,2014.
WANG Lei. Study on catalytic oxidation and reduction mechanism of NO on activated carbon surface [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2014.
- [14] 张振,王涛,马春元,等. 低氧快速热解过程中氧气体积分数对活性焦孔隙结构的影响[J]. 煤炭学报,2014,39(10):2107-2113.
ZHANG Zhen, WANG Tao, MA Chunyuan, et al. Effect of oxygen concentration on activated char pore structure during low oxygen fast pyrolysis [J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(10):2107-2113.
- [15] YOON K S, RYU S K. Removal of NO using surface modified activated carbon fiber (ACF) by impregnation and heat-treatment of propellant waste [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2010,27(6):1882-1886.
- [16] 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 coal-based activated carbon/coke and its application of NO_x removal low temperature [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2016.
- [17] 郭瑞莉. 活性半焦用于烟气脱硫脱硝的研究[D]. 青岛:中国海洋大学,2009.
GUO Ruili. Study on removal of sulfur dioxide and nitric oxides of flue gas by activated semi-coke [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2009.
- [18] 解炜,曲思建,王鹏,等. 活性焦催化氧化脱除低温烟气中 NO 的性能及机理[J]. 煤炭学报,2019,44(11):3578-3588.
XIE Wei, QU Sijian, WANG Peng, et al. Removal of NO from low temperature flue gas by catalytic oxidation over activated coke: Performance and mechanism [J]. Journal of China Coal Society, 2019,44(11):3578-3588.
- [19] 王萍. 改性活性半焦脱除烟气中 NO_x 的研究[D]. 青岛:中国海洋大学,2010.
WANG Ping. Study on removal of NO_x from flue gas by modified semi-coke catalyst [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2010.
- [20] 吴立军. 改性柱状活性炭脱硫脱硝性能研究[D]. 马鞍山:安徽工业大学,2016.
WU Lijun. Study on SO_2 and NO removal performance of modified columnar activated carbon [D]. Ma'anshan: Anhui University of Technology, 2016.
- [21] 罗鸣,张建民,高梅杉,等. 程序升温热重法研究活性焦气化反应特性[J]. 洁净煤技术,2006,12(1):42-45.
LUO Ming, ZHANG Jianming, GAO Meishan, et al. Analysis of slime-water treatment technology process on coal preparation plants [J]. Clean Coal Technology, 2006,12(1):42-45.
- [22] 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 Shenbao, PIAO Guiling, et al. Static experiment and technology parameter study of flue gas desulphurization and denitration by active coke [J]. Journal of South East University (Natural Science Edition), 2009,39(3):635-640.
- [23] 李云鹏,王彬,方月兰,等. 活性焦联合脱硫脱硝技术及应用前景[J]. 化学工业与工程技术,2008,29(6):38-40.
LI Yunpeng, WANG Bin, FANG Yuelan, et al. Activated coke combined desulfuration technology and its application prospects [J]. Journal of Chemical Industry & Engineering, 2008,29(6):38-40.
- [24] CLAUDINO A, SOARES J L, MOREIRA R M, et al. Adsorption equilibrium and breakthrough analysis for NO adsorption on activated carbons at low temperatures [J]. Carbon, 2004, 42: 1483-1491.
- [25] ZHU Zhenping, LIU Zhenyu, LIU Shoujun. Adsorption and reduction of NO over activated coke at low temperature [J]. Fuel, 2000,79(6):651-658.