中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net

活性焦脱除烟气污染物研究进展

温 昶[1],文邹浩[1],王大鹏[1],井振启[2],刘 骞[1],徐明涛[1],朱光玥[1,3]
(1.华中科技大学 能源与动力工程学院 煤燃烧国家重点实验室,湖北 武汉 430074;2.中冶南方都市环保工程技术股份有限公司,湖北 武汉 435111;
3.武汉理工大学 安全科学与应急管理学院,湖北 武汉 430079)

摘 要:活性焦是一种高效、低成本的烟气污染物净化吸附剂,具有较好的抗碎强度和可再生性能,可应用于电厂等行业烟气脱除污染物,是干法烟气净化技术的核心材料,符合我国绿色经济、循环经济的发展要求。综述了活性焦应用于烟气污染物脱除的研究进展,对活性焦的制备、活化、改性、表征、工程应用进行介绍,且归纳了污染物(SO_2、NO_x、Hg^0、VOCs)在活性焦上的去除机理,总结了影响活性焦吸附性能的相关因素以及废弃活性焦再生工艺的研究成果。目前,活性焦制备的方式有物理制备和化学制备。物理制备主要通过水蒸气等气体在高温条件下使活性焦具有更佳的孔隙结构,而化学制备主要通过酸、碱、盐等溶液对活性焦进行浸渍处理,优化活性焦的孔隙结构,丰富活性焦表面上的官能团,为活性焦提供更多吸附位点,以提高活性焦脱除烟气污染物能力。而在活性焦吸附污染物的过程中,污染物在活性焦上主要发生物理和化学吸附。一部分污染物直接吸附附着在活性焦表面,一部分污染物受吸附条件和活性焦官能团的影响,在吸附位点上发生化学反应,转化为其他易回收或无害物质。其中,烟气中 SO_2 通常转化为 H_2SO_4,NO_x 催化转化为 N_2,Hg^0 主要转化为 HgO 或 $HgSO_4$,VOCs 最终转化为 CO_2 和 H_2O。活性焦通过这一系列的吸附转化过程实现烟气污染物脱除。为提升活性焦的工程应用潜力,经吸附的活性焦还可通过水洗、加热、微波等方式再生使用。活性焦的再生条件、再生方式也得到广泛研究,提高活性焦的循环吸附性能。随活性焦吸附条件(吸附温度、烟气组分等)等影响因素研究的逐渐深入,活性焦脱除污染物效率有较大提升,其中较好的活性焦吸附性能可达 90%以上。此外,随活性焦制备工艺逐渐成熟,活性焦协同吸附污染物的效果较好,在一定程度上得以应用。总结了国内外活性焦在工业实践中的应用,并提出该技术存在的问题和展望,为今后活性焦的研究与应用提供参考。

关键词:活性焦;污染物脱除;协同吸附;再生
中图分类号:X701 **文献标志码**:A **文章编号**:1006-6772(2023)01-0083-25

Research progress on removal of flue gas pollutants by activated coke

WEN Chang[1],WEN Wuhao[1],WANG Dapeng[1],JING Zhenqi[2],LIU Qian[1],XU Mingtao[1],ZHU Guangyue[1,3]
(1.*State Key Laboratory of Coal Combustion,School of Energy and Power Engineering,Huazhong University of Science and Technology,Wuhan* 430074,*China*;2.*Urban Environmental Engineering Technology Co.,Ltd.,Wuhan* 435111,*China*;3.*School of Safety Science and Emergency Management,Wuhan University of Technology,Wuhan* 430079,*China*)

Abstract:Activated coke is an efficient and low-cost adsorbent for purifying flue gas pollutants with good crushing strength and renewable properties, which can use in power plants and other industries to remove pollutants from flue gas. It is the core material of dry flue gas purification technology, which can meet the development requirements of green economy and circular economy of our country. In this paper, the research progress of activated coke applied in flue gas pollutant removal was reviewed, the preparation, activation, modification, characterization and engineering application of activated coke were introduced, and the removal mechanism of several pollutants (SO_2, NO_x, Hg^0, VOCs) on activated coke was summarized. The related factors affecting the adsorption properties of activated coke and the research results of recycling process of waste activated coke were summarized. At present, activated coke can be prepared by mainly physical activation and chemical activation. Physical activation mainly uses water vapor and other gases under high temperature conditions to make acti-

收稿日期:2022-11-12;**责任编辑**:常明然 **DOI**:10.13226/j.issn.1006-6772.T22111201
基金项目:国家自然科学基金面上资助项目(52076091)
作者简介:温 昶(1986—),男,湖北汉川人,副教授,博士。E-mail:wenchang@hust.edu.cn
引用格式:温昶,文邹浩,王大鹏,等.活性焦脱除烟气污染物的研究进展[J].洁净煤技术,2023,29(1):83-107.
WEN Chang,WEN Wuhao,WANG Dapeng,et al.Research progress on removal of flue gas pollutants by activated coke[J].Clean Coal Technology,2023,29(1):83-107.

移动阅读

中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net

vated coke have a porous structure, while chemical activation is mainly through acid, alkali, salt solutions to impregnate the activated coke, optimize the pore structure of activated coke, enrich functional groups on the surface, provide more adsorption sites for activated coke, in order to improve the ability of activated coke to remove flue gas pollutants. The pollutants have undergone physical and chemical adsorption processes on activated coke in the process of activated coke adsorption of pollutants. Some pollutants are directly physically attached onto the surface of activated coke, while some pollutants will be affected by adsorption conditions and functional groups of activated coke, and chemical reactions will occur at the adsorption site and be converted into other recyclable or harmless substances. Among them, SO_2 in flue gas is usually converted to H_2SO_4, NO_x is easily catalytic converted to N_2, Hg^0 can be converted to HgO or $HgSO_4$, and VOCs will eventually be converted to CO_2 and H_2O. The activated coke can complete the removal of flue gas pollutants through a series of adsorption and transformation processes. In order to further improve the engineering application capacity of activated coke, the adsorbed activated coke can also be reused through washing, heating, microwave and other ways. The improvement in the cyclic adsorption performance of activated coke by the conditions and methods of regeneration have been studied extensively. As the adsorption conditions of activated coke (adsorption temperature, flue gas components, etc.) and other influencing factors are gradually in-depth studied, the efficiency of pollutant removal of activated coke has been greatly improved, and the better adsorption performance of activated coke can reach more than 90%. In addition, with the preparation process of activated coke becomes gradually mature, activated coke has a better synergistic adsorption effect on pollutants, and has been used to a certain extent. The engineering application of activated coke at home and abroad was also summarized, and some problems and prospects of this technology were put forward, so as to provide reference for the research and application of activated coke in the future.

Key words: activated coke; pollutant removal; synergetic adsorption; regeneration

0 引　　言

随着我国经济和社会的高速发展,人们生活水平不断提高,也更关注生态环境健康。近年来随着我国对于环保的要求日益严格,建设绿色经济、循环经济、低碳经济与生态文明的需要,促进可持续发展,是环保技术发展的一个重要趋势[1-2]。

我国是世界上最大的煤炭生产国和消费国,煤炭仍在我国能源结构中占主导地位,同时我国固体废弃物的焚烧处置近年来也上升到了非常高的战略高度。煤和固体废弃物的燃烧会产生氮氧化物(NO_x)、硫氧化物(SO_x)、元素汞(Hg^0)、挥发性有机化合物(VOCs)和二噁英等污染物[1,3-4]。SO_2是形成酸雨的主要成分,是大气中主要含硫污染物,对人体肺部健康造成危害;NO_x是造成光化学烟雾的主要原因之一,会与臭氧反应造成臭氧层空洞,并对人体有缺氧、致癌的作用;汞是一种微量重金属元素,在生态系统和食物链中有毒性、流动性和生物富集性;挥发性有机化合物是多种疾病的诱因,长期暴露在百万分之几浓度的空气中会导致严重的健康问题甚至死亡,如甲醛具有很强的光化学活性,能与NO_x发生光化学反应[5-8];二噁英属于剧毒化合物,致癌、致畸、毒害人体器官,在生物体和环境中难以被降解。常用的烟气脱硫技术包括石灰/石灰石-石膏湿法脱硫、氨法烟气脱硫、循环流化床烟气脱硫工艺等,具有一定的稳定性和高效性,但存在投资成本高、设备复杂、占地面积大、形成二次污染物等问题[2-3,9]。对于NO_x的脱除,目前广泛采用选择性催化还原(SCR)技术,利用NH_3作为还原剂将NO_x还原成N_2和H_2O[3]。考虑到建设多套装置实现减排会增加投资成本,因此发展和推广适合我国国情、促进多种污染物脱除的烟气综合净化技术十分必要[2]。

活性焦(Activated Coke, AC)因具有较大比表面积、发达的孔隙结构及丰富的表面官能团等优势,具有一定的吸附和还原性能,被广泛应用于污染物去除[3,7]。从 20 世纪 60 年代起德国、日本等国家已开始研究活性焦脱除烟气中污染物,并在 80 年代末得到工业化应用,国内学者也逐渐开展活性焦对于脱硫脱硝脱汞等技术研究[10-11]。活性焦是以煤炭为主要原料生产的一种经济性多孔碳质材料,多采用无烟煤、褐煤、烟煤等,也可以采用石油焦[12]、废木材、废旧橡胶[13]、生物质[14-16]及焦化污泥[17]等材料制成[18]。与活性炭相比,其未完全活化或干馏[8]。活性焦的比表面积比活性炭小,内部孔隙丰富,微孔发达,有独特的孔隙结构,具有丰富的表面官能团,具有负载性和氧化性,且化学稳定性好、机械强度高(耐压、耐磨损、耐冲击)以及热稳定性好等,可同时高效去除SO_x(SO_2及SO_3)、NO_x、煤粉尘、Hg、VOCs、二噁英类等污染物,且有良好的再生性能[3-4,19-20]。活性焦烟气脱硫(FGD)已被广泛应用于工业SO_2的脱除,被认为是降低SO_2排放的有效途径,具有低成本、易再生和资源回收能力等一系列优点[9]。活性焦脱硫脱硝脱二噁英等污染物一体化

中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net

脱除技术,具有节水、可资源化、宽谱净化、吸附剂可循环利用等优势,符合我国绿色经济、循环经济的发展要求,该技术具有广阔的发展空间,是一种具有前景的污染物脱除工艺[2,21]。

1　活性焦的制备

1.1　活性焦的制备流程

制备活性焦的原料来源广泛,煤炭、废旧橡胶[13]、生物质(如麦秸、椰壳、杏核、竹木等)[14-16]、污泥[17]等均可作为原料,目前我国市场上以煤质活性焦为主。烟煤挥发分高,灰分较低,有利于产生孔隙,获得良好的机械强度,其碳含量高,硫含量相对较低,并且因其丰富性和低价性被广泛使用。活性焦主要经破碎磨粉、筛分、加入黏结剂后挤压成型、炭化、活化、改性等工序制成。可采用焦油沥青类黏结剂、非沥青类黏结剂(多为有机黏结剂)等,黏结剂可增加与原料煤之间的黏结性和亲和力,使活性焦具有很好稳定性和机械强度。炭化实际上是原料中有机物的热解,形成初级孔隙结构,活化使炭化料的微细孔更加发达。在制备活性焦的过程中,通过固定床、一维沉降炉等手段,炭化、活化先后进行称为两步法,炭化活化同时进行称为一步法。

JU 等[22]利用褐煤在 600 ℃热解得到原焦,经研磨和筛分得到 2.36~3.35 mm 颗粒,在 800 ℃ N_2 条件下热处理制备活性半焦。尹霞等[17]以山西阳城无烟煤为原料,以焦化污泥为添加剂,利用煤焦油和沥青的混合物作为黏结剂制备活性焦,发现多种污泥的加入均可促进活性焦微孔的形成,还可增加碱性官能团的物质的量浓度,试验中加入富 Ca 和富 Fe 污泥对于活性焦的提升效果优于富 Al 污泥。李昊等[13]采用长焰煤与废旧橡胶粉以质量比 3∶7 共热解得到半焦,采用磷酸-水热耦合活化法,在活化温度 175 ℃条件下活化 9 h,制备出吸附性能优良的活性焦。YANG 等[19]以山西烟煤为原料,首先在 N_2 气氛 600 ℃炭化 1 h,去除大部分挥发物;随后,粉碎、筛分通过 0.075 mm 筛;以煤焦油和蒸馏水作为主要黏合剂,并将金属氧化物粉末用作添加剂,将添加剂与炭化煤粉混合后在 10 MPa 下以高压压缩获得柱状碳(直径 3 mm);然后在 950 ℃下水蒸气活化 1 h;在 N_2 中冷却干燥制得活性焦样品。安东海等[23]分别采用一步活化法和二步活化法制备粉状活性焦,将准东褐煤首先在 110 ℃下干燥 8 h 后破碎筛分得到原材料,随后以 12% CO_2、6% O_2、10% H_2O,平衡气 N_2 配气,制备温度 950 ℃。由上述工况获得炭化-活化样品;采用两步法时,碳化阶段停留 5 s,活化阶段停留 5 s;采用一步法时,炭化活化一步进行,停留 5 s;经进一步挤压、研磨和筛分获得活性焦样品。结果表明一步法获得的活性焦样品具有大微孔比表面积和丰富的 C═O 官能团。

1.2　活性焦的活化方法

活化是通过活化剂的活化作用,在炭化料(活性半焦)中形成特殊的微晶结构和孔结构。物理活化法、化学活化法和化学-物理活化法是最常用的活化方法。活化方法不同,制得的活性焦物理和化学性质不同。

1.2.1　物理活化法

物理活化法是采用水蒸气、烟道气(主要成分为 CO_2)、氧或氨等活化气体与炭化焦在高温下发生氧化还原反应,侵蚀炭化料表面,形成较大比表面积,使炭化焦的微细孔隙结构发达的过程。通过气化反应使炭化焦中闭塞的孔开放,原有孔隙扩大及孔壁烧失,某些结构选择性活化而产生新孔。文献[16,24-25]报道了使用物理活化法制备活性焦的研究。活化程度一般与烧失率相关,烧失率小于 50% 时,微孔比较发达;烧失率在 50%~75%时,大孔、中孔和微孔混合存在;烧失率大于 75%时,表面结构多以大孔为主[24]。而温度、反应气氛、停留时间是活性焦制备过程中孔隙结构形成的主要控制因素。高温活化时,活性焦易形成多孔结构,温度较低时活性焦孔径较均匀。此外,在不含 O_2 的惰性气氛或水蒸气为单一活性组分时,活性半焦以中孔、大孔成形为主,表面呈稀疏大孔结构,反应气氛中添加 O_2 后制得的活性半焦具有大量的微孔。

张进华等[26]将山西无烟煤与其他煤混合,研磨黏合成 9 mm 圆柱颗粒,在 650 ℃炭化 30 min 后,通入水蒸气于 850 ℃条件下活化 15 min 得到高强度的活性焦。该研究发现当水蒸气的流速调整为 4 mL/min 时,活性焦的耐磨强度高达 99.2%,且拥有最佳的碘吸附性能。FU 等[27]分别以松木和大同煤为原材料,在 6% O_2 与水蒸气混合氛围下,进行一步热解活化制备成活性焦粉。试验结果表明,快速热解活化可使活性焦具有较好的孔隙结构,产生各种官能团,而水蒸气主要促进更多微孔的形成及中孔结构的发展;当水蒸气体积分数为 10%时,松木活性焦的比表面积可达 250.57 m^2/g。

CHATTOPADHYAYA 等[28]以褐煤为原材料,在 475 ℃下炭化 2 h,再对比水、CO_2 这 2 种介质活化下活性炭的特性。发现活化温度为 650~675 ℃时,2 种活化介质得到的活性炭具有最大的微孔表面积,但 CO_2 活化的焦炭具有更大的微孔面积和体积,

中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net

BET 最高达到 220 m^2/g。LI 等[29]采用准东煤和杨树皮按比例混合,在 N_2气氛下 600 ℃炭化 30 min 后加热至 800 ℃,通入水与 CO_2混合的活化介质,活化时间为 90 min,随后冷却制备成活性焦。用 40% CO_2和 10%水蒸气作为活化介质时,活性焦的微孔表面积可增至 607 m^2/g,是炭化处理后焦炭的 3 倍,而活性介质水蒸气主要起增加孔隙和孔径宽度的作用,促进更多孔隙结构形成,CO_2有利于微孔结构进一步发展。WANG 等[25]用混合烟气(6% O_2、12% CO_2、20% H_2O)对 5 种活性焦进行物理活化,发现以低阶煤为原料制备的活性焦效果最佳;其具有发达的孔隙结构、丰富的表面含氧官能团和较高的 SO_2吸附能力,BET 为 529 m^2/g,75℃下 SO_2吸附量为 122.85 mg/g。

活化气体 H_2O、CO_2、O_2发生的主要化学反应如下[30]:

$$C+H_2O \longrightarrow CO+H_2, \quad (1)$$

$$C+CO_2 \longrightarrow 2CO, \quad (2)$$

$$C+O_2 \longrightarrow CO_2, \quad (3)$$

$$C+1/2O_2 \longrightarrow CO。 \quad (4)$$

1.2.2 *化学活化法*

化学活化法是在原料中加入化学添加剂,在 N_2或其他惰性气体氛围下加热,达到增加活性焦孔隙结构、表面官能团等目的。化学添加剂常用的化学药品有碱(NaOH/KOH)、酸(H_3PO_4/H_2SO_4)和盐类($ZnCl_2$/K_2CO_3)等。

碱能够脱除活性焦中的灰分,增大活性焦比表面积,丰富孔结构。张斌等[31]用原始太西活性焦制备 NaOH 改性活性焦。经 NaOH 浸渍改性可除去活性焦表面可溶杂质,降低灰分,增加孔隙结构,增大比表面积,且使活性焦表面出现更多官能团和活性位。郝苗苗等[32]将氨水作为化学添加剂对污泥基活性焦进行改性,发现改性后的活性焦引入了含氮官能团,显著提高了活性焦吸附 SO_2的能力。左嫣然等[33]以贵州活性焦为原料,用 NaOH、KOH 和氨水为添加剂对原料进行活化改性。试验结果得出,KOH 和 NaOH 改性后得到的活性焦表面形成大量碱性基团显著促进 SO_2吸附。但氨水碱性较弱,挥发性强,在加热过程中大量挥发,处理效果较差,活性焦的吸附性能无明显变化。

李昊等[13]利用磷酸对半焦进行活化试验。当不添加磷酸,传统水热处理可以疏通孔道,但比表面积较小,对亚甲基蓝的吸附性能有限。随磷酸质量分数增加,活化后的半焦对亚甲基蓝的吸附性能先降低后上升。这是由于,一方面 114.85~204.85 ℃下含酸介质具有溶解灰分的作用,这在磷酸质量分数低时占主导,吸附能力下降;另一方面,H_3PO_4中的 H^+与含氧官能团发生反应,形成复杂络合物;在磷酸质量分数增至一定程度时,灰分脱除占主导,比表面积增大,吸附能力增强。该试验得出长焰煤-橡胶粉共热解半焦最佳活化条件应将磷酸质量分数调制为 48.73%、活化温度 174.85 ℃、活化时间 9 h。GAO 等[34]以巩义活性焦为原材料,用 HNO_3浸渍活化,再用硝酸盐溶液进一步改性,发现活性焦的 Hg 去除能力得到不同程度提升。

YAN 等[9]对比酸、碱、盐添加剂对活性焦活化的影响。采用山西半焦,用 HF、HCl 进行脱矿预处理后进行 KOH 活化。样品被清洗后,于 750 ℃ N_2气氛下处理 2 h,后进行中和、冲洗、干燥得到 KOH 活化焦。$ZnCl_2$处理与 KOH 活化过程类似,在 800 ℃下进行 3 h 高温热处理。采用 H_3PO_4活化时,将含有 40% H_3PO_4的水溶液与半焦混合,室温浸渍 10 h,在 110 ℃加热 2 h,并在 N_2气氛 500 ℃进行 2 h 高热处理。结果发现样品的比表面积和孔体积的顺序为 KOH>$ZnCl_2$>H_3PO_4。KOH 活化得到的活性焦造孔能力增强,出现更多的中孔及微孔,因此比表面积最佳,可达到 100 cm^3/g 以上硫吸附量。

1.3 活性焦的改性

活性焦的改性可采用微波、洗涤以及化学剂浸渍等手段,对活性焦进行改性处理可改变活性焦孔隙结构,增加活性焦表面官能团、活性位,提高其自身吸附能力[3,35]。

微波改性是利用微波产生的热量加热活性焦内部,使活性焦产生新孔道,改善孔结构,也使表面官能团发生变化,但也可能存在孔径变小、活性焦表面变粗糙等缺陷[36]。HELVACI 等[37]用 40%磷酸活化甘蔗的样品在 300 W 微波照射下辅助炭化改性 20 min,发现活性炭的比表面积达1 096.9 m^2/g,与传统方法相比,可以在更短时间内生产活性炭。王聪聪[38]在 700 W 微波下热解与 KOH 混合的活性焦,持续 0~20 min,发现活化的耗时急剧缩短,活化焦的碘吸附性能得到提升,最高达 1 228.1 mg/g。

化学剂的改性方法主要有浸渍法和共混法 2 种。浸渍法广泛用于将活性焦浸入金属盐的水溶液中,然后在惰性气氛中煅烧,从而在活性焦上负载过渡金属。制备活性焦采取浸渍法时的步骤通常是先酸处理,硝酸预处理具有除垢和表面官能团改性的双重作用,后用去离子水或蒸馏水将酸处理样品清洗至中性;而后液相浸渍,将样品置于一定浓度改性

中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net

剂前驱体溶液中进行负载浸渍;最后将样品在 500~800 ℃惰性气体中进行焙烧,冷却干燥后得到改性活性焦[31,35]。与浸渍法相比,共混法相对简单,属于一步活化法,是直接将催化剂前驱体粉末即活性组分物质与制备活性焦所用碳粉机械混合,经成型、碳化、活化等步骤,可使添加剂在整个碳基体中均匀分布,有效克服浸渍法表面气孔入口堵塞等[19,35]等缺点。

当活性焦负载金属及稀土元素时,可将样品浸渍于一定浓度的金属硝酸盐溶液中,如硝酸铜、硝酸铁、硝酸钴、硝酸锰等,并在室温下放置 4 h,利用超声波在 25 kHz 条件下浸渍 30 min 后,110 ℃下干燥 12 h,再进行 550 ℃焙烧[39];在彭潇[39]试验中发现使用硝酸铁浸渍活性焦时,Fe 均匀布置于表面,且中等强度的 Fe—S 键可提供很好的催化效果,脱硫效率最佳。华晓宇[40]利用稀土元素盐溶液对活性焦进行改性,使得负载的稀土元素氧化物(CeO_2)增多,提高了活性焦吸附能力和污染物脱除效率,可实现活性焦脱硫除汞的功能。GAO 等[34]先用 HNO_3 对活性焦进行酸改性,后采用超声辅助浸渍法制备负载 Co、Cu、Ce 以及 Mn 的活性焦,对比这几种金属对活性焦改性的吸附效果。试验结果显示 CoO_x-AC 催化剂在高于 160 ℃条件下,CO 氧化效率可达 95%~100%;负载 8% CuO 的活性焦是去除 Hg^0 的最佳负载量,在 80~200 ℃可将脱汞效率提高至 79.1%~98.9%。

活性焦也可通过氨改性增强其自身吸附功能。解炜等[41]用氨气和水蒸气作为活化剂对无烟煤进行改性,研究了氨吸附容量与活性焦脱硝效率的关系。试验结果表明经过氨改性的活性焦表面 O、N 元素含量增加,且酸性吸附位点增多,有利于对 NH_3 的吸附,从而进一步促进活性焦脱硝效率。李国强等[16]以褐煤与竹炭混合料压块制备柱状母料,500 ℃ 炭化 30 min 后,经 0~21.91%氨水在 850 ℃气化活化 2 h,获得胺化竹木/褐煤活性焦,发现采用氨水活化后表面出现了胺、酰胺、类吡啶、类腈等基团,有利于提高活性焦的脱除能力,其硫容最高达 155.9 mg/g。

1.4　活性焦的表征

活性焦是一种多孔吸附剂,有相对较少的微孔、较多的中孔和大孔。微孔距表层吸附质较远,吸附质需通过大孔和中孔才能进入微孔;中孔是吸附质分子的扩散通道,支配吸附过渡;大孔作为吸附质分子的扩散通道,在吸附中作用不明显。活性焦脱除污染物有物理吸附和化学吸附 2 种作用机理。物理吸附依赖活性焦孔隙结构丰富、比表面积大的特性对污染物进行脱除。化学吸附主要依靠活性焦表面的含氧官能团和极性氧化物等,通过化学反应将污染物固定在活性焦内表面。

为分析活性焦物理化学吸附特性,需通过一系列表征手段对活性焦进行测试。孔隙结构是表征活性焦物理吸附的关键参数,可通过氮吸附仪(BET)对活性焦的比表面积、平均孔径等参数进行测量。而利用 X-射线衍射仪(XRD)可对活性焦的内部分子、结构等形态进行分析。为更直观观察活性焦改性前后外貌形态,可通过扫描电镜(SEM)技术得到较清晰的图像,直接了解孔隙结构。此外,X 射线光电子能谱(XPS)能检测吸附剂反应前后的元素组成形态;傅里叶变换红外线光谱(FT-IR)可提供丰富的活性焦分子结构,鉴别表面官能团种类,分析活性焦脱硫、脱硝、脱汞等性能变化机理,为试验结论提供理论依据[42]。

张振[43]采用 Autosorb-IQ 全自动比表面积和孔径分布分析仪测定孔型结构,通过热场发射扫描电镜测量形貌,发现在 3% O_2 为活化剂、反应温度为 850 ℃的工况下,活性焦能获得具有较高比表面积及孔容的活性半焦。通过 FT-IR 分析活性焦的官能团,发现活性半焦的含氧官能团中 C═O 结构含量与微孔比表面积具有较好的线性关系,微孔比表面积较大的样品含有更多的 C═O 结构;而随芳环聚合程度增加,活性半焦的微孔比表面积逐渐减小。

付亚利[30]用自动吸附仪分析非沥青基煤质活性焦的孔结构,发现低温下脱除 NO_x 时,物理化学吸附占主导,比表面积越大吸附能力越强。而通过 XPS、XRD 及 FT-IR 等技术发现活性焦主要含醇类、酯类、羧酸、醚类、醌类、氨类等物质的官能团,活性焦表面由于官能团种类不同酸碱性不同,其中羧基、内酯基、酚羟基和酸酐为酸性官能团,酸性官能团有利于碱性物质的吸附。一般认为活性焦表面含氧官能团越多,活性焦表现出的酸性越强。吡喃酮、醌基和羰基等碱性含氧官能团有利于 SO_2、NO_x 吸附脱除,其中 C═O 官能团的氧原子由于具有孤对电子,表现出碱性,羰基含量的增加能够提高活性半焦脱硫性能。李国强等[16]应用 XPS 分析得出,在制备氨化活性焦时,煤中少量的氮以胺类、含氮杂环或含氮多环化合物形成含氮官能团,可能有类吡啶基、类吡咯基、酰胺基和酰亚胺基等,用氨水活化也会引入外来含氮基团,提高 SO_2 脱除能力。

游淑淋[42]通过 FT-IR 和 XPS 分析活性焦表面的元素组成、形态等,同时鉴别表面官能团,发现采

中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net

用不同活化剂制得的活性焦表面官能团和数量有一定的差异。当采用 Mn 负载活性焦时,其在 1 400~1 800 cm^{-1}吸收峰增强,说明 C—O 官能团增加,催化氧化能力增强有利于活性焦表面含氧官能团的生成。因为 FT-IR 可直接获得大量碳上表面官能团化学结构的信息,JU 等[22]通过 FT-IR 技术发现经 800 ℃氮气热处理制备的活性半焦1 568 cm^{-1}区域的吸收带变成吸收峰,1 090 cm^{-1}区域的吸收峰变为 1 114 cm^{-1},证明醚的存在。这意味着在氮中经 800 ℃热处理改性导致表面碳基、醌基分解为醚基,经热处理,活性半焦表面官能团及其分布发生改变,以羰基和醌基为代价,增加了醚基的数量,使半焦的类吡啶结构增加,SO_2去除活性增加。

2　活性焦脱硫

SO_2来自燃煤发电等工业活动的排放,是主要的大气污染物之一。活性焦在烟气脱硫过程中同时作为吸附剂和催化剂,利用发达的孔隙将 SO_2、O_2和 H_2O 转化成 H_2SO_4,是一种可资源化的干法脱硫技术,具有广阔的应用前景。此外,活性焦比表面积较高,官能团种类丰富,为硫元素的物理和化学吸附提供了活性中心,对硫有很好的吸附效果。同时,活性焦脱硫过程中不产生二次污染物且容易再生,具有节水、回收硫资源等优点。活性半焦脱硫最佳温度(100 ℃)与电厂排放烟气的温度(80~150 ℃)相匹配,证明活性半焦在工业脱硫中的应用潜力。

2.1　活性焦脱硫特性

2.1.1　物理吸附机理

物理吸附是活性焦利用发达的微孔结构对 SO_2进行吸附的方法。微孔被认为是对气相分子进行物理吸附的首要因素,SO_2的直径约为 0.43 nm,根据吸附理论,SO_2物理吸附的有利微孔是直径为 0.7~0.8 nm 的微孔[9,44]。比表面积高表明吸附质可以暴露大量活性中心。在温度较低的条件下,活性焦以物理吸附为主,SO_2与活性焦微孔弱结合,吸附量较少,吸附温度一旦升高(60 ℃左右)SO_2将解吸附,使吸附量下降[45]。物理吸附的典型特征类似于缩合反应,其由分子间的范德华力形成,是一种放热反应,无 O_2和 H_2O 参与的活性焦对 SO_2的吸附是物理吸附过程,随温度升高,吸附量迅速减少。活性焦中丰富孔隙的存在有利于 SO_2的快速扩散和吸附,但一旦微孔中的活性中心饱和,吸附剂就会失去活性。

张颖[46]对水蒸气活化过的配煤(无烟煤和烟煤配比)进行脱硫试验研究,发现 40 ℃时活性焦的脱硫过程为物理吸附过程,活性焦的硫容量仅为 24 mg/g 左右;而温度升至 60 ℃时,活性焦的脱硫过程为物理吸附和化学吸附相互结合,其 SO_2脱除量可达 43 mg/g 左右,是物理吸附的 2 倍。付亚丽等[47]对柱状非沥青基煤质活性焦的脱硫性能进行探究,结果显示该活性焦主要以微孔为主,低温有利于物理吸附,不利于化学吸附。在温度为 60 ℃时,物理和化学吸附同时进行,穿透时间为 200 min;当温度升高至 80 ℃时,活性焦表面含氮官能团碱性增强,化学吸附增强,穿透时间升至 280 min,更有利于 SO_2去除。因此,为寻求更高吸附性能,一般以化学吸附为主。

2.1.2　化学吸附机理

化学吸附机理下 SO_2一般被催化转化为硫酸,是一个吸附-氧化的过程,简化的整体反应可以描述为:

$$SO_2+C+1/2O_2+H_2O \longrightarrow C—H_2SO_4。 \quad (5)$$

该脱硫过程包括在含碳材料表面发生的复杂步骤,包括物理吸附、化学吸附和氧化 SO_2,然后在 H_2O 存在下生成 H_2SO_4[3,9,22,48]。

反应机理如图 1 所示,具体的反应过程为[3,22,48]:

$$SO_2(g) \longrightarrow SO_2(ad), \quad (6)$$

$$1/2O_2(g) \longrightarrow O_2(ad), \quad (7)$$

$$O_2(ad) \longrightarrow 2O(ad), \quad (8)$$

$$H_2O(g) \longrightarrow H_2O(ad), \quad (9)$$

$$SO_2(ad)+O(ad) \longrightarrow SO_3(ad), \quad (10)$$

$$SO_3(ad)+H_2O(ad) \longrightarrow H_2SO_4(ad), \quad (11)$$

$$H_2SO_4(ad)+H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4 \cdot H_2O(aq)。 \quad (12)$$

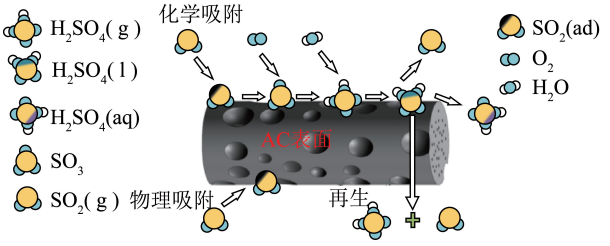

图 1　SO_2吸附再生机理[48]

Fig.1　Adsorption and regeneration mechanism diagram of SO_2[48]

SO_2的吸附和氧化主要发生在微孔中,而中孔在气体分子的输送中起重要作用,且在 SO_2析出过程中也充当生成产物(H_2SO_4)的储层[9]。炭表面的酚羟基、羧基、羰基、内酯基等官能团是潜在的活性中心,对脱硫影响显著。

YAN 等[9]观察了以 KOH 处理的活性焦在不同烟气条件下 SO_2的吸附行为,发现脱硫温度会影响

中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net

活化焦表面物理吸附 SO_2向化学吸附 SO_2的转化,当温度为 15 和 200 ℃时脱硫率急速降低,而温度在 100 ℃时,脱硫率在 400 min 内维持在 75%以上;C(O)络合物是含氧中间体,能与物理吸附 SO_2反应,将其转化为化学吸附并被氧化;含氧官能团增加使 SO_2吸附量为原半焦吸附量的8.71倍。

JU 等[22]在 800 ℃下煅烧产自内蒙古自治区的原料焦得到活性焦,在 0.1%~0.3% SO_2、5% O_2的气氛下研究活性焦的脱硫特性,发现改性后的活性焦在吸附 3.5 h 内脱硫效率达 90%以上,其脱硫能力为 62 mg/g,是原焦的 6 倍。这是由于 SO_2的去除与碳中表面氧官能团醚类、芳香族和表面氮官能团吡啶类结构有关。活性焦在 N_2气氛 800 ℃下热处理改性后,增加了醚类和类吡啶类氮官能团中表面碳氧官能团的含量,对 SO_2等酸性分子有较强的亲和力,氧化反应的催化活性越高。

SO_2吸附去除中,通过增加活性焦表面的含氧官能团和吡啶类结构的表面氮官能团数量,促进 SO_2转化为 SO_3,形成硫酸(式(10)~(12)),促进 SO_2化学吸附。

2.2　烟气成分影响

活性焦硫吸附性能评价试验中,烟气通常以 N_2为平衡气,O_2、H_2O、SO_2等为其他成分,无 O_2和H_2O等物质,活性焦的吸附能力稳定性较差。因此,烟气成分也作为研究活性焦脱硫效果的影响因素。

张颖[46]发现床层温度在 60~80 ℃时活性焦的脱硫效率最大。在此温度条件下,当 O_2体积分数从 0 升至 5%以上时,活性焦脱硫率显著增加,且体积分数 8%的 O_2可使活性焦硫容达到 40 mg/g 以上。若烟气中无 H_2O 存在,活性焦脱除 SO_2效率急剧降低,当 H_2O 体积分数增至 13%时,活性焦吸附 SO_2效率增至 70%。朱惠峰[49]研究发现床层温度在 60~120 ℃时,活性焦脱硫效率先增加后减小。床层温度为 100 ℃时,煤基活性焦的硫容随 O_2和水蒸气浓度的增加而增加;若 O_2浓度过低,SO_2的催化氧化受到限制;若水蒸气浓度过低,活性焦表面干燥,不利于硫酸的生成和转移,使活性焦的脱硫效率下降。华晓宇[40]以唐山活性焦为原料也得出了类似结论:当氧含量增至 17%时,活性焦硫容提高了 61%,而烟气含湿量增加时,活性焦高效脱硫时间延长。这是由于存在适量的氧气和水蒸气时,SO_2易生成硫酸,发生化学吸附反应,吸附效率提高。SUN 等[48]以内蒙古商用焦为原料,同样研究了 O_2和 H_2O 对活性焦吸附性能的影响:SO_2+O_2 气氛下的活化焦 30 ℃下的饱和固硫量(37 mg/g)是 SO_2气氛下(28.3 mg/g)的 1.3 倍,在有 O_2的情况下,活性焦对 SO_2的吸附量急剧增加。在 60 ℃、$SO_2+H_2O+O_2$气氛下,活化焦脱硫效率随 O_2浓度的增加而提高,当 O_2体积分数超过 8%时,脱硫效率基本不再升高。此外,H_2O 的存在大大延长了活性焦的吸附饱和时间,$SO_2+O_2+H_2O$ 气氛中,90 ℃饱和固硫量(52.6 mg/g)是 SO_2+O_2气氛(11.4 mg/g)的 4.6 倍。当 H_2O 体积分数为 6%~13%时,随着 H_2O 体积分数的增加,SO_3和 H_2O 结合的可能性增加,活性焦脱硫效率显著提高。

因此,适量加入 O_2和 H_2O 的有利于提高活性焦的脱硫效率。这是因为氧气含量的增加会降低扩散阻力,有利于增加氧气向活性中心扩散的概率,增加 SO_2氧化为 SO_3的机会(式(10))。提高含湿量有助于进一步促进 SO_3与 H_2O 结合形成 H_2SO_4(式(11)),提高活性焦的脱硫性能。但是在无水情况下,S 必须以 SO_3形式存在,不易吸附;H_2O(g)过多会形成过量水膜,堵塞孔隙,阻碍 SO_2和 O_2向微孔扩散,反而降低脱硫效率[48]。

当活性焦上存在吸附态 NH_3时,吸附态 NH_3与 SO_2或脱硫生成的 H_2SO_4发生反应,促进 SO_2的脱除。反应方程式如下:

$$SO_2+2NH_3+H_2O=(NH_4)_2SO_3, \quad (13)$$

$$(NH_4)_2SO_3+SO_2+H_2O=2NH_4HSO_3, \quad (14)$$

$$H_2SO_4+2NH_3=(NH_4)_2SO_4, \quad (15)$$

$$(NH_4)_2SO_4+H_2SO_4=2NH_4HSO_4。 \quad (16)$$

从理论上来说,NH_3的存在有利于 SO_2脱除,但是生成的硫铵化合物易黏附在管道内壁及活性焦表面,不利于活性焦的再生及装置的正常稳定运行。当烟气中存在 NH_3时,NO 促进 SO_2的脱除,熊银伍[10]利用吸附过 NH_3的活性焦进行试验,发现活性焦脱除 SO_2过程中,通入 NO 可使检测器出口 SO_2的体积分数由 0.15%降低 0.13%。而在没有 NH_3气氛中,张颖[46]单独分析了 NO 对活性焦脱硫性能的影响,结果发现,在吸附初期,NO 与 SO_2反应生成中间产物,促进活性焦对 SO_2的吸附;随着反应进行,NO 和 SO_2竞争吸附现象增强,活性位点逐渐被中间产物、NO、SO_2占据,因此 SO_2的脱除效率急剧降低。

烟气组分中 SO_2、O_2、水蒸气等体积分数增加有利于提高活性焦吸附硫容,但随着床层温度升高会降低吸附硫容。活性焦吸附速度衰减与 Bangham 吸附速率模型符合较好[50],可用于推算活性焦的平衡的吸附量,即饱和硫容。由于内扩散的限制,活性焦吸附过程难达到饱和,可将大颗粒活性焦破碎至

中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net

2~3 mm,刘静等[50]在较高气流速度和 SO_2体积分数较高时进行 4 h 吸附试验,以 4 h 的 SO_2吸附量作为活性焦的吸附硫容,快速评价活性焦的脱硫性能。

2.3　活性焦负载金属氧化物对脱除 SO_2的影响

在活性焦表面负载金属氧化物是提高脱硫效率的重要方法,这是由于负载金属如铁、钴、钒、锰等在其表面的催化作用,但其催化活性仍受表面含氧物种的影响,主要体现在 2 方面:① 表面含氧物种改善金属组分的表面分布;② 活化氧分子,促进 SO_2的氧化[3]。金属氧化物催化剂表面的含氮活性物种(如氨基、酰胺基、吡啶、吡咯、季氮等官能团)也会影响催化剂的活性[3]。

活性焦表面生成金属硫酸盐可能有 3 种途径[19]:① 脱硫过程中,硫酸与金属离子/金属氧化物(M/MO)直接反应生成金属硫酸盐;② 金属元素在烟气中 O_2存在下先氧化,然后与硫酸生成硫酸盐;③ SO_2吸附在金属表面形成 MSO_3,然后在 O_2 存在下形成硫酸盐。

YANG 等[19]以山西烟煤为原料,以 Fe_2O_3、Co_2O_3、CuO、Ni_2O_3等金属氧化物为添加剂,采用共混法制备改性活性焦:将 600 ℃炭化后的煤粉与添加剂混合后在 10 MPa 压力下获得直径 3 mm 的柱状炭,在 950 ℃下水蒸气活化得到样品。与未改性样品相比,改性样品上 π—π 跃迁基团和 C ═O 等官能团均明显增加,可有效提高活性焦的表面碱度,利于烟气脱硫。但在活性焦中加入添加剂可能会堵塞孔隙,因为其不能完全分解,从而导致活性焦的灰分含量增加。与浸渍法相比,采用共混法可以使固体添加剂在炭基体中均匀分布,对改性样品的孔堵塞率较低。Fe、Cu 和 Ni 改性样品的 C—O 基团含量显著降低,而 Co 改性活性焦的 C—O 基团下降不明显。此外,Ni_2O_3可能不利于活性炭上 C ═O 基团的形成。吸附温度 80 ℃,Ni-AC 样品共混比 12%时,硫容最高为 143 mg/g,改性活性焦的最高硫容量顺序为:Ni_{12}>Cu_{16}>Co_{16}>Fe_8。这些金属氧化物的混合比质量分数超过 8%时,其硫容未显著增加。因此,各金属氧化物最佳掺合比应为 8%左右,而 π—π 跃迁基团对活性焦脱硫性能的影响占主导地位。

彭潇[39]利用经 KOH 改性后负载金属氧化物(Fe、Cu、Co、Mn)的活性焦进行试验。反应温度 120 ℃时,物理和化学吸附同时作用,脱硫效率最佳。不同负载金属后效果对比得到:Fe>Cu>Co>Mn,主要是由于 Fe 离子外层电子结构和 Fe—S 键更能促进脱硫反应的进行。当活性焦负载稀土元素时,发现脱硫效率为 Ce>La。这是由于制备 Ce-AC 时,活性焦孔结构发生变化,比表面积增大,含氧官能团增多,促进脱硫效率的提高,La 的热稳定性和分散度不如 Ce,因此作为活性组分没有 Ce 效果好。

XIAO 等[51]研究了 200 ℃吸附条件下,活性焦中的晶格氧在氧化钒催化剂上的作用,结果表明:一个 SO_2分子与一个表面氧化钒分子中的一个 O 原子反应,形成类似 $VOSO_4$结构的中间产物,然后与气态 O_2反应生成 SO_3或 H_2SO_4和 V_2O_5。SO_3/H_2SO_4在焦炭表面迁移并储存在 V_2O_5附近的孔隙中,活性焦中的矿物质、氧和氮对 SO_3/H_2SO_4的迁移不利,有效储存 SO_3/H_2SO_4的孔隙尺寸小于 1 nm。与活性焦相比,V_2O_5-AC 在约 200 ℃时对烟气中 SO_2去除更有效。

朱惠峰[49]将黏结性煤制备成的活性焦浸渍于不同浓度 $Cu(NO_3)_2$溶液,在 350 ℃的 N_2气氛锻烧2 h得到 CuO-AC。试验发现当载 Cu 量小于 10%时,CuO-AC 的硫容随载 Cu 量的增加而增加,当载 Cu 量从 10%增至 20%,CuO-AC 的硫容反而降低,符合 Langmuir 吸附动力学模型。综合考虑硫容和利用率,负载 Cu 在 5%~10%为宜。活性焦载体经 HNO_3处理后,比表面积增大,表面含氧酸性官能团(羧基、内酯基等)增加,可提高活性组分 CuO 的分散度,且随床层温度增加,CuO-AC 的硫容增加。

活性焦既是吸附剂也是催化剂,常规活性焦脱硫时 SO_2主要在表面化学官能团中的活性位点被氧化,添加过渡金属改性后的活性焦,SO_2在表面分散的具有催化活性的金属物质和表面化学官能团共同作用下被脱除[35]。

表 1 总结了活性焦活化改性后的脱硫性能。活性焦制备前一般通过酸洗、水洗或热解预处理,再通过不同溶液的浸渍进行改性。在不同的吸附条件下,表 1 中最高吸附效率可达 90%以上,而硫容可提升至 143 mg/g。这是因为活性焦在金属氧化物负载改性之后,比表面积、微孔容积、总孔容积得以改善,表面含氧官能团的数量、种类增多,活性焦在脱硫过程中的物理和化学吸附性能增强,脱除烟气中 SO_2的效率增加,且其中负载 Cu、Ce、Ni 金属的活性焦脱硫性能表现更优异。

2.4　脱硫活性焦的再生

活性焦吸附达到饱和后,需进行再生处理,使吸附质从活性焦表面分解或脱除,恢复吸附能力,以实现循环利用,减少活性焦投入用量,降低成本。如硫酸积于活性焦孔隙中,需回收硫酸再生出活性位使 SO_2吸附过程循环进行。脱硫活性焦的再生是限

中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net

表 1　活性焦活化改性后硫吸附性能

Table 1　Sulfur adsorption properties of activated coke after activation modification

原料	前处理	活化-改性条件	吸附条件	吸附效果
山西半焦[9]	HCl 酸洗	CO_2: 850 ℃; KOH 浸渍, $ZnCl_2$浸渍, H_3PO_4浸渍	3 000×10^{-6} SO_2, 8% H_2O, 6% O_2, N_2:100 ℃	脱硫率:KOH> CO_2> $ZnCl_2$> H_3PO_4;KOH>90%,200 min
太原活性焦[51]	HCl 和 HF 酸洗	H_2O: 850 ℃; NH_4VO_3 和 $H_2C_2O_4$浸渍; N_2: 500 ℃	1 600×10^{-6} SO_2, 500×10^{-6} NO, 4.5% O_2, 2.5% H_2O, 500×10^{-6} NH_3, N_2:200 ℃	V_2(DM-AC80)脱硫率>80%;120 min
山西烟煤[19]	N_2:600 ℃	(0~20%) Fe_2O_3, Co_2O_3, CuO, Ni_2O_3共混; H_2O: 950 ℃	2 000×10^{-6} SO_2, 10% H_2O, 10% O_2, N_2:80 ℃;空速:600 h^{-1}	硫容: Ni_{12} > Cu_{16} > Co_{16} > Fe_8; Ni_{12}: 143 mg/g
内蒙古褐煤[22]	N_2:600 ℃	N_2:800 ℃	0.1%~0.3% SO_2, 5% O_2, 10% H_2O, N_2;90 ℃;空速:900 h^{-1}	吸附率>90%;3.5 h
贵州活性焦[39]	N_2:550 ℃	1 mol/L KOH+Cu$(NO_3)_2$, Fe$(NO_3)_3$, Ni$(NO_3)_2$, Mn$(NO_3)_2$, Co$(NO_3)_2$, Ce$(NO_3)_3$浸渍	1 000×10^{-6}~2 000×10^{-6} SO_2, 1 000×10^{-6}NO, 5%O_2, N_2;120 ℃; 空速:8 000~10 000 h^{-1}	Fe-KOH 脱硫率>75%; 100 min
黏结性煤[49]	N_2:600 ℃	H_2O:900 ℃; Cu$(NO_3)_2$浸渍(10%、20%、30%、40%)	600×10^{-6} SO_2, 5% H_2O, 5% O_2, N_2:200 ℃	10% CuO 硫容>40 mg/g; CuO-AC 再生率 97.2%。
唐山活性焦[40]	去离子水洗涤	Ce$(NO_3)_2$浸渍;超声震荡; 300 ℃	5 000×10^{-6} SO_2, 0~15% H_2O, 0~15% O_2, N_2: 120 ℃; 空速: 7 720 h^{-1}	CeO_2-AC 脱硫率>90%; 15% H_2O

制其大规模应用的瓶颈,再生工艺直接影响运行成本以及硫资源化利用的方向,再生的方法有热再生、水洗再生、还原再生、微波再生等。

热再生法依靠高温分解破坏吸附质以恢复吸附剂的吸附性能,再生时间短、效率高、适用范围广。SO_2的再生脱附由再生温度较低的物理脱附 SO_2和再生温度较高的 C-SO_2还原反应 2 部分组成。热再生法活性焦的损耗主要由碳和 H_2SO_4的反应以及被 O_2氧化引起并以氧化为主[40],加之工艺流程复杂,运行能耗高,限制了其大规模应用。但加热再生具有造孔扩孔的活化作用。一方面,焦油和无定形碳烧损,堵塞微孔被打开;另一方面,中孔扩张。加热再生过程中,脱除 SO_2时形成的吸附质 H_2SO_4与活性焦内部的碳反应,以 SO_2的形式分解释放了活性炭孔隙空间,恢复了其自身的脱硫性能。朱惠峰[49]对脱硫活性焦采取热再生法,失活的 CuO-AC 再生率随温度的升高而提高,再生温度为 450 ℃时再生率达 99.2%。随着活性焦再生时间、再生温度以及流量的增加,活性焦的再生率增加。在 450 ℃条件下,20 和 40 min 时的 SO_2再生率分别为 79.3%和 97.4%。华晓宇[40]在 CeO_2-AC 热再生过程中发现,SO_2在 225 ℃左右开始溢出,到 320 ℃大量溢出,再生后 S 有一定残留,炭被消耗,表面活性位减少,脱硫效率下降。

水洗再生工艺简单,再生成本低,损耗小,特别适合我国烟气量小、含硫量低的中小型燃煤锅炉。中大孔孔容较大的活性焦水洗再生率较高,适宜水洗再生工艺。表面极性含氧官能团含量越高,越有利于在微孔和中孔的接合处形成水分子簇以输运硫酸,活性焦的水洗再生效果也越好[52]。水洗再生过程中,用大量的水洗涤吸附物 H_2SO_4,收集低浓度硫酸[48]。与加热再生相比,水洗再生原理简单,仅依靠浓度差,不产生碳的化学损失。还原再生时可采用 H_2或其他还原性气体在 500 ℃高温下与未解吸的硫发生反应生成 H_2SO_4, H_2S 将 H_2SO_4还原成 S,此种方法可制取有用的硫磺产品,但成本较高[40]。

彭潇[39]采取加热再生和水洗超声脱附再生 2 种方法对 Fe、Cu 负载活性焦进行再生,加热再生活性焦孔结构发生变化,孔容变小,脱硫效率有所下降;水洗超声脱附法较好,活性焦脱硫性能可保持在 90%以上。在热再生过程中,由于活性焦自身消耗、孔隙坍塌、炭边缘易烧结以及平均孔径增大等因素

中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net

无法恢复到原脱硫效率。而使用超声波水洗再生时,活性焦表面活性位重叠处重新显露,活性位点增加,因此再生率较好。SUN 等[48]提出了一种结合热再生和水洗再生优点的复合方法,在加热再生过程中加入水蒸气吹扫,将 N_2 与水蒸气的混合物(体积比 4∶1)通过吸附饱和活性焦实现再生。在相同加热温度 300 ℃下,复合再生的质量损失(5.2%)明显低于加热再生的质量损失(18.3%)。分析发现复合再生时中孔破坏的同时,微孔产生并富集;水蒸气吹扫抑制了 H_2SO_4 与碳的反应,从而降低了碳的化学损失。吹入水蒸气抑制了活性炭的再活化作用,从而降低了活性炭孔结构和表面官能团的变化,提高再生率。

微波再生技术不需传热,在能量传递过程中不受热损失影响,不同于传统加热方法依赖材料本身的导热性,且可使材料受热均匀[53]。张立强等[54]研究了微波再生对活性炭循环吸附 SO_2 的影响,发现首次再生时酸性官能团分解,碱性官能团增加,SO_2 吸附容量增加;随着再生次数的增加,官能团保持稳定,微孔表面积呈上升趋势。刘海玉等[55]采用 2.2~3.2 mm 工业煤质活性焦进行微波再生试验。微波放电再生前期 SO_2 直接析出,放电后期使 SO_2 处于活化状态,促进 C-SO_2 的还原反应。微波诱导脱硫活性焦放电再生易将活性焦吸附的稳定状态的 SO_2 转变成激发态的 SO_2,与电子发生碰撞电离,生成 CO_2、CO、S 单质以及含硫化合物。微波再生脱硫活性焦发生的主要化学反应如下:

$$C+SO_2 \xlongequal{} S+CO_2, \tag{17}$$

$$2C+SO_2 \xlongequal{} S+2CO。 \tag{18}$$

其中,反应(17)主要发生于温度低于 800 ℃的条件下,而当温度高于 800 ℃时,反应(18)为主要反应,SO_2 被大量还原成 S、含硫化合物以及 CO。SO_2 解吸量越大,CO 生成量越大,质量损失越大。

放电再生之后,活性焦吸附 SO_2 的活性位增多,不利于脱硫的含氧官能团减少,碱性增强,形成更多有利于脱硫的含氧官能团,促进脱硫。此外,由于 C-SO_2 还原反应会烧蚀活性焦孔隙结构,随放电强度增加,活性焦的孔隙结构倾向中孔和大孔,比表面积、微孔体积减小,平均孔径增大,孔隙结构被破坏,不利于进一步循环吸附。

3　活性焦脱硝

活性焦对于 NO_x 具有一定脱除能力,可通过吸附 NH_3 催化还原 NO_x。

3.1　脱硝机理及影响因素

活性焦的脱硝方法可以分为吸附法、炽热炭法和选择性催化还原法(SCR)。吸附法是利用活性焦的微孔结构和官能团对 NO_x 进行吸附去除,并将 NO 氧化为反应活性较高 NO_2 的过程,若吸附过程中有水存在,则 NO_x 最终以 HNO_3 呈现。炽热炭还原法是在高温(900 ℃)条件下,炭与 NO_x 反应生成 CO_2 和 N_2,无需外加催化剂促进反应进行,建设成本较低;但当温度过高时,O_2 与炭反应控制由扩散形式进行,其反应速度比炭与 NO_x 快,在此过程中会造成大量的炭损耗,不利于脱硝效率提升[56]。而 SCR 是目前被广泛应用的脱硝方法,此方法将活性焦作为催化剂,需在 300~450 ℃进行,可降低 NO_x 和 NH_3 反应过程中的活化能,同时存在物理和化学吸附[30,57]。

OGRISECK 等[58]提出氨水或尿素预载可提高活性焦对 NO 的还原结果,在 469 ℃下加氨或以 1%氨当量装填尿素的活性焦脱硝性能更佳。未通入 NH_3 前主要发生 NO 的物理吸附,活性焦丰富的孔隙结构为其吸附提供了基础。通入 NH_3 后,随 NH_3 在活性焦上的吸附,NO 出口浓度迅速降低,说明 NO 与 NH_3 发生化学反应。多数学者认为在活性焦脱硝过程中,喷入少量 NH_3 使其发生 SCR 反应,可提高脱硝效率,化学反应方程式为:

$$4NO+4NH_3+O_2 \xlongequal{} 4N_2+6H_2O。 \tag{19}$$

而 SO_2 与 NH_3 的反应强于 NO 与 NH_3 反应,SO_2 的存在对 NO 的脱除有抑制作用[10,30,59]。当烟气中含有 SO_2 时,SO_2 与 NO 之间存在竞争性吸附,SO_2 优先吸附,过程中在活性位上的反应机理为[3]:

$$SO_2+ * \longrightarrow SO_2 *, \tag{20}$$

$$2NO+O_2+ * \longrightarrow 2NO_2 *, \tag{21}$$

$$O_2+ * \longrightarrow O_2 *, \tag{22}$$

$$NO+O_2 *+SO_2 * \longrightarrow [(NO_2)(SO_3)] * + *。 \tag{23}$$

其中,* 表示活性位点上吸附的分子,总反应方程式为:

$$SO_2+3NO+2O_2+2H_2O \longrightarrow H_2SO_4+2HNO_3+NO。 \tag{24}$$

在没有 O_2 条件下,活性焦表面极性极低,对于 NO 的吸附速率和吸附容量都很低。随 O_2 浓度增加,活性焦表面极性增加,可形成大量 C-O 络合物,增加对 NO 的吸附活性位。而当 O_2 体积分数为 5%时,低温条件下,通常发生 NO 向 NO_2 的催化氧化,而在高温下 NO 被还原成 N_2,随着温度不断升高,

中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net

NO 的还原程度增加[30,45]。

ZHU 等[60]研究了低温下 NH_3 对 NO 的吸附和还原。在无氧条件下,NO 的吸附受 NH_3 的竞争吸附限制。对有氧条件下 NO 的吸附量显著增加提出了解释:活性焦表面至少有 2 种吸附位点,一种同时吸附 NO 和 NO_2,另一种只吸附 NO_2 或氧化态 NO。在氧气存在下,被吸附的 NO 被氧化,随后通过溢出或解吸和再吸附迁移到邻近的位置。阶跃响应试验表明,NO-NH_3-O_2 反应需要 NH_3 吸附。NH_3 可与气相 NO 反应分解为 N_2 和水(Eley-Rideal 机理)或 NO 在氨位点附近的吸附态反应形成产物(Langmuir-Hinshelwood 机理)。在 30~250 ℃ NO 转化率随温度的升高而迅速下降,NH_3 的吸附速率限制了脱硝速率。

张媛等[61]对比了不同烟气成分下活性焦脱硝效率的变化。当烟气中不存在 O_2 时,活性焦的脱硝效率较低,当氧气浓度增加后,活性焦对 NO 的脱除率增加,这是由于 NO 的脱除依赖于表面含氧官能团以及烟气中的游离氧。李佳璇[62]以微波和金属负载改性的活性焦为研究对象,探讨了 SO_2 和 H_2O 对活性焦脱硝性能的影响。发现一部分 SO_2 会与 C 发生还原反应,而另一部分 SO_2 与 Fe^{3+} 生成 $Fe_2(SO_4)_3$,活性位点减少,脱硝率降低;H_2O 则会在电离作用下分解为 OH,与 N 自由基反应生成 NO,也会抑制活性焦的吸附能力。同样,张媛等[61]也发现 SO_2 由于极性强,优先与活性焦形成物理吸附,并占用部分活性位点,减少了氧化脱除 NO 的活性位点,使 NO 脱除受到抑制。此外,若烟气中存在水分时,水分子也会占用活性中心,严重时形成一层水膜,毒化活性焦,降低对 NO 的吸附;当水含量为 10%时,活性焦的脱硝率降至 60%,比无水分存在时减少了 25%。

谭月等[57]也得出相同结论:一方面,极性分子 H_2O 会与 O_2、NO 形成竞争吸附的关系,对 NO 的吸附和氧化不利;另一方面,生成的 NO_2 溶解于水或生成的 HNO_3 被水洗脱,空出吸附位,由于转化率按出口 NO_2 浓度确定,水分增加使 NO_2 变成硝酸,转化率降低。水分的影响还与吸附温度有关,升高温度会减轻水分对 NO 氧化的抑制作用。当温度小于露点温度,水对 NO 的氧化影响很大;当温度高于露点温度,NO_2 溶于水,水转变成水蒸气,空出吸附位,对 NO 氧化影响减轻。当 H_2O 体积分数<8%时,水分增加总体对脱硝有利,当烟温高于 70 ℃,H_2O 以水蒸气存在,对吸附的影响可以忽略不计[45]。

3.2　活性焦负载金属氧化物对脱除氮化物的影响

目前,在研究活性焦脱硝性能中,Cu、Fe、Mn、Cr、V 等氧化物常被用于活性焦改性,增大活性焦的表面积,改变其表面化学性质,提高表面含氧官能团,以进一步提高脱硝效率。

金属氧化物上的 SCR 反应可以用 2 种反应机理来描述:① 气相 NO 与吸附的 NH_3 反应生成活性中间物,然后分解为 N_2 和 H_2O(E-R 机理);② NO 在 NH_3 附近的吸附位置形成吸附态,发生反应,形成产物(L-H 机理)[60]。金属氧化物负载在载体上时,NO 的还原将主要发生在金属氧化物上,金属氧化物将成为催化中心,通过转移电子实现 NO 的还原[63]:

$$2MO+O_2 \longrightarrow 2MO_2*, \tag{25}$$

$$MO_2*+NO \longrightarrow NO_2+MO, \tag{26}$$

$$MO_2*+2NO+2NH_3 \longrightarrow 2N_2+3H_2O+MO, \tag{27}$$

$$2MO_2*+2NO+4NH_3 \longrightarrow 3N_2+6H_2O+2MO。 \tag{28}$$

LI 等[64]以宁夏无烟煤作为原材料,与 2%~8%的 $CaCO_3$ 混合,通过水蒸气活化等步骤得到活性焦。研究发现,改性后的活性焦生成更多含氧官能团和 π—π 键,形成更多活性酸碱基,活性焦的表面化学性质提高;NO 的去除效率也与 π—π 碱性基团的含量呈正相关,加入 $CaCO_3$ 可以增强脱硝活性。当 $CaCO_3$ 体积分数为 2%时,活性焦在脱硫脱硝方面的性能最佳,其硫容量增至 88.2 mg/g,但 NO 转化率由 13.1%降至 9.3%,这仍是 SO_2 首先占据活性位点,与氨反应生成铵盐的缘故。

彭潇[39]在试验中采用经 KOH 改性后的活性焦,再负载金属氧化物(Fe、Cu、Ni、Mn),脱硝性能由高到低:Cu>Mn>Ni>Fe,负载 Fe 的活性焦脱硝效果相对较差。随 CuO 的负载量从 3%增至 5%,活性焦比表面积增加,孔容增加,脱硝效率增加。此外,将 Ce 或 La 对活性焦进行负载,由于 $Ce(NO_3)_3$ 在分解过程产生大量含氧官能团,且比表面积更大,负载 Ce 的活性焦脱硝性能明显提高,浸渍改性负载的 CeO_2 广泛分布在活性焦表面,另外,由于 CeO_2 粒径分布较宽(28~150 μm),易促进 NO 和 O_2 反应,因此负载 Ce 的活性焦脱硝性能优于负载 La 的活性焦。

胡宇峰等[65]通过活性焦负载 Mn-Ce 复合氧化物制备新型催化剂,试验其低温脱硝性能。试验结果发现孔径对催化剂活性影响较小,但负载型活性焦催化剂脱硝活性提高极大,当锰物质的量占比 0.3 时,催化剂脱硝效率最高。脱硝效率随反应温度的

中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net

升高而增加,温度由 80 ℃升至 120 ℃时,脱硝效率由 62%增至 85.6%。同时,该研究发现少量 SO_2 可增加催化剂表面的酸性位点和 NH_3 的吸附能力,提高催化剂脱硝活性。但加入 SO_2 的 30 min 后,由于 SO_2 与 NH_3 在催化剂表面形成硫铵盐,堵塞孔隙结构,NO_x 去除率有所降低。催化剂可通过水洗再生恢复活性,用去离子水冲洗能够去除催化剂表面大部分硫酸盐来恢复活性。Mn-Ce 活化物质用于低温脱硝具有很好的 N_2 选择性,适用于低温下的反应,可提高活性焦催化剂的比表面积、孔容、孔径,使 NH_3 与亚硝酸物种转化为 N_2+H_2O,符合 L-H 机理。且 Mn-Ce 的负载对催化剂活性有较大影响,可有效提高活性焦脱硝效率。MnO_x 与 CeO_2 之间强烈的协同作用[63]如下:

$$Mn_2O_3+2CeO_2 \longrightarrow 2MnO_2+Ce_2O_3, \quad (29)$$

$$Ce_2O_3+1/2O_2 \longrightarrow 2CeO_2。 \quad (30)$$

上述反应生成的氧化铈低温下为氧化锰提供晶格氧,高温下存放晶格氧的形式起作用,Mn-Ce 间的相互作用将强化催化剂的氧化还原能力。

谭月等[57]采用等体积浸渍法制备 5%~10%不同负载量的活性焦催化剂,随 Mn-Ce 负载量的增加,Mn-Ce/AC 催化剂的活性发生变化。改性后的活性焦以中孔为主,比表面积与孔容增大,羧类、π—π电子化学等官能团增加。当 Mn-Ce 负载量为 8%时,120 ℃下其脱硝效率可达 87%。李佳璇[62]在工业煤制备活性焦上负载氧化锰和氧化铁,并在 200 W微波下对其脱硝性能进行探究。发现经 Fe、Mn 负载后的活性焦表面 C═O 碱性官能团含量增加,有利于对 NO 的化学吸附,且随着铁氧化物含量的增加(1%~3%),表面活性焦的活性位点增加,有助于提高脱硝效率;当 Mn 和 Fe 的负载量分别达到 5%和 3%时,活性焦的平均脱硝效率可提高至 98.6%。

因此,活性焦在负载金属氧化物后,比表面积与孔容增大,表面含氧官能团增多。而表面含氧官能团有利于将 NO 转化为 NO_2,表面含氮官能团具有碱性,更易吸附酸性气体 NO,并有利于提高催化剂氧化活性,引入含氮官能团易将 NO 和 NO_2 还原成 N_2。碱性官能团 N-6 和 N-Q 的增加有利于低温 30 ℃ 吸附脱除 NO_x,酸性官能团 C═O、O—C—O 和酚羟基以及 π—π 键含量的增加,有助于催化转化 NO_x[30,45],最终提高活性焦脱硝性能。

4　活性焦脱汞

汞是具有高挥发性、高毒性、易富集等特点的重金属污染物,在环境中生物积累,影响神经健康。烟气中汞主要以 3 种形式存在:氧化后得到氧化态 Hg^{2+},附着在飞灰上的颗粒态 Hg^P,单质汞 Hg^0。Hg^{2+} 易溶于水,可被湿法脱硫装置脱除,Hg^P 易被电除尘器脱除,而 Hg^0 极易挥发、微溶于水、在环境中比较稳定难以被捕捉,造成汞污染。因此,需寻求高效捕捉 Hg^0 的方法。活性焦因其高机械强度、高比表面积和丰富的官能团种类,是一种很有潜力的工业脱汞吸附剂和催化剂[23,66-68]。

4.1　活性焦脱除 Hg^0 的吸附机理及影响因素

活性焦脱除 Hg^0 主要是将 Hg^0 吸附在活性焦表面及微孔内部,在一定条件下氧化成易溶于水的物质从而被洗脱,其反应机理主要为吸附和氧化,吸附分为物理吸附和化学吸附。物理吸附主要与样品的活性中心有关,在表面上被吸附形成吸附态 $Hg^0(ad)$。吸附的 Hg^0 可以被催化剂表面的金属氧化物氧化为汞氧化物,这是不可逆的化学吸附。活性焦表面如果吸附了 O_2,可形成碳氧络合物,为 Hg^0 提供吸附活性位,Hg^0 与络合物在吸附位上形成化学键。物理吸附随反应温度的升高而减弱,而化学吸附则随温度的升高起主导作用。Hg^0 在样品上的氧化可以用 Mars-Maessen 机理来解释[69],即晶格氧(O_α)和化学吸附氧(O_β)参与了 Hg^0 的去除。除与活性焦表面性质有关外,烟气中的组分对汞的脱除有重大影响。其中 O_2 和 NO 有利于 Hg^0 去除,在无氧条件下,SO_2 对 Hg^0 的去除有明显抑制作用,然而,在烟道气中加入 6%的 O_2 可有效降低这种抑制作用[66]。

O_2 的影响:活性焦在 N_2 气氛下,其表面上的羧基、羰基、内酯基等含氧官能团提供了 Hg^0 氧化的活性氧(O*),与 Hg^0 发生异相反应[68]。O_2 存在的条件下,O_2 可以为活性焦上的活性位补充 O*,$Hg^0(g)$ 形成了 $Hg^0(ad)$,一部分 $Hg^0(ad)$ 与活性焦上的活性氧反应生成 HgO,而 $O_2(g)$ 吸附在活性焦上形成 $O_2(ad)$,$O_2(ad)$ 进一步形成活性氧,活性氧与 $Hg^0(ad)$ 结合形成 HgO[68],如图 2 所示。试验发现气流中活性焦脱汞效率随氧气浓度的增加而提高,高含氧量可以促进活性焦对汞的吸附。华晓宇[40]以唐山活性焦为原料,发现在低浓度的 O_2 氛围下,活性焦通过含氧官能团形成碳氧络合物,促进 O_2、Hg 反应生成 HgO;而高浓度 O_2(>20%)可使活性焦表面形成高氧浓度,维持 Hg 的高效吸附。TAO 等[67]利用 $CeCl_3$ 溶液浸渍活性焦,发现在较低氧浓度时可补充晶格氧,提高吸附率;当烟气中氧体积分数为 4%时,活性焦的脱汞率从 74%提高至 85%,而

中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net

氧气浓度较高时,其对脱汞的能力影响不大。

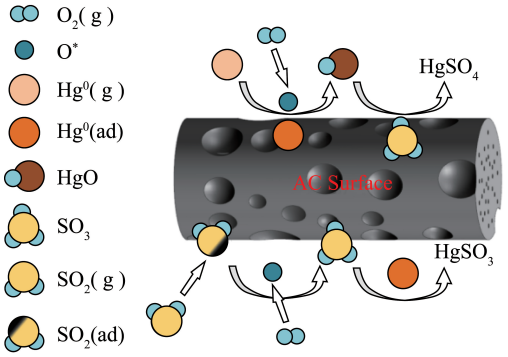

图 2　汞在有氧的情况下的脱附机理[68]

Fig.2　Diagram of desorption mechanism of mercury in the presence of oxygen[68]

CO/CO_2的影响:在 N_2+CO_2气氛下,由于 CO_2吸附占据一些活性焦微孔,CO_2与 Hg^0有竞争吸附作用,抑制了活性焦对 Hg^0的吸附[68]。游淑淋[42]利用醋酸锰浸渍的活性焦为研究对象,发现 CO 因发生歧化反应,产生积碳,堵塞表面孔,也会抑制活性焦对 Hg^0的吸附。

水蒸气的影响:华晓宇[40]发现 H_2O 体积分数从 0 增至 4%,活性焦脱除效率增加,当 H_2O 体积分数从 4%增至 12%时,脱除效率下降至低于不含H_2O时的效率,证明低浓度的水蒸气有利于 Hg^0去除。在催化剂表面水分子的分解会产生 OH 自由基,能有效氧化 Hg^0形成 HgO,同时活性焦表面的吡喃酮等官能团与 H_2O 反应生成 H_2O_2,具有强氧化性,进而促进汞的去除[40,70]。而 ZHANG 等[71-72]发现 CeO_2改性半焦在 10%水蒸气条件下 Hg 的脱除能力降低,这是由于高浓度的水蒸气抑制 Hg^0的去除。水蒸气对汞去除的不利影响可能是由于过量水蒸气与 Hg^0之间对催化剂表面活性中心的竞争吸附所致[15]。

$$H_2O \longrightarrow H+OH, \tag{31}$$

$$OH+Hg^0 \longrightarrow HgO+H。 \tag{32}$$

SO_2的影响:SO_2对烟气中捕获 Hg^0的影响较复杂。当烟气中没有 O_2时,SO_2轻度抑制 Hg^0转化(Hg^0 吸附效率约降低 1%~4%),这可能是由于 Hg^0和 SO_2在样品表面上的类似活性位竞争,过量的 SO_2会与 Hg^0竞争催化剂表面的晶格氧,从而减少汞去除的活性中心;另一方面,SO_2易与活性焦负载的金属氧化物反应生成亚硫酸盐和硫酸盐,硫酸盐负载在微孔内,阻碍 Hg^0的氧化[40,67-69]。在 O_2 存在下,SO_2可与气态氧反应生成 SO_3,SO_3可与 Hg^0反应生成 $HgSO_4$,从而促进对汞的去除。较低浓度的 SO_2(低于 300×10^{-6})有利于汞的去除,但较高浓度的 SO_2(600×10^{-6}~$1\ 200\times10^{-6}$)对汞吸附有明显的抑制作用[15,69]。当 SO_2、H_2O、O_2同时引入烟气中时,吸附态 Hg^0会发生化学反应,生成 $HgSO_4$,从而促进 Hg^0吸附,提高活性焦的脱汞效率[68]。

NO 的影响:LIU 等[73]将烟气中 NO 体积分数从 350×10^{-6}增至 700×10^{-6},发现活性焦吸附汞的效率由 94.78%增至 95.23%;而在烟气中引入 6% O_2后,更多的 NO 氧化成 NO_x,补充更多的晶格氧,可使活性焦去除率达到 99.6%。考虑到表面化学反应的氧,NO 可以通过以下步骤促进 Hg^0的去除[67]:

$$NO+1/2O_2 \longrightarrow NO_2, \tag{33}$$

$$Hg^0+NO_2 \longrightarrow HgO+NO, \tag{34}$$

$$Hg^0+2NO_2+O_2 \longrightarrow Hg(NO_3)_2。 \tag{35}$$

此外,温度对活性焦吸附汞性能的影响也比较大。华晓宇[40]考察了 10~240 ℃ CeO_2-AC 对汞的吸附能力。结果表明对汞的吸附过程主要为物理吸附,10 ℃时,活性焦的脱汞效率可达 90%以上;当温度逐渐升高至 240 ℃时,吸附效率逐渐降至 30%。游淑淋[42]讨论了吸附温度 100~300 ℃对活性焦吸附性能的影响。同样发现随温度升高,活性焦吸附汞的性能明显下降,100 ℃时活性焦的吸附性能最佳,但温度升至 250 ℃以上时,活性焦在 2 h 内脱除率降至 70.6%。TAO 等[67]得出在 110~230 ℃,活性焦吸附汞的能力呈先增加后降低的趋势,且在 170 ℃时吸附性能最佳,达到 92%。出现这一趋势是由于初始时随着温度升高,氧化作用明显,生成大量化学键,化学吸附增强;但随温度进一步升高,活性焦物理吸附受到明显抑制,导致整体吸附性能下降,进而得出活性焦脱汞的实现是氧化作用和物理吸附共同作用的结果。活性焦表面处于汞的吸附和脱附的动态平衡,高温反而导致吸附在活性焦表面的汞脱附,不利于活性焦对汞的吸附。

4.2　改性活性焦脱 Hg^0

对活性焦进行改性处理,促进表面生成大量含氧官能团和含氮官能团,能提高活性焦的脱汞能力。常用的改性剂是含有 S、Cl、I 等元素的单质或化合物、金属氧化物、有机物。

张斌[31]发现 HNO_3改性活性焦对汞的吸附效果有很大提升。HNO_3使活性焦表面微孔结构发生改变,比表面积增大,汞吸附量增加;C 与 HNO_3反应,主要生成 O—C═O 和 C═O,C═O 双键具有氧化性,增加对汞的捕获[74]。周劲松等[14]分别在 200 和 600 ℃下对掺硫活性炭进行活化处理,发现经硫

中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net

改性后的活性炭汞吸附性能得到提高。600 ℃高温掺硫会形成更多的 S—C 键,使硫原子和汞稳定地生成 HgS,从而使汞通过化学键结合并吸附在活性炭的表面,吸附初始穿透率可降低至 8.2%,穿透时间延长至 165 min,说明硫改性处理有利于活性炭对汞的吸附。

MA 等[75]采用 HNO_3、H_2SO_4、$HClO_4$对活性焦进行改性处理得到 AC_N、AC_S、$AC_{4.5}$(浓度为 4.5 mol/L)。结果发现,在 160 ℃下,吸附剂对 Hg^0的平均去除率为 $AC_S < AC_N < AC_{4.5}$,$AC_{4.5}$达 92.27%,这是由于 $HClO_4$能够在活性焦上产生氧化剂,与碳的反应生成 Cl_2。反应式为:

$$7C+4HClO_4 \longrightarrow 2H_2O+2Cl_2+7CO_2, \quad (36)$$

$$2HClO_4 \longrightarrow H_2O+ClO_3+ClO_4。 \quad (37)$$

虽然 $HClO_4$改性后的活性焦比表面积最小,但 Hg^0的去除是物理吸附和化学吸附协同作用的结果,以化学吸附为主,得到氧化产物大多为氯化汞($HgCl_2$)和氧化汞(HgO)。

为进一步提高吸附剂的活性,在活性焦上负载了许多活性组分提高自身的脱汞能力,包括 CeO_2、MnO_x、Fe_2O_3、V_2O_5、CuO 等均具有良好的除汞效果。

张斌[31]制得 Fe_2O_3改性活性焦,在 130 ℃进行脱汞试验,发现浸渍在活性焦上的 Fe_2O_3均匀分布在活性焦表面,使活性焦表面的吸附活性位大量增加,改性活性焦的脱汞性能提高了 27%。活性焦表面的 Fe_2O_3对 Hg 的吸附可以由 Mas-Maessen 机理[76]解释,气态汞在活性焦表面进行物理吸附;吸附态的汞消耗金属氧化物并与金属氧化物形成吸附态的 HgO,随后与气态氧原子还原金属氧化物;HgO 与金属氧化物反应形成汞的重氧化物,方程如下:

$$Hg(g)+surface \longrightarrow Hg(ad), \quad (38)$$

$$Hg(ad)+M_xO_y \longrightarrow HgO(ad)+M_xO_{y-1}, \quad (39)$$

$$HgO(ad)+M_xO_{y-1}+1/2O_2(ad) \longrightarrow HgO(ad)+M_xO_y, \quad (40)$$

$$HgO(ad)+M_xO_y \longrightarrow HgM_xO_{y+1}。 \quad (41)$$

此外,CeO_2由于其储氧容量大、能在 Ce^{3+}和 Ce^{4+}之间转换而被广泛用作催化氧化的供氧剂,大量用于活性焦改性的研究。HUA 等[77]负载 CeO_2活性焦,浸渍活性焦有更高的 BET 表面积和总孔隙体积,且 CeO_2引入一些新的毛细孔表面和含氧官能团,而 CeO_2中储存的晶格氧促进 HgO 的形成(式(39))。试验证明,当负载质量分数 5% CeO_2时,改性活性焦对汞的吸附能力最佳。此外,酸性气体的存在可促进汞在 CeO_2-AC 上的化学吸附,SO_2和 CeO_2的共存显著提高了 Hg^0的去除效率;CeO_2-AC 捕获的汞主要以 HgO 和 $HgSO_4$的形式存在,其中 CeO_2对 Hg^0的氧化和捕获至关重要。而碳在吸附过程中促进了烟气中 HCl 的转化,形成 C—Cl 位点,可与单质汞发生反应显著促进 Hg^0的氧化。同时,该研究得出,CeO_2-AC 可在 120 ℃低温下高效脱汞,在节能方面明显优于其他方法。

TAO 等[67]评估了 $CeCl_3$浸渍活性焦对气态汞(Hg^0)的去除效果。随 $CeCl_3$负载量增加,存在于样品外表面的 $CeCl_3$或其他铈化合物会恶化薄孔壁,堵塞内部孔隙,$CeCl_3$的掺杂在一定程度上降低了 AC 的比表面积和孔容,但活性焦的平均孔径与 $CeCl_3$负载量之间的变化趋势不明显。当 $CeCl_3$负载量为 6%时,活性焦对 Hg^0去除能力最佳。在改性过的活性焦表面生成 Ce_xO_y和 C—Cl。变价铈的催化氧化和氯化物催化氧化 Hg^0协同作用。在吸附氧化过程中,Hg^0主要以 HgO 和 $HgCl_2$的形式与 CeO_2或 C—Cl 等活性元素发生反应。

ZHANG 等[71-72]采用 CeO_2改性半焦,在 260 ℃下进行吸附试验发现 10%水蒸气下 Ce-AC 的汞去除率降低了 30%,吸附效率随 H_2O 浓度的增加逐渐降低。浓度较高的水蒸气对 Ce-AC 去除 Hg^0效率的抑制作用主要是由于负载在半焦表面的 CeO_2的失活、Ce—OH 基团的形成以及晶格氧的消耗所致。ZHANG 等[72]将粉煤灰、MgO、CaO、Al_2O_3、Fe_2O_3等分别与 Ce-AC 混合,发现水蒸气和粉煤灰共存时,Ce-AC 的汞去除率仅下降了 15%,粉煤灰减缓了水蒸气对 Ce-AC 除汞效率的抑制作用;MgO 和 CaO 具有显著的抑制作用,Ce-AC 的 Hg^0去除效率分别降低了 20%和 10%;而 Fe_2O_3和 Al_2O_3对 Hg^0去除效率有促进作用,Fe_2O_3更显著的促进作用可使 Hg^0的去除率提高近 20%。这主要是由于当 Fe_2O_3暴露在 260 ℃水蒸气中时,Fe_2O_3表面的部分晶格氧转化为拥有高催化氧化活性的 Fe—OH 基团,经水蒸气处理后 γ-Fe_2O_3表面 Fe—OH 的相对含量增加较多,具有更高的除汞效率。Fe—OH 基团的形成提高了 Fe_2O_3对 Hg^0的去除效率,从而减缓了水蒸气对 Ce-AC吸附剂除汞的抑制作用。

此外,ZHANG 等[78]采用 200 ℃水热浸渍法制备 Fe/Ce 改性半焦,Fe/Ce 物质的量比为 0.4∶0.2 的吸附剂在 150 ℃时的除汞效率最高。当氧化铁吸附剂用于汞吸附时,在有 H_2S 的情况下,Hg^0的去除性能显著提高,这可能是 H_2S 与浸渍在吸附剂上的

中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net

金属氧化物反应生成的高活性元素硫的影响,但过量的 H_2S 会与吸附剂表面的氧化铁反应,形成铁硫化物覆盖活性位导致吸附剂失活。

Mo 和 Ce 的共存可以改善材料的微观结构和比表面积,提高活性焦的吸附性能。LIU 等[73]采用浸渍法制备了 MoO_3-CeO_2 柱状活性焦样品,其最佳 Mo-Ce 物质的量比为 0.5 时,具有特殊的花瓣状结构,比表面积大,还原性好,在 120 ℃下具有良好的除汞效率(94.74%),符合 Mas-Maessen 汞脱除机理(式(39)、(40)),稳定性好,抗 SO_2 和 H_2O 能力强。耐 SO_2 能力强的原因是:硫酸盐与 MoO_3 的优先组合可以保护 CeO_2 脱除 Hg^0 的能力;SO_2 有助于生成弱 HgO 和 $HgSO_4$。同时,Mo^{6+} 与 Ce^{3+} 间的氧化还原反应能维持 Ce^{4+} 对 Hg^0 的氧化和吸附作用,并促进 Ce^{4+} 与 Ce^{3+} 之间的氧化还原转移,有助于进一步提高改性活性焦的脱汞性能。

XIE 等[66]采用浸渍法制备 Mn-Ce/AC。试验发现在低温(100~250 ℃)条件下,活性焦的脱汞效率较好,Mn-Ce 的最佳负载量为 6%,最佳反应温度为 190 ℃,效率可达到 90%以上。YANG 等[15]采用超声波辅助浸渍法制备了 Mn-Ce 复合氧化物改性麦秸焦。结果发现 Mn-Ce 物质的量比 2∶1,煅烧温度 250 ℃,反应温度 150 ℃,为该试验的最佳脱汞条件。MnO_x 和 CeO_2 的作用不同:氧从 MnO_2 扩散到催化剂表面,形成表面晶格氧,活性更高,更易获得,而 CeO_2 补充 MnO_x 的体晶格氧空位,气流中的 O_2 再生 CeO_2。活性焦上的晶格氧和 OH 基团均促进 Hg^0 的氧化(式(32)),其去除机理可用吸附和氧化相结合的方式来解释,同样遵循 Mar-Maessen 机理,Hg^0 首先被物理吸附在 $Mn-Ce_6/AC$ 的活性中心上,部分吸附的 Hg^0 与从 MnO_2 中提取的晶格氧反应生成 HgO,CeO_2 的存在促进了氧化还原循环的形成 $Mn^{3+}+Ce^{4+}\longleftrightarrow Mn^{4+}+Ce^{3+}$,气相 O_2 可以氧化 Ce^{3+},维持 Hg^0 氧化过程,有利于汞的去除。张华伟等[79]发现 260 ℃时,Mn/Ce 改性的半焦除汞效率保持在 95%以上,并可长期稳定于 90%以上。

WU 等[80]以内蒙古商业活性焦为对象,利用硝酸钴、硝酸铈溶液浸渍,发现负载 Co-Ce 复合氧化物的活性焦比表面积减小,CeO_2 和 Co_3O_4 是主要活性组分,并与少量的 Ce_2O_3 和 CoO 结合在催化剂吸附剂表面。在氧化钴与氧化铈之间存在电子转移,Hg^0 在活性焦表面可被晶格氧和化学吸附氧化,并主要以 HgO 的形式存在。活性焦的高脱汞能力主要取决于氧化钴与氧化铈具有协同作用,这 2 种物质的结合可产生更多的表面氧,且氧化钴的加入使 CeO_2 具有良好的分散性,有利于 Hg^0 去除。170 ℃时,晶格氧和化学吸附氧共同参与 Hg^0 的氧化,$CO_{4.5}Ce_6$-AC 可获得 92.5%的汞脱除率。

ZENG 等[69]采用浸渍法制备 Mn-Ni 改性的活性焦。$Mn_6Ni_{0.75}$-AC 具有较大的比表面积、较好的金属氧化物分散性和较强的氧化还原能力。NiO 的加入有利于形成高价 Mn 原子,从而促进 Hg^0 的氧化。此外,$Mn_6Ni_{0.75}$-AC 具有良好的再生性能,5 次再生样品的去除效率没有明显低于新鲜样品,废样品可通过热脱附处理得到有效再生,且具有良好的热稳定性,有显著的工业应用前景。

CuO 作为一种低成本过渡金属氧化物也有一定成效。ZHAO 等[81]采用等体积浸渍法制备吸附剂,选择 Cu、Mn、Fe 对 HNO_3 再处理活性焦进行改性,发现负载量 8%时,不同金属改性活性焦的效率顺序为:Cu>Mn>Fe。在该试验中,8% CuO 改性活性焦在 160 ℃时平均效率达 73%,比未改性的原料活性焦脱汞效率高 20%。

表 2 简要总结了活性焦活化改性后的吸附性能。从汞吸附效率的结果来看,经金属氧化物改性后的活性焦在适合的条件下可提高活性焦的脱汞效率,最高可达 98.1%,最低能维持在 83.5%以上,这是由于金属氧化物具有较高的还原性和大量的表面活性氧,遵循 Mar-Maessen 脱汞机理,形成了高价 Mn、Ce 原子以及 OH 等基团,不断维持 Hg^0 的氧化,确保氧化过程中其稳定性保持较优效果,具有重要的工业应用价值。

4.3　脱汞活性焦的再生性能

对于吸附 Hg 活性焦的再生通常使用热再生和微波再生。热再生是乏焦在 N_2 氛围下于反应器中进行加热解吸,使物理吸附 Hg 以及 HgO 还原释放,并以 Hg^0 的形式溢出,恢复吸附位点,但易造成孔壁烧结、孔结构塌陷;而微波再生是在 N_2 氛围下,微波反应器中进行微波解吸,得到微波解析后的活性焦,使活性焦原位活化,生成活性中心,不改变官能团但改变孔隙结构,促进活性焦对 Hg^0 的吸附和催化氧化,促进二次吸附,提高对 Hg^0 的吸附性能[23,40]。安东海等[23]通过高温和微波 2 种方法对吸附汞 2 h 的准东煤活性焦进行解吸,并研究其再生吸附 Hg^0 性能。在热解吸过程中,活性焦孔隙结构变化,抑制了对汞的吸附性能;在微波解吸过程中,活性焦表面生成新的活性中心,促进 Hg 的吸附。

华晓宇[40]采用加热脱附的方法对负载 CeO_2 的活性焦进行再生处理时,在 300 ℃时,有 90%的汞溢

中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net

表 2　活性焦活化改性后汞吸附性能

Table 2　Mercury adsorption properties of activated coke after activation modification

原料	前处理	活化-改性条件	吸附条件	吸附效果
阿拉善盟科兴活性焦[69]	水洗干燥	$Mn(NO_3)_2$,$Ni(NO_3)_2$浸渍;N_2:500 ℃	6% O_2、12% CO_2、400 ×10^{-6} SO_2、50 ×10^{-6} NO、N_2、90~240 ℃;空速:1 500 h^{-1}	$Mn_6Ni_{0.75}$脱汞率:96.6%
内蒙古活性焦[66]	水洗干燥	$Ce(NO_3)_3$、$(CH_3COO)_2Mn$浸渍;N_2:500 ℃	6% O_2、80 μg/m^3 Hg^0、N_2、100~250 ℃;空速:5 000 h^{-1}	6% MnCe 脱汞率:94.87%
山西褐煤[78]	水洗干燥	$Fe(NO_3)_3$、$Ce(NO_3)_3$浸渍;N_2:500 ℃	70 μg/m^3 Hg、0.2% H_2S、N_2;空速:60 000 h^{-1}	$Fe_{0.4}Ce_{0.2}$BET:279.56 m^2/g 脱汞率:83.5%
商业活性焦[73]	水洗干燥	$Ce(NO_3)_3$、$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$浸渍;N_2:500 ℃	6% O_2,100 μg/m^3 Hg,350×10^{-6} NO、8% H_2O、N_2,60~210 ℃;空速:2 000 h^{-1}	$MoCe_{0.5}$脱汞率最佳:94.74%
内蒙古活性焦[80]	水洗干燥	$Co(NO_3)_2$、$Ce(NO_3)_3$浸渍;N_2:450 ℃	6% O_2,12% CO_2,105 μg/m^3 Hg,300 ×10^{-6} NO,400×10^{-6} SO_2, 8% H_2O,N_2;空速:5 000 h^{-1}	$Co_{4.5}Ce_6$脱汞率: 约 92.5%
徐州小麦秸秆[15]	N_2:600 ℃热解	$Mn(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$浸渍	5% O_2,55 μg/m^3 Hg,600×10^{-6} SO_2, 400×10^{-6} NO,N_2、150 ℃;空速:10 000 h^{-1}	$MnCe_{0.12}$脱汞率:83.6%
内蒙古褐煤[79]	N_2:700 ℃热解	$Mn(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$浸渍;煅烧 500 ℃	45 μg/m^3 Hg, 260 ℃;空速:9 000 h^{-1}	3∶1 Mn/Ce 脱汞率:>90%
宝日希勒褐煤[42]	N_2:600 ℃热解	$(CH_3COO)_2Mn$浸渍; N_2: 500 ℃	400×10^{-6} H_2S,40~60 μg/m^3 Hg, N_2、80~200 ℃	8% MnO_2脱汞率:84.3%

出。汞脱附特性主要与脱附温度有关,而与脱附速率关系不大,再生温度越高脱附效率越高,二次吸附效率越低。这是由于 CeO_2-AC 再生后一部分酸性含氧官能团会转化为碱性官能团,表面酸性含氧基团数量显著减少,而碱性官能团含量增加,进而导致吸附汞效率降低。YANG 等[15]在空气条件下 250 ℃加热对 Mn-Ce 改性麦草焦进行脱汞后再生。再生催化剂的平均脱汞效率略低于新鲜样品,可能是由于孔隙结构的破坏和活性位点的减少。10 次再生后催化剂的平均除汞效率仅下降了 16.1%,表明催化剂具有良好的稳定性和可重复使用性。脱汞的最佳温度为 150 ℃,其在袋式除尘器入口温度范围内。因此,可在袋式除尘器前将催化剂注入烟道与 Hg^0反应。

5　活性焦脱除有机污染物

当今,随着冶金、能源、机械等工业的迅速发展,空气污染严重,大量有毒有害气体对人们的健康和生存环境造成了前所未有的威胁。除上文提及的 SO_2、NO_x及 Hg^0污染物外,甲醛、苯、甲苯和二甲苯等挥发性有机化合物(VOCs)以及二噁英等,也被认为是造成空气污染严重的关键因素[82]。为缓解这些有机污染物带来的危害,学者们提出了一系列吸附、热氧化、光催化氧化等脱除技术。其中,吸附法被认为是一种简单、有效、成本低廉的有机污染物脱除技术[83]。活性焦由于具有较大的比表面积和良好的孔隙结构,可为 VOCs 分子的捕获提供位点,因此活性焦被广泛用作各种有机污染物的吸附剂。

5.1　VOCs 的脱除

利用活性焦脱除挥发性有机化合物的方式也是物理吸附和化学吸附。物理吸附是通过改善活性焦孔隙结构,增加比表面积,使 VOCs 均匀扩散进入活性焦,通过范德华力,完成对 VOCs 的吸附。LI 等[84]利用 3 种商业活性炭研究了孔隙结构对挥发性有机物吸附能力的影响,发现良好的孔径梯度有助于增强 VOCs 的内部扩散过程,提高活性焦的吸

中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net

附能力。而化学吸附主要是通过在活性焦上负载金属,对 VOCs 进行催化氧化,转化为其他无毒物质。由研究可知,锰氧化物的电子结构具有多态性和多价性,有利于形成晶格氧,增强晶体结构中氧的储氧能力[85]。因此,MnO_x 被广泛认为是一种很有前途的甲苯减排活性组分。然而,单氧化物催化剂的催化性能仍不足以解决复杂污染物的脱除。为克服局限,提高活性焦脱除 VOCs 的效率、比表面积和催化活性,近年来研究学者提出在活性焦上负载一种或多种金属的方法[86]。

QIE 等[87]用 4 种钾盐(K_2CO_3、KCl、KAC 或 K_3PO_4)对准东煤进行改性得到不同的活性焦样品,其中经 K_3PO_4 处理过的活性焦比表面积最佳,对甲苯的单吸附能力最高,可达 300.3 mg/g。ZHANG 等[88]以科兴商业活性焦为原材料,用 $Mn(NO_3)_2$ 和 $Cu(NO_3)_2$ 浸渍改性,500 ℃ N_2 下煅烧,改进活性焦的孔隙结构,其中,Mn_6Cu_5/AC 的比表面积扩增至 235.95 m^2/g,在 270 ℃下具有优异的甲苯脱除性能,去除效率为 99.81%。试验发现甲苯会首先吸附在催化剂表面,然后在表面与活性氧反应形成苯甲醛,并随芳香环的裂解,进一步氧化为马来酸酐,最后氧化成二氧化碳;同时,发现即使在没有 O_2 的情况下,Mn_6Cu_5/AC 也可作为一种有效的催化剂,具有足够的活性氧进行甲苯氧化。

DU 等[89]对同样的科兴商业活性焦进行 $Mn(NO_3)_2$ 和 $Fe(NO_3)_3$ 改性处理,在 110~310 ℃研究甲醛的脱除性能;300 ℃时,$Mn_{0.75}Fe_{6.02}$-AC 的最高去除效率达 98.30%。随 Mn-Fe 氧化物的共改性,Mn_xFe_y-AC 具有更多的活性表面氧,更多的高价 Mn 原子和 Fe^{3+} 与—OH 结合,与 COO—等含氧官能团的协同作用,完成甲醛转化为水和二氧化碳的过程。此外,SHENG 等[90]用不同浓度的 $Ce(NO_3)_3$ 和 $Cu(NO_3)_2$ 溶液浸渍原焦,得到组分不同的活性焦,并发现当温度为 320 ℃,Cu_3Ce_8-AC 去除 HCHO 能力更强,且稳定性较好,50 h 内仍在 90%以上。CHEN 等[5]先对巩义商业焦进行酸洗中和后,再用 $Co(NO_3)_2$ 和 5 种硝酸盐溶液(Ce、Fe、Mn、Ni、Cu)对其进行浸渍,发现 Co-Ce 混合氧化物可以很好地分散在活性焦载体的表面,但比表面积并未提升,说明活性焦除甲醛主要以催化氧化为主。在 Co_8Ce_3-AC 催化剂上去除甲醛转化试验中显示,甲醛的去除效率不稳定,呈缓慢下降趋势。原因可能是活性焦的初期吸附能力较好,随活性位点被消耗,效率逐渐下降,但仍保持在 50%左右,这种稳定性归因于表面活性氧可以补充气相 O_2。

虽然改性活性焦具有优异的吸附和催化性能,但对不同类型挥发性有机物吸附能力存在差异。ZHANG 等[91]研究了 VOC 分子极性与碳材料之间吸引力的影响,发现对于极性分子,有 3 种类型的分子间力,增强了 VOCs 与碳材料的吸附能力。而对于非极性分子,只有一种偶极子力,相对较弱。因此,极性 VOC(如丙酮)对具有极性表面的氢炭的吸附量高于非极性 VOC(如环己烷)。此外,FU 等[83]采用一步快速热解活化法,用不同的煤制备了活性焦粉,测试焦粉对乙酸乙酯、苯和对二甲苯的吸附能力。发现焦粉对乙酸乙酯吸附能力相对较高,而对苯和对二甲苯的吸附能力相对较小。活性焦对乙酸乙酯吸附能力最大的原因可能与分子极性有关,较高的沸点和分子量通常会导致较高的吸附能力。乙酸乙酯为极性分子,摩尔极化率越大,吸附剂与吸附剂之间的分散力越强,且活性焦样品在表面具有足够的官能团,因此对乙酸乙酯等极性吸附物具有良好的吸附能力。

5.2　二噁英的脱除

二噁英分子大、密度大(306~460 g/mol)。一般来说,分子量较大的有机吸附物更易吸附在活性焦上。然而,当分子尺寸过大,无法进入活性炭内部的部分孔隙,从而降低扩散速率时,有机化合物的分子量也会成为限制因素。

DING 等[92]在试验中采用太原新华活性焦为原料,通过不同浓度的硝酸对其进行改性,并在质量浓度为 540 mg/m^3 二苯并呋喃(PCDD/Fs)下进行脱除试验。结果发现,硝酸改性后的活性焦对二苯并呋喃的吸附性能降低,说明硝酸处理后活性焦结构和表面化学性质变化不利于二苯并呋喃的吸附,但可在一定程度上加速 PCDD/Fs 的吸附速率。赵西源[93]用 $Fe(NO_3)_3$ 溶液对活性炭进行改性,发现改性后的活性炭比表面积增至 983.65 m^2/g,中孔数量增加且多集中在 2~5 nm,二噁英能更快占据吸附位点,二噁英的吸附效率提高了 23.5%,吸附总量从 52.8%提高至 72.8%。

GUO 等[94]以巩义活性炭为研究对象,模拟了二噁英化合物在活性炭上的吸附作用。根据气体性质与吸附过程的线性关系,推断二噁英的实际吸附能力为 600 mg/g 以上,说明二噁英比传统有机气体更易吸附在活性炭上。因此,发展和利用活性焦/炭脱除污染物是一种有效降低二噁英的途径。

1991 年,日本和欧洲国家就开始应用活性焦去除城市生活垃圾焚烧炉烟气中的二噁英。一般情况下,固定床或移动床或气流床加上袋式除尘器,对二

中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net

噁英的去除率可达 95%甚至 99%[95]。

FELL 等[96]阐述了一种吸附工艺 KOMBISORBON,能在固定床上采用不可燃吸附剂去除二噁英,适用于高效的废气净化。北爱尔兰一个新的污水污泥焚烧厂将 KOMBISORBON 工艺技术用于实践,其应用可实现二噁英的高效去除。中国太钢应用钢铁冶炼提出二噁英减排技术,为企业推进实践二噁英减排提供方向。首先,其对二噁英的合成源头进行控制;其次,通过调整工艺、控制烧结工艺等降低二噁英排放;最后,通过物理吸附、催化降解等减小排放量。

6　活性焦烟气净化

6.1　协同净化研究

彭潇[39]考察了 Fe 和 Cu 负载后活性焦对脱硫脱硝协同吸附的效果。发现 45 min 内,改性后的活性焦脱硫效率保持在 98%以上,脱硝效率稳定在 40%以上,脱硫效率高而脱硝效率低的原因在于 NO 促进 SO_2的催化转化,而 SO_2则会抑制 NO 的脱除。华晓宇等[40]采用脱汞脱硫协同吸附系统,对 CeO_2改性后的活性焦进行协同吸附机理研究。发现当汞和 SO_2同时去除时,活性焦表面将吸附 Hg^0,并氧化成 HgO,而 SO_2在活性焦的吸附下,形成含硫官能团,进一步与 HgO 形成 $HgSO_4$,最终实现协同脱硫除汞效果。综合对多因素的影响进行考察,该研究确定了硫汞协同最佳再生温度在 320 ℃以上为宜。DU 等[97]用过硫酸铵和 MnO_x-FeO_x对活性焦进行改性,在 120~240 ℃条件下研究其对 Hg^0和 NO 的去除效率,发现 MnFe-AC 对 Hg^0的去除效率表现优异,超过 90%,而 NO 的转化效率显著提高,由 45.25%增至 82.65%。

陈加强[1]采用 8%负载量硝酸钴和其他硝酸盐制备的改性活性焦进行脱汞试验。试验得出催化剂的催化活性的排列顺序为:Co_8Mn_1>Co_8Ce_1>Co_8Cu_1>Co_8Fe_1>Co_8Ni_1>原活性焦(ACs)。金属改性催化剂比 ACs 有更高的甲醛和汞去除效率,可能原因是载体上的钴氧化物和其他过渡金属氧化物有协同作用,能催化氧化汞。Co-Ce 活性焦具有钴氧化物分散性高、结构性能好、氧化还原能力强、活性羟基高等特点,有利于 HCHO 和 Hg^0的去除,在相同条件下对 Hg^0和 HCHO 的同时去除具有一定稳定性与可靠性。同样,CHEN 等[5]采用多种金属盐溶液对活性焦进行改性,研究改性后的活性焦对 HCHO 和 Hg^0的联合脱除性能,发现 Hg^0的存在对甲醛的转化率几乎没有影响,但加入甲醛降低了 Hg^0的氧化作用。由试验结果可知,Co_8Ce_3-ACs 在 190 ℃时的甲醛转化率最高和 Hg^0氧化效率最高,分别为 71.07%、69.43%。QIE 等[87]在 SO_2、NO 和甲苯的混合烟气氛围下,研究了钾盐改性后的活性焦对这 3 种气体协同吸附。在组合吸附条件下,磷酸钾改性的活性焦对甲苯、SO_2和 NO 吸附能力最高,分别为 262.50、39.30 和 1.53 mg/g;而随着吸附温度由 59.85 ℃提高至 119.85 ℃时,3 种气体污染物的去除效率均降低,这是由于在较高的温度下,吸附平衡向解吸方向移动。以上报道均说明活性焦是一种绿色、低成本、潜力大的吸附型物质,在燃煤烟气净化领域具有广阔的应用前景。

6.2　协同净化工程应用

活性焦吸附法可同时脱除多种污染物,目前直径 5 或 9 mm 的柱状活性焦在工业上适用广泛[4]。活性焦干法烟气集成净化技术能利用一套装置同步实现脱硫、脱硝、粉尘、除重金属与 VOCs 以及减少气溶胶排放等多种减排洁净功能[98],是一种可资源化、节水和资源利用率高的经济性烟气净化技术[2]。

活性焦干法烟气净化技术脱硫效率高达 95%以上,并可有效回收 SO_2;具有工艺流程短、排烟温度高、无废弃物排放、占地面积小等特点;适用于净化燃煤烟气、垃圾焚烧烟气等,是一种高效环保的污染物去除技术。目前,该技术在日本、澳大利亚、韩国等国家广泛适用,在烟气脱硫脱硝等行业也建立了许多工艺装置,我国已建、在建和设计中的活性焦干法烟气脱硫脱硝约十几套,广泛应用于有色冶金、燃煤锅炉、硫酸尾气的烟气脱硫脱硝等行业[2,4]。

对于活性焦联合脱除主要包括吸附反应和催化反应。在活性焦表面的吸附和催化作用下,温度在 120~160 ℃时,烟气中的 SO_2与 O_2、H_2O 反应生成硫酸被活性焦孔隙吸附,从而完成 SO_2的脱除。而在 107~167 ℃,一般适用喷氨技术进行脱硝,NO_x与 NH_3在活性焦表面发生反应,NO_x反应分解为 N_2和 H_2O 并吸附在活性焦孔隙内,达到脱硝的作用。此外,烟气中包含的重金属如气态 Hg^0通常难以脱除,当在脱除过程中使用活性焦时,气态 Hg^0会在活性焦表面发生相似的化学吸附生成 $HgCl_2$、$HgSO_4$等固态化合物,完成重金属的脱除。同时,活性焦的吸附性还可以脱除二噁英、VOCs 等多种有毒化合物,降低污染物的排放[59]。

对于集成净化工艺流程,通常包括 4 部分[59,98]:① 温度调节段:烟气在管道冷却段内,使用雾化水降低烟气温度,并调整到最佳工况,适应烟气

中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net

温度波动;② 集成净化段:主要由脱硫/脱硝双层吸附塔及相关配气管组成。吸收塔 2 层串联,中间加设加氨混合段,烟气依次穿过脱硫反应层、加氨混合段、脱硝反应层;③ 活性焦输送装置;④ 氨系统。

图 3 展示了 Mitsui-BF 流化床活性焦脱硫脱硝工艺流程:在吸收塔第 1 段,100~200 ℃氧气和水蒸气氛围下,烟气中的 SO_2 与 O_2、H_2O 在活性焦上发生化学吸附,生成硫酸或水合硫酸。在不喷入 NH_3 的情况下,除不能有效脱硝外,可实现对重金属离子、粉尘、二噁英和卤化氢等污染物的协同去除。当第 2 阶段喷入 NH_3 时,在活性焦催化作用下,NO_x 与 NH_3 发生 SCR 反应,生成 N_2 和水,实现脱硝[2,4,10]:

$$4NO+4NH_3+O_2 \longrightarrow 4N_2+6H_2O, \quad (42)$$

$$2NO_2+4NH_3+O_2 \longrightarrow 3N_2+6H_2O。 \quad (43)$$

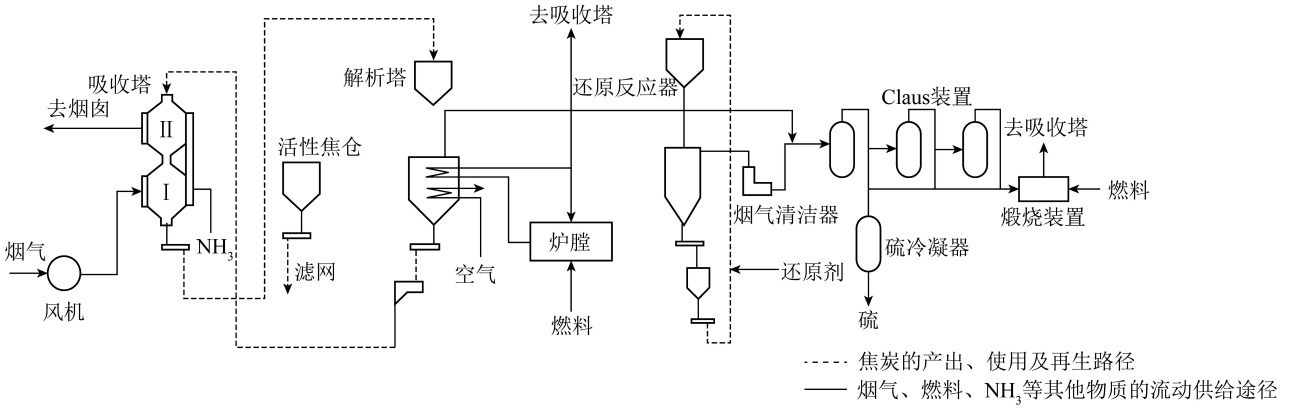

图 3　Mitsui-BF 流化床活性焦烟气同时脱硫脱硝工艺流程示意[4]

Fig.3　Diagram of Mitsui-BF fluidized bed activated coke desulfurization and denitrification process from flue gas[4]

而重金属汞在烟气中一般以 Hg^0 和 Hg^{2+} 的形式存在,Hg^0 吸附在活性焦微孔中,Hg^{2+} 则与生成的硫酸反应生成 $HgSO_4$。

MET-Mitsui-BF 干法工艺可同时减少来自化石燃料和废物燃烧厂的 SO_2、NO、空气毒物和挥发性有机物排放的工艺[11]。该工艺系统运行时可去除燃煤、流化床锅炉和重油裂化装置中 99% 的 SO_2、99%的空气毒物和 80%以上的 NO。且该工艺不需大规模处理废水,不需要 SO_3 分离器或再热器,从而减少固体废物处理,减少成本。

在吸收塔中,活性焦的分布通常是从上段至下段,烟气则从下向上流动。烟气流经吸收塔下段时 SO_2 被脱除;流经上段时,喷入氨除去 NO_x;同时,烟气中的汞被活性焦协同吸附除去[20]。具体活性焦脱硫脱硝吸附解析工艺如图 4 所示[99],该脱硫脱硝系统采用圆柱形活性焦颗粒,具有耐压、耐磨损、耐冲击等特点,脱硫脱硝性能较佳。该活性焦吸附系统为 126 万 m^3/h 处理风量的吸附塔,耐压强度为 7 kPa。吸附饱和的乏焦依靠重力作用流至再生系统,通过热解法使其再生,释放出高浓度 SO_2 混合气体,并采用一定的工艺技术储存 SO_2。在该工艺中,脱硫、脱硝过程分段独立进行,是为保证在较少的 NH_3 消耗量下达到高效的脱硝效率。考虑到 NH_3 虽能促进 SO_2 脱除,但会对反应装置产生不利影响,另外 NH_3 氛围下,SO_2 抑制 NO 的脱除,熊银伍[10]认为须严格控制脱硫反应器出口 SO_2 浓度,要求脱硫效率高。设计工艺路线时,烟气应先脱硫后脱硝,活性焦先脱硝后脱硫,以避免 SO_2 混入脱硝过程。在工艺试验中得出,当空速处于 400 h^{-1} 时,该联合脱除工艺的平均脱硫效率高达 97.23%,而脱硝效率达到 73.82%,满足工业要求。脱硝效率随吸收塔 SO_2 入口浓度的增大而降低,这就使得 NH_3 用量增加,因此大多数活性焦会采用二级吸收塔。

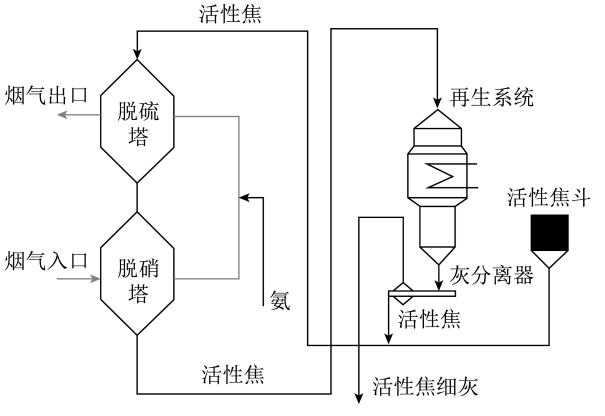

图 4　活性焦脱硫脱硝工艺示意[99]

Fig.4　Diagram of desulfurization and denitrification process of activated coke[99]

活性焦氮硫协同脱除技术由德国 BF 公司研发,在 1974 年和 1975 年建成 2 套烟气处理量分别为 15.0×10^4 和 7.5×10^4 m^3/h 工业示范[40]。1987—

中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net

1989 年活性焦脱硫脱硝工艺开始运行以来,其联合脱除系统在一直在持续运用。Bergbau-Forschung-Uhde(BF/Uhde)工艺是一种以活性焦为吸附剂/催化剂的干法烟气净化工艺[58],安装在德国法赫斯特工业园区,用于同时进行 NO_x 转化和 SO_2 去除。BF/Uhde 系统位于烟气流的冷端,在空气预热器和静电除尘器之后。该工艺由吸附、解吸和富气净化 3 部分组成。吸附在活性炭吸附装置中分 2 个阶段进行,可同时进行脱硫/脱氮过程,以及降低其他空气毒物和粉尘排放,但该工艺易形成氯化铵,造成的设备堵塞等问题。目前该工艺在应用实践中出现系统中氨损失比例很高的问题,需对氨注射设备进行优化,提高脱硝效率,减少系统损失。

此外,张云雷等[21]对活性焦烟气净化反应器进行研究,总结了固定床反应器、移动床反应器、流化床反应器这 3 类反应器的技术优缺点及如何应对反应器的异常情况。固定床反应器结构简单,常被用于活性焦单独脱硫工艺,烟气处理量小时灵活性较强,烟气处理量大时净化效果下降,需用多个反应器并联净化,占地面积大,投入成本高;流化床反应器气固通量大,自动性高,传质传热性能优越,但对内部颗粒磨损作用强,更适用于粉状活性焦;移动床反应器在活性焦烟气净化领域中应用最广泛,其具有连续性强、烟气处理量大、对颗粒机械强度要求不高等优点,但内部结构复杂,物料易出现异常流动。而在处理反应器内气相流动紊乱时,可通过添加导流板或整流层的方式,一次使反应器内烟气均匀。为提高喷氨均匀性可在喷氨区设置喷氨构件,提高脱硝效率,可采用常见的喷氨构件,如喷氨格栅、涡流构件等。其中,喷氨格栅可实现区域控制但易造成堵塞,涡流构件改造成本低但灵活性差,在工业生产中需根据喷氨量及烟气排放指标灵活选择喷氨构件;为防止固体物料在反应器内运动过程中出现异常流动,可在反应器内部添加下料构件,改善固体物料在反应器内的流动状态,提高系统净化效率,降低改造成本。

1990—1992 年日本电力公司(EPDC)在 Wakamatsu 煤炭利用研究中心用活性焦脱硫脱硝系统进行了测试,处理燃烧锅炉产生 10 000 m^3/h 烟气,该系统可以实现 80%以上的 NO_x 去除,SO_x 去除效率高于 90%,并且粉尘质量浓度降至 10 mg/m^3 以下[11]。1995 年 7 月,日本竹原发电站应用处理116.3万 m^3/h 烟气的活性焦协同脱硝脱硫装置,该系统拥有 80%脱硝效率和 95%脱硫效率,且出口粉尘质量浓度维持在 10 mg/m^3 以下[100]。国电清新于 2008 年从德国 WKV 公司引进活性焦干法脱硫技术。2010 年,国电正常运行了自主研发的第 2 代活性焦直接换热解析塔。2014 年,国电清新签署有色铜冶炼改造工程项目,其中应用了活性焦烟气净化技术[101]。2018 年,贾建廷[102]探讨了中国太钢在处理 450 m^2 烧结机烟气时的二噁英减排技术,并报道了该技术引入日本活性焦吸附工艺,发现可实现烟气除尘、脱硫、脱硝、脱重金属和脱二噁英一体化,脱硫、脱硝、脱二噁英效率可分别达到 95%、33%以及 90%以上。同时,活性焦氮硫协同脱除技术在企业建设 198 m^2 烧结机应用中达到了显著的效果,可吸附烟气中的二噁英,还能进一步吸附颗粒物。该应用中活性焦脱硫脱硝系统的 SO_2 和 NO_x 质量浓度排放可降至 15 和 50 mg/m^3,相应指标能达到目前国家的超净排放要求,产生的碎焦可作为燃料继续使用,并且回收硫资源,是有效的循环经济方式[99]。此外,低氮燃烧技术耦合末端活性焦协同控制多污染物技术应用于河钢唐钢焦炉工程上[103]。该技术可协同吸附多种污染物,脱硝效率高。在炼焦过程中,焦炉所产生的 NO_x 质量浓度可以降至 500 mg/m^3 以下,其焦炉烟气污染物排放优于河北省超低排放标准。在 360 m^2 烧结机活性焦工艺建成基础上,建立烟气循环工艺,可减少 26%烟气量排放,烟气中 NO_x 等污染物也减少了 20%以上。活性焦工艺的应用使得河钢邯钢每年排污费节省 760 万元。此外,固体燃耗由 55.59 kg/t 降至 52.51 kg/t,节约了固体燃料,提升经济效益。

7　活性焦净化技术的问题及发展方向

现今,活性焦对 SO_2、NO_x、Hg0等污染物的单独吸附性能得到广泛的研究,通过不同的活化改性方法,控制不同吸附条件,在一定程度上提升了活性焦的吸附能力。此外,随着活性焦制备工艺的逐渐成熟以及协同脱除技术的发展,活性焦已应用于实践中,如脱除火电厂、钢铁厂烟气中的污染物。但活性焦的吸附性能不够稳定,制备方法还需创新,再生工艺有待提升,对于今后活性焦脱除污染物技术的发展需要关注研究以及应用 2 方面的问题。

7.1　科学研究

1)目前对活性焦吸附条件的研究大多关注吸附温度,而对于烟气中气体组分的影响多关注 H_2O、SO_2、O_2 这 3 种气体。但实际烟气的成分复杂多样,如存在较多的颗粒物、CO_2、CO 等物质,这些组分对活性焦吸附性能的影响研究需继续开展。

2)活性焦在 SO_2、NO_x、Hg^0 污染物的单独吸附性

中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net

能中已得到了广泛研究,但当多种污染物同时去除时,各污染物间会产生一定的促进或抑制作用,如吸附汞时加入甲醛,活性焦吸附汞的性能会降低。在后续的研究中应注重活性焦同时吸附多种污染物的性能研究,分析不同污染物之间吸附性能的相互影响。

3)活性焦的改性方法多种多样,有物理热解、浸渍法、微波改性、混合法等。虽然各种制备方法均在一定程度上得到发展,但制备的活性焦特性各有不同。如浸渍等活化方法只能负载金属至活性焦上,不能很好控制活性焦表面形貌,有些金属负载于活性焦上分布均匀,孔隙结构较好,但有些金属则会堵塞孔隙,降低活性焦的比表面积,此外,对于复合多种改性方法制备的活性焦研究较少,如果能通过复合改性方法制备高效协同脱除污染物的活性焦,可提高活性焦的利用率。

4)目前活性焦的改性试剂大多是酸、碱及金属盐类物质,为进一步制备高性能的活性焦,需要探讨与发现更多具有强氧化性质的改性试剂,以此改善活性焦的表面形貌,获得更多活性位点,使表面酸碱官能团更加丰富。

5)现阶段,活性焦脱除污染物的机理已得到部分研究,且 SO_2、Hg 的吸附再生机理已较为成熟。但当活性焦负载其他过渡金属后,其吸附再生机理较为复杂,需进一步讨论。此外,当活性焦协同吸附污染物时,多种成分造成活性焦脱除过程复杂,如 NO、SO_2对 HCHO 的影响,需进一步探讨反应机理。同时,为进一步掌握吸附机理,需对吸附过程中的热力学和动力学过程进行理论研究,为提高活性焦的脱除能力提供更多思路与方向。

7.2　实际应用方面

1)如今,活性焦协同脱除净化技术已在工业中大多数脱硫脱硝工艺上应用,但 SO_2的存在会抑制 NO 吸附效果,如何避免 SO_2混入脱硝过程是脱硫脱硝工艺发展的关键。此外,对于活性焦协同脱汞脱有机挥发物的工艺装置研究与应用较少,为使活性焦应用更加广泛、更适用于工业场景,后续需对活性焦协同去除多种污染物的工艺装置进行研发设计并用于实践。

2)对实际应用而言,活性焦需要进行再生利用。而目前的再生方法主要有水洗再生法、热再生法以及微波再生法等。但活性焦水洗再生耗水量大,易造成二次污染;热再生活性焦又易造成活性焦的损耗,需选择合适的热媒介;微波再生法方便简洁但技术不够成熟。组合的水洗超声再生效果较好,但就目前国情而言,该法耗水量大,并伴有大量炭损失。因此,在今后的工作中应多探讨复合再生方法对活性焦再生性能的影响,如微波再生可配合热再生和水洗再生进行研究、热再生过程中更换不同种类的气氛,探索更符合我国国情的再生方法,应用于实际工艺,降低生成与制备的成本。

3)在工艺设备中,吸附塔与解吸塔长距离的气力输送会增加活性焦的损耗,且需根据活性焦的尺寸选择合适的反应器床型,如流化床反应器对内部颗粒磨损作用强,粉状活性焦比颗粒状活性焦更适合此种反应器。此外,在吸附剂制备过程中用到的腐蚀性催化剂,会造成锅炉后续设备的腐蚀和堵塞,如何避免催化剂的腐蚀性需要考虑。而在活性焦联合脱除技术工艺中,其吸附装置庞大,运行成本较高,该技术应向降低装置基本投资及运行操作费用的方向发展,加强新材料、新设备、新工艺的研究。根据我国国情,研究廉价活性焦制造技术,加快新型碳材料和新功能的研制是活性焦应用和发展的大趋势。

4)随着国家对污染物超低排放的要求越来越严格,活性焦协同脱除污染物技术的工艺路线还有待考量。实践应用过程中需根据污染物排放的实际情况规划工艺路线,以达到低能耗、低排放、高效率的绿色发展目标。

活性焦联合脱除技术工艺流程短、无废弃物排放、排烟温度高、占地面积小。可资源化活性焦烟气联合脱除技术是一种干法烟气污染物净化技术,该技术有利于解决硫资源缺乏与燃煤污染环境的矛盾,适用于缺水地区的烟气污染物脱除,推动实现经济可持续性发展,促进节能减排。因此,资源化活性焦烟气污染物联合脱除技术在我国有广阔的应用前景,需要对该技术进一步研究,实现更高效低耗的净化目标。

参考文献(References):

[1] 陈加强. CoO_x-CeO_2改性硫酸浸渍的活性焦去除烟气中的汞和甲醛的试验研究[D]. 长沙:湖南大学, 2018.

[2] 高继贤, 刘静, 翟尚鹏,等. 活性焦(炭)干法烟气净化技术的应用进展[J]. 化工进展, 2011, 30(5):1097-1105.
GAO Jixian, LIU Jing, ZHAI Shangpeng, et al. Application progress of activated coke (carbon) dry gas purification technology [J]. Chemical Industry Progress,2011,30(5):1097-1105.

[3] 彭健, 姚雯. 负载金属氧化物对活性炭脱硫脱硝影响研究进展[J]. 化学工业与工程, 2020, 37(3):10-16,49.
PENG Jian, YAO Wen. Research progress on effects of loaded metal oxides on desulfurization and denitrification of activated carbon[J]. Chemical Industry and Engineering,2020, 37(3):10-16,49.

[4] 李艳芳.活性焦烟气联合脱硫脱硝技术[J]. 煤质技术, 2009(1): 36-39.

中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net

LI Yanfang. Desulfurization and denitration technology of activated coke flue gas[J]. Coal Quality Technology,2009(1): 36-39.

[5] CHEN J, LI C, LI S, et al. Simultaneous removal of HCHO and elemental mercury from flue gas over Co-Ce oxides supported on activated coke impregnated by sulfuric acid. Chemical Engineering Journal, 2018, 338:358-368.

[6] 杨光, 张淑会, 杨艳双. 烧结烟气中气态污染物的减排技术现状及展望[J]. 矿产综合利用, 2021(1):45-56.
YANG Guang, ZHANG Shuhui, YANG Yanshuang. Current status and prospect of emission reduction technology of gaseous pollutants in sintering flue gas[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources,2021(1):45-56.

[7] 薛方明. 燃煤烟气中 SO_2、NO 和 Hg^0同时氧化及脱除实验研究[D]. 保定:华北电力大学, 2014.

[8] LIU D, LI C, WU J, et al. Novel carbon-based sorbents for elemental mercury removal from gas streams: A review[J]. Chemical Engineering Journal. 2020; 391: 123514.

[9] YAN Z, LIU L, ZHANG Y, et al. Activated semi-coke in SO_2 removal from flue gas: Selection of activation methodology and desulfurization mechanism study[J]. Energy & Fuels, 2013,27(6): 3080-3089.

[10] 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 study on desulfurization and denitrification of activated coke[J]. Clean Coal Technology, 2015,21(2): 14-19.

[11] OLSON D G, TSUJI K, SHIRAISHI I. The reduction of gas phase air toxics from combustion and incineration sources using the MET-Mitsui-BF activated coke process [J] Fuel Processing Technology, 2000, 65/66: 393-405.

[12] XIAO Y, PUDASAINEE D, GUPTA R, et al. Elemental mercury reaction chemistry on brominated petroleum cokes [J]. Carbon, 2017,124:89-96.

[13] 李昊, 何选明, 赵璐涵,等. 磷酸-水热耦合活化法制备的活性焦及吸附性能[J]. 煤炭转化, 2019, 42(4):74-79.
LI Hao, HE Xuanming, ZHAO Luhan, et al. Adsorption properties of activated coke prepared by phosphoric acid-hydrothermal coupling activation [J]. Coal Conversion, 2019, 42(4): 74-79.

[14] 周劲松, 王岩, 胡长兴,等. N_2气氛下活性炭的汞吸附性能[J]. 动力工程, 2008(4):625-628.
ZHOU Jinsong, WANG Yan, HU Changxing, et al. Mercury adsorption performance of activated carbon under N_2 atmosphere [J]. Power Engineering,2008(4):625-628.

[15] YANG W, LIU Y, WANG Q, et al. Removal of elemental mercury from flue gas using wheat straw chars modified by Mn-Ce mixed oxides with ultrasonic-assisted impregnation [J]. Chemical Engineering Journal. 2017,326: 169-181.

[16] 李国强, 田福海, 张永发,等.胺化竹木/褐煤活性炭的表面特性及其脱除 SO_2 性能[J]. 新型炭材料, 2014, 29(6): 486-492.
LI Guoqiang, TIAN Fuhai, ZHANG Yongfa, et al. Study on the surface properties of activated carbon from bamboo-wood/lignite [J]. New Carbon Materials,2014,29(6):486-492.

[17] 尹霞, 张慧荣, 郭彦霞,等. 焦化污泥添加对活性焦结构和 Pb^{2+}吸附的影响及机制[J]. 煤炭转化, 2020, 43(2):65-72.
YIN Xia, ZHANG Huirong, GUO Yanxia, et al. Effect and mechanism of coking sludge addition on structure of active coke and adsorption of Pb^{2+}[J]. Coal Conversion,2020, 43(2):65-72.

[18] 张永奇, 房倚天, 黄戒介,等. 活性焦孔结构及表面性质对脱除烟气中 SO_2 的影响[J].燃烧科学与技术, 2004(2): 160-164.
ZHANG Yongqi, FANG Yitian, HUANG Jiejie, et al. Effect of the structure and surface properties of activated coke pores on the removal of SO_2 from flue gas[J]. Combustion Science and Technology, 2004(2):160-164.

[19] YANG L, HUANG T, JIANG X, et al. The effects of metal oxide blended activated coke on flue gas desulphurization[J]. RSC Advances, 2016,6(60):55135-55143.

[20] 李兰廷, 吴涛, 梁大明,等. 活性焦脱硫脱硝脱汞一体化技术[J].煤质技术,2009(3):46-49.
LI Lanting, WU Tao, LIANG Daming, et al. Integrated technology of desulfurization, denitrification and mercury removal of activated coke[J]. Coal Quality Technology,2009(3):46-49.

[21] 张云雷, 孙仲超, 梁大明,等. 活性焦烟气净化反应器研究进展[J]. 洁净煤技术, 2020, 26(4):21-30.
ZHANG Yunlei, SUN Zhongchao, LIANG Daming, et al. Research progress of active coke gas purification reactor[J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(4):21-30.

[22] JU Shangguan, LI Chunhu, MIAO Maoqian, et al. Surface characterization and SO_2 removal activity of activated semi-coke with heat treatment[J]. New Carbon Materials,2008, 23: 37-43.

[23] 安东海, 程星星, 周滨选,等. 准东煤基粉状活性焦对烟气中汞的吸附及再生性能研究[J]. 煤炭学报, 2019, 44(6): 1891-1898.
AN Donghai, CHENG Xingxing, ZHOU Binxuan, et al. Study on adsorption and regeneration of mercury in flue gas from Zhundong coal-based activated Coke [J]. Journal of China Coal Society, 2019, 44(6):1891-1898.

[24] 解强, 张香兰, 李兰廷,等. 活性炭孔结构调节:理论、方法与实践[J]. 新型炭材料, 2005(2):183-190.
XIE Qiang, ZHANG Xianglan, LI Lanting, et al. Pore structure regulation of activated carbon: Theory, method and practice[J]. New Carbon Materials,2005(2):183-190.

[25] WANG T, ZHOU B, LI C, et al. Preparation of powdered activated coke for SO_2 removal using different coals through a one-step method under high-temperature flue gas atmosphere [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2021,153:104989.

[26] 张进华, 孙仲超, 郭良元,等.太西煤制备高强度活性焦试验研究[J]. 洁净煤技术,2014,20(3):66-68,74.
ZHANG Jinhua, SUN Zhongchao, GUO Liangyuan, et al. Experimental study on preparation of high strength activated coke from Taixi coal[J]. Clean Coal Technology,2014,20(3):66-68,74.

[27] FU J, ZHOU B, ZHANG Z, et al. One-step rapid pyrolysis activation method to prepare nanostructured activated coke powder

中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net

[J]. Fuel. 2020,262:116514

[28] CHATTOPADHYAYA G, MACDONALD D G, BAKHSHI N N, et al. Preparation and characterization of chars and activated carbons from Saskatchewan lignite[J]. Fuel Processing Technology, 2006,87(11):997-1006.

[29] LI Y, LU L, LYU S, et al. Activated coke preparation by physical activation of coal and biomass co-carbonized chars[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2021,156:105137.

[30] 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.

[31] 张斌. 活性焦联合脱除 SO_2 和 Hg 的实验研究[D]. 南京:南京师范大学, 2011.

[32] 郝苗苗, 李明华, 王李炜,等. 氨水改性对污泥基活性焦脱硫性能的影响[J]. 化工管理,2021(18):41-42.
HAO Miaomiao, LI Minghua, WANG Liwei, et al. Effect of ammonia modification on desulfurization performance of activated coke based on sludge[J]. Chemical Engineering Management, 2021(18):41-42.

[33] 左嫣然, 易红宏, 唐晓龙,等. 酸碱改性对活性焦烧结烟气脱硫性能的影响[J]. 环境工程学报. 2015, 9(7):3405-3410.
ZUO Yanran, YI Honghong, TANG Xiaolong, et al. Effect of acid-base modification on desulfurization performance of activated coke sintering flue gas[J]. Journal of Environmental Engineering,2015,9(7):3405-3410.

[34] GAO F, YAN H, TANG X, et al. Simultaneous removal of gaseous CO and elemental mercury over Cu-Co modified activated coke at low temperature[J]. Journal of Environmental Sciences, 2021, 101:36-48.

[35] 姚程. 改性活性焦材料的制备方法及在烟气脱硫工程中的应用[J]. 化工管理, 2019(13):190-191,205.
YAO Cheng. Preparation method of modified activated coke material and its application in flue gas desulfurization project[J]. Chemical Industry Management,2019(13):190-191,205.

[36] 建晓朋, 许伟, 侯兴隆,等. 活性炭改性技术研究进展[J]. 生物质化学工程, 2020,54(5):66-72.
JIAN Xiaopeng, XU Wei, HOU Xinglong, et al. Research progress of modification technology of activated carbon[J]. Biomass Chemical Engineering, 2017,54(5):66-72.

[37] HELVACI A, GEYIK S, ÖZGÜR Yazici Z. Activated carbon pruduction and characterization studies from cane by microvave assisted pyrolsis process[J]. Nanoscience and Nanometrology, 2020, 6:1-4.

[38] 王聪聪. 微波辅助活化褐煤及活性焦的制备与脱硫性能研究[D].武汉:武汉科技大学, 2021.

[39] 彭潇. 工业烟气活性焦法联合脱硫脱硝技术研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2013.

[40] 华晓宇. 基于活性焦改性协同脱除二氧化硫和汞机理研究[D].杭州:浙江大学, 2011.

[41] 解炜, 熊银伍, 孙仲超,等. NH_3 改性活性焦脱硝性能试验研究[J]. 煤炭科学技术, 2012, 40(4):125-128.
XIE Wei, XIONG Yinwu, SUN Zhongchao, et al. Experimental study on denitrification performance of NH_3 modified activated coke[J]. Coal Science and Technology,2012, 40(4):125-128.

[42] 游淑淋. 基于活性焦改性脱除煤气中汞的实验研究[D]. 杭州:浙江大学, 2015.

[43] 张振. 粉状活性半焦的快速制备过程及 SO_2 吸附特性研究[D]. 济南:山东大学, 2016.

[44] 张彬, 宋磊. 活性炭材料的孔径结构对 SO_2 吸附性能的影响[J] 华侨大学学报(自然科学版),2014,35(3): 293-298.
ZHANG Bin, SONG Lei. Effect of pore size structure of activated carbon on adsorption properties of SO_2 [J]. Journal of Huaqiao University (Natural Science Edition), 2014, 35(3): 293-298.

[45] 许绿丝. 改性处理活性炭纤维吸附氧化脱除 SO_2/NO_x/Hg 的研究[D]. 武汉:华中科技大学, 2007.

[46] 张颖. 活性焦同时脱硫脱硝试验研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2010.

[47] 付亚利, 张永发, 翟玲玲,等. 非沥青基煤质活性焦脱硫脱硝性能研究[J]. 热力发电, 2016, 45(8):31-36.
FU Yali, ZHANG Yongfa, ZHAI Lingling, et al. Study on desulfurization and denitrification performance of non-asphaltic coal-based activated coke[J]. Thermal Power Generation, 2016, 45(8):31-36.

[48] SUN F, GAO J, ZHU Y, et al. Mechanism of SO_2 adsorption and desorption on co mmercial activated coke[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2011, 28(11):2218-2225.

[49] 朱惠峰. 活性焦的制备及其烟气脱硫的实验研究[D].南京:南京理工大学, 2011.

[50] 刘静, 傅月梅. 活性焦脱硫特性及检测方法研究[J]. 洁净煤技术, 2015, 21(2):113-116.
LIU Jing, FU Yuemei. Research on desulfurization characteristics and detection methods of activated coke[J]. Clean Coal Technology,2015,21(2):113-116.

[51] XIAO Y, LIU Q, LIU Z, et al. Roles of lattice oxygen in V_2O_5 and activated coke in SO_2 removal over coke-supported V_2O_5 catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 82(1/2):114-119.

[52] 杨成龙, 张飒, 李阳,等. 脱硫活性焦水洗再生过程实验研究[J]. 热力发电, 2020, 49(12):89-94.
YANG Chenglong, ZHANG Sa, LI Yang, et al. Experimental study on water washing regeneration process of desulfurization active coke[J]. Thermal Power Generation,2020, 49(12):89-94.

[53] YANG H, SHAN J, LI J, et al. Microwave desorption and regeneration methods for activated carbon with adsorbed radon[J]. Adsorption, 2019, 25:173-185.

[54] 张立强, 崔琳, 王志强,等. 微波再生对活性炭循环吸附 SO_2 的影响[J]. 燃料化学学报, 2014, 42(7):890-896.
ZHANG Liqiang, CUI Lin, WANG Zhiqiang, et al. Effect of microwave regeneration on cyclic adsorption of SO_2 by activated carbon[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2014, 42(7):890-896.

[55] 刘海玉, 樊向黎, 乔晓磊,等. 微波放电对脱硫活性焦循环再生的影响[J]. 中国电机工程学报, 2019, 39(15):4522-4531.
LIU Haiyu, FAN Xiangli, QIAO Xiaolei, et al. Effect of micro-

中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net

wave discharge on recycling of desulfurization activated coke[J]. Proceedings of the CSEE,2019,39(15):4522-4531.

[56] 俞珂. 炽热碳还原法净化 NO_x 的试验研究[J]. 化工环保, 1984(3):130-139,173.

[57] 谭月, 杨柳, 盛重义,等. Mn-Ce 改性活性焦催化剂低温 SCR 性能[J]. 环境工程学报, 2015, 9(11):5515-5520.
TAN Yue, YANG Liu, SHENG Zhongyi, et al. Low temperature SCR performance of Mn-Ce modified activated coke catalyst [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(11):5515-5520.

[58] OGRISECK S, VANEGAS G P G. Experimental investigations of ammonia adsorption and nitric oxide reduction on activated coke [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 160(2): 641-650.

[59] 蔡晶晶, 周亚东, 张强,等. 活性焦一体化脱硫脱硝烟气净化技术应用[J]. 中国环保产业, 2017(5):38-41.
CAI Jingjing, ZHOU Yadong, ZHANG Qiang, et al. Application of activated coke integrated desulfurization and denitrification smoke gas purification technology[J]. China Environmental Protection Industry, 2017(5):38-41.

[60] ZHU Z, LIU Z, LIU S, et al. Adsorption and reduction of NO over activated coke at low temperature [J]. Fuel, 2000, 79(6): 651-658.

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

[62] 李佳璇. 气氛条件对微波辐照 Mn-Fe/AC 催化剂脱硝性能的影响[D].太原:太原理工大学, 2021.

[63] LU P, LI C, ZENG G, et al. Low temperature selective catalytic reduction of NO by activated carbon fiber loading lanthanum oxide and ceria[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010,96(1/2):157-161.

[64] LI C, ZHANG H, GUO Y, et al. Effect of calcite on desulfurization and denitration performance of activated coke and its mechanism[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2021, 49: 554-563.

[65] 胡宇峰, 吴春华, 柏源,等.锰铈负载型活性焦催化剂低温脱硝性能及 SO_2 影响机理研究[J]. 电力科技与环保, 2019, 35(2):42-46.
HU Yufeng, WU Chunhua, BO Yuan, et al. Study on low temperature denitration performance of manganese cerium supported active coke catalyst and influence mechanism of SO_2[J]. Electric Power Technology and Environmental Protection, 2019,35(2): 42-46.

[66] XIE Y, LI C, ZHAO L, et al. Experimental study on Hg^0 removal from flue gas over columnar MnO_x-CeO_2/activated coke[J]. Applied Surface Science, 2015,333:59-67.

[67] TAO S, LI C, FAN X, et al. Activated coke impregnated with cerium chloride used for elemental mercury removal from simulated flue gas [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 210:547-556.

[68] 安东海, 韩晓林, 程星星,等. 不同烟气组分对粉状活性焦吸附汞的影响机理[J].化工学报,2019, 70(4):1575-1582.
AN Donghai, HAN Xiaolin, CHENG Xingxing, et al. Effect mechanism of different flue gas components on adsorption of mercury by powdery active coke[J]. CIESC Journal, 2019, 70(4):1575-1582.

[69] ZENG Q, LI C, LI S, et al. Adsorption and oxidation of elemental mercury from coal-fired flue gas over activated coke loaded with Mn-Ni oxides[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019,26(15):15420-15435.

[70] LI Y H, LEE C W, GULLETT B K. The effect of activated carbon surface moisture on low temperature mercury adsorption [J]. Carbon, 2002, 40(1):65-72.

[71] ZHANG H, ZHAO K, GAO Y, et al. Inhibitory effects of water vapor on elemental mercury removal performance over cerium-oxide-modified semi-coke [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 324:279-286.

[72] ZHANG H, SUN H, ZHAO K, et al. Influences of water vapor and fly ash on elemental mercury removal over cerium-oxide-modified semi-coke[J]. Fuel, 2018, 217:211-217.

[73] LIU M, LI C, ZENG Q, et al. Study on removal of elemental mercury over MoO_3-CeO_2/cylindrical activated coke in the presence of SO_2 by Hg-temperature-programmed desorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 371:666-678.

[74] COSNIER F, CELZARD A, FURDIN G, et al. Hydrophobisation of active carbon surface and effect on the adsorption of water[J]. Carbon, 2005,43(12):2554-2563.

[75] MA J, LI C, ZHAO L, et al. Study on removal of elemental mercury from simulated flue gas over activated coke treated by acid [J]. Applied Surface Science, 2015,329:292-300.

[76] GRANITE E J, PENNLINE H W, HARGIS R A. Novel sorbents for mercury removal from flue gas[J]. Journal of Hazardous Materials, 2000, 39(4):1020-1029.

[77] HUA X Y, ZHOU J S, LI Q, et al. Gas-phase elemental mercury removal by CeO_2 impregnated activated coke[J]. Energy & Fuels, 2010,24(10):5426-5431.

[78] ZHANG X, DONG Y, CUI L, et al. Removal of elemental mercury from coal pyrolysis gas using Fe-Ce oxides supported on lignite semi-coke modified by the hydrothermal impregnation method[J]. Energy & Fuels, 2018, 32(12):12861-12870.

[79] 张华伟, 陈江艳, 赵可,等. Mn/Ce 掺杂改性半焦对模拟煤气中单质汞的脱除性能研究[J]. 燃料化学学报,2016,44(4): 394-400.
ZHANG Huawei, CHEN Jiangyan, ZHAO Ke, et al. Study on removal of elemental mercury from simulated gas by Mn/Ce doped semi-coke[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology,2016, 44(4):394-400.

[80] WU H, LI C, ZHAO L, et al. Removal of gaseous elemental mercury by cylindrical activated coke loaded with CoO_x-CeO_2 from simulated coal combustion flue gas[J]. Energy & Fuels, 2015, 29(10):6747-6757.

[81] ZHAO B, YI H, TANG X, et al. Copper modified activated coke for mercury removal from coal-fired flue gas[J]. Chemical Engineering Journal, 2016,286:585-593.

中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net

[82] HAN D, GAO S, FU Q, et al. Do volatile organic compounds (VOCs) emitted from petrochemical industries affect regional $PM_{2.5}$? [J]. Atmospheric Research, 2018,209:123-130.

[83] FU J, JIN C, ZHANG J, et al. Pore structure and VOCs adsorption characteristics of activated coke powders derived via one-step rapid pyrolysis activation method [J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2020,15(5):e2503.

[84] LI L, SONG J, YAO X, et al. Adsorption of volatile organic compounds on three activated carbon samples: Effect of pore structure [J]. Journal of Central South University, 2012,19:3530-3539.

[85] SIHAIB Z, PULEO F, GARCIA-VARGAS J M, et al. Manganese oxide-based catalysts for toluene oxidation [J]. Applied Catalysis B:Environmental, 2017,209:689-700.

[86] SAQER S M, KONDARIDES D I, VERYKIOS X E. Catalytic oxidation of toluene over binary mixtures of copper, manganese and cerium oxides supported on γ-Al_2O_3 [J]. Applied Catalysis B:Environmental, 2011,103:275-286.

[87] QIE Z, SUN F, ZHANG Z, et al. A facile trace potassium assisted catalytic activation strategy regulating pore topology of activated coke for combined removal of toluene/SO_2/NO [J]. Chemical Engineering Journal, 2020,389:124262.

[88] ZHANG Y, LI C, ZHU Y, et al. Insight into the enhanced performance of toluene removal from simulated flue gas over Mn-Cu oxides modified activated coke [J]. Fuel, 2020,276:118099.

[89] DU X, LI C, ZHAO L, et al. Promotional removal of HCHO from simulated flue gas over Mn-Fe oxides modified activated coke [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018,232:37-48.

[90] SHENG J, LI C, ZHAO L, et al. Efficient removal of HCHO from simulated coal combustion flue gas using CuO-CeO_2 supported on cylindrical activated coke [J]. Fuel, 2017, 197: 397-406.

[91] ZHANG X, XIANG W, WANG B, et al. Adsorption of acetone and cyclohexane onto CO_2 activated hydrochars [J]. Chemosphere, 2020,245:125664.

[92] DING X, JIAO W, YANG Y, et al. Effects of oxygenated groups on the adsorption removal of dibenzofuran by activated coke: Experimental and DFT studies [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021,9(6):106775.

[93] 赵西源. 适于吸附二噁英中孔活性炭的改性研究 [D]. 杭州: 浙江大学,2015.

[94] GUO Y, LI Y, ZHU T, et al. Modeling of dioxin adsorption on activated carbon [J]. Chemical Engineering Journal, 2016,283: 1210-1215.

[95] ZHOU X J, BUEKENS A, LI X D, et al. Adsorption of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans on activated carbon from hexane [J]. Chemosphere, 2016,144:1264-1269.

[96] FELL H J, TUCZEK M. Removal of dioxins and furans from flue gases by non-flammable adsorbents in a fixed bed [J] Chemosphere, 1998, 37(9):2327-2334.

[97] DU X, LI C, ZHANG J, et al. Tunning active oxygen species for boosting Hg^0 removal and SO_2-resistance of Mn-Fe oxides supported on $(NH_4)_2S_2O_8$ doping activated coke [J]. Journal of Hazardous Materials,2023, 441:129882.

[98] 王海斌. 活性焦干法烟气集成净化技术简介 [J]. 冶金管理, 2019(9):155-162.
WANG Haibin. A brief introduction of flue gas integrated purification technology of activated coke drying [J] Metallurgical Management,2019(9):155-162.

[99] 杨莹莉, 郑继旭, 袁仙民,等. 基于活性焦的烧结烟气硫氮协同脱除技术及工程应用[J].冶金能源,2020,39(4):60-64.
YANG Yingli, ZHENG Jixu. YUAN Xianmin, et al. Technology and engineering application of sulfur and nitrogen removal in sintering flue gas based on activated coke [J]. Metallurgical Energy, 2020,39(4):60-64.

[100] TSUJI K, SHIRAISHI I. Combined desulfurization, denitrification and reduction of air toxics using activated coke [J]. Fuel, 1997, 76:555-556.

[101] 陈继辉.移动床法活性焦烟气净化技术研究进展 [J]. 冶金能源,2015,34(6):48-51.
CHEN Jihui. Research progress of active coke gas purification technology by moving bed process [J]. Metallurgical Energy, 2015,34(6):48-51.

[102] 贾建廷. 钢铁生产二噁英减排技术探讨 [J] 山西化工, 2018,38(2):179-181.
JIA Jianting. Discussion on emission reduction technology of dioxins in iron and steel production [J]. Shanxi Chemical Industry,2018,38(2):179-181.

[103] 王新东, 侯长江, 田京雷. 钢铁行业烟气多污染物协同控制技术应用实践[J].过程工程学报,2020,20(9):997-1007.
WANG Xindong, HOU Changjiang, TIAN Jinglei. Application of multi-pollutant Collaborative control technology for flue gas in iron and steel industry [J]. Chinese Journal of Process Engineering,2020,20(9):997-1007.