

煤基氰化物吸附材料研究进展

冯宇^{1,2,3}, 周闯¹, 张立¹

(1.山西新华防化装备研究院有限公司,山西太原 030008;2.太原理工大学 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室,山西太原 030008;3.太原理工大学 煤科学与技术教育部重点实验室,山西太原 030008)

摘要:我国能源资源的赋存特点决定了在今后很长一段时期内,煤都是我国的主要能源。煤炭清洁转化利用以及对煤转化过程中污染物的处理对于我国经济社会的可持续发展和生态环境的保护意义重大。由于煤化工以及诸多煤转化工艺特殊的反应条件和煤特有的元素组成,煤气化煤气、热解尾气和焦炉煤气中都存在氰化物,煤气化、焦化等过程产生的废水和洗涤水同样含有一定量的氰化物,如氢氰酸(HCN)和氯化氰(CNCl)。氢氰酸和氯化氰均为高毒性气体,对含氰气体的吸附净化研究迫在眉睫。论述了净化气态氰基化合物的方法,目前对含氰气体污染源的处理方法主要有:吸收法、燃烧法、催化水解法、吸附法等。以氢氰酸和氯化氰为例,总结了其来源、处理方法和常用吸附材料。分析了活性炭、碳纤维、分子筛、金属有机框架等材料的制备方法和材料特性,目前针对多孔材料吸附剂的研究主要集中在表面改性上,使其在简单物理吸附的基础上增加化学吸附的贡献,提高活性组分负载量和分散程度、调节表面反应活性位点,这样不仅能提高活性炭基吸附剂的吸附容量和性能,且能避免因物理吸附作用力微弱而导致的吸附质脱附。对氰化物吸附材料的发展趋势进行展望,各类材料的研发重点在于:大规模、低成本连续化制备具有均一性和均匀性的吸附材料;提高材料的表面反应活性和结构效能,提高活性组分负载量和吸附容量,防止气相污染物吸附之后脱附;研发高效再生吸附材料,高效回收利用,避免产生有害固废,进而提高吸附材料的综合性能。

关键词:氢氰酸;氯化氰;煤化工;吸附;吸附材料

中图分类号:X511 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2022)07-0042-09

Research progress on adsorption materials for coal based cyanide compounds

FENG Yu^{1,2,3}, ZHOU Chuang¹, ZHANG Li¹

(1. Shanxi Xinhua Chemical Defense Equipment Research Institute Co., Ltd., Taiyuan 030008, China; 2. State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030008, China; 3. Key Laboratory of Coal Science and Technology of Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030008, China)

Abstract: The occurrence characteristics of energy resources in China determine that coal is the main energy in China for a long time in the future. It is of great significance to the sustainable development of China's economy and society and the protection of ecological environment by the clean conversion and utilization of coal and the treatment of pollutants in the process of coal conversion. Due to the special reaction conditions of coal chemical industry and many coal conversion processes as well as the unique element composition of coal, cyanide exists in coal gasification gas, pyrolysis tail gas and coke oven gas. The wastewater and washing water produced by coal gasification and coking also contain a certain amount of cyanide, such as hydrocyanic acid (HCN) and cyanogen chloride (CNCl). Hydrocyanic acid (HCN) is a colorless gas with a slight bitter almond flavor and highly toxic compound, which is easy to disperse in the air. Inhalation of high concentration hydrogen cyanide gas in a short time will cause asphyxia and acute poisoning. Cyanogen chloride (CNCl), soluble in water, is also a highly toxic chemical gas. After being inhaled by the human body, it will cause strong irritation to the eyes and respiratory tract and do strong harm to the human body. Due to its chemical properties and high toxicity, the generation of cyanide containing

收稿日期:2021-11-08;责任编辑:常明然 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.P21110801

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21908156);山西省自然科学基金资助项目(201901D211099,201901D211089);中国博士后科学基金资助项目(2021T140431)

作者简介:冯宇(1991—),男,山西榆次人,副教授,博士。E-mail: sxylfeng@sina.com

引用格式:冯宇,周闯,张立.煤基氰化物吸附材料研究进展[J].洁净煤技术,2022,28(7):42-50.

FENG Yu, ZHOU Chuang, ZHANG Li. Research progress on adsorption materials for coal based cyanide compounds[J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(7): 42-50.



移动阅读

waste gas has brought many hazards to human body and environment. It is urgent to study the adsorption and purification of cyanide containing gas. The methods of purifying gaseous cyano compounds were introduced. At present, the treatment methods of gas pollution sources containing cyanide mainly include absorption method, combustion method, catalytic hydrolysis method, adsorption method and so on. Taking hydrocyanic acid and cyanuric chloride as examples, the sources, treatment methods and common adsorption materials were summarized. The preparation methods and material characteristics of activated carbon, carbon fiber, molecular sieve, metal organic framework and other materials were analyzed. At present, the research on porous material adsorbents mainly focuses on surface modification, so as to increase the contribution of chemical adsorption on the basis of simple physical adsorption, improve the loading and dispersion of active components, and adjust the active sites of surface reaction, which can not only improve the adsorption capacity and performance of activated carbon based adsorbent, but also avoid the desorption of adsorbate caused by weak physical adsorption force. The development trend of cyanide adsorption materials was prospected. The research and development of various materials focus on: Large-scale and low-cost continuous preparation of adsorption materials with uniformity and uniformity, improve the surface reaction activity and structural efficiency of the material, improve the loading capacity and adsorption capacity of active components, and prevent the desorption of gaseous pollutants after adsorption, efficient regeneration of adsorption materials, efficient recycling, avoiding the generation of harmful solid waste, so as to improve the comprehensive performance of adsorption materials.

Key words: hydrocyanic acid; cyanogen chloride; coal chemistry industry; adsorption; adsorption materials

0 引言

我国能源国情可以概括为“富煤、缺油、少气”,虽然近年来在可再生能源大规模应用和“双碳战略”的影响下,煤炭在我国能源结构中的比例持续下降(2020年为56.8%),但其消费量却依然在增长(2014—2020年,煤炭消费量由428 334万t增至498 000万t)^[1]。因此,实现煤炭清洁转化利用以及对煤转化过程中污染物的处理对于我国经济社会可持续发展和生态环境保护意义重大^[2]。

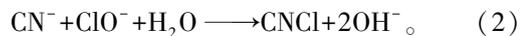
氢氰酸(HCN)是一种无色气体,带有淡苦杏仁味,剧毒,易在空气中均匀弥散,人在短时间内吸入高浓度氰化氢气体会造成窒息和急性中毒^[3-4]。煤主要由碳、氢、氧、氮、磷、硫等元素组成,其中氮质量分数为0.5%~2.5%^[5]。煤气化、热解和焦化过程均会产生氰化物,煤气化煤气、热解尾气和焦炉煤气中都有氰化物^[6-7]。如热解过程中,煤中氮以不同化合物分配到气相、焦油和半焦中,原煤热解导致气相中产生HCN^[8]。而煤气化过程中可发生反应产生HCN:



含HCN废气除了可以由煤转化产生之外,还会产生于以下情况:①生物物质的高温热解^[9],高温热解时,生物物质中木质素与氮反应,释放大量HCN;②矿热电炉尾气^[10],在冶矿设备中,焦炭、矿石在高温环境下发生氧化还原反应,排放大量尾气,其中含有大量HCN;③废气脱硝^[11],在脱除大气污染物之一的NO_x时,伴随发生的副反应会产生HCN;④火灾^[12],如房屋火灾中建筑装饰材料中的含氮有机物燃烧不完全,释放HCN;⑤聚丙烯腈(PAN)

基碳纤维的制造过程^[13],有数据显示每生产1 kg碳纤维,就会产生207.9 g HCN。

煤气化、焦化等过程产生的废水和洗涤水含有一定量的氰化物。焦化废水作为炼焦过程中经过高温干馏、煤气净化和副产品回收等过程而产生的一类成分复杂的高浓度工业有机废水,其中氰化物含量在5%左右^[14-16]。含氰废水通常采用碱性氯化法处理,碱性氯化法以其运行成本低、处理效果稳定等优点被广泛应用于工程应用中^[17],然而在此过程中会发生初级氧化,产生氯化氰(CNCl):



氯化氰(CNCl)可溶于水,属于高毒性化学气体,被人体吸入后会对眼和呼吸道产生强烈刺激作用,对人体危害强烈。环境中CNCl主要来源于氯化法处理含氰废水、氯化胺消毒饮用水以及三聚氰氨生产中未完全聚合的单体,以尾气形式排放到大气和水体中^[18]。

随着我国“碳达峰、碳中和”战略和各类环境保护政策的不断出台,以及社会发展对良好生态环境的切实需求,对煤炭清洁高效利用和煤转化过程中的污染物,特别是具备毒性的含氰气体污染物,如氯化氰、氢氰酸气体的高效处理势在必行,针对其吸附材料的研究也需投入更多精力,因此笔者对含氰废气净化的主要材料进行了综述,并展望下一步发展方向。

1 含氰气体的处理方法现状

目前对含氰气体污染源的处理方法主要有:①吸收法。吸收法是工业中应用最广泛、工艺最成熟的方法,氰化物通过碱液转化CN⁻,再将CN⁻进行

转化,主要方法有碱性氯化法、解吸法、电解氧化法、加压水解法等^[19-21],其中碱性氯化法较为成熟且应用较广泛,但后续的溶液处理成本高,容易造成二次污染;② 燃烧法。含氰废气含有 CO、H₂ 及烃类等可燃组分,因此可以在一定温度和条件下燃烧。目前有直接燃烧与催化燃烧 2 种,直接燃烧需要气体污染物达到一定浓度才能与氧气进行^[22-24]。催化燃烧是有活性氧参与的剧烈氧化作用,主要采用贵金属催化剂、过渡金属催化剂及金属氧化物催化剂等^[25-28]。燃烧法能够保证稳定的处理工艺,热回收效率高,适用于长期处理高浓度、大风量的 HCN 废气,处理后的废气还可以通过简单吸附或吸收法进一步净化,但对于燃烧稳定性的控制要求较高。③ 催化水解法。HCN 的水解是工业催化合成 HCN 的逆反应^[29]。废气中的 HCN 以及共存的 CS、COS 等可在适当催化剂作用下水解为低毒或易于后续处理的物质。目前已见报道的 HCN 催化水解催化剂一般以 Al₂O₃、TiO₂ 等金属氧化物为载体,活性组分包括碱金属、碱土金属氧化物及其盐、贵金属、过渡金属氧化物以及稀土氧化物等。从工业应用情况来看,尽管催化水解是一种非常有应用前景的 HCN 废气净化技术,但国内外很少有专门针对 HCN 净化开发的催化剂,净化效果并不理想。④ 吸附法。吸附法是采用吸附剂对气体中的污染物进行吸附、脱除,以减少 HCN 或 CNCl 的排放浓度、防止其污染的方法^[25]。吸附法又分为物理吸附和化学吸附。物理吸附主要是利用吸附剂材料发达的多孔性特点对 HCN 和 CNCl 进行选择性的吸附,进而达到去除 HCN 和 CNCl 的目的,涉及到范德华力、偶极-偶极相互作用等物理力;化学吸附主要利用吸附剂表面特定的官能团或金属及其氧化物与氰基化合物分子间的化学反应。化学吸附只发生在材料表面,具有更高的选择性,涉及到化学成键、吸附质与吸附剂之间的电子转移。选择合适的吸附剂是 HCN 和 CNCl 吸附处理的核心,活性炭、分子筛和金属氧化物等对气态氰化物均有较强的吸附作用。工业连续处理 HCN 废气时,吸附剂的吸附与脱附应设计合理,才能取得较好的效果。吸附法对脱除条件要求不高,能较彻底清除 HCN,尤其是对低浓度 HCN 的精脱除,吸附法具有不可替代的作用,基于此,笔者主要针对吸附法中所采用的各类吸附剂进行综述和展望。

2 含氰气体吸附材料研究进展

2.1 活性炭基吸附材料

活性炭是一种经特殊处理的炭,具有发达的孔

隙结构。即使是少量的活性炭,也有巨大的表面积,每克活性炭的表面积为 500~1 500 m²^[30]。活性炭材料以其高比表面积、高孔隙率和特殊的孔结构被广泛应用于气态氰化物的吸附和净化。尽管活性炭具有高效吸附剂的基本特性,但基于物理吸附产生的容量有限,许多研究通过对活性炭进行浸渍改性以提高其吸附性能,如活性组分 Cu、Mo、Zn、Cr 和 Ag 等经过活化后均以其对应的氧化物形式存在,氧化物与氢氰酸或氯化氰通过化学反应达到去除毒剂的目的^[25],以铜为例,反应机理为



OLIVER 等^[31]研究了由多孔磺化苯乙烯/二乙烯基苯树脂制备的含铜和无铜浸渍活性炭对空气中 HCN 的去除行为。研究发现,在采用 Cu 浸渍活性炭后,其对 HCN 的吸附性能得到了大幅提升,整体性能和商用 ASC 浸渍活性炭较接近。通过对活性炭为载体的吸附剂进行浸渍改性,贾建国等^[32]发现低浓度的硝酸氧化改性可增加吸附剂表面酸性基团含量、减少碱性基团含量,从而提高活性炭的表面亲水性,但对活性炭本身结构没有影响,制得的浸渍炭催化剂明显提高了对 CNCl 的吸附作用,其作用机理如下:

Cu²⁺为催化剂:



Cr⁴⁺为催化剂:



蒋明等^[33]研究了活性炭基吸附剂,通过过量乙酸铜(Cu(CH₃COO)₂)溶液浸渍法改性,再经干燥、焙烧,即可得到用于吸附 HCN 的改性活性炭吸附剂。研究发现,当吸附剂焙烧温度为 300 ℃、进气空速为 600 h⁻¹时,吸附剂性能最优,对 100×10⁻⁶初始体积分数的 HCN 吸附时间超过了 200 min。同时发现改性炭对 HCN 吸附能力大幅增强,其表面氮元素的原子百分含量约为空白活性炭吸附 HCN 后的 3.5 倍。蒋明^[34]对改性活性炭吸附净化黄磷尾气和密闭电石炉尾气中 HCN 的性能和机理进行了深入研究。结果表明,空白活性炭本身对低浓度 HCN 气体具有一定吸附净化作用,经浸渍碱(NaOH)改性后的活性炭,尤其是加入微量磺化酞菁钴(CoPcS)后的改性活性炭能有效提高其对 HCN 的吸附净化能力。

浸渍有铬、铜和银化合物(Cr-Cu-Ag)的活性炭表现出了优异的吸附性能^[35]。然而毒理学和流行病学研究表明,铬(特别是六价铬)具有致癌特性。因此,研究开发了一种新型的无铬吸附催化复

合物,以取代活性炭催化剂(Cr-Cu-Ag)体系。SZMIGIELSKI等^[36]以李子石为载体,以钼、铜、银盐为浸渍剂,对无铬浸渍活性炭的CNCl吸附性能进行了研究。通过对比发现,含Cr和含Mo浸渍炭的比表面积分别为887和713 m²/g,和纯活性炭(978 m²/g)相比均有所下降。通过固定床穿透测试发现,在床层体积为13.0 cm³时(高度2.5 cm),含Cr和含Mo浸渍炭对初始质量浓度为3 mg/dm³的CNCl的穿透时间分别为47和56 min,这表明所制备的含Mo浸渍炭的吸附效果优于含Cr浸渍炭。另外,由于CNCl能够作为弱物理吸附物质的代表,因此间接表明该含Mo浸渍炭对HCN、COCl₂、AsH₃和PH₃同样具备较好的吸附能力。为进一步提高浸渍活性炭的吸附能力,有学者关注活性炭的表面改性。MAHLE等^[37]研究了采用三乙二胺(TEDA)改性后的铜浸渍炭对CNCl的吸附能力,特别针对TEDA对活性炭表面化学性质及与Cu²⁺之间的协同作用进行了分析。研究发现,TEDA能够影响CNCl与浸渍炭之间的碱催化水解(潮湿条件下)。在乙腈(非水体系)中,CNCl可直接替代TEDA,形成相关的单体、二聚体和三聚体。因此,碱性Cu²⁺浸渍活性组分在TEDA存在时分散度更高,且能更好地与吸附的CNCl反应。测试发现,在20℃、相对湿度50%、CNCl质量浓度4 000 mg/m³、吸附剂质量为20~30 mg、TEDA负载量为0.25 mol/kg时,吸附剂吸附容量可达1.3 mol/kg。

综上所述,有众多学者对活性炭基氰化物吸附剂进行了深入研究。目前针对活性炭基吸附剂的研究主要集中在表面改性上,使其在简单物理吸附的基础上增加化学吸附的贡献,这样不仅能提高活性炭基吸附剂的吸附容量和性能,且能避免因物理吸附作用力微弱而导致的吸附质脱附。此外,虽然含铬吸附剂对氰化物的吸附性能较为优异,但由于铬的毒性对人体和环境的影响,目前主流的研究方向倾向于多元无铬浸渍炭体系。

2.2 碳纤维基吸附材料

对于含氰废气的吸附,除涉及固定源污染源的吸附净化之外,还包括针对高毒氰化物的人体防护研究。针对含氰气体化合物的人体防护,不断出现新的产品需求,如防护服、防护面罩等。在此背景下,许多学者将注意力转向了具有柔性特征的碳纤维基材料上。活性炭纤维是经过活化的含碳纤维,将某种含碳纤维经过高温活化,使其表面产生纳米级孔径,比表面积增大,从而改变其物化特性^[38-39]。活性炭纤维(ACF)是一种新型、高效、多功能的吸附

材料,具有大比表面积(1 000~3 000 m²/g)和丰富的微孔,活性炭纤维具有比粒状活性炭更大的吸附容量和更快的吸附动力学性能,吸、脱附速度快。目前,随着对活性炭纤维的表面结构和性能关系的探索,活性炭纤维的表面改性技术及其在污染物净化领域中的应用研究越来越受到重视。

活性炭纳米纤维SEM图如图1所示,SULLIVAN等^[40]开发了一种电纺活性炭纳米纤维材料(ACNF),ACNF具有总孔隙体积小、孔隙分布窄和含氮量高的特点,作为有毒工业化学品(TICs)吸附剂的潜力巨大。该工作制备ACNF的氮质量分数高达9.6%,有助于形成碱性表面进而增强对酸性气体的吸附能力。与市售活性炭纤维布(ACFC)和商业Calgon BPL活性炭相比,ACNF在干燥N₂中对HCN的吸附能力高于Calgon BPL 4~20倍。ACNF较小的纤维直径(0.2~1.5 μm)为实现更高的传质系数提供了条件,其吸附动力学速率几乎是ACFC的2倍,是Calgon BPL的8倍。ACNF的快速吸附动力学速率和对酸性TICs的高容量为进一步研究ACNF高效吸附剂奠定了基础。

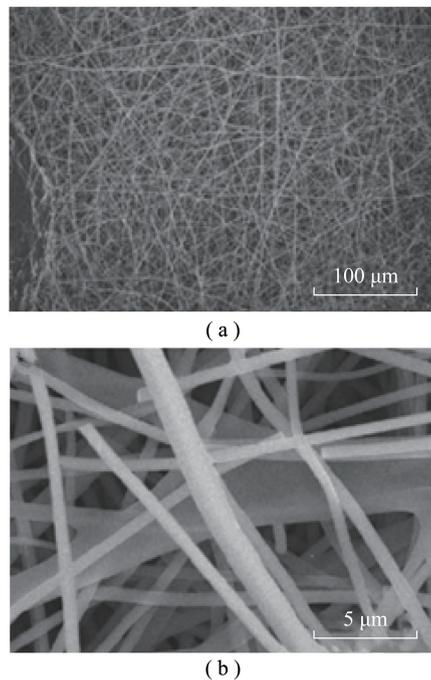


图1 不同放大倍率下活性炭纳米纤维(ACNF)SEM图
Fig.1 SEM images of activated carbon nanofibers(ACNF) at different magnifications

EMAMIPOUR等^[41]研究了市售活性炭纤维布(ACFC)和经功能化二氧化硅纳米颗粒改性的ACFC对HCN的吸附行为。分别测试了未改性和改性ACFC样品在干燥和潮湿气流中吸附HCN的能力。研究发现,未改性的ACFC无法有效吸附

HCN,测试过程中几乎没有检测到其对HCN的吸附行为。经过二氧化硅纳米颗粒改性的每克ACFC对HCN的吸附容量分别达到了4.7和1.6 mg(体积分数 150×10^{-6} HCN干燥空气、体积分数 50×10^{-6} HCN潮湿空气条件下),表明改性后其对HCN的吸附性能显著提高。

碳纤维基材料以其柔性结构、高比表面积和高长径比等特征被广泛应用于气体吸附领域,目前碳纤维基材料对含氰化合物具有一定吸附能力,与活性炭类似,对碳纤维基纤维进行高效表面改性,可有效提高其活性组分负载量、负载均匀性以及吸附容量,碳纤维基材料应用潜力巨大,特别在人体防护服以及有折叠需求的防护材料领域。

2.3 分子筛基吸附材料

分子筛是一种人工合成的具有筛选分子作用的水合硅铝酸盐,有许多孔径均匀的孔道和排列整齐的孔穴,不同孔径的分子筛能够筛分具有不同大小和形状分子^[42-43]。分子筛基吸附材料具有较大的比表面积,吸附能力高、选择性强、耐高温,被广泛应用于气体吸附领域,在废气净化上也日益受到重视。周宛虹等^[44]制备了一种胺基功能化的介孔二氧化硅材料(MCM-41-NH₂)吸附HCN,通过胺基对分子筛表面的修饰,大幅减小MCM-41材料的孔径和比表面积。HCN是小分子的挥发性酸,常温下蒸气压较高,气相HCN以游离态存在,极性较强,易与MCM-41-NH₂材料表面的胺基发生酸碱中和反应,使其被静电场作用力吸附去除,从而表现出优异的选择性吸附效果。此外,史东军^[45]以ZSM-5、MCM-29、MCM-22等微孔分子筛为载体,经铜离子溶液浸渍制备成吸附剂,发现其对HCN的吸附作用也非常明显。NING等^[46]同样采用沸石吸附剂对HCN的脱除进行了研究,采用ZSM-5和Y型分子筛为主体,通过浸渍法将不同金属(Cu、Zn、Co)分别负载在ZSM-5和Y型分子筛上得到了复合吸附剂。对不同吸附剂穿透性能测试结果表明,负载Cu的分子筛对HCN的吸附性能得到了极大提高,HCN最大吸附量接近2.2 mol/mol(以Cu计)。

分子筛基材料具有高比表面积、规则的孔道结构以及表面可调节的丰富酸碱催化活性位,能充分利用物理吸附和化学吸附的作用增强对目标分子的吸附能力。目前,分子筛基材料作为催化剂、吸附剂以及催化剂载体被大量应用于气体吸附和气固反应领域,并且已部分实现工业化应用。未来如何功能化分子筛基材料、定量定向调控分子筛基材料的表面化学性质和孔道结构以满足不同的应用场景,是

下一步研究方向。

2.4 金属有机框架材料

金属-有机框架材料(Metal-Organic Frameworks, MOFs),是由有机配体和金属离子或团簇通过配位键自组装形成的具有分子内孔隙的有机-无机杂化材料^[47]。在MOFs中,有机配体和金属离子或团簇的排列具有明显的方向性,可形成不同的框架孔隙结构,从而表现出不同的吸附性能、光学性质、电磁学性质等^[48],可用于气体吸附、气体储存、气体分离、催化剂等领域。MOFs因其高比表面积和可控的化学功能化能力,吸引了众多学者对其吸附有毒化学品功能进行广泛研究,其中,以DECOSTE等^[49]对MOFs材料用于毒气和化学战毒剂净化的研究最为全面,系统研究了多种MOFs对CNCl的吸附行为。PETERSON等^[50]使用Cu-BTC-氢氧化锆用于CNCl吸附,Cu-BTC表现出优秀的CNCl去除率,达4.7 mmol/g(试验条件CNCl质量浓度4 000 mg/m³、293 K、相对湿度0)。同时发现该复合材料的吸附能力随氢氧化锆含量的增加而降低。此外,在相对湿度80%时,Cu-BTC对氯化氰的吸附能力很弱。同时发现通过TEDA对Cu-BTC改性会提高该材料对CNCl的吸附能力。在同样条件下,该团队研究了分别以Co、Mn、Ni和Zn为活性金属的MOF-74对CNCl的吸附行为^[51](图2),发现相对湿度为0时,Co-MOF-74展现出5.6 mmol/g的吸附性能,随后吸附性能高低顺序依次为Zn-MOF-74、Ni-MOF-74和Mn-MOF-74。此外,UiO-66及胺改性之后的UiO-66-NH₂都表现出了一定的CNCl吸附能力,这也表明MOFs材料具备深入研究的基础和潜力^[8]。

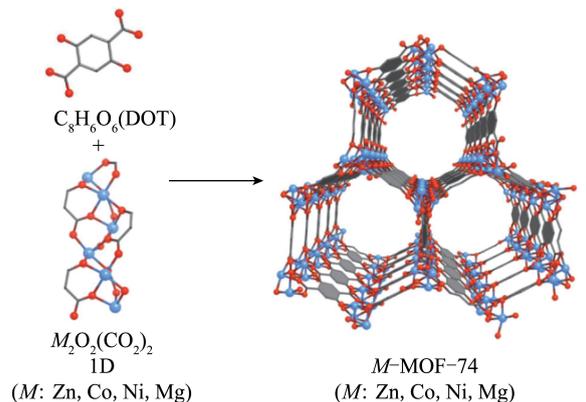


图2 MOF-74金属有机框架材料合成示意

Fig.2 Synthesis of MOF-74 metal organic framework material

作为近年来气体吸附分离、多相催化领域的热点研究方向,MOFs材料吸引了广泛关注并得到了深入研究。MOFs材料展现出了对氰化物(HCN、

CNCl)较好的吸附能力,但其吸附容量还有一定的提升空间。此外,如何降低 MOFs 材料的制备成本,实现其规模化、均匀性制备是成功应用该材料的关键。

2.5 其他吸附材料

由于特殊的电子层结构和物理特性,铜的化合物被广泛用作浸渍剂来增强碳基过滤介质对 HCN 的去除效率,但目前对相关反应机理的研究还有待继续开展。

针对此问题,LIANG 等^[52]对纯铜、氧化铜(CuO

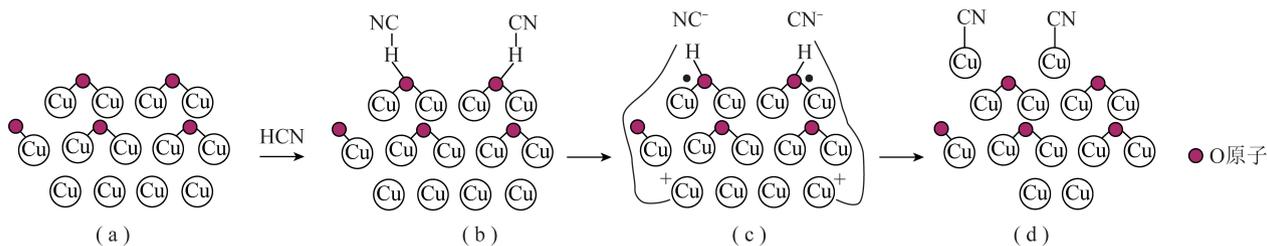


图3 HCN在Cu@Cu₂O核壳催化剂上的反应机理示意

Fig.3 Schematic diagram of reaction mechanism of HCN upon Cu@Cu₂O catalyst with core-shell structure

LI 等^[53]深入研究了焙烧态镍/铝类水滑石(Ni/Al LDOs)的脱HCN性能,并考察了不同Ni/Al比对吸附剂性能的影响。研究发现,当Ni/Al比为4时,Ni/Al LDOs展现出了最佳的HCN吸附性能(吸附效率98%),这是由于该Ni/Al比下生成了金属氧化物NiO和Al₂O₃,且该材料具备高比表面积(178 m²/g)和较小的孔径(5.46 nm)。红外光谱和CO₂-TPD表明,该材料表面存在的弱碱性位和Ni—O键能和CN⁻发生化学吸附形成[Ni(CN)₄]²⁻,有助于吸附材料对HCN的高效吸附。

GLOVER 等^[54]采用复合过渡金属氧化物(MnFe₂O₄、NiFe₂O₄、CoFe₂O₄)作为CNCl的吸附材料进行了研究。复合过渡金属氧化物尖晶石铁氧体的吸附行为表明,这些材料很容易吸附干燥空气中的氯化氰,其吸附曲线表明物理吸附并不是CNCl吸附的唯一途径。傅立叶红外表征结果表明,Mn和Co样品与CNCl反应形成了氨基甲酸酯等物质,并且物理吸附的CNCl也存在于颗粒上。吸附剂表面存在的吸附水和OH基团的强烈作用是HCN吸附的主要原因,在没有表面OH基团和吸附水的情况下,材料的CNCl容量显著降低。此外,由固定床测试可知,CNCl的吸附依赖于具有尖晶石结构的金属氧化物,MnFe₂O₄和CoFe₂O₄颗粒比NiFe₂O₄颗粒具有更高活性,MnFe₂O₄吸附机理如图4所示。

HOU 等^[55]以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为结构导向剂和沉淀剂,采用水热法合成了具有多

和Cu₂O)和具有一定尺寸和组成的核壳纳米颗粒Cu@Cu₂O的脱氰性能进行了研究,如图3所示。提出了一种协同反应机制,认为具有核壳结构的Cu@Cu₂O纳米颗粒展示了一定的几何结构优势,具有更好的反应倾向。在这种几何结构中,协同反应机制可用于引导化学反应沿特定路径进行,避免涉及水和活性炭介质的副反应。这种具有新型结构的材料作为下一代浸渍剂显示出了巨大的前景,能够吸附和钝化高挥发性物质,改善活性炭等材料对这些物质的吸附能力。

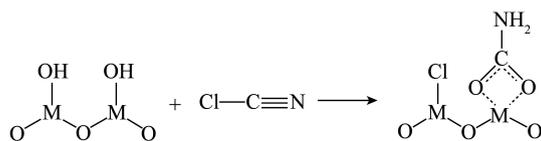


图4 HCN在MnFe₂O₄催化剂上的反应机理示意

Fig.4 Schematic diagram of reaction mechanism of HCN upon MnFe₂O₄ catalyst with core-shell structure

层复合结构的 γ -AlOOH。通过改变硝酸铝和CTAB的物质的量比,得到了不同的产物结构。研究了CTAB浓度、反应温度、反应时间以及Al³⁺/CTAB物质的量比对产物形貌的影响。研究表明, γ -AlOOH结构比表面积约75.02 m²/g。10 mg γ -AlOOH体系可从模拟源中去除45.3%的HCN(1.68 μ g/mL)。其吸附是由于材料中的B酸(Al—OH \cdots NCH)、L酸(Al³⁺ \cdots NCH)、L碱(Al—O—Al或H \cdots HCN)活性位与HCN结合所产生的作用力。当0.03 mg/cig γ -AlOOH与卷烟纸结合时,8.12%的HCN能够被吸附。这些结果表明层状 γ -AlOOH结构可用于去除剧毒污染物溶液和有害香烟烟雾中的HCN。

金属氧化物,特别是过渡金属氧化物(或复合过渡金属氧化物)在气体吸附和气固催化领域显示出了一定特点,这归因于过渡金属特殊的电子结构。当金属氧化物作为含氰化合物的吸附材料时,活性组分的团聚是制约其性能提升的关键因素,如何与分子筛、碳纤维、活性炭等高比表面积和孔隙率的材料相结合,提高金属氧化物的分散度是研究重点。

3 结语与展望

煤炭转化过程中产生的氢氰酸(HCN)和氯化氰(CNCl)不仅会对大气和水体造成污染,更会极大威胁到人类健康。吸附剂或催化剂对于氰化物的净化过程是典型的气固反应过程,主要包括物理吸附和化学反应2个过程,这对吸附材料提出了高比表面积、高孔隙率和高动力学反应速度的要求,基于此,研发氰化物吸附材料的重点在优异的孔隙结构和表面化学反应活性。除活性炭、碳纤维、分子筛、金属有机框架结构、金属氧化物、层状双金属氢氧化物(氧化物)等吸附材料,目前还有诸多具备高比表面积、孔隙率、表面能量和特色孔道结构的材料(如共价有机框架材料、Mxene、碳纳米管、石墨烯等)被用于气体吸附分离和净化领域,在实验室规模上均呈现出了较好的吸附性能和下一步研究潜力。然而,各类材料仍然存在一定问题,如活性组分在活性炭和分子筛内部的分散度不可控,容易产生活性组分的聚集;碳纤维能够负载的活性组分的量较小等。此外,各类材料在规模放大和均一性制备要求下的性能能否保持、能否连续化生产降低成本,都成为其大规模应用前需深入和系统研究的关键问题。未来,针对氢氰酸和氯化氰吸附净化的高效吸附材料研发和应用需求会越发紧迫。

未来关于氢氰酸和氯化氰净化吸附材料的研发重点在于:①如何大规模、低成本的连续化制备具备均一性和均匀性的吸附材料;②如何进一步提高材料的表面反应活性和结构效能,提高活性组分负载量和吸附容量,同时要防止气相污染物吸附之后的脱附;③如何使现有材料高效再生,回收利用,避免产生有害固废,进而提高吸附材料的综合性能。

参考文献(References):

- [1] 程松涛.中国加速推进能源绿色转型[J].生态经济,2021,37(10):9-12.
CHENG Songtao. China accelerates green energy transformation [J]. Ecological Economy, 2021, 37(10): 9-12.
- [2] 庄贵阳.我国实现“双碳”目标面临的挑战及对策[J].人民论坛,2021(18):50-53.
ZHUANG Guiyang. Challenges and countermeasures for China to achieve the goal of "double carbon" [J]. People's Tribune, 2021(18): 50-53.
- [3] YE Pingwei, LUAN Zhiqiang, LI Kai, et al. The use of a combination of activated carbon and nickel microfibers in the removal of hydrogen cyanide from air [J]. Carbon, 2009, 47(7): 1799-1805.
- [4] DAGAUT Philippe, GLARBORG Peter, ALZUETA Maria. The oxidation of hydrogen cyanide and related chemistry [J]. Progress in

- Energy and Combustion Science, 2008, 34(1): 1-46.
- [5] 林建英.煤及煤岩显微组分热解、气化过程中氮的迁移机理[D].太原:太原理工大学,2006.
- [6] 段锦章.煤气化废水处理工艺流程研究[J].中国资源综合利用,2018,36(6):58-60.
DUAN Jinzhang. Study on the technological process of coal gasification wastewater treatment [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2018, 36(6): 58-60.
- [7] 王辅臣,于广锁,龚欣,等.大型煤气化技术的研究与发展[J].化工进展,2009,28(2):173-180.
WANG Fucheng, YU Guangsuo, GONG Xin, et al. Research and development of large-scale coal gasification technology [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2009, 28(2): 173-180.
- [8] 田斌.煤分级热解气化基础研究[D].青岛:中国石油大学(华东),2017.
- [9] YUAN Shuai, ZHOU Zhijie, LI Jun, et al. HCN and NH₃(NO_x precursors) released from biomass and soybean cake under rapid pyrolysis [J]. Energy & Fuels, 2010, 24(11): 6166-6171.
- [10] NING Ping, WANG Xiangyu, BART Hans-Jörg, et al. Removal of phosphorus and sulfur from yellow phosphorus off-gas by metal-modified activated carbon [J]. Journal of Cleaner Production, 2011, 19(13): 1547-1552.
- [11] 苏亚欣, GATHITU Benson, CHEN Weiyin. Fe₂O₃ 控制再燃脱硝中间产物 HCN [J]. 环境科学学报, 2011, 31(6): 1181-1186.
SU Yaxin, GATHITU Benson, CHEN Weiyin. HCN control by Fe₂O₃ during re-burning of waste tires [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2011, 31(6): 1181-1186.
- [12] DUQUESNE Sophi, BARS Michel, BOURBIGOT Serge, et al. Analysis of fire gases released from polyurethane and fire-retarded polyurethane coatings [J]. Journal of Fire Sciences, 2000, 18(6): 456-482.
- [13] RAHAMAN M S A, ISMAIL A F, MUSTAFA A. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber [J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92(8): 1421-1432.
- [14] 张润楠,范晓晨,贺明睿,等.煤气化废水深度处理与回用研究进展[J].化工学报,2015,66(9):3341-3349.
ZHANG Runnan, FAN Xiaocheng, HE Mingrui, et al. Research progress on deep treatment and reclamation of coal gasification wastewater [J]. CIESC Journal, 2015, 66(9): 3341-3349.
- [15] 李得第,刘建忠,吴红丽,等.煤气化废水组分特征分析[J].煤炭技术,2017,36(9):289-291.
LI Dedi, LIU Jianzhong, WU Hongli, et al. Analysis on component characteristics of coal gasification wastewater [J]. Coal Technology, 2017, 36(9): 289-291.
- [16] 李磊,何国锋,吕向阳,等.煤气化废水制备水煤浆的成浆特性研究[J].煤炭转化,2021,44(1):65-71.
LI Lei, HE Guofeng, LYU Xiangyang, et al. Slurry property of coal water slurry prepared from coal gasification wastewater [J]. Coal Conversion, 2021, 44(1): 65-71.
- [17] 王洋,王宝山,高慧娟,等.碱性氯化法处理某金矿遗留含氰废水[J].中国有色冶金,2020,49(1):69-72.
WANG Yang, WANG Baoshan, GAO Huijuan, et al. Treatment

- of cyanide-containing wastewater from a gold mine by alkaline chlorination process[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2020, 49(1):69-72.
- [18] PETERSON Gregory, DECOSTE Jared, FATOLLAHI-FARD Farzin, et al. Engineering UiO-66-NH₂ for toxic gas removal[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(2):701-707.
- [19] 黎松强, 赖利超, 林德云, 等. 二硫氰基甲烷杀菌剂生产废水处理工艺研究[J]. *嘉应学院学报*, 2010, 28(2):46-51.
LI Songqiang, LAI Lichao, LIN Suiyun, et al. Research on technology for the methylene-(bis)thiocyanate disinfectant produce dispose of waste water[J]. *Journal of Jiaying University*, 2010, 28(2):46-51.
- [20] 伊志豪, 孙杰, 李吉刚, 等. 气相中氰化氢消除研究进展[J]. *精细化工*, 2021, 38(1):62-70.
YI Zhihao, SUN Jie, LI Jigang, et al. Research progress of removal of hydrogen cyanide in gas phase[J]. *Fine Chemicals*, 2021, 38(1):62-70.
- [21] 雷军, 王先厚, 张清建, 等. 工业废气中氰化氢脱除技术的工业应用研究[J]. *天然气化工(C1化学与化工)*, 2016, 41(3):82-85.
LEI Jun, WANG Xianhou, ZHANG Qingjian, et al. Application research of HCN removal technology in industrial waste gases[J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2016, 41(3):82-85.
- [22] SCHAFFER S, BONN B. Hydrolysis of HCN as an important step in nitrogen oxide formation in fluidized combustion; Part II. Heterogeneous reactions involving limestone[J]. *Fuel*, 2002, 81:1641-1646.
- [23] 马兰, 赵红阳, 张忠良, 等. 聚丙烯腈碳纤维生产工艺中含氰废气治理[J]. *炭素技术*, 2002(5):37-39.
MA Lan, ZHAO Hongyang, ZHANG Zhongliang, et al. Treatment of HCN-containing exhaust gases generated in production of pan based carbon fibers[J]. *Carbon Techniques*, 2002(5):37-39.
- [24] 日挥株式会社, 日产苏德-凯米触媒株式会社. 混合气体中的氰化氢和/或氰化物的转化方法:1273595[P]. 2000-11-15.
- [25] 蒋明, 宁平, 王重华, 等. 含氰化氢废气治理研究进展[J]. *化工进展*, 2012, 31(11):2563-2569.
JIANG Ming, NING Ping, WANG Chonghua, et al. Research progress of HCN-containing exhaust gas treatment[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2012, 31(11):2563-2569.
- [26] 凌立成, 张奉民, 李开喜, 等. 铂铈催化剂脱除含 HCN 废气的方法:CN1404904A[P]. 2003-03-26.
- [27] 凌立成, 张奉民, 李开喜, 等. 铂铈钨催化剂脱除含 HCN 废气的方法:CN1404900A[P]. 2003-03-26.
- [28] 凌立成, 张奉民, 李开喜, 等. 一种铂铈催化剂脱除含 HCN 废气的方法:CN1404905A[P]. 2003-03-26.
- [29] 刘娜, 宁平, 李凯, 等. HCN、COS 和 CS₂ 催化水解及其水解产物协同净化的研究进展[J]. *化工进展*, 2018, 37(1):301-310.
LIU Na, NING Ping, LI Kai, et al. Research progress in catalytic hydrolysis of HCN, COS and CS₂ and synergetic purification of hydrolysates[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37(1):301-310.
- [30] 周显青, 潘鹏云, 张玉荣, 等. 基于稻壳灰的高吸收性活性炭制备工艺的优化及其产品性能分析[J]. *河南工业大学学报(自然科学版)*, 2020, 41(6):84-90.
ZHOU Xianqing, PAN Pengyun, ZHANG Yurong, et al. Optimization of the preparation technology of high absorbency activated carbon based on rice husk ash and its product performance analysis[J]. *Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition)*, 2020, 41(6):84-90.
- [31] OLIVER Terzić, JUGOSLAV Krstić, ALEKSANDAR Popović, et al. Synthetic activated carbons for the removal of hydrogen cyanide from air[J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2005, 44(11):1181-1187.
- [32] 贾建国, 李闯, 朱春来, 等. 活性炭的硝酸表面改性及其吸附性能[J]. *炭素技术*, 2009, 28(6):11-15.
JIA Jianguo, LI Chuang, ZHU Chunlai, et al. Surface modification and adsorption property of activated carbon by HNO₃[J]. *Carbon Techniques*, 2009, 28(6):11-15.
- [33] 蒋明, 宁平, 王重华, 等. 改性活性炭吸附脱除氰化氢[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2012, 43(8):3294-3299.
JIANG Ming, NING Ping, WANG Chonghua, et al. Adsorption removal of hydrogen cyanide by modified activated carbon[J]. *Journal of Central South University*, 2012, 43(8):3294-3299.
- [34] 蒋明. 改性活性炭吸附净化低浓度 HCN 废气的研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2009.
- [35] 孙昊, 赵大力, 金彦任, 等. 活性炭孔隙结构对炭基金属氧化物催化剂 HCN 防护性能的影响[J]. *林产化学与工业*, 2020, 40(3):39-44.
SUN Hao, ZHAO Dali, JIN Yanren, et al. Effect of pore structure on HCN defence performance of activated carbon supported metallic oxide catalyst[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2020, 40(3):39-44.
- [36] SZMIGIELSKI Radoslaw, ZIETEK Stefan, SWIATKOWSKI Andrzej, et al. Non-carcinogenic carbon sorbents for respiratory protection[J]. *Journal Hazardous Materials*, 2009, 163(2/3):471-474.
- [37] MAHLE John, PETERSON Gregory, SCHINDLER Bryan, et al. Role of TEDA as an activated carbon impregnant for the removal of cyanogen chloride from air streams; Synergistic effect with Cu(II)[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(47):20083-20090.
- [38] 罗伟莉, 王雯雯, 潘权稳, 等. 基于活性碳纤维毡复合吸附剂的储热性能[J]. *化工学报*, 2021, 72(S1):554-559.
LUO Weili, WANG Wenwen, PAN Quanwen, et al. Heat storage performance of composite adsorbent with activated carbon fiber[J]. *CIESC Journal*, 2021, 72(S1):554-559.
- [39] 程绿竹, 王宗乾, 王邓峰, 等. 高中空生物质活性碳纤维制备及其对亚甲基蓝的吸附性能[J]. *纺织学报*, 2021, 42(2):129-134.
CHENG Lvzhu, WANG Zongqian, WANG Dengfeng, et al. Preparation of highly hollow biomass-based activated carbon fiber and its adsorption property to methylene blue[J]. *Journal of Textile Research*, 2021, 42(2):129-134.

- [40] SULLIVAN P, MOATE J, STONE B, et al. Physical and chemical properties of PAN-derived electrospun activated carbon nanofibers and their potential for use as an adsorbent for toxic industrial chemicals[J]. *Adsorption*, 2012, 18(3/4): 265-274.
- [41] EMAMIPOUR H, JOHNSEN D L, ROOD M J, et al. Novel activated carbon fiber cloth filter with functionalized silica nanoparticles for adsorption of toxic industrial chemicals[J]. *Adsorption*, 2015, 21(4): 265-272.
- [42] 侯慧琳, 蒋荣立, 陈学帅, 等. ZSM-5 分子筛的合成与应用研究进展[J]. *天然气化工 (C1 化学与化工)*, 2021, 46(5): 7-12.
HOU Huilin, JIANG Rongli, CHEN Xueshuai, et al. Research progress in synthesis and application of ZSM-5 zeolites[J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2021, 46(5): 7-12.
- [43] 魏鹏程, 田凯歌, 李芹, 等. 石脑油用吸附脱硫分子筛的改性研究进展[J]. *石化技术与应用*, 2021, 39(5): 378-383.
WEI Pengcheng, TIAN Kaige, LI Qin, et al. Progress on modification of adsorption and desulfurization molecular sieves for naphtha[J]. *Petrochemical Technology & Application*, 2021, 39(5): 378-383.
- [44] 周宛虹, 孙文梁, 王律, 等. 胺基修饰的介孔二氧化硅选择性降低卷烟烟气中的氢氰酸[J]. *烟草科技*, 2013(4): 42-45.
ZHOU Wanhong, SUN Wenliang, WANG Lyu, et al. Selectively reducing HCN delivery in mainstream cigarette smoke with amino-functionalized mesoporous silica materials[J]. *Tobacco Science & Technology*, 2013(4): 42-45.
- [45] 史东军. 介孔/微孔分子筛选择催化燃烧含氧废气研究及其工业应用[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
- [46] NING Ping, QIU Juan, WANG Xueqian, et al. Metal loaded zeolite adsorbents for hydrogen cyanide removal[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(4): 808-814.
- [47] 柳浩, 赵嘉欣, 张耘箫, 等. 基于金属有机框架的光子晶体制备与应用研究进展[J]. *复合材料学报*, 2021, 38(10): 3162-3170.
LIU Hao, ZHAO Jiixin, ZHANG Yunxiao, et al. Research progress in the preparation and application of photonic crystals based on metal-organic framework[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(10): 3162-3170.
- [48] 顾波, 秦志宏, 杨小芹, 等. 基于 MOFs 超级电容器电极材料研究进展[J]. *功能材料*, 2021, 52(9): 9043-9050.
GU Bo, QIN Zhihong, YANG Xiaoqin, et al. Research progress of electrode materials for supercapacitors based on MOFs[J]. *Journal of Functional Materials*, 2021, 52(9): 9043-9050.
- [49] DECOSTE Jared, PETERSON Gregory. Metal-organic frameworks for air purification of toxic chemicals[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(11): 5695-5727.
- [50] PETERSON Gregory, ROSSIN Joseph, DECOSTE Jared, et al. Zirconium hydroxide-metal-organic framework composites for toxic chemical removal[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(15): 5462-5469.
- [51] GLOVER Grant, PETERSON Gregory, SCHINDLER Bryan, et al. MOF-74 building unit has a direct impact on toxic gas adsorption[J]. *Chemical Engineering Science*, 2011, 66(2): 163-170.
- [52] LIANG Septmus, WANG Shiliang, PEDERSEN David, et al. Adsorption of HCN onto copper@copper-oxide core-shell nanoparticle systems[J]. *Adsorption Science Technology*, 2009, 27(4): 349-361.
- [53] LI Yingjie, ZHAO Qian, YANG Huai, et al. Adsorption performance of gaseous HCN on Ni/Al hydrotalcite-derived oxides[J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2019, 52(5): 392-400.
- [54] GLOVER Grant, DE COSTE Jared, SABO Daniel, et al. Chemisorption of cyanogen chloride by spinel ferrite magnetic nanoparticles[J]. *Langmuir*, 2013, 29(18): 5500-5507.
- [55] HOU Hongwei, YOU Zhu, TANG Gangling, et al. Lamellar γ -AlOOH architectures: Synthesis and application for the removal of HCN[J]. *Materials Characterization*, 2012, 68: 33-41.