

DOI: 10.19666/j.rlfed.202510025

燃煤烟气污染物低温氧化吸附实验研究

毛奕升, 叶华锋

(广东电力发展股份有限公司, 广东 广州 510000)

[摘要] 【目的】燃煤烟气多污染物在活性炭上的低温($-20\sim-40\text{ }^{\circ}\text{C}$)氧化吸附可实现其一体化脱除, 具有良好的应用前景和环境效益。【方法】在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的低温条件下, 分别研究了惰性气氛和模拟烟气中分级孔活性炭、煤基活性炭和 2 种椰壳活性炭对 NO 和 SO_2 的吸附过程。【结果】实验结果表明, 惰性气氛下, 4 种活性炭对 NO 的吸附性能较弱, 饱和氮容低于 0.07 mg/g ; 吸附 SO_2 的饱和硫容为 $31.70\sim 57.07\text{ mg/g}$ 。在模拟烟气条件下, O_2 的氧化作用使得活性炭的饱和氮容提高了 3 个数量级, 饱和硫容提高了 2~5 倍, 性能最优的椰壳活性炭-2 的饱和氮容可达 175.70 mg/g , 饱和硫容可达 320.65 mg/g 。DFT 计算表明, 锯齿形边缘碳模型上 NO、 SO_2 及其氧化物的吸附结合能遵循 $\text{NO}_2>\text{SO}_3>\text{SO}_2>\text{NO}$ 的顺序, 表明 NO 和 SO_2 被氧化为 NO_2 和 SO_3 后, 其在活性炭表面的吸附能力得到显著增强。【结论】研究结果可为低温条件下燃煤烟气中 NO 和 SO_2 的一体化吸附脱除提供重要的理论依据。

[关键词] 活性炭; 低温吸附; 饱和氮容; 饱和硫容; 密度泛函理论

[引用本文格式] 毛奕升, 叶华锋. 燃煤烟气污染物低温氧化吸附实验研究[J]. 热力发电, 2026, 55(6): 175-183. MAO Yisheng, YE Huafeng. Experimental study on low-temperature oxidation and adsorption of pollutants in coal-fired flue gas[J]. Thermal Power Generation, 2026, 55(6): 175-183.

Experimental study on low-temperature oxidation and adsorption of pollutants in coal-fired flue gas

MAO Yisheng, YE Huafeng

(Guangdong Electric Power Development Co., Ltd., Guangzhou 510000, China)

Abstract: [Objective] The low-temperature ($-20\sim-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) oxidation adsorption of multiple pollutants from coal-fired flue gas onto activated carbons enables their integrated removal, which has promising application prospect and environmental benefits. [Methods] This article studied the adsorption processes of NO and SO_2 by four activated carbons (graded-pore activated carbon, coal-based activated carbon, and two coconut shell-based activated carbons) in inert atmosphere and simulated flue gas under low temperature conditions of $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. [Results] The experimental results showed that in an inert atmosphere, the adsorption performance of the four activated carbons for NO was weak, with a saturated nitrogen capacity of less than 0.07 mg/g , and the saturated sulfur capacity for adsorbing SO_2 was $31.70\sim 57.07\text{ mg/g}$. In simulated flue gas conditions, the presence of O_2 increased the saturated nitrogen capacity of activated carbons by three orders of magnitude and the saturated sulfur capacity by 2~5 times. The optimal coconut shell activated carbon-2 had a saturated nitrogen capacity of 175.70 mg/g and a saturated sulfur capacity of 320.65 mg/g . Density functional theory (DFT) calculations show that the adsorption binding energies of NO, SO_2 , and their oxides on the zigzag edge carbon model follow the order of $\text{NO}_2>\text{SO}_3>\text{SO}_2>\text{NO}$. After NO and SO_2 are oxidized by O_2 into NO_2 and SO_3 , their adsorption on activated carbon surfaces is significantly enhanced. [Conclusion] The research results can provide an important theoretical basis for the integrated adsorption and removal of NO and SO_2 in coal-fired flue gas under low temperature conditions.

Key words: activated carbon; low-temperature adsorption; saturated nitrogen capacity; saturated sulfur capacity; density functional theory

收稿日期: 2025-10-15 修回日期: 2025-12-03 接受日期: 2025-12-12

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2022YFB4100203)

Supported by: National Key Research and Development Program (2022YFB4100203)

第一作者简介: 毛奕升 (1985), 男, 高级工程师, 主要从事火力发电厂生产运行、检修管理工作, saintseed@163.com。

SO₂ 和 NO 是常见的大气污染物, 会引发呼吸道、心肺等相关疾病, 也会对环境造成极大的危害^[1]。为减少 NO 和 SO₂ 的排放, 我国已经开展了多种技术路径探索。相较于常规技术, 燃煤污染物低温 (−20~−40 °C) 深度一体化脱除技术 (COAP 技术) 可协同氧化吸附脱除多污染物, 其核心工艺流程为: 烟气除尘后经冷却塔冷却至目标低温, 进入净化塔协同氧化吸附去除 SO₂、NO_x、SO₃、卤化物、Hg 及其他重金属、二噁英、VOCs 等污染物, 以近零排放标准排放; 脱除物经回收净化后可资源化利用。该技术无需石灰石、尿素及脱硝催化剂, 无脱硫废水、氨逃逸等二次污染, 还能回收硫与烟气水分, 兼具应用前景与经济环保效益^[2], 而高效低温吸附剂的研发是实现该技术的关键。

目前, 碳基吸附剂^[3]、金属基吸附剂^[4]等的应用已获得广泛关注和研究^[5]。金属基吸附剂成本较高、工作温度范围窄以及可回收性差等问题, 限制了其

在实际生产中的应用^[4]。碳基吸附剂不仅成本低、可回收性良好, 还具有物化特性稳定、表面官能团丰富、孔隙结构发达等特点, 使得气体污染物更容易在碳表面被吸附^[6]。其中活性炭制备工艺简单、成本低廉, 是一种非常有潜力的吸附材料^[7-8], 但关于其在不高于−20 °C 的低温下对 NO 和 SO₂ 的吸附特性及关键影响机制研究较少。

本研究以典型的煤基活性炭和椰壳活性炭为研究对象, 通过−20 °C 下的低温吸附实验分别探索了惰性气氛和模拟烟气中 4 种活性炭对 NO 和 SO₂ 的吸附性能, 进一步结合密度泛函理论 (DFT) 计算, 阐释了 O₂ 对 NO 和 SO₂ 低温吸附特性的影响机制。

1 实验方法

1.1 仪器与设备

实验采用的主要仪器和设备如表 1 所示。

表 1 实验仪器与设备
Tab.1 Experimental instruments and equipment

仪器名称	生产厂家	型号
水平管式炉	合肥科晶有限公司	OTF-1200X
低温反应釜	上海力辰邦西仪器科技有限公司	LC-DFY-30/40
电子天平	梅特勒托利多集团公司	XS105
电热鼓风干燥箱	力辰科技有限公司	GZX-9070 MBE
比表面积及微孔分析仪	贝士德仪器科技有限公司	BSD-660M
X 射线衍射仪	日本岛津有限公司	Thermo Scientific K-Alpha
在线质谱分析仪	英国 TILON 公司	LC-D200M

1.2 活性炭制备

1) 分级孔活性炭 将一定量低阶原煤颗粒放置到水平管式炉中, 在 N₂ 保护下以 10 °C/min 的升温速率升至 750 °C 后, 将气体切换至水蒸气, 通入流速为 100 mL/min, 恒温 2 h 后在 N₂ 气氛中冷却至室温。

2) 煤基活性炭 将一定量烟煤大颗粒放置到水平管式炉中, 在 N₂ 保护下以 10 °C/min 的速率升温至 500 °C 后恒温 1 h 进行碳化; 进一步以 10 °C/min 的速率升温至 750 °C, 并将部分惰性气体切换至 100 mL/min 的水蒸气, 恒温 2 h 后在 N₂ 气氛中冷却至室温。

3) 椰壳活性炭 将一定量椰壳颗粒放置到水平管式炉中, 在 400 mL/min 的 N₂ 气氛下以 1.5 °C/min 的升温速率升至 650 °C 碳化 1 h。再以 1.5 °C/min 的升温速率升至 750 °C 后, 将气体切换至水蒸气, 通

入流速为 100 mL/min, 恒温 2 h 后在 N₂ 气氛中冷却至室温。根据所用椰壳原料的差异, 将获得了椰壳活性炭-1 和椰壳活性炭-2 2 种材料。

1.3 活性炭表征

1) 氮气等温吸附/脱附曲线 使用 BSD-660M 高性能比表面积及微孔分析仪分析样品的孔结构特征。首先将样品经 300 °C 加热真空脱气, 去除表面吸附的水、油等杂质; 随后在液氮环境中测量不同分压下 N₂ 的吸附和脱附量, 获得氮气等温吸附/脱附数据; 最后采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方程、*t*-plot 方法、Horvath-Kawazoe 方法和非局部密度函数理论, 计算碳材料的比表面积、微孔面积、微孔体积、介孔面积、介孔体积和孔径分布。

2) X 射线光电谱 (XPS) 采用 XPS (Thermo Scientific K-Alpha 型光谱仪) 分析样品的元素组成、半定量分析样品中 C、O、N、P 等元素的含量以及

元素的存在形式。

1.4 活性炭低温吸附 NO 和 SO₂ 的性能测试

活性炭对 NO 和 SO₂ 的低温 (−20 °C) 吸附脱除实验是在低温反应釜内进行。将一定量的活性炭放置在 U 型管 (内径为 20 mm) 中的穿孔砂芯 (≤10 μm) 上, 待环境温度降至 −20 °C 后, 将惰性 Ar 气流切换为携带 NO 和 SO₂ 的 Ar 气流 (500 mL/min), 从上至下流过 2 mm 高的炭层, 并采用在线质谱分析仪 (LC-D200M) 实时监测出口的污染物气体浓度。在 NO 吸附实验中, NO 体积分数为 250 μL/L; 在 SO₂ 吸附实验中, SO₂ 体积分数为 1 000 μL/L。

为探索实际烟气条件下活性炭对 NO 和 SO₂ 的吸附性能, 进一步将 6%CO₂ (体积分数, 下同) 和 8%O₂ 加入反应气, 测试了活性炭分别对 250 μL/L NO 和 1 000 μL/L SO₂ 的低温吸附性能。记录出口的 NO 和 SO₂ 体积分数随时间的变化, 通过式(1)和式(2)计算 NO 和 SO₂ 的脱除率 η 和低温吸附容量 S 。当出口 SO₂ 体积分数达到 50 μL/L 时, 认为此时的吸附时间与吸附疏容分别为穿透时间与穿透疏容; 而当出口 SO₂ 体积分数达到 1 000 μL/L 时, 则分别为饱和时间与饱和疏容。当出口 NO 体积分数达到 50 μL/L 时, 认为此时的吸附时间与吸附氮容分别为穿透时间与穿透氮容; 而当出口 NO 体积分数达到 250 μL/L 时, 则分别为饱和时间与饱和氮容。

$$\eta = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$S = \frac{qM \int (c_0 - c) dt}{V_m m} \quad (2)$$

式中: η 为污染物 (NO 或 SO₂) 的瞬时脱除率, %; c_0 、 c 为污染物 (NO 或 SO₂) 的初始体积分数和出口体积分数, μL/L; S 为活性炭对污染物 (NO 或 SO₂) 的低温吸附容量, mg/g; M 为污染物 (NO 或 SO₂) 的摩尔质量, g/mol; q 为总的气体流量, 取 500 mL/min; t 为低温吸附时间, min; V_m 为标准摩尔体积, 取 22.4 L/mol; m 为料层中活性炭的质量, g。

1.5 活性炭吸附 NO 和 SO₂ 的密度泛函理论计算

密度泛函理论 (DFT) 计算是一种有前景的分子结构计算方法, 可以有效地确定电子性质、几何形状和反应能。长期以来, 锯齿形结构被认为是炭的主要内在边缘, 其合理性得到广泛认可^[9]。炭键合性能的计算数据和实验结果的对比表明, 具有锯齿形边缘的 C₂₅H₉ 模型可用于描述石墨/炭的微观结

构^[10]。本研究采用含锯齿形边缘的、由 7 个芳香环组成的 C₂₅H₉ 模型 (简称 Zig) 来模拟活性炭边缘的活性位点 (图 1)。

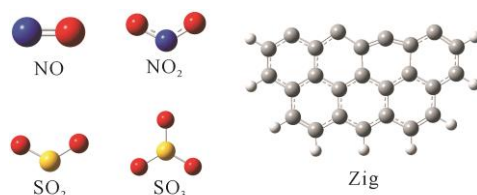


图1 锯齿形边缘炭模型 (Zig) 和 NO、NO₂、SO₂、SO₃ 模型

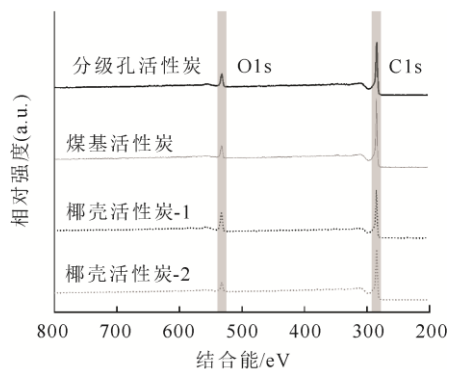
Fig.1 Zigzag edge carbon model (Zig) and NO, NO₂, SO₂, and SO₃ models

合理的泛函和基组可以在节省计算成本的同时获得更准确的结果。本研究使用 Gaussian 16W 在 M062X/6-311G(d, p) 水平上计算了该体系中各平衡几何形状的优化、振动分析和单点能^[11]。此外, 还考虑了色散校正, 这在计算气体分子和碳表面之间的相互作用时至关重要^[12]。

2 样品表征

2.1 XPS 分析

4 种活性炭的 XPS 光谱如图 2a) 所示, 可以观察到 2 个明显的 C1s 和 O1s 峰。对 XPS 光谱上的 C1s 和 O1s 峰进行拟合 (图 2b) — 图 2i), 其中 284.6、286.1、287.6、289.1 eV 处的子峰分别对应于 C1s 峰上的 C—C、C—O、C=O 和 O—C=O 结构; 而 O1s 峰可以拟合出 C=O (531.28~531.86 eV)、C—O (532.8~533.16 eV) 和 —COOH (534.41~537.69 eV) 3 个特征亚峰^[13], C—O 主要由弱骨架氧和化学吸附氧组成, 包括醚类 (C—O—C、C—O—H 等)、醇类和羟基^[14]。拟合结果如表 2 所示。由表 2 可知, 椰壳活性炭-2 的碳含量最高 (87.72%), 椰壳活性炭-1 的碳含量最低 (76.54%)。



a) 4种活性炭的XPS谱图

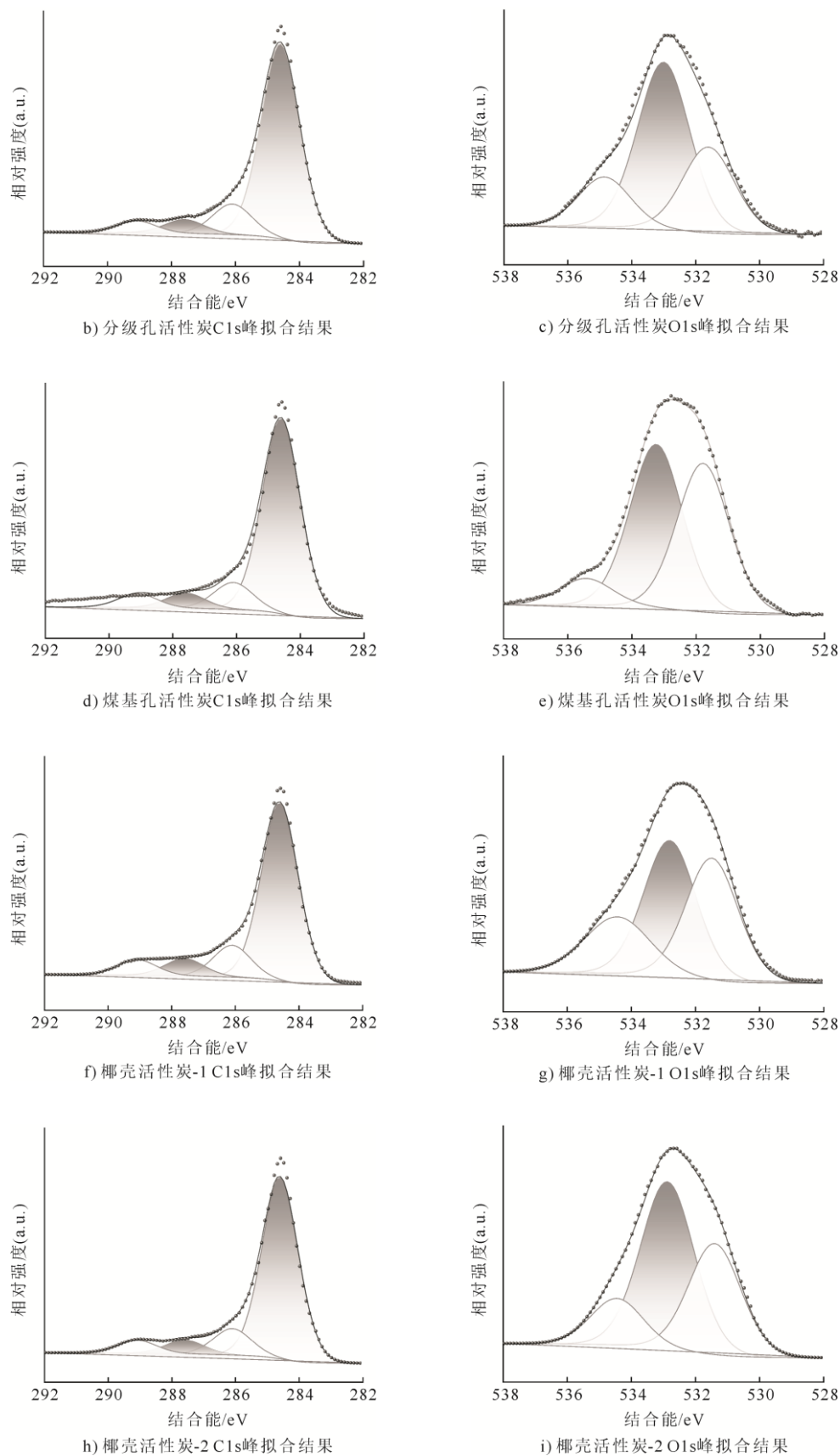


图 2 4 种活性炭的 XPS 谱图及 C1s 峰和 O1s 峰拟合结果

Fig.2 XPS spectra and fitting results of C1s and O1s peaks of four activated carbons

表 2 基于 XPS 测试结果获得的样品表面成分
Tab.2 Surface composition of the samples based on XPS test results

单位: w/%

样品	元素含量			含氧官能团含量			
	C	O	N	O/C	C-O	C=O	-COOH
分级孔活性炭	84.21	14.05	1.74	16.68	7.07	3.62	3.36
煤基活性炭	85.51	12.59	1.90	14.72	0.79	4.80	7.00
椰壳活性炭-1	76.54	22.20	1.26	29.00	3.91	7.49	10.80
椰壳活性炭-2	87.72	10.68	1.60	12.18	3.32	5.12	2.24

在所有测试样品中, 椰壳活性炭-1 的氧碳比 (O/C) 最高, 含氧官能团含量最高, 其中-COOH 和 C=O 含量相较于其他样品明显增多, 其原因可能为原料的差异。分级孔活性炭和煤基活性炭的含氧量相近, 但通过一步活化法制得的分级孔活性炭拥有更多的 C-O, 而煤基活性炭拥有更多的 -COOH。

2.2 孔隙结构分析

图 3 给出了 4 种活性炭的 N₂ 吸附-解吸等温线, 样品的孔隙和表面参数见表 3。根据国际理论化学和应用化学联合会 (IUPAC) 的分类^[15], 分级孔活性炭和煤基活性炭表现为 I 型和 IV 型混合的吸附等温线, 还存在一个较小的 H₄ 回滞环。这表明 2 种活性炭均含有大量微孔和部分中孔, 尤其是煤基活性炭, 具有典型的分级孔结构; 椰壳活性炭-1

和椰壳活性炭-2 表现为典型的 I 型吸附等温线, 表明其具有较为发达的微孔结构。

由表 3 可知, 在 4 种活性炭中, 椰壳活性炭-2 的总比表面积、微孔比表面积、孔容和微孔孔容最大, 微孔占比高达 97.61%。微孔不仅可提供较大的比表面积, 而且还有助于 NO 的吸附脱除^[16]: 来自孔壁相对面重叠力场的影响, NO 可进行自发的微孔填充过程。相较于一步活化法制得的分级孔活性炭, 先炭化后活化制得的煤基活性炭比表面积更大, 后者比表面积的增加是由于介孔含量升高所致, 而两者微孔含量相差不大。从微孔率来看, 分级孔活性炭拥有更好的分级孔结构。但从孔容来看, 分级孔活性炭是 4 种活性炭中总孔容和微孔孔容最小的活性炭, 这也是限制其氮容和硫容的主要原因。

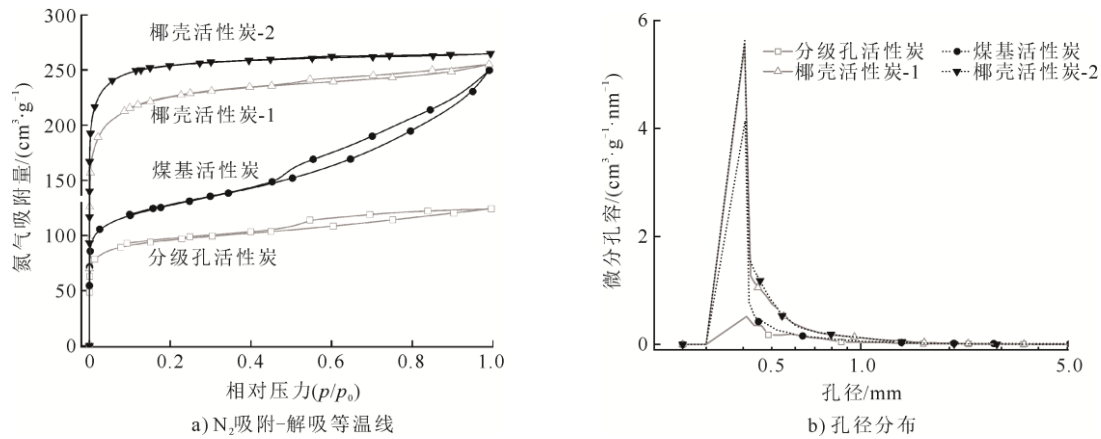


图 3 4 种活性炭的 N₂ 吸附-解吸等温线和孔径分布
Fig.3 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distributions of the four activated carbons

表 3 样品的孔隙和表面参数
Tab.3 Porosity and surface parameters of the samples

样品	比表面积/(m ² g ⁻¹)	微孔比表面积/(m ² g ⁻¹)	介孔比表面积/(m ² g ⁻¹)	孔容/(cm ³ g ⁻¹)	微孔孔容/(cm ³ g ⁻¹)	平均孔径/nm
分级孔活性炭	362.67	302.58	60.08	0.19	0.12	2.12
煤基活性炭	467.86	328.85	131.55	0.35	0.14	3.30
椰壳活性炭-1	856.61	787.26	69.34	0.39	0.32	1.84
椰壳活性炭-2	1 002.54	978.6	23.93	0.41	0.39	1.63

3 活性炭的低温吸附性能

3.1 惰性气氛下 NO 的吸附

图 4 和表 4 给出了惰性气氛低温下椰壳活性炭对 NO 的吸附脱除情况。分级孔活性炭和煤基活性炭的 NO 脱除率几乎为零,表明这 2 种活性炭对 NO 的吸附能力极弱。结合材料的孔隙结构分析可以推测,这与其微孔结构不够发达有关。微孔的不足限制了 NO 分子与活性炭表面的有效接触,无法提供足够的活性位点或表面积来吸附 NO^[17]。因此,这 2 种活性炭在低温下表现出较差的 NO 吸附性能。

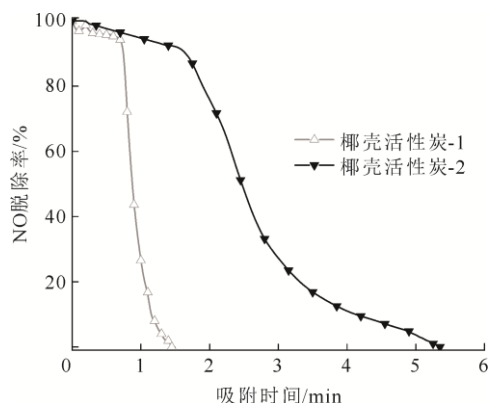


图 4 惰性气氛下椰壳活性炭的 NO 脱除率
Fig.4 NO removal rate of coconut shell activated carbon under inert atmosphere

表 4 惰性气氛下 4 种活性炭的低温吸附氮容

Tab.4 Low-temperature adsorption nitrogen capacity of four activated carbons in an inert atmosphere

样品	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	微孔比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	饱和时间/min	饱和氮容/(mg·g ⁻¹)
分级孔活性炭	362.67	302.58		≈0
煤基活性炭	467.86	328.85		≈0
椰壳活性炭-1	856.61	787.26	1.45	0.02
椰壳活性炭-2	1 002.54	978.60	5.35	0.07

对于具有较为发达微孔结构的椰壳活性炭-1 和椰壳活性炭-2,其饱和氮容分别为 0.02 mg/g 和 0.07 mg/g,呈现出比分级孔活性炭和煤基活性炭稍好的 NO 吸附性能,但吸附能力仍有限。这表明,即使是微孔结构较为发达的材料,通过纯物理吸附的方式也只能吸附少量的 NO,饱和氮容依然较低。因此,微孔结构在 NO 的吸附过程中起着关键作用,但单纯的物理吸附机制对 NO 的吸附能力仍存在明显的限制。结合上述结果分析,NO 的吸附能力不仅依赖于活性炭的微孔结构,还受到其吸附机制的影响。在低温条件下,NO 分子难以通过纯物理吸附的方式与活性炭表面发生有效结合。

3.2 模拟烟气条件下 NO 的吸附

图 5 和表 5 给出了模拟烟气条件下低温下椰壳活性炭对 NO 的吸附脱除情况。从图 5 和表 5 可以看出,相较于惰性气氛,模拟烟气条件下 4 种样品均呈现出更高的穿透氮容量和饱和氮容量,椰壳活

性炭的饱和氮容提升了 3 个数量级。这主要是因为 NO 可被烟气中的 O₂ 氧化,NO 被转化为高价态的 NO₂ 等,显著促进了 NO 在活性炭表面的附着和捕获^[18],其吸附机制将在后续密度泛函理论研究中进一步探索。

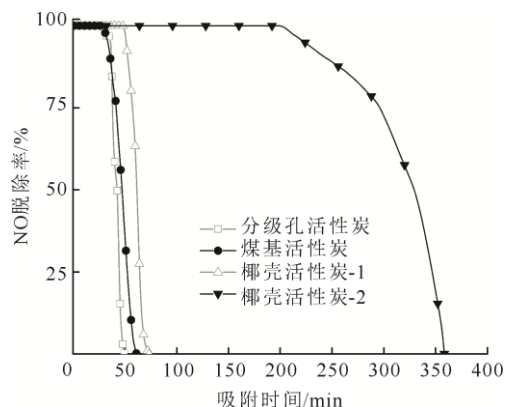


图 5 模拟烟气条件下椰壳活性炭的 NO 脱除率
Fig.5 NO removal rates of coconut shell activated carbon under simulated flue gas conditions

表 5 模拟烟气条件下 4 种活性炭的低温吸附氮容

Tab.5 Low-temperature adsorption nitrogen capacities of four activated carbons under simulated flue gas conditions

样品	穿透时间/min	穿透氮容/(mg·g ⁻¹)	饱和时间/min	饱和氮容/(mg·g ⁻¹)
分级孔活性炭	38	15.58	50	23.27
煤基活性炭	56	23.07	73	33.91
椰壳活性炭-1	78	31.74	118	50.05
椰壳活性炭-2	284	154.12	358	175.70

对比4种活性炭的氮容量可知,椰壳活性炭-2的吸附性能最佳,这可能是由于其具有最高的微孔比表面积和孔容,从而为NO和NO₂分子的扩散和结合提供了更多活性位点,为吸附态含氮物质的储存提供了容积空间;0.4 nm的窄孔径分布也有利于NO和NO₂的吸附。

结合含氧官能团的分析可知,4种活性炭中椰壳活性炭-2的含氧官能团最少,但其在惰性气氛和模拟烟气条件下对NO的低温吸附性能均最好,表明含氧官能团在NO的吸附中作用较小,孔隙结构主导了NO的低温吸附过程。

3.3 惰性气氛下SO₂的吸附

SO₂的低温吸附过程如图6所示。由图6可知,分级孔活性炭在实验过程中未能检测到穿透疏容,这可能是由于其微孔比表面积和孔容较小,限制了SO₂分子的有效扩散和吸附。相比之下,其他3种活性炭在吸附初期均表现出较强的SO₂吸附能力,出口气体中几乎检测不到SO₂;随着吸附实验的进

行,SO₂的出口体积分数逐渐上升,最终达到饱和状态。3种活性炭中,椰壳活性炭-2的SO₂吸附性能最佳,穿透疏容与饱和疏容分别达到了18.43 mg/g和57.07 mg/g(表6)。这可能是由于其发达的孔隙结构、较高的孔容以及适合SO₂分子吸附的微孔孔径(0.4 nm)。

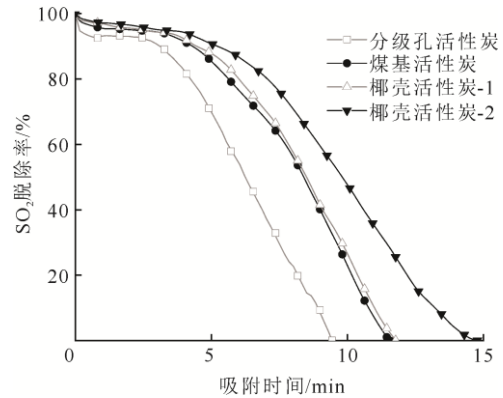


图6 惰性气氛下4种活性炭的SO₂脱除率
Fig.6 SO₂ removal rates of four types of activated carbons in inert atmosphere

表6 惰性气氛下4种活性炭的低温吸附疏容

Tab.6 Low-temperature sulfur adsorption capacities of four types of activated carbons in inert atmosphere

样品	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	微孔比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	穿透时间/min	穿透疏容/(mg·g ⁻¹)	饱和时间/min	饱和疏容/(mg·g ⁻¹)
分级孔活性炭	362.67	302.58			9	31.70
煤基活性炭	467.86	328.85	2	9.74	11	33.57
椰壳活性炭-1	856.61	787.26	3	13.06	12	34.12
椰壳活性炭-2	1 002.54	978.60	3	18.43	15	57.07

煤基活性炭与分级孔活性炭的微孔比表面积相近,但其穿透疏容明显更高。这种差异可能源于煤基活性炭表面存在较多的羧基官能团,这些官能团与SO₂分子之间的化学作用提高了吸附初期SO₂的捕获能力^[19]。综合分析表明,活性炭的孔隙结构、表面化学特性及比表面对SO₂的吸附性能均具有显著影响。

3.4 模拟烟气条件下SO₂的吸附

图7给出了模拟烟气条件下SO₂的吸附脱除情况,与图6相比,氧气的引入显著促进了SO₂在4种活性炭上的吸附,饱和疏容(表7)提高了2~5倍。部分研究认为,O₂的存在能够促进SO₂的催化氧化反应,从而使得SO₂分子的吸附能力增强^[20]。其吸附机制将在后续的密度泛函理论研究中进一步探索。

4种活性炭中,椰壳活性炭-2表现出最显著的吸附性能提升效果,尤其是饱和疏容的提升。这可归因于椰壳活性炭-2具有最高的比表面积和孔容。

丰富的孔隙结构和较高的比表面积为SO₂分子的扩散和吸附提供了扩散通道和吸附位点,合适的孔径(0.4 nm)则能够增强材料与SO₂分子之间的相互作用,高的孔容有助于吸附态SO₂的储存,从而共同提升了椰壳活性炭-2的吸附性能。

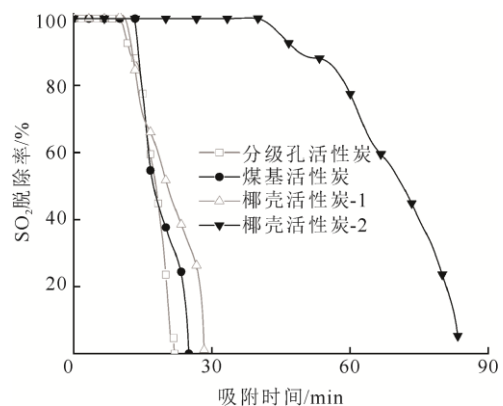


图7 模拟烟气条件下4种活性炭的SO₂脱除率
Fig.7 SO₂ removal rates of four types of activated carbons under simulated flue gas conditions

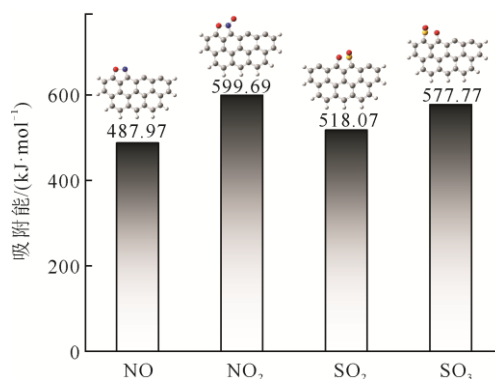
表 7 模拟烟气条件下 4 种活性炭的低温吸附硫容

Tab.7 Low-temperature sulfur adsorption capacities of four types of activated carbons under simulated flue gas conditions

样品	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	穿透时间/min	穿透硫容/(mg·g ⁻¹)	饱和时间/min	饱和硫容/(mg·g ⁻¹)
分级孔活性炭	362.67	8	36.35	22	71.62
煤基活性炭	467.86	14	65.56	25	89.05
椰壳活性炭-1	856.61	13	60.32	28	97.71
椰壳活性炭-2	1 002.54	43	204.30	83	320.65

4 活性炭吸附的 DFT 计算

氧气存在条件下, NO 和 SO₂ 可被氧化为 NO₂ 和 SO₃, 因此, 本节在 Zig 模型上探讨了 NO、NO₂、SO₂、SO₃ 的吸附情况, 具体如图 8 所示。吸附能是分子从自由态转化为固体表面吸附态过程中释放的热量, 反映了气体分子与吸附材料表面间形成化学键的难易程度与强度, 吸附能数值越大则模型对气体分子吸附的稳定性和选择性越高, 模型对该分子的吸附效果也更显著。

图 8 Zig 模型上 NO、NO₂、SO₂ 和 SO₃ 的吸附能和吸附构型Fig.8 Adsorption energies and configurations of NO, NO₂, SO₂, and SO₃ on the Zig model

4 种气体分子在活性炭吸附位点上的结合能大小遵从以下顺序: NO₂>SO₃>SO₂>NO。这表明, NO 和 SO₂ 在含氧气氛中被分别氧化为 NO₂ 和 SO₃ 后, 在活性炭表面的吸附能力显著增强, 尤其是 NO。计算结果表明, 相比于活性炭上 SO₂ 的吸附, SO₃ 吸附后生成的 C-S 键强度增加 (键长由 1.79 Å 降至 1.77 Å), C-O 键变化不大; 相比于 NO, NO₂ 吸附后生成的 C-O 键强度大幅增强 (键长由 1.36 Å 降至 1.34 Å), 而 C-N 键强度小幅降低 (键长由 1.32 Å 增至 1.33 Å), 整体呈现增加的趋势; 其本质在于 NO 或 SO₂ 氧化后电子密度分布的改变。该结果解释了氧气提升活性炭吸附 NO 和 SO₂ 能力的内在原因, 即 NO 和 SO₂ 与氧气共存时可被氧化, 活性炭

与其氧化产物 (NO₂ 或 SO₃) 之间的结合能力更强, 从而显著提升了活性炭的吸附性能。

5 结 论

1) 在惰性气氛下, 4 种活性炭对 NO 的低温吸附性能均较弱, 即使是性能最优的椰壳活性炭-2, 饱和氮容也只有 0.07 mg/g; 在模拟烟气条件下, O₂ 的存在使得活性炭的氮容提高了 3 个数量级, 其中椰壳活性炭-2 的饱和氮容最大, 达到了 175.70 mg/g, 这与其丰富的微孔结构有关。

2) 在惰性气氛下, 椰壳活性炭-2 对 SO₂ 的低温吸附性能最佳, 饱和硫容可达 57.07 mg/g; 而在模拟烟气条件下, 4 种活性炭的饱和硫容提高了 2~5 倍, 性能最优的椰壳活性炭-2, 饱和硫容可达 320.65 mg/g。

3) DFT 计算结果表明, 锯齿形边缘炭模型对 NO、NO₂、SO₂、SO₃ 的吸附结合能遵循以下顺序: NO₂>SO₃>SO₂>NO。这表明, 在含氧气氛中, NO 和 SO₂ 分别被氧化为 NO₂ 和 SO₃ 后, 能够显著增强其在活性炭表面的吸附能力, 尤其是 NO 的低温吸附。

[参 考 文 献]

- [1] RAHMAN Z U, MA D Y, WANG X B, et al. Enhanced NO_x reduction through reburning of potassium chloride doped biomass at intermediate temperature in oxy-biomass combustion[J]. Journal of the Energy Institute, 2024, 112: 101482.
- [2] ZHOU J H, HE Y X, LYU Y, et al. Long-term electricity forecasting for the industrial sector in western China under the carbon peaking and carbon neutral targets[J]. Energy for Sustainable Development, 2023, 73: 174-187.
- [3] ZHU Y C, LI C T, LYU Y, et al. Insight into the effect of SO₂ on the Hg⁰ removal performance over a 1V-8Ce/AC sorbent at low temperatures[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 402: 123502.
- [4] YANG Y J, LIU J, WANG Z, et al. Interface reaction activity of recyclable and regenerable Cu-Mn spinel-type sorbent for Hg⁰ capture from flue gas[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 372: 697-707.
- [5] ALHAD I, YAN Y X, XIAO J T, et al. Recent advances on the adsorption and oxidation of mercury from coal-fired flue gas: a review[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 367: 133111.

- [6] FURMANIAK S, GAUDEN P A, TERZYK A P, et al. Water adsorption on carbons: critical review of the most popular analytical approaches[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2007, 137(2): 82-143.
- [7] OLSON D G, TSUJI K, SHIRAIISHI 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: 393-405.
- [8] HU B, XU L F, LI Y, et al. Biochar and Fe^{2+} mediation in hydrogen production by water electrolysis: Effects of physicochemical properties of biochars[J]. *Energy*, 2024, 297: 131275.
- [9] HE K, ROBERTSON A W, FAN Y, et al. Temperature dependence of the reconstruction of zigzag edges in graphene[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(5): 4786-4795.
- [10] YANG M C, LIU C, XU L F, et al. Catalytic mechanism of bi-alkali-metal-doped char in heterogeneous reduction of NO: a density functional theory study[J]. *Energy*, 2023, 278: 127999.
- [11] ALEXANDER P J, BUTTONJENNINGS D, EVANS C N, et al. Introduction of a computational chemistry course-based undergraduate research experience (CURE) into an advanced organic chemistry lab: an investigation of propellane formation[J]. *World Journal of Chemical Education*, 2021, 9(3): 88-93.
- [12] LIU X Y, ZHANG J M, XU K W, et al. Improving SO_2 gas sensing properties of graphene by introducing dopant and defect: a first-principles study[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 313: 405-410.
- [13] WANG M R, WANG L Y, ZHANG X Y, et al. Influence mechanism of trace K element on NO_x adsorption of coal-based carbon materials at low temperature[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2022, 50(7): 884-895.
- [14] MUÑOZ-SANDOVAL E, CORTES-LÓPEZ A J, FLORES-GÓMEZ B, et al. Carbon sponge-type nanostructures based on coaxial nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes grown by CVD using benzylamine as precursor[J]. *Carbon*, 2017, 115: 409-421.
- [15] MAHATO M, NAM S, TABASSIAN R, et al. Electronically conjugated multifunctional covalent triazine framework for unprecedented CO_2 selectivity and high-power flexible supercapacitor[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(5): 2107442.
- [16] ZHANG W J, RABIEI S, BAGREEV A, et al. Study of NO adsorption on activated carbons[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 83(1/2): 63-71.
- [17] ZHANG Z Q, ATKINSON J D, JIANG B Q, et al. NO oxidation by microporous zeolites: Isolating the impact of pore structure to predict NO conversion[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 163: 573-583.
- [18] QU Z B, SUN F, PI X X, et al. One-step synergistic optimization of hierarchical pore topology and nitrogen dopants in activated coke for efficient catalytic oxidation of nitric oxide[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 335: 130360.
- [19] LIU X, SUN F, QU Z B, et al. The effect of functional groups on the SO_2 adsorption on carbon surface I: a new insight into noncovalent interaction between SO_2 molecule and acidic oxygen-containing groups[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 369: 552-557.
- [20] QU Z B, SUN F, GAO J H, et al. A new insight into SO_2 low-temperature catalytic oxidation in porous carbon materials: non-dissociated O_2 molecule as oxidant[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019, 9(16): 4327-4338.

(责任编辑 邓玲惠)