

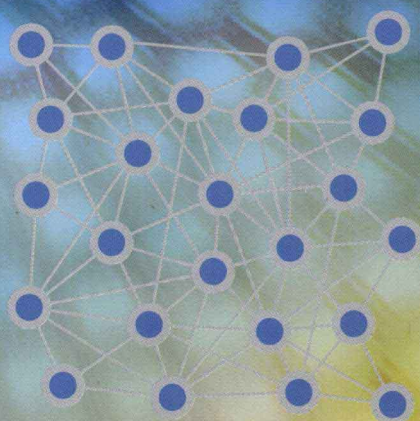
中央高校基本科研业务费项目资助

中国矿业大学（北京）研究生教材及学术专著出版资金资助

活性半焦的制备

——性能与烟气脱硫机理

张香兰 徐德平 著



化学工业出版社

HUOXING BANJIAO DE ZHIBEI
XINGNENG YU YANQI TUOLIU JILI

中央高校基本科研业务费项目资助

中国矿业大学（北京）研究生教材及学术专著出版资金资助

活性半焦的制备——性能 与烟气脱硫机理

张香兰 徐德平 著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书主要是针对干法烟气脱硫用活性半焦的研究,侧重脱硫炭的性质研究和开发。

本书内容包括活性半焦的结构及炭法烟气脱硫技术、活性半焦结构和性能分析评价方法、活性半焦脱硫性能评价方法、原料及制备工艺对活性半焦性能的影响、活性半焦的催化法制备及其性能研究、活性半焦脱硫机理的研究。

本书面向从事活性半焦、活性焦等脱硫炭的制备,活性炭的制备,活性半焦脱硫技术,煤洁净利用等方面的研究人员、高等院校和企业相关专业师生和相关生产人员。

图书在版编目(CIP)数据

活性半焦的制备——性能与烟气脱硫机理/张香兰,徐德平著. —北京:化学工业出版社,2012.7
ISBN 978-7-122-14308-2

I. 活… II. ①张…②徐… III. 半焦-制备
IV. TQ522.16

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第099565号

责任编辑:张双进
责任校对:宋 玮

装帧设计:王晓宇



出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:大厂聚鑫印刷有限责任公司

710mm×1000mm 1/16 印张9½ 字数185千字 2012年11月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:38.00元

版权所有 违者必究

序

煤炭是我国的主要能源。2011 年我国一次能源生产总量为 31.8 亿吨标准煤，其中原煤产量达 35.2 亿吨；在 2011 年我国 34.8 亿吨标准煤的能源消费总量中煤炭消费量为 35.7 亿吨，占全球当年煤炭消费量的 48.2%。

近年来，我国消费的煤炭中约 80% 用于燃烧。燃煤造成了严重的环境污染和生态变差，我国排放到大气中 80% 以上的 SO_2 来源于煤炭燃烧。虽然我国烟气 SO_2 脱除治理工作已进行多年，但现行常规湿法、半干法烟道气脱硫技术对水的需求与我国产煤发电区域水资源严重匮乏形成严重的矛盾，限制了烟道气脱硫技术的进一步广泛应用。开发具有自主产权的干法脱硫技术已成业界共识，迄今国家已投入大量资金支持烟气脱硫技术的自主创新。

活性（半）焦烟气脱硫技术是具有自主知识产权的干法烟气脱硫技术，适合我国缺水地区；低成本生产出高强度、高 SO_2 吸附容量的活性（半）焦是这个技术的核心。

自 20 世纪 90 年代作者已开始进行催化法制备中孔活性炭的研究，在多孔炭制备、表征、应用的理论和实践方面积累了较为丰富的基础。2003 年起在国家自然科学基金（NSFC）、国家高技术研究发展计划（“863”计划）等的支持下，作者在催化法活性半焦制备及其脱硫机理领域开展了深入、细致的研究工作。

本书介绍了作者十多年来在这一领域进行的研究工作，系统介绍活性半焦结构和表面化学、脱硫性能的表征方法；不同原料、不同工艺条件以及不同制备方法所得活性半焦的结构、表面性能和脱硫性能；活性半焦表面性能（表面酸碱性、氧化/催化氧化性能）、孔隙结构对活性半焦脱硫性能的影响；含钾催化剂的脱硫动力学和活性半焦脱硫机理。

书中实验数据翔实，论述充分，是多孔炭材料、燃煤脱硫尤其是活性（半）焦烟气脱硫等技术领域的科研、工程技术人员的一本有价值的参考资料。



中国矿业大学
2012 年 5 月

前 言

活性(半)焦干法烟气脱硫技术是适合我国缺水地区解决燃煤烟气污染的有效技术之一。活性半焦具有优良的吸附、催化性能,能同时脱除烟气中的 SO_2 、 NO_x 和重金属等多种污染物,在烟气污染物联合脱除技术中独具特色。目前,提高活性(半)焦性能,降低活性(半)焦的消耗和生产成本,是这一技术推广的关键。

本书首先从概念上说明了活性焦、活性半焦、活性炭和脱硫炭之间的关系,介绍了活性半焦结构(微晶结构和孔结构)、表面官能团、表面性能和脱硫性能的分析评价方法,特别是 TPR 方法在评价活性半焦表面性能方面的应用。介绍了原料、预氧化、炭化和采用特殊活化剂对活性半焦结构、表面性能和脱硫性能的影响;将活性炭的催化法制备和活性炭负载脱硫催化剂两种方法的思路结合起来,采用催化法制备了活性半焦,明晰了不同种类催化剂对活性半焦孔隙结构和脱硫性能的影响规律;本书最后介绍了活性半焦孔隙结构、表面官能团、表面碱性、催化氧化/氧化性能与脱硫性能的关系,介绍了含钾催化剂的脱硫动力学和活性半焦脱硫机理。

本书是作者课题组十多年来的研究成果,包括了作者的研究生史红霞、刘洋、李园、任红星、张燕、刘琼、李琴、王双生,以及本科生黄金玲、黄启江、韩少林、程磊、卜博等在学习期间的研究成果。其中催化法活性半焦的制备部分得到国家自然科学基金的资助。本书第一、第二章由徐德平主写,第三~第六章由张香兰主写。张毅博、李昀衡、王珊珊在本书的制图、校核等方面做了许多有益的工作。为保证本书的完整性,在写作过程中,参考了国内外出版的图书和期刊,并对相关部分的国内外研究成果进行了总结,在此向这些作者们表示感谢!

感谢十多年来作者的亲人、朋友和同事们的支持!特别感谢作者女儿的理解、陪伴和相互鼓励!

因作者水平有限,书中不足之处在所难免,恳请读者批评指正。

著者
2012年5月

目 录

1 活性半焦的结构及炭法烟气脱硫技术	1
1.1 活性焦、活性半焦和脱硫炭的概念	1
1.2 活性半焦的结构	3
1.2.1 活性半焦的基本微晶结构	3
1.2.2 活性半焦的孔隙结构	4
1.2.3 活性半焦的化学结构	5
1.3 炭法烟气脱硫技术	6
1.3.1 燃煤污染及烟气脱硫	6
1.3.2 炭法烟气脱硫技术	7
参考文献	11
2 活性半焦结构和性能分析评价方法	14
2.1 活性半焦比表面积和孔隙结构的分析测定方法	14
2.1.1 吸附等温线及比表面积计算方法	14
2.1.2 活性半焦孔容积的测定原理	15
2.1.3 活性半焦孔径分布的测定方法	17
2.2 活性半焦晶体结构的研究方法	18
2.3 活性半焦表面官能团和表面催化氧化/氧化性的表征测试方法	19
2.3.1 活性半焦表面官能团的表征和测试方法	19
2.3.2 程序升温还原 (TPR) 法测定活性半焦表面的催化氧化/氧化性	21
2.4 活性半焦表面 SO_2 催化氧化/氧化性能的测定方法	29
2.4.1 SO_2 在活性半焦上的催化氧化/氧化	29
2.4.2 碘量法分析活性半焦的 SO_2 催化氧化/氧化性能	30
2.4.3 循环伏安法测定活性半焦的 SO_2 催化氧化/氧化性能	31
参考文献	43
3 活性半焦脱硫性能评价方法	45
3.1 烟气脱硫尾气中 SO_2 分析方法的比较	45
3.1.1 实验原料及 SO_2 含量测定方法、仪器和装置	45
3.1.2 碘量法与定电位电解法的比较	47
3.1.3 定电位电解法与 SO_2 有害气体快速检测管的对比	48
3.2 活性半焦脱硫性能评价装置的建立	49
3.2.1 活性半焦脱硫性能评价装置	50
3.2.2 活性半焦脱硫性能评价装置中各参数的确定	51
参考文献	53

4 原料及制备工艺对活性半焦性能的影响	55
4.1 活性半焦制备技术及其脱硫性能	55
4.2 原料种类对活性半焦性质及脱硫性能的影响	56
4.2.1 不同原料制备活性半焦的比表面积和孔径分布	58
4.2.2 不同原料活性半焦的晶体结构	59
4.2.3 不同原料活性半焦的化学性质	61
4.2.4 不同原料活性半焦的脱硫性能	61
4.3 预氧化对活性半焦化学性质和脱硫性能的影响	65
4.3.1 预氧化对活性半焦化学性质的影响	65
4.3.2 预氧化对活性半焦脱硫性能的影响	66
4.4 炭化条件对活性半焦孔结构和脱硫性能的影响	69
4.4.1 炭化条件对炭化过程及半焦比表面积的影响	69
4.4.2 炭化条件对活性半焦脱硫性能的影响	70
4.5 特殊活化剂对活性半焦化学性质及脱硫性能的影响	72
4.5.1 活性半焦碘值与脱硫性能的关系	73
4.5.2 特殊活化剂种类对活性半焦的化学性质的影响	74
4.5.3 特殊活化剂种类对活性半焦脱硫性能的影响	75
参考文献	76
5 活性半焦的催化法制备及其性能研究	80
5.1 催化脱硫和催化活化	80
5.1.1 催化脱硫	80
5.1.2 催化活化	83
5.2 混合催化剂对活性半焦的性质和脱硫性能的影响	85
5.3 催化剂种类对活性半焦性质及脱硫性能的影响	87
5.3.1 催化剂种类对活性半焦微晶结构的影响	87
5.3.2 催化剂种类对活性半焦孔隙结构的影响	88
5.3.3 催化剂种类对活性半焦脱硫性能的影响	89
5.3.4 不同种类活性半焦的热再生性能	92
5.3.5 活性半焦脱硫前后表面官能团的变化	93
5.4 不同钾催化剂前驱体对活性半焦性质及其脱硫性能的影响	94
5.4.1 不同钾催化剂前驱体对活性半焦晶体结构的影响	94
5.4.2 不同催化剂前驱体对所得活性半焦孔隙结构的影响	94
5.4.3 不同钾前驱体活性半焦的脱硫性能	98
5.5 酸洗对活性半焦孔隙结构和脱硫性能的影响	99
5.5.1 酸洗对活性半焦比表面积和孔结构的影响	100
5.5.2 酸洗对活性半焦脱硫性能的影响	102
参考文献	103
6 活性半焦脱硫机理的研究	106
6.1 活性半焦炭层结构和孔结构与脱硫	106

6.2 活性半焦表面含氧官能团与脱硫	107
6.2.1 吸附 SO ₂ 后活性半焦的 TG-MS 分析	110
6.2.2 吸附 SO ₂ 后活性半焦的 TP-DRIFT 分析	113
6.3 活性半焦含氮官能团与脱硫	117
6.3.1 双氧水改性对活性半焦脱硫性能的影响	118
6.3.2 氨水改性对活性半焦脱硫性能的影响	119
6.4 活性半焦表面碱性 with 脱硫	122
6.4.1 活性半焦碱性位的来源	122
6.4.2 活性半焦表面碱性 with 脱硫	123
6.5 活性半焦表面催化氧化/氧化性能 with 脱硫	124
6.5.1 TPR 表征活性半焦表面的催化氧化/氧化性能 with 脱硫	124
6.5.2 化学方法测得的活性半焦的催化氧化/氧化性能 with 脱硫	125
6.5.3 脱硫过程中 H ₂ O 对活性半焦催化氧化/氧化性能的影响	127
6.6 活性半焦脱除烟气中 SO ₂ 的动力学研究	129
6.6.1 内、外扩散影响的消除	130
6.6.2 温度对活性半焦脱硫速率的影响	131
6.6.3 H ₂ O(g) 含量对活性半焦脱硫速率的影响	132
6.6.4 O ₂ 含量对活性半焦脱硫速率的影响	132
6.6.5 SO ₂ 含量对活性半焦脱硫速率的影响	133
6.6.6 动力学模型	133
6.7 活性半焦脱硫机理探讨	136
6.7.1 活性半焦脱硫机理的研究现状	136
6.7.2 活性半焦脱硫机理探讨	138
参考文献	139

1 活性半焦的结构及炭法烟气脱硫技术

1.1 活性焦、活性半焦和脱硫炭的概念

活性焦是从英文 activated coke 翻译而来，属于多孔炭材料，主要用于烟气脱硫；和活性炭相比，活性焦比表面积小，综合强度（耐压、耐磨损、耐冲击）高^[1]。

脱硫炭是从多孔炭材料的应用领域命名的，用于脱硫（ H_2S 、 SO_2 ）的多孔炭材料称为脱硫炭。

半焦是煤在较低温度下（ $600\sim 700^\circ\text{C}$ ）热解（或称炭化、干馏）的产物。如果热解温度继续升高到 1000°C 左右，半焦会继续分解，产生大量的气体产物，残留部分不断收缩，形成焦炭。半焦与焦炭相比，未完全分解，不仅含有丰富的氧、氢元素，而且有丰富的孔隙和表面结构，但强度低于焦炭。因此，活性半焦是指将半焦进行赋活处理后的产物，赋活过程可以是类似与活性炭制备的活化过程，也可以是经过硝酸处理后再热处理或者不进行热处理的过程^[2,3]。而活性焦严格地讲应该是指将高温热解炭—焦炭进行赋活处理后的产物，其赋活方式和半焦赋活方式没有本质区别。

从半焦和焦炭的定义看，目前脱硫用活性焦严格地讲应该为活性半焦。

脱硫用活性半焦原料有无烟煤、烟煤和褐煤。由于煤的种类和性质不同，炭化过程中所经历的炭化路径不同（液相炭化过程或固相炭化过程），对最终形成的半焦和焦炭的显微结构和高次结构都有决定性影响。

通常炼焦用烟煤在炭化过程中经历的是液相炭化过程。当煤样在隔绝空气条件下加热至一定温度时，煤粒开始分解并有气体产物析出，随着温度的不断上升，有焦油析出，在 $350\sim 420^\circ\text{C}$ 时，煤粒的表面上出现了含有气泡的液相膜，此时液相膜开始软化，许多煤粒的液相膜汇合在一起，形成了气、液、固三相为一体的黏稠混合物——胶质体，煤体变得均一起来。随后，胶质体的黏度降低，气体生成量增加。粒子界面的消失使气体的流动受到了限制，由于胶质体透气性差，这些气体不能足够快地逸出。因此，在局部区域可能形成内压很高的气泡，使黏稠的胶质体膨胀起来，然后通过脱气气孔使气体压力缓慢下降。温度进一步升高至 $500\sim 550^\circ\text{C}$ 时，液相膜外层开始固化形成半焦，中间仍为胶质体，这种状态只能维持很短的时间。因为外层半焦外壳上很快就出现裂纹，胶质体在气体压力下从内部通过裂纹流出。这一过程一直持续到煤粒内部完全转变为半焦^[4]。由此可见，在液相炭化过程中，液相分子间距远比气相的分子间距小，与固相相比又远远处于自由的运动状

态。在可以自由运动的液相中,大的芳族平面分子趋向于借助范德华力而互相取一定的方向。另外,在液相炭化过程中还形成具有光学异形的、以缩合稠环芳族结构为主体的中间相(mesophase);同时,由于热分解所产生的低相对分子质量气体在中间相中的移动,也会造成芳族平面沿气流流线方向进行排列。因此,液相炭化后形成的一般是取向性好、易石墨化的半焦^[5,6](或称碳素前驱体,从碳素材料的角度认为,500℃左右的加热条件下,还很难说得到的是完全的炭,而是一种称之为“碳素前驱体”的物质^[7])。

褐煤、无烟煤和年轻烟煤在炭化过程中经历的是固相炭化过程。物质经固相炭化时,原则上继承原材料的外形和超微细结构,这样,所生成的半焦或焦炭的网状平面也就受到这种骨架的限制,缺乏在广泛范围内进行择优取向的自由度。所以,除非在原材料中已有高度的排列取向(如无烟煤),或者在炭化过程中加以外力,使之提高排列取向度,否则一般成为难石墨化的半焦(或碳素前驱体)^[6]。

难石墨化炭是指在大气压力下,仅通过3300K温度处理不能转化为石墨的碳素前驱体,而易石墨化炭是指经过石墨化热处理可以转化为石墨炭的碳素前驱体^[8]。易石墨化炭随着热处理温度的升高,碳素前驱体的微晶进一步生长、微晶的取向性变得趋于整齐一致,同时微晶的重叠方式也变成规则的石墨状;难石墨化炭随着温度升高,碳素前驱体的微晶的排列和轴的方向是杂乱的。

经历液相炭化过程和固相炭化过程形成的碳素前驱体,都可称为半焦。液相炭化后形成的一般是取向性好、易石墨化的半焦,因此,作者认为 activated coke 应该是指赋予脱硫活性的这类半焦。另外,虽经历固相炭化过程,但原料(如无烟煤)本身已有高度排列取向性的半焦赋予脱硫活性后也可称为 activated coke;原料排列取向性不好(如褐煤),而且固相炭化后形成的难石墨化的半焦赋予脱硫活性后应该翻译为 activated char。这和 P. J. H. Harris^[9]关于含碳原料的炭化产品为 coke 还是 char 的论述是一致的。图 1.1 为易石墨化和难石墨化碳素前驱体的结构模型。

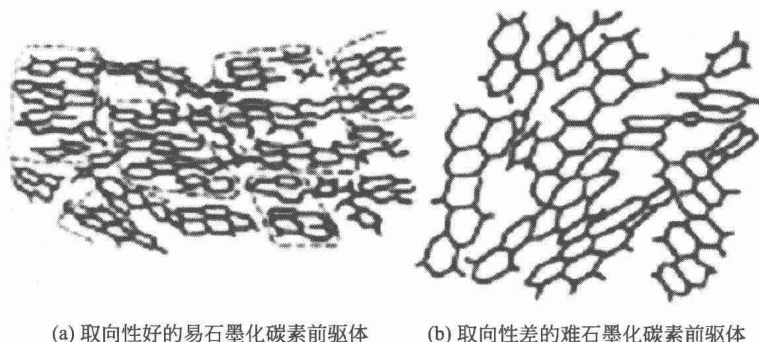


图 1.1 碳素前驱体结构模型^[6]

1.2 活性半焦的结构

活性半焦是一种低比表面积活性炭^[10]，由微细的石墨状微晶和将它们连接在一起的碳氢化合物部分构成，其固体部分之间的间隙形成孔隙。下面从微晶结构、孔隙结构和化学性质三个方面对活性半焦的结构进行说明。

1.2.1 活性半焦的基本微晶结构

活性半焦与活性炭的基本微晶结构一致，是一种无定形炭。在它们的结构中有类似于石墨的微晶结构，但同石墨晶格相比，在层片大小、层面内碳原子的六角形排列的完善度、平面化程度以及层间距 4 个方面却有不同程度的差异。

众所周知，石墨是由排列成正六角形的碳原子形成的平面构成的，各平面上的碳原子间距离均相等 (0.142nm)，各平面间相互平行并保持着相同的距离 (层间距 0.335nm)，这些原子层的排列是整齐而有规律的 [见图 1.2(a)，(b)]；而活性炭，芳香层之间的积层结构与石墨有所偏离，形成“乱层结构” [见图 1.2(c)]。

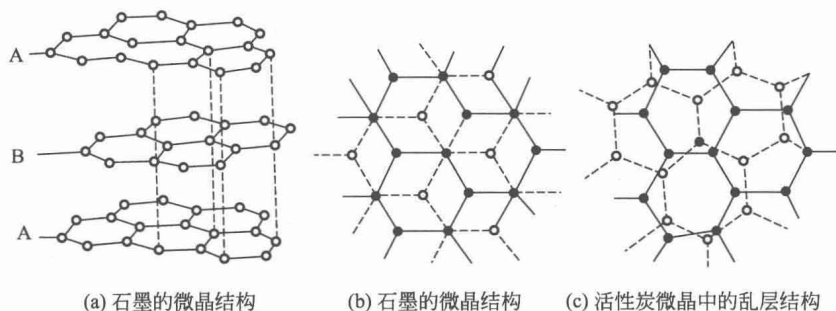


图 1.2 石墨微晶结晶和活性炭的乱层结构

X 射线分析结果显示，活性炭是由微细的、近似层状结构的碳原子组成，这些层片之间以近似平行的方式以几个纳米的距离相互堆积在一起。活性炭的晶体结构是在原料的炭化过程中形成的，在这一过程中最初形成的稠环芳香环数目是不同的，以其为中心进一步形成的石墨状微晶结构虽类似于石墨结构，但与石墨结构有些偏离，其层间距是不相等的，在 0.34~0.35nm 之间变化；石墨微晶结构的有序性很高，但在活性炭中是很有限的，通常微晶的直径为 1~10nm，由许多层组成^[11]。

Riley 提出了适合活性炭的两种结构类型。第一种结构类型（“乱层结构”）由基本微晶构成，与石墨相似，由排列成六角形的碳原子的平行层面构成。然而，这种结构与石墨又有所不同：它仅二维有序，各个平行的层面并不完全沿共同的垂直轴排列，其一层对另一层的角位移是杂乱的，各个层进行不规则重叠，如图 1.2 (c) 所示。第二种结构类型，Riley 将其描述为不规则的交联碳六角形空间晶格，

即碳六方网面被空间交联键连接的无序结构。这是由于石墨层面扭曲而造成的。这种结构可能由于杂原子,首先是氧原子的存在而趋于稳定。在大部分炭材料中(包括活性炭)均显示出同时含有第一种类型结构和第二种类型结构的倾向,而炭的最终特性则取决于它是以哪种类型的结构为主^[6,8]。

活性炭(活性半焦)和石墨微晶结构的不同是由于以下两个原因形成的:一是由于晶格缺陷和活性炭中的杂原子导致晶格内部结构的无序性;二是微晶的相互取向性和数量不同而导致的结构的明显不同。这些都与原料的种类、性质和所含的杂质有关,还与活性炭的生产条件有关,特别是加热温度和加热时间对活性炭微晶的数量和取向性影响很大。

1.2.2 活性半焦的孔隙结构

活性半焦的性能与其比表面积和孔隙结构密不可分。活性半焦的孔隙可以理解成活性半焦微晶层片结构之间或者层片结构之中的空间。由于活性半焦层片结构的尺寸不同,这些层片结构相互之间的结合方式不同,因此它们内部及相互之间形成的孔隙的形状和大小也不相同。由美国几所大学和法国 CNRS 实验室、美国洛斯阿拉莫斯国家实验室的科研人员组成的联合研究小组的研究发现,活性炭孔隙是一种相同孔道的不规则碎片状纳米结构网^[12]。

在吸附化学的经验基础上,IUPAC(国际纯化学和应用化学学会)将活性炭的孔隙分为以下三类。

- ① 微孔: 孔径宽度 $<2\text{nm}$;
- ② 中孔: 孔径宽度在 $2\sim 50\text{nm}$ 之间;
- ③ 大孔: 孔径宽度大于 50nm 。

图 1.3 为活性炭的孔隙结构模型。活性炭中的大孔,用电子显微镜能观察到其



断面接近圆形的孔、裂口状孔以及沟槽状孔。微孔中既有一端闭塞的毛细管孔,也有两头都开口的毛细管孔,有些孔呈墨水瓶状,还有一些是两平面之间或多或少比较规则的狭缝状孔、V 形孔和锥形孔。

各种孔对活性炭(活性半焦)比表面积和吸附性能的贡献是不同的。微孔拥有很大的比

表面积,呈现出很强的吸附作用,一般认为微孔的尺寸与吸附分子相当,可以容纳一个、二个或者是三个吸附分子。微孔容积在 $0.2\sim 0.6\text{cm}^3/\text{g}$ 之间,比表面积在 $400\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$,甚至更高,占总比表面积的95%以上。中孔容积在 $0.1\sim 0.5\text{cm}^3/\text{g}$ 之间,比表面积在 $20\sim 70\text{m}^2/\text{g}$,不超过活性炭总比表面积的5%,中孔能用于负载催化剂及脱臭用化学药品,随着所负载化学药品种类的不同而具有不同的性能。大孔通常是小分子物质进入中孔和微孔的通道,它对总的比表面积的贡献非常小,一般大孔容积为 $0.2\sim 0.8\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积

小于 $0.5 \sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$ ，另外大孔还可通过让微生物及菌类在其中繁殖而具有生物质机能^[11]。

1.2.3 活性半焦的化学结构

1.2.3.1 活性半焦的化学组成

活性半焦的吸附和催化特性不仅取决于它的孔隙结构，而且决定于它的化学组成。高度有序的炭表面的吸附力中起决定作用的力是范德华力中的弥散力。基本微晶结构如受到晶体不完整的石墨层（一部分在活化中被气化掉）的干扰，在其骨架中的电子云排列会改变，出现不饱和价或不成对电子，从而影响活性半焦的吸附特性；另外，来自碳结构中的杂原子也会对基本微晶结构产生影响^[12]。

活性半焦中含有两种类型的杂质，一种是以化学结合的元素为代表，首先是氢和氧；另一种类型的杂质是灰分，这是活性半焦的非有机部分。通过工业分析、元素分析方法可以得到活性半焦中这两种类型杂质的含量，以及碳的含量。

(1) 工业分析

活性半焦的工业分析与煤的工业分析相似，包括水分、灰分和挥发分。通常活性半焦是在比较高的温度下制成的，因而挥发分很少。炭化物的挥发分受炭化温度的影响很大。一般随着炭化温度的升高，挥发分含量减少。灰分随着炭化得率的降低而增加。原料中无机成分在炭化过程中几乎全部残存在活性半焦中。在脱硫过程中，活性半焦中的碱性氧化物对脱硫是有利的，但是由于其不可再生，因此对活性半焦的总硫容是不利的。

(2) 元素分析

碳是活性半焦的骨架，多数活性半焦中 90% 以上是由碳元素组成的；活性半焦中氧元素的含量为百分之几，其中一部分存在于灰分中，另一部分在炭的表面以表面氧化物的形态存在，由于这部分氧的存在，改变了活性半焦的表面极性，从而改变了活性半焦的性能。氮元素在活性半焦中含量很少，但是对活性半焦的性能，特别对 SO_2 的吸附性能影响很大。煤中一般含有硫元素，在炭化和活化过程中，大部分硫可以挥发掉，只有微量残存在活性半焦中。

1.2.3.2 活性半焦的表面官能团

活性半焦中的杂原子对其性能影响很大。这些杂原子是结合在基本石墨微晶的边缘和角上的碳原子上，以及在晶格缺陷位置的碳原子上，如在扭曲的或不完整的碳六角体中的碳原子上，形成各种表面官能团。

在这些杂原子中氧是特别要引起注意的。在活性半焦的表面上有酸性和碱性两种类型的碳氧络合物，或称为含氧官能团。其中碱性氧化物最多只能覆盖表面的 2%，而酸性氧化物在表面的覆盖大概为 20%。活性半焦表面的酸性主要由羧基、酚羟基、醌型羰基、正内酯基、羧酐基、环形过氧基及荧光型内酯基等酸性含氧官能团决定^[13]（见图 1.4）。活性半焦表面的酸碱性可简单地由相应溶液的 pH 值反映。

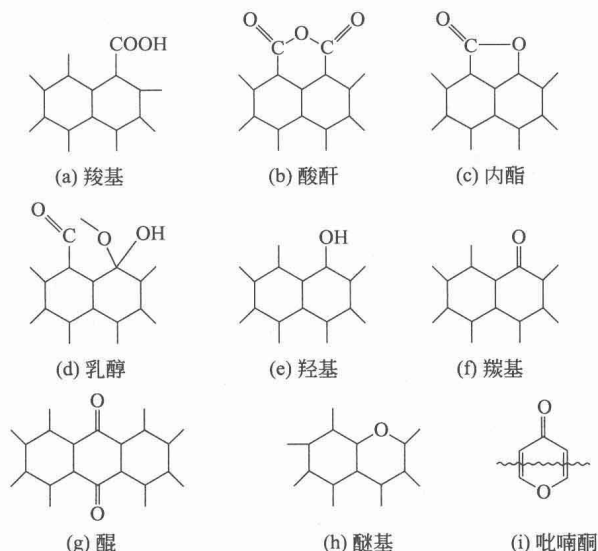


图 1.4 活性半焦表面含氧官能团类型

一般情况下，高温水蒸气或 CO_2 活化得到的活性半焦表面呈碱性。

氮在炭表面形成含氮基团，通常显碱性。

通过表面氧化或氨化处理可以改变活性半焦的表面性质。用氧化性溶液（硝酸、次氯酸钠、过氧化氢等）或氧化性气体（臭氧、一氧化二氮、氧化氮、二氧化碳等）氧化可以使活性半焦表面呈酸性^[14,15]。Bandosz 等用电位滴定法研究不同活化法对活性炭表面结构的影响，发现氧气活性炭化料生成的表面官能团较少，但氧气浓度越高生成的表面酸性基团越多；浓度为 68% 的硝酸于 90℃ 下活性炭化料，生成的总表面官能团最多，活性半焦呈强酸性^[16]，氧化处理增加的表面氧含量，主要以酯、醇及极少量羧酸含氧官能团形式存在^[17]，用浓度较大的 HNO_3 处理时，样品中还会出现 $-\text{NO}_2$ 官能团。用 NH_3 处理可增加活性炭表面的碱性。 NH_3 处理主要增加了酰亚胺、酰胺、内酰胺和吡啶或吡咯^[18]。

1.3 炭法烟气脱硫技术

1.3.1 燃煤污染及烟气脱硫

2010 年，我国的煤炭产量为 32.40 亿吨，占世界煤炭总产量的 48.3%^[19]。煤炭在我国能源消费结构中所占的比例近年来一直在 70% 左右，这种格局短期内不会根本改变，对煤的过分依赖导致了燃煤 SO_2 和 NO_x 的污染，其中煤炭燃烧所排出的 SO_2 占 SO_2 排放总量的 93.9%^[20]。针对煤炭燃烧产生的污染物，我国国家环境保护总局在 1996 年颁布修订的《火电厂大气污染物排放标准》（GB 13223—1996）分别对 NO_x 与 SO_2 排放浓度及排放量提出了严格的限制，1998 年又确定了

酸雨控制区的划分范围和控制目标。

目前控制燃煤 SO_2 污染技术可分为：煤燃烧前脱硫、燃烧中脱硫、燃烧后烟气脱硫。煤燃烧前脱硫是通过各种方法对煤进行净化，去除原煤中所含的硫分、灰分等杂质，主要是通过选煤技术实现。燃烧中脱硫技术主要有两种：一是型煤固硫；二是循环流化床燃烧脱硫技术。燃烧后脱硫，即烟气脱硫 (FGD)，是目前世界上唯一大规模商业化应用的脱硫技术，可分为湿法、半干法和干法三种。

湿法脱硫技术的主要原理是烟气中的 SO_2 呈酸性，可被碱吸收。已商业化或完成中试的湿法烟气脱硫工艺 (WFGD) 包括石灰石 (石灰) /石膏法、简易石灰石 (石灰) 石膏法、间接石灰石 (石灰) /石膏法、海水脱硫法、磷铵复合肥法 (PAFP 法)、钠碱法、氨吸收法、氧化镁法等。目前全世界各国燃煤电厂采用的烟气脱硫工艺以石灰石/石膏湿法脱硫工艺为主^[21]。

半干法烟气脱硫是以雾化的乳状吸收剂与烟气中 SO_2 反应，同时利用烟气自身的热量蒸发吸收液的水分，使最终产物为干粉状。半干法脱硫反应在气、液、固三相中进行。半干法烟气脱硫技术的典型工艺为喷雾干燥法。

干法烟气脱硫的脱硫反应在无液相介入的完全干燥状态下进行，反应产物也为干粉状，其主要优点为：过程耗水量少，一般不会造成二次污染，脱硫后烟气温度高可自行排烟，硫便于回收等。干法烟气脱硫技术主要有炉膛干粉喷射脱硫法、高能电子活化氧化法、荷电干粉喷射脱硫法、炭法烟气脱硫技术、流化床氧化铜法 (催化法) 等^[22]。

1.3.2 炭法烟气脱硫技术

炭法烟气脱硫技术是多孔炭材料，如活性炭、活性半焦烟气脱硫技术的总称。由于多孔炭材料具有独特的孔隙结构和表面活性官能团，化学性质稳定，耐酸耐碱，并可再生利用，是一种性能优良的 SO_2 和 NO_x 吸附剂和催化剂。炭法脱硫工艺主要包括脱硫 (吸附或催化) 和再生两部分。脱硫设备主要有固定床、移动床和流化床 3 种。再生方式主要有变温再生 (热再生)、变浓再生 (水洗再生、气体再生)、变压再生 3 种^[23,29] (表 1.1)。

早在 20 世纪 60 年代，J. Siedlewski 等就对活性炭脱除烟气中的 SO_2 进行了研究，结果发现，活性炭具有极发达的微孔结构，能够大量吸附 SO_2 。20 世纪 70~80 年代，日本、美国和原联邦德国等开始进行活性炭脱除电厂烟气 SO_2 的工业化试验。如日立制作所、东京电力和工业开发研究所联合研究开发的固定床水洗再生活性炭烟气脱硫工艺，于 1972 年建立了 $42000\text{m}^3/\text{h}$ 的处理装置，运行 3 年没有更换活性炭，脱硫效率达 90% 以上^[30]。我国于 1990 年在四川豆坝电厂建立了 $5000\text{m}^3/\text{h}$ 活性炭脱除烟气中试放大试验装置，用热水洗涤再生，还可以获得 30% 的硫酸，但都由于活性炭成本高，长期运行活性组分难以保持，一时难以大规模推广^[24,28]。

表 1.1 炭法烟气脱硫工艺分类与比较

序号	工艺名称	吸附剂- 催化剂	脱硫设备与 再生方式	规模 (m^3/h)	建成 年份	优缺点
1	德国鲁奇法	活性炭	固定床, 水洗 再生	16000	1967	操作简便, 但所得到的水洗液硫酸浓度较低, 增大了硫酸浓缩的难度和能量消耗
2	日本日立-东 电法	活性炭	固定床, 水洗 再生	2500	—	洗液硫酸浓度较高, 用水量较少, 但设备复杂, 需多次切换, 操作较繁
3	日本化研法	活性炭	旋转床, 水洗 再生	—	—	不需切换, 连续性较好, 且设备紧凑, 占地面积小
4	湖北松木坪电 厂脱硫酸法	含碘 0.5% 的 活性炭	固定床, 水(酸) 洗再生	5000	1979	同时洗涤再生, 但碘的流失严重, 从而造成脱硫性能下降
5	四川豆坝电厂 磷铵肥法	活性炭	固定床, 水(酸) 洗再生	10 万	1997	脱硫效率较高, 且能回收农业急需的磷铵肥产品, 解决了稀硫酸的利用问题
6	德国净气法	活性炭(焦)	移动床, 加热 再生	2000	1957	工艺简单, 操作方便, 但腐蚀严重, 回收效果差
7	德国 BF 法	活性焦	移动床, 加热 再生	30000	1984	减少水消耗, 但是脱硫剂损耗严重
8	日本日立造 船法	活性炭	移动床, 水蒸气 加热再生	10000	1969	脱硫剂消耗量大, 运行成本高
9	日本住友-关 电法	活性炭(焦)	移动床, 惰性气 体加热再生	120 万	1995	惰性气体代替蒸汽, 节约运行成本
10	南京电力自动 化设备总厂活 性焦脱硫技术	活性焦	移动床, 加热 再生	1000	1999	可同时脱硫脱硝, 但活性焦损耗大, 运行成本高
11	美国韦斯特瓦 科炭吸附法	活性炭(焦)	流化床(沸腾 床), 气体还原 再生	—	—	可以把酸还原为 H_2S 或单质硫, 便于运送、回收和利用

活性半焦是一种高强度、低比表面活性炭, 其比表面一般在 $150\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 之间。表 1.2 是煤炭科学研究总院北京煤化工分院开发研制成的烟气脱硫用活性半焦性能指标。

表 1.2 活性半焦吸附性能和物理性能

碘值/(mg/g)	比表面/(m^2/g)	SO_2 吸附容量/(mg/g)	堆密度/(g/mL)	强度/%
400~500	200~350	40~180	0.6~0.7	>99

用于烟气脱硫的活性半焦虽然比表面低于活性炭, 但由于在活性半焦制备过程中形成了大量的脱硫活性点, 使 SO_2 在活性半焦表面的吸附以催化氧化为主, 因此其脱硫性能并不低于活性炭, 同时由于活性半焦的强度远远高于活性炭, 使其用

