煤质活性炭孔结构对脱硫性能的影响

朱圣林[1]，李小龙[2]，韩 飞[1]，杨燿华[3]，刘源森[3]
（1. 湖南大学 材料科学与工程学院，湖南 长沙 410082；2. 中冶长天国际工程有限责任公司，
湖南 长沙 410205；3. 湘潭大学 环境与资源学院，湖南 湘潭 411105）

摘要： 本文采用脱硫脱硝测试装置结合在线烟气分析仪测试了活性炭样品的脱硫值，通过 N_2 吸附仪对活性炭样品进行了比表面积和孔径分布表征分析，以研究活性炭孔结构对其脱硫性能的影响规律。研究结果发现：与中孔相比，微孔对脱硫性能影响更大，微孔数量更多时活性炭的脱硫性能更好，且比表面积相比孔容而言与脱硫性能的关系更加密切；活性炭样品的脱硫值与总比表面积、微孔比表面积和孔容积均有一定线性关系，其决定系数分别为 0.583、0.782 和 0.538；活性炭脱硫值与微孔比表面积占比和微孔容积占比的决定系数分别为 0.811 和 0.648。

关键词： 活性炭；孔结构；脱硫性能；微孔；比表面积
中图分类号： X701.3 **文献标识码：** A **文章编号：** 1000－8764(2022)03－0083－06
doi： 10.13403/j.sjqt.2022.03.043

Effect of pore structure of coal-based activated carbon on desulfurization performance

ZHU Shenglin[1], LI Xiaolong[2], HAN Fei[1], YANG Yaohua[3], LIU Yuansen[3]
(1. *School of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha, Hunan* 410082, *China*; 2. *MCC Changtian International Engineering Co., Ltd., Changsha, Hunan* 410205, *China*; 3. *School of Environment and Resources, Xiangtan University, Xiangtan, Hunan* 411105, *China*)

Abstract: The desulfurization value of activated carbon samples was measured by using a desulfurization and denitration test device combined with an online flue gas analyzer. The specific surface area and pore size distribution of activated carbon samples were characterized by N_2 adsorption device to study the influence of pore structure of activated carbon on its desulfurization performance. The results show that: from the effect of pore structure of activated carbon on desulfurization performance, the effect of micropore on desulfurization performance is greater. When the number of micropores is more, the desulfurization performance of activated carbon is better, and the specific surface area is more closely related to the desulfurization performance than the pore volume. The desulfurization value of activated carbon samples has a certain linear relationship with the total specific surface area, micropore specific surface area and pore volume, and the determination coefficients are 0.583, 0.782 and 0.538, respectively. At the same time, the coefficient of determination between the desulfurization value of activated carbon and the specific surface area ratio and the volume ratio of micropores were 0.811 and 0.648, respectively.

Key words: activated carbon; pore structure; desulfurization performance; microporous; specific surface area

---

收稿日期： 2021－07－13；**修回日期：** 2021－07－23
基金项目： 湖南省科技厅湖湘青年科技创新人才项目(2020RC3023)；省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室(武汉科技大学)开放基金支持项目(G202103)
作者简介： 朱圣林(1997—)，男，硕士研究生，从事脱硫脱硝活性炭方面的研究。
通讯作者： 李小龙(1990—)，男，工程师，从事脱硫脱硝活性炭方面的研究。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

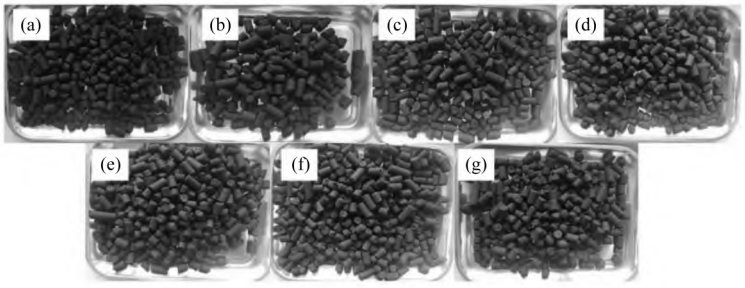
作为燃煤烟气的主要污染物，SO_2 具有作用周期长、范围广、浓度低等特点，对生态环境造成了极大的危害[1-3]，活性炭烟气脱硫技术是一种干法烟气集成净化技术，具有污染物去除效率高、无二次污染、操作简单、运行成本低、副产物可资源化等优点，得到了快速应用与推广，同时被纳入《国家鼓励发展的重大环保技术装备目录》(2017年)，并位于大气污染防治类首位[4-7]。

活性炭是具有丰富孔结构的多孔材料，对 SO_2 具有很强的选择性吸附作用，在 O_2 和水蒸气的作用下，可将 SO_2 转化为 H_2SO_4[8-10]。国内外研究者一直致力于将活性炭的脱硫性能与其孔结构建立某种关系，且研究者普遍认为丰富的比表面积是活性炭吸附 SO_2 的先决条件[11]，但是也有研究表明，活性炭脱硫性能与其比表面积并无相关关系，认为脱硫过程包括 SO_3 的水合以及 H_2SO_4 的赋存[12-14]，提出孔容是决定吸附性能的关键因素，但对微孔或中孔影响脱硫性能的观点也各不相同。总之，对于孔结构中对脱硫性能的决定性影响因素，目前尚无定论。本文通过对不同样品进行脱硫性能和孔结构特征分析，以期寻找出活性炭孔结构中影响脱硫性能的主要因素。

1 试验原料与方法

1.1 试验原料

试验原料为对相同成型料进行800 ℃炭化处理、900 ℃水活化处理，调节水流量大小制备的7组活性炭样品，实物图如图1所示，编号分别表示为 AC-1、AC-2、AC-3、AC-4、AC-5、AC-6、AC-7。



(a) AC-1; (b) AC-2; (c) AC-3; (d) AC-4; (e) AC-5; (f) AC-6; (g) AC-7

图1 7组活性炭样品实物

Fig. 1 Physical images of 7 groups of activated carbon samples

1.2 试验方法

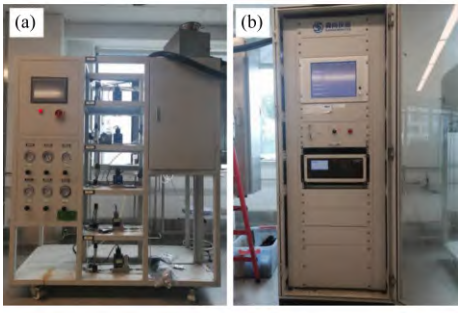
1.2.1 脱硫性能检测

脱硫值是评价活性炭脱硫性能的关键指标，其是指单位质量活性炭吸附 SO_2(mg/g)。本文参考标准为国标 GB/T 30202.4—2013《脱硫脱硝用煤质颗粒活性炭试验方法 第4部分 脱硫值》，采用脱硫脱硝测试装置结合在线烟气分析仪测定活性炭的脱硫值，设备如图2所示。

测试原理是指活性炭在一定条件下吸附二氧化硫、水蒸气、氧气和氮气的混合气体，当二氧化硫饱和吸附后，通入氮气进行解吸，根据二氧化硫解吸的量，计算活性炭的脱硫值。

1.2.2 孔结构表征

国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)将多孔材料的孔隙划分为大孔、中孔和微孔[15]。通常把孔径小于2 nm的孔称为微孔；2~50 nm的孔称为中孔；大于50 nm的孔称为大孔。试验



(a) 脱硫脱硝测试装置; (b) 在线烟气分析仪

图2 脱硫性能检测设备

Fig. 2 Desulfurization performance testing equipment

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

采用某公司生产的 ASAP2460 N_2 吸附仪表征 7 组活性炭样品的孔结构，如图 3 所示。根据吸附等温线，通过 BET 法分析比表面积，通过 BJH 模型分析中孔孔径分布，采用 HK 模型分析微孔孔径分布，采用密度泛函数理论法(DFT)模型分析全孔孔径分布。

2　结果与讨论

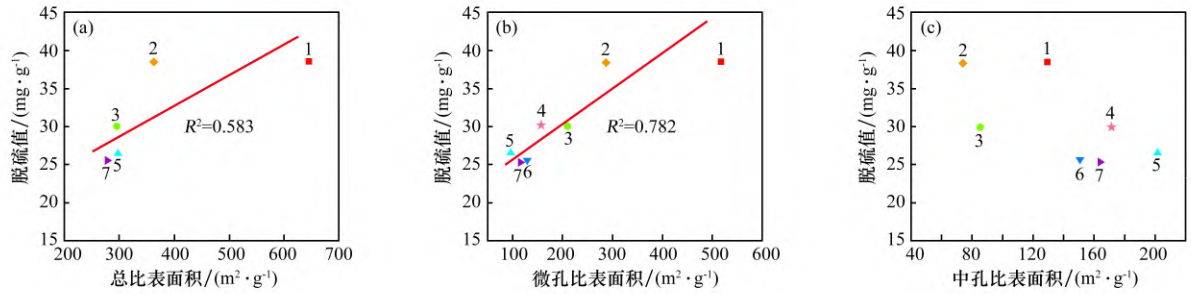
2.1　脱硫值与比表面积的关系

7 组活性炭的脱硫值和比表面积关系如图 4 所示。



图 3　氮气吸附仪

Fig. 3　Nitrogen adsorber



(a)　总比表面积；(b)　微孔比表面积；(c)　中孔比表面积

1—AC－1；2—AC－2；3—AC－3；4—AC－4；5—AC－5；6—AC－6；7—AC－7。

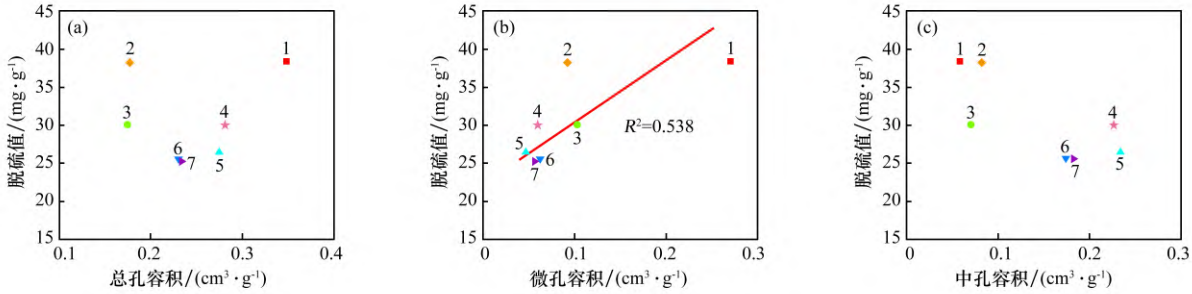
图 4　脱硫值与比表面积关系

Fig. 4　Relationship between desulfurization value and specific surface area

由图 4(a)、(b)可知，脱硫值与活性炭的总比表面积和微孔比表面积都存在有正相关关系的趋势，比如 AC－1 和 AC－2 这两个样品，它们的总比表面积和微孔比表面积都相对更大，对应它们两个的脱硫性能也比其他样品高，且两者的线性拟合决定系数 R^2 分别为 0.583、0.782，说明对于活性炭脱硫性能而言，微孔比表面积比总比表面积对其的影响更大。而图 4(c)中的数据点相对杂乱，脱硫值与中孔比表面积并没有明显的正相关趋势，结合 3 张关系图说明在活性炭孔结构的比表面积数据中，和活性炭脱硫性能关系更密切的因素为微孔比表面积。

2.2　脱硫值与孔容积的关系

7 组活性炭的脱硫值和孔容积关系如图 5 所示。



(a)　总孔容积关系；(b)　微孔容积关系；(c)　中孔容积关系

1—AC－1；2—AC－2；3—AC－3；4—AC－4；5—AC－5；6—AC－6；7—AC－7。

图 5　脱硫值与孔容积关系

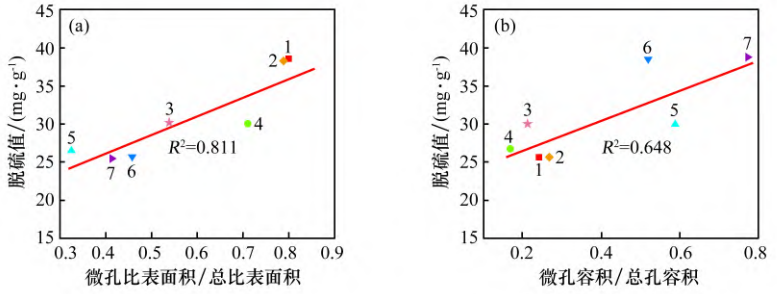
Fig. 5　Relationship between desulfurization value and pore volume

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

从图5(a)、(c)可以看到，数据点相对杂乱，脱硫值与总孔容积和中孔容积均没有明显的正相关趋势；而由图5(b)可知，脱硫值与微孔容积存在正相关关系的趋势，比如AC－1和AC－2这两个样品的微孔孔容积相对更大，对应它们两个的脱硫性能也比其他样品高。图5(b)数据线性拟合决定系数R^2为0.538，说明对于活性炭的各项孔容数据而言，微孔容积对活性炭脱硫性能的影响更大，

2.3 脱硫值与微孔占比的关系

由以上分析可知，活性炭的孔结构中微孔对脱硫性能的影响相对更大，脱硫值与微孔比表面积和微孔容积均存在一定的正比关系，具体如图6所示。



(a) 微孔比表面积占比；(b) 微孔容积占比

1—AC－1；2—AC－2；3—AC－3；4—AC－4；5—AC－5；6—AC－6；7—AC－7。

图6 脱硫值与微孔占比关系

Fig. 6 Relationship between desulfurization value and micropore proportion

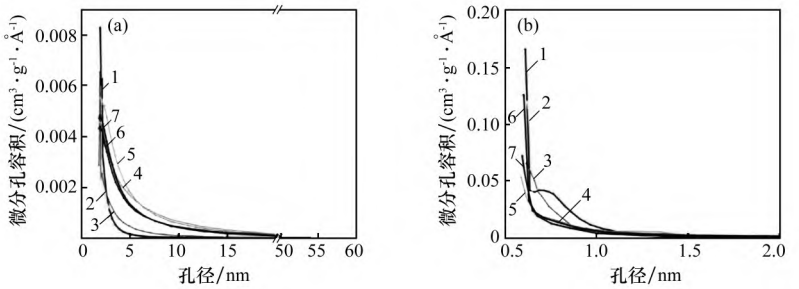
由图6可以看出，脱硫值与微孔比表面积占比和微孔容积占比均有一定的正相关关系，其线性拟合决定系数R^2分别为0.811和0.648，这说明活性炭的微孔比表面积相比微孔孔容与脱硫性能的关系更加密切。

2.4 孔径分布

为了进一步探索孔径分布对活性炭脱硫性能的影响，本文通过BJH法分析中孔孔径分布以及HK法分析微孔孔径分布并与DFT法分析全孔孔径分布的结果进行对比验证。

2.4.1 中微孔孔径分布

图7为BJH模型和HK模型得到的7组活性炭中孔、微孔孔径分布曲线。



(a) 中孔孔径分布曲线；(b) 微孔孔径分布曲线

1—AC－1；2—AC－2；3—AC－3；4—AC－4；5—AC－5；6—AC－6；7—AC－7。

图7 7组活性炭中孔、微孔孔径分布曲线

Fig. 7 Distribution curves of mesopores and micropores in 7 groups of activated carbon

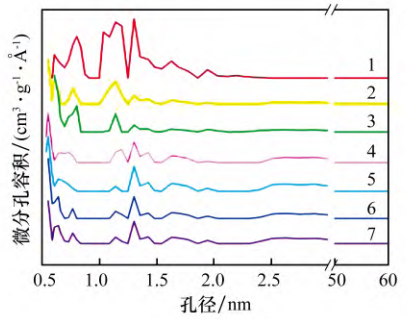
由图7(a)可以看出，7组活性炭样品中孔孔径分布曲线大致相同，孔径分布范围比较窄，主要集中在2～5 nm处，并且微分孔容积较大，这表明该范围内孔的数量较多；孔径为5～15 nm孔的数量小于2～5 nm处孔的数量，而孔径为10～50 nm的孔数量则更少。脱硫值较低的4组样品AC－4、AC－5、AC－6和AC－7的中孔数量要多于另外3组样品。从图7(b)图中可以看到，7组活性炭样品的微孔孔径分布曲线大致相同，孔径主要分布在0.5～1.5 nm，这是

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

由于在活性炭制备高温处理过程中，类石墨微晶的碳层面趋于规整化，导致层间孔收缩形成微孔[16-17]。脱硫值较高的 3 组样品 AC－1、AC－2 和 AC－3 的微孔数量要高于另外 4 组样品，这说明微孔数量更多有助于提高活性炭的脱硫性能。

2.4.2　全孔径分布

图 8 为 DFT 法得到的 7 组活性炭全孔孔径分布曲线。



1—AC－1；2—AC－2；3—AC－3；4—AC－4；5—AC－5；6—AC－6；7—AC－7。

图 8　7 组活性炭 DFT 孔径分布曲线

Fig. 8　DFT pore size distribution curve of 7 groups of activated carbon

从图中可以看出，7 组活性炭样品全孔分布曲线大致相同，均以微孔为主，孔径分布主要介于 0.6 ~ 1.5 nm，和 HK 微孔分布曲线一致。同时，图中孔径在 0.6、0.8、1.2 和 1.3 nm 处的微分孔容积有陡峭的峰，表明这几处孔径的微孔数量较多。

3　结　论

（1）脱硫值与活性炭总比表面积、微孔比表面积均存在一定的正相关关系，其线性拟合决定系数 R^2 分别为 0.583、0.782；脱硫值与微孔容积存在一定的正相关关系，其线性拟合决定系数 R^2 为 0.538。结果说明对于活性炭的孔结构而言，微孔对脱硫性能的影响更大。

（2）脱硫值与活性炭微孔比表面积占比和微孔容积占比均有一定的正比关系，决定系数 R^2 分别为 0.811 和 0.648，这说明比表面积相比孔容与脱硫性能的关系更加密切。

（3）对于孔径分布，7 组活性炭样品孔径分布大致相同，均以小于 2 nm 的微孔为主，主要孔径为 0.6、0.8、1.2 和 1.3 nm。其中脱硫值较大的 3 组样品 AC－1、AC－2 和 AC－3 中微孔数量要多于其余 4 组样品，说明微孔数量更多有助于提高活性炭的脱硫性能，即活性炭孔结构里微孔对脱硫性能的影响更大。

参考文献：

[1] 马双忱，赵毅，马宵颖，等. 微波诱导催化还原脱硫脱硝实验研究[J]. 中国电机工程学报，2006，26(18)：121－125.
MA Shuangchen，ZHAO Yi，MA Xiaoying，et al. Experimental study on desulfurization and denitrification by microwave induced catalytic reduction [J]. Proceedings of the csee，2006，26(18)：121－125.

[2] 李俊杰，魏进超，刘昌齐. 活性炭法多污染物控制技术的工业应用[J]. 烧结球团，2017，42(3)：79－85.
LI Junjie，WEI Jinchao，LIU Changqi. Industrial application of multi-pollutant control technology by activated carbon method [J]. Sintering and Pelletizing，2017，42(3)：79－85.

[3] 黄济民，李怀珠，温维丽. 脱硫脱硝活性炭的制备及工程应用分析[J]. 烧结球团，2017，42(6)：16－18.
HUANG Jimin，LI Huaizhu，WEN Weili. Preparation and engineering application analysis of activated carbon for desulfurization and denitrification [J]. Sintering and Pelletizing，2017，42(6)：16－18.

[4] 杨陋. 二氧化硫减排技术与烟气脱硫工程[M]. 北京：冶金工业出版社，2004：9－10.
YANG Yang. Sulfur dioxide emission reduction technology and flue gas desulfurization project [M]. Beijing：Metallurgical Industry Press，2004：9－10.

[5] 魏进超，廖继勇，刘昌齐，等. 低碳经济形势下烧结烟气脱硫技术的发展[J]. 烧结球团，2010(3)：6－9.
WEI Jinchao，LIAO Jiyong，LIU Changqi，et al. Development of sintering flue gas desulfurization technology under low-carbon economic situation [J]. Sintering and Pelletizing，2010(3)：6－9.

[6] DAVID G Olson，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)：393－405.

[7] 赵毅，韩静，马天忠. 活性炭纤维负载 TiO_2 同时脱硫脱硝实验研究[J]. 中国电机工程学报，2009，29(11)：44－49.
ZHAO Yi，HAN Jing，MA Tianzhong. Experimental study on simultaneous desulfurization and denitrification of TiO_2 supported on activated carbon fiber [J]. Proceedings of the CSEE，2009，29(11)：44－49.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[8] ANTHONY A Lizzio, JOSEPHA Debarr. Effect of surface area and chemisorbed oxygen on the SO_2 adsorption capacity of activated char [J]. Fuel, 1996, 75(13): 1515 – 1522.

[9] VIVEKANAND Gaur, RITESH Asthana, NISHITH Verma. Removal of SO_2 by activated carbon fibers in the presence of O_2 and H_2O [J]. Carbon, 2006, 44: 46 – 60.

[10] LIU Qingya, LI Chunhu, LI Yanxu. SO_2 removal from flue gas by activated semi-cokes(1): The preparation of catalysts and determination of operating conditions [J]. Carbon, 2003, 41: 2217 – 2223.

[11] MOCHIDA I, KURODA K, MIYAMOTO S, et al. Remarkable catalytic activity of calcined pitch based activated carbon fiber for oxidative removal of SO_2 as aqueous H_2SO_4 [J]. Energy & Fuels, 1997, 11: 272 – 276.

[12] JOSEPH A DeBarr, ANTHONY A Lizzio. Adsorption of SO_2 on bituminous coal char and activated carbon fiber [J]. Energy & Fuels, 1997, 11: 267 – 271.

[13] RAYMUNDO Piñero E, CAZORLA Amorós D, SALINAS Martinez de Lecea C, et al. Factors controling the SO_2 removal by porous carbons: relevance of the SO_2 oxidation step [J]. Carbon, 2000, 38: 335 – 344.

[14] ZHI Yongting, ZHENG Juanjuan, ZHOU Yaping, et al. Studies on the enhancement of flue gas desulfurization with oxidation reaction [J]. Energy & Fuels, 2011, 25: 2035 – 5043.

[15] 唐雪萍. 纳米 V_2O_5/活性焦催化剂的制备 [D]. 武汉: 武汉科技大学, 2012: 43 – 46.
TANG Xueping. Preparation of nano-V_2O_5/activated coke catalyst [D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2012: 43 – 46.

[16] 乔志军, 李家俊, 赵乃勤, 等. 高温热处理对活性炭纤维微孔及表面性能的影响 [J]. 新型炭材料, 2004(1): 53 – 56.
QIAO Zhijun, LI Jiajun, ZHAO Naiqin, et al. Effect of high temperature Heat treatment on microporous and surface properties of activated carbon fiber [J]. New Carbon Materials, 2004(1): 53 – 56.

[17] lOPEZ M C B, MARTINEZ Alonso A, M. D. T. J. Microporous texture of activated carbon fibres prepared from Nomex aramid fibres [J]. Micro-Mesoporus Mater, 2000, 34: 171 – 179.

(上接第58页)

[8] 乔俊, 沈国良, 刘金英, 等. 低氮燃烧技术在首钢球团的应用实践 [J]. 矿业工程, 2021, 19(6): 42 – 45.
QIAO Jun, SHEN Guoliang, LIU Jinying, et al. Application practice of low nitrogen combustion technology in pelltizing projects of beijing shougang Co., Ltd. [J]. Mining Engineering, 2021, 19(6): 42 – 45.

[9] 胡兵, 叶恒棣, 王兆才, 等. 链算机—回转窑球团 NO_x 排放规律及控制方法 [J]. 中国冶金, 2018, 28(4): 66 – 70.
HU Bin, YE Hengdi, WANG Zhaocai, et al. NO_x emission behavior and control method of grate-kiln pelletizing process [J]. China Metallurgy, 2018, 28(4): 66 – 70.

[10] ÅBERG J. NO_x modelling of a travelling-grate process [D]. Luleå University of Technology, 2008.

[11] BOLEN J. Modern air pollution control for iron ore induration [J]. Mining, Metallurgy & Exploration, 2014, 31(2): 103 – 114.

[12] EDLAND R. NO_x formation in rotary kilns for iron ore pelletization [D]. Goteborg: Chalmers University of Technology, 2017.

[13] FREDRIKSSON C, MARJAVAARA D, LINDROOS F, et al. Combustion and emission challenges at LKAB [J]. Proceedings of the Swedish-Finnish Flame Days 2011, 2011: 1 – 12.

[14] COX L. Nitrogen oxides(NO_x) why and how they are controlled [M]. Goteborg: Diane Publishing, 1999.

[15] MUNKO A, JUNIOR FLCC, BERGMANN M, et al. Low NO_x, burner for pelletizing plants [C]//46th Iron Ore and Raw Material Reduction Seminar, Rio de Janeiro: Brazilian Association of Metallurgy Materials and Mining, 2016: 648 – 655.

[16] 张福明, 王渠生, 韩志国, 等. 大型带式焙烧机球团技术创新与应用 [C]//"第十届中国钢铁年会"暨"第六届宝钢学术年会"论文集. 上海: 中国金属学会, 2015: 1737 – 1743.
ZHANG Fuming, WANG Qusheng, HAN Zhiguo, et al. Innovation and application on pelletizing technology of large travelling grate machine [C]//Proceedings of the 10th CSM Steel Congress & the 6th Baosteel Biennial Academic Conference. Shanghai: The Chinese Society for Metals, 2015: 1737 – 1743.

[17] 姚永江, 蔡长明, 刘勇. 高效低氮燃烧器在球团回转窑的应用 [J]. 矿业工程, 2021, 19(2): 49 – 52.
YAO Yongjiang, CAI Changming, LIU Yong. Application of high-efficiency low-nitrogen burner in pelletized rotary kiln [J]. Mining Engineering, 2021, 19(2): 49 – 52.

[18] 青格勒, 吴锵, 刘洪松, 等. 焙烧温度对低硅含镁球团矿还原膨胀率的影响及机理 [J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(10): 2905 – 2912.
QING Gele, WU Keng, LIU Hongsong, et al. Effect and mechanism of calcination temperature on reduction swelling rate of low silica magnesium pellets [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(10): 2905 – 2912.

[19] 卢旺. 燃煤锅炉低 NO_x 燃烧技术的分析 [J]. 能源与节能, 2021(12): 137 – 138.
LU Wang. Analysis on low NO_x combustion technology of coal-fired boilers [J]. Energy and Energy Conservation, 2021(12): 137 – 138.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net