# 活性炭负载过渡金属氧化物低温同时脱硫脱硝性能研究

金 鑫[1]，李俊杰[2]
(1. 宝山钢铁股份有限公司，上海 201900；2. 中冶长天国际工程有限责任公司，湖南 长沙 410205)

**摘要：** 为提高活性炭低温脱硫脱硝性能，本文采用超声辅助等体积浸渍法制备 $V_2O_5$/AC、$CeO_2$/AC、Fe-Ce/AC、Mn-Ce/AC，4 种负载过渡金属氧化物的改性活性炭，并采用 BET、XRD、FT-IR 和 $NH_3$-TPD 等表征手段对各种活性炭材料的物化性质进行了探究，同时研究了改性活性炭在不同组分模拟烟气中的低温脱硫脱硝性能。试验结果表明：在无氨条件下，烟气中 10% 的 $H_2O$ 对 AC、$V_2O_5$/AC、$CeO_2$/AC、Fe-Ce/AC 和 Mn-Ce/AC 的吸附效果具有促进作用，其中 Mn-Ce/AC 具有最大的 NO 和 $SO_2$ 吸附容量，分别为 5.4、10.2 mg/g；在氨存在的条件下同时脱硫脱硝，Fe-Ce/AC 表现出最佳的 NO 催化性能(48.2%)和较大的 $SO_2$ 吸附容量(13.2 mg/g)。

**关键词：** 活性炭；过渡金属氧化物；$NH_3$-SCR；脱硫；脱硝
**中图分类号：** X511 **文献标识码：** A **文章编号：** 1000－8764(2023)03－0042－08
**doi：** 10.13403/j.sjqt.2023.03.038

# Research on low-temperature simultaneous desulfurization and denitrification performance of activated carbon loaded with transition metal oxides

JIN Xin[1], LI Junjie[2]
(1. Baoshan Iron & Steel Co., Ltd., Shanghai 201900, China;
2. Zhongye Changtian International Engineering Co., Ltd., Changsha 410205, Hunan, China)

**Abstract:** In order to improve the low-temperature desulfurization and denitrification performance of activated carbon, the ultrasound-assisted incipient-wetness impregnation method is used to prepare $V_2O_5$/AC, $CeO_2$/AC, Fe-Ce/AC, Mn-Ce/AC, 4 kinds of modified activated carbon loaded with transition metal oxides, and the physical and chemical properties of various activated carbon materials are explored by such characterization methods as BET, XRD, FT-IR and $NH_3$-TPD, and the low-temperature desulfurization and denitrification performance of modified activated carbon in simulated flue gas of different components is studied. The experimental results show that, under the condition without ammonia, 10% $H_2O$ in the flue gas can promote the adsorption effect of AC, $V_2O_5$/AC, $CeO_2$/AC, Fe-Ce/AC and Mn-Ce/AC, among them, Mn-Ce/AC has the largest adsorption capacity of NO and $SO_2$, 5.4 and 10.2 mg/g, respectively; In the presence of ammonia, Fe-Ce/AC shows the best NO catalytic performance (48.2%) and large $SO_2$ adsorption capacity (13.2 mg/g).

**Key words:** activated carbon; transition metal oxide; $NH_3$-SCR; desulfurization; denitration

$NO_x$ 和 $SO_2$ 是工业生产和人类活动中排放的主要空气污染物质，可导致一系列环境问题(如光化学烟雾、酸雨和颗粒物污染)，对人类呼吸系统造成损害[1-2]。钢铁既是我国的支柱产业，也是我国大气污染控制的重点行业，其烧结工序排放烟气的有效净化是钢铁行业大气污染物控制的关键环节[3]。根据我国对节能减排的最新规划，钢铁行业超低排放要求烧结烟气中 $SO_2$ 和 $NO_x$ 的排放质量浓度分别不高于 35 mg/m$^3$ 和 50 mg/m$^3$[4]。这给钢铁行业的大气污染控制技术研发提出了更

收稿日期：2022－08－29；修回日期：2022－10－14
作者简介：金 鑫(1983—)，男，工程师，从事炼铁工艺研究、设备与工程管理工作。

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

高的要求。

活性炭法作为一种可资源化的干法烟气处理技术，已在国内外成功投产应用，并取得了较好的效果[5]。然而，由于烧结烟气具有排放温度低，湿度大和烟气成分复杂等特点，利用活性炭工艺处理烧结烟气时存在 $NO_x$ 脱除效率低的问题[6]。为了提高活性炭(AC)的脱硝性能，研究者们采用了多种改性方法，其中最简单、最常用的方法是用硝酸处理 AC。AC 与硝酸反应后，AC 表面的含氧基团和含氮基团显著增加[7]。类似改善 AC 表面官能团的方法还有硫酸氧化或氨水处理等[8-10]。这些方法的目的是通过增加官能团的数量来提高活性炭的脱硝性能。但这些方法引入的官能团经过多次循环吸附—热再生过程后会损失，因此脱硝性能会逐渐下降[11-12]。

负载在活性炭上的金属氧化物也能显著提高 AC 的脱硝活性。在 AC 上浸渍过渡金属 V、Mn、Fe、Cr、Ni 等氧化物，可有效促进 NO 的脱除。利用 AC 表面丰富的含氧官能团作为金属锚定位，过渡金属氧化物可以高度分散到 AC 载体上。引入的过渡金属氧化物作为选择性催化还原反应($NH_3$-SCR)的活性位实现 NO 的还原以去除 NO。然而，研究者们对于负载过渡金属氧化物的炭基催化剂主要关注其单独的脱硝性能或单独的脱硫性能[13]。实际上，将 V、Ce、Fe、Mn 等过渡金属元素的氧化物负载在 AC 上不仅可以大幅提高 AC 的 NO 转化活性，并可同时保持着良好的抗硫性能[14-16]。因此研究负载过渡金属氧化物改性对 AC 脱硫脱硝性能的提升效果，对活性炭法更好地工业应用具有极大的现实意义。

基于此，本研究通过超声辅助等体积浸渍法分别制备了 $V_2O_5$/AC、$CeO_2$/AC、Fe-Ce/AC、Mn-Ce/AC，4 种负载过渡金属氧化物的活性炭材料。针对活性炭法的工艺特点，全面地考察了改性活性炭在无水无氨、无水含氨、含水无氨、含水含氨 4 种气氛下的单独脱硫、脱硝性能和同时脱硫脱硝效率，并对活性炭分别进行了比表面积测试法(BET)、X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)和氨程序升温脱附($NH_3$-TPD)等表征分析，研究了改性活性炭的物理结构特征和表面化学性质，可为高效同时脱硫脱硝的活性炭材料开发提供基础指导。

## 1　试验原料与方法

### 1.1　试验原料

试验所用的活性炭为某钢铁企业烧结烟气净化系统中实际应用的工业用活性炭，其工业分析及元素分析见表 1；硝酸以及分析纯(草酸、偏钒酸铵六水硝酸铈、九水硝酸铁、硝酸锰)采购于市场；试验用水为超纯水。

表 1　活性炭工业分析和元素分析(质量分数)

Table 1　Proximate and elemental analysis of AC　%

| 工业分析 | | | 元素分析 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Mad | Ad | Vdaf | C | H | N | S | O |
| 0.13 | 10.17 | 10.32 | 88.92 | 3.08 | 1.34 | 0.42 | 6.24 |

注：Mad 为空气干燥基水分；Ad 为挥发分；Vdaf 为干燥无灰基挥发分。

### 1.2　活性炭材料制备方法

AC 载体的制备：将柱状活性炭破碎筛分至 0.25～0.42 mm，得到颗粒状活性炭。然后，用超纯水将其清洗至不变色，然后在 105 ℃下干燥 12 h；称取适量烘干的颗粒状活性炭，溶于 30% $HNO_3$ 溶液，60 ℃水浴加热 2 h，再用超纯水洗至中性；在 105 ℃下干燥 12 h，冷却后得到 AC 载体。

$V_2O_5$/AC 材料的制备：采用超声辅助等体积浸渍法，负载质量分数为 1%。具体步骤：① 称取偏钒酸铵与草酸各 0.643、0.989 g，溶于 59.4 mL 超纯水中，放入 49.5 g 活性炭，超声 60 min，浸渍 24 h；② 50 ℃下干燥 12 h，110 ℃下干燥 6 h；③ 烘干后的活性炭在 500 ℃ $N_2$ 条件 500 ℃下焙烧 5 h，然后在 250 ℃空气条件下煅烧 5 h，获得目标材料。

$CeO_2$/AC、Fe-Ce/AC 和 Mn-Ce/AC 材料的制备：采用超声辅助等体积浸渍法，负载质量分数为 6%。具体步骤以 Mn-Ce/AC 为例：① 称取硝酸铈 3.784 9 g，量取 50% 硝酸锰溶液 4.10 mL($\rho$ = 1.504 8 g/mL)，溶于 56.4 mL 超纯水中，放入 47 g 活性炭，超声 60 min，浸渍 24 h；② 在 110 ℃下干燥 12 h；③ 烘干后的活性炭在 $N_2$ 条件 500 ℃下焙烧4 h，获得目标材料。

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

### 1.3 表征方法

试样分别采用 TriStar II 3020 比表面积和孔隙分析仪、NICOLET 380 型傅里叶红外光谱仪、U1tima IV 型 X 射线衍射仪对活性炭材料的 BET、FT-IR、XRD 进行分析表征；采用 ChemBet-3000 型全自动化学吸附仪与 TCD 检测器对程序进行升温脱附($NH_3$-TPD)：测试时，首先将 0.1 g 样品在 30 mL/min 高纯 He 气氛中升温至 150 ℃，吹扫 1 h，然后降温至 100 ℃，将气路切换成含有 5% $NH_3$ 的 He，1 h 后再将气路切换成纯 He，吹扫 1 h，去除物理吸附的 $NH_3$，待 TCD 基线稳定后，以 10 ℃/min 升温至 500 ℃。

### 1.4 活性测试系统

催化剂的活性测试在固定床反应系统(图 1)中进行，反应器中石英管长度为 280 mm，内径为 14 mm，脱硫脱硝试验的总气量为 600 mL/min，每次测试中活性炭的质量为 1.0 g，对应体积空速为 18 000 $h^{-1}$，反应温度为 150 ℃。通入气体的成分：NO、$NH_3$ 体积分数均为 0.05%，$O_2$、$H_2O$、$SO_2$ 体积分数分别为 5%、5%和 0.005%。每次实验前使用旁路测试原料气初始体积浓度，待原料气达到稳态后，再将模拟烟气切换至反应器中，实验中反应气体的体积浓度由 C600 便携式烟气分析仪进行测试。因模拟烟气中含有 $H_2O$，为避免仪器损坏，同时防止 $H_2O$ 在管道内凝结对测试结果产生影响，反应系统后的烟气管路均由玻璃纤维加热带加热保温至 150 ℃左右，在进入烟气分析仪之前，通过冰浴冷凝将水去除。

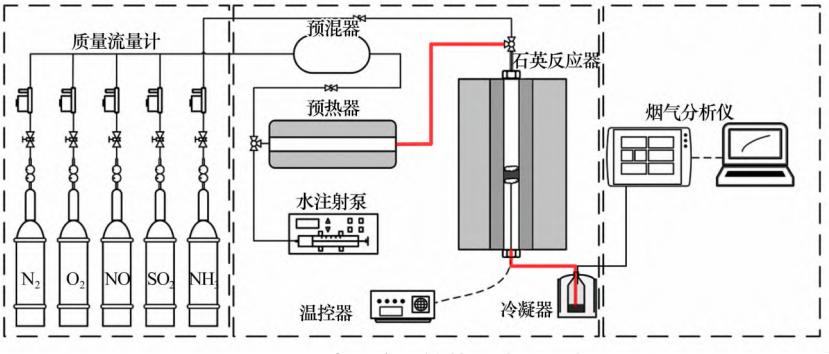



图 1 固定床反应系统装置流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of fined-bed reaction system

本研究使用 $SO_2$ 和 NO 的吸附容量及 NO 转化率对活性炭材料的脱硫脱硝性能进行表征。$SO_2$ 和 NO 的吸附容量 $q_{NO}$和 $q_{SO_2}$的计算见式(1)：

$$q = 10^{-6} Q \int_0^{tb} (\rho_{C_{in}} - \rho_{C_{out}})\, dt/22.4m \quad (1)$$

式中：$t_b$ 为吸附穿透时间，min；$Q$ 为气体流量，mL/min；$\rho c_{in}$为 $SO_2$ 或 NO 的进口体积浓度，%；$\rho c_{out}$为 NO 或 $SO_2$ 的出口体积浓度，%；$m$ 为吸附剂质量，g。

NO 脱除率 $\eta_{NO}$的计算见式(2)：

$$\eta_{NO} = \frac{\rho_{NO\ in} - \rho_{NO\ out}}{\rho_{NO\ in}} \times 100\% \quad (2)$$

式中：$\rho_{NO\ in}$为 NO 的进口体积浓度，%；$\rho_{NO\ out}$为 NO 的出口体积浓度，%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料的表征分析

#### 2.1.1 BET 分析

不同活性炭材料的比表面积、总孔孔容和平均孔径见表 2。由表 2 可知，5 种材料的比表面积大小顺序为：Fe-Ce/AC > Mn-Ce/AC > $V_2O_5$/AC > $CeO_2$/AC > AC。与未改性的活性炭相比，4 种改性活性炭材料的比表面积、孔容及孔径均变大，这在其他的文献中也能发现类似的趋势[13,17]。改

表 2 5 种活性炭材料结构性能

Table 2 Structure performance of five AC samples

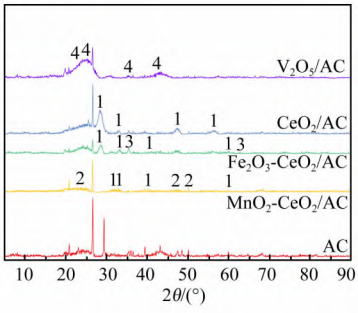
| 活性炭材料 | 比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$) | 孔容/($cm^3 \cdot g^{-1}$) | 孔径/nm |
|---|---|---|---|
| AC | 213.270 | 0.120 4 | 2.238 |
| $V_2O_5$/AC | 257.733 | 0.164 9 | 2.253 |
| $CeO_2$/AC | 226.740 | 0.123 5 | 2.277 |
| Mn-Ce/AC | 292.799 | 0.147 2 | 2.585 |
| Fe-Ce/AC | 354.009 | 0.160 3 | 2.311 |

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

性活性炭材料的比表面积、孔容及孔径增大是因为在制备过程中，AC 和活性组分之间发生了反应，产生了新的孔结构，从而使得比表面积发生了变化，而更大的比表面积可以使材料表面暴露更多的活性位点，从而增强其对反应气体的吸附和活化。

### 2.1.2　XRD 分析

5 种活性炭材料的 XRD 见图 2。$V_2O_5$/AC 的 XRD 谱图在 $2\theta$ = 23.26°、24.81°、34.96°、41.26°处检测到 $V_2O_5$ 的特征峰；对于 $CeO_2$/AC 的 XRD 谱图，$2\theta$ = 28.56°、33.08°、47.48°、56.34°处检测到 $CeO_2$ 的特征峰；Fe-Ce/AC 的 XRD 谱图在 $2\theta$ = 28.56°、33.08°、40.68°、59.90°处检测到 $CeO_2$ 的特征峰，在 $2\theta$ = 35.61°、63.96°处检测到 $Fe_2O_3$ 的特征峰。Mn-Ce/AC 的 XRD 谱图中没有检测到 $CeO_2$ 和 $MnO_2$ 的特征峰，却没有检测到 $MnO_2$ 的特征峰。这可能是因为 Mn-Ce/AC 中锰、铁氧化物在 Mn-Ce/AC 材料表面上以非晶相存在，或者高度分散在 Mn-Ce/AC 材料的表面，与以前的一些以 Mn 作为活性组分的催化剂的 XRD 结果一致[18]。




1—$CeO_2$；2—$MnO_2$；3—$Fe_2O_3$；4—$V_2O_5$。

**图 2　5 种活性炭材料的 XRD 谱图**

**Fig. 2　XRD of five AC materials**

### 2.1.3　FT-IR 分析

5 种活性炭材料的红外光谱见图 3。由图 3 可知，5 种材料红外光谱图中出项特征峰的位置基本一致，其中：3 600 ~ 3 200 $cm^{-1}$ 主要是醇、酚、羧基、化学吸附态 $H_2O$ 的 - OH 以及 - NH、- $NH_2$ 伸缩振动特征峰；一般认为 1 700 ~ 1 570 $cm^{-1}$ 是归属于 C = C 和 C = O 的伸缩振动峰，与羧基有关；1 440 ~ 1 395 $cm^{-1}$ 为 - COO - 的伸缩振动，与酚类和羧基类羟基有关；1 200 ~ 1 000 $cm^{-1}$ 为醇、醚及酸酐的 C-O 伸缩振动；800 ~ 600 $cm^{-1}$ 处的吸收峰与离域的碳官能团弯曲振动有关[19]。这表明负载金属氧化物后 5 种活性炭材料表面的含氧官能团的种类没有改变。Boehm 等[20]研究认为 AC 表面的含氧官能团可概括分为酸性和碱性两种，其中酸性最强的为羧基，内脂基次之，酚羟基为弱酸性，属于碱性的主要有吡喃酮(环酮)及其衍生官能团。酸性含氧官能团是增加还原脱硝活性的重要因素，而碱性含氧基团是 $SO_2$ 等酸性气体的化学吸附位[21]。

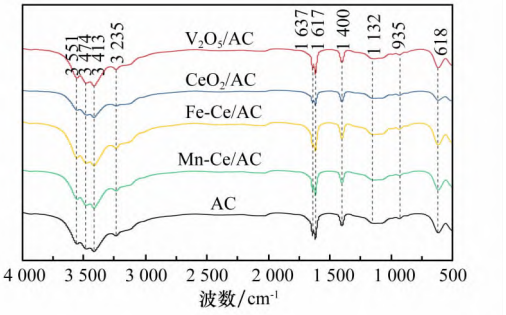



**图 3　5 种活性炭材料的红外光谱图**

**Fig. 3　FT-IR of five AC materials**

### 2.1.4　$NH_3$-TPD 分析

由于在 NO 的 $NH_3$-SCR 反应中，关键步骤($NH_3$ 的吸附与活化)与活性炭材料的表面酸性直接相关，因此本文对 5 种活性炭材料开展了 $NH_3$-TPD表征，具体结果如图 4 所示。由图 4 可知，5 种材料的 $NH_3$-TPD 曲线在 150 ~ 300 ℃都出现一个较宽的脱附峰，这归属于吸附在弱酸位的 $NH_3$ 脱附。相对于未改性的 AC，图中可以清楚地观察到 $V_2O_5$/AC 和 Fe-Ce/AC 脱附峰的温度左移，而 $CeO_2$/AC、Mn-Ce/AC 脱附峰的温度右移，说明负载过渡金属后 $V_2O_5$/AC 和 Fe-Ce/AC 酸性变弱，而 $CeO_2$/AC、Mn-Ce/AC 酸性变强，但 4 种改性活性炭的峰面积明显更大，说明改性后活性炭表面的弱酸性位增多。5种活性炭材料的

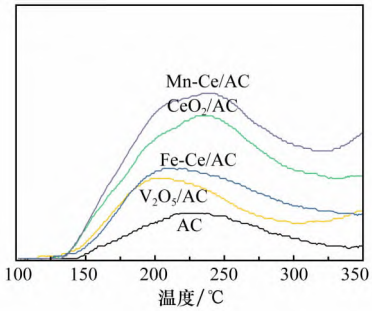



**图 4　5 种活性炭材料的 $NH_3$-TPD 谱图**

**Fig. 4　$NH_3$-TPD of five AC materials**

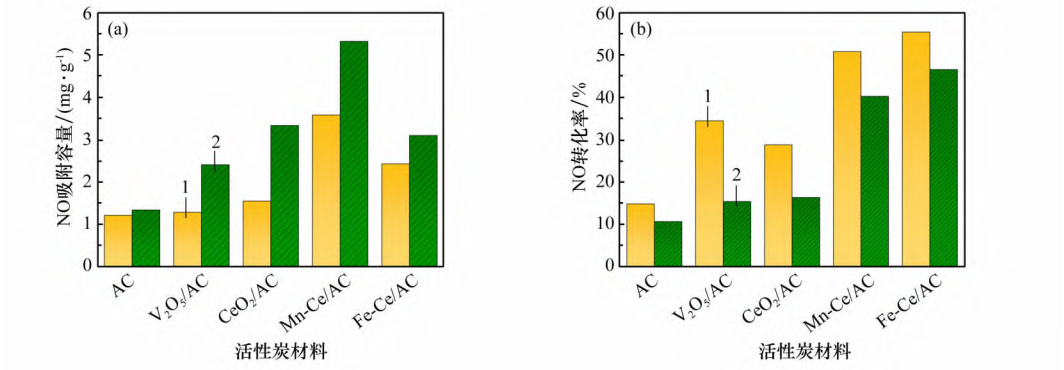
(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

酸性点位从多到少依次为 Mn-Ce/AC > $CeO_2$/AC > Fe-Ce/AC > $V_2O_5$/AC > AC。此外，相对于 AC 的 $NH_3$ 脱附起始温度(143 ℃)，4 种负载过渡金属氧化物的改性活性炭材料的 $NH_3$ 脱附起始温度明显更低，这意味着 $NH_3$ 更容易被吸附与活化，有利于促进低温 $NH_3$-SCR 催化活性。

### 2.2 材料的活性评价

#### 2.2.1 单独脱硝性能

模拟烟气中不含 $NH_3$ 时，低温条件下 AC 脱除烟气中的 NO 主要依赖于吸附作用，有研究表明[22-24]：在缺氧条件下，NO 的吸附可以忽略不计。同时，$O_2$ 存在时 AC 及其改性材料可作为催化剂将 NO 转化为 $NO_2$，从而增强其对 $NO_x$ 的吸附。而当烟气中含有 $H_2O$ 时，$NO_2$ 进一步与 $H_2O$ 反应生成 $HNO_3$。因此，为全面探究不同烟气条件下的活性炭材料脱硫脱硝性能，本文基于实际烟气，探究 10% $H_2O$ 对 5 种活性炭材料的单独脱硝性能的影响，结果如图 5 所示。




(a) NO 吸附容量；(b) NO 转化率

1—无 $H_2O$；2—有 $H_2O$(10%)。

**图 5 5 种活性炭材料的脱硝性能**

**Fig. 5 Denitrification performance of five AC materials**

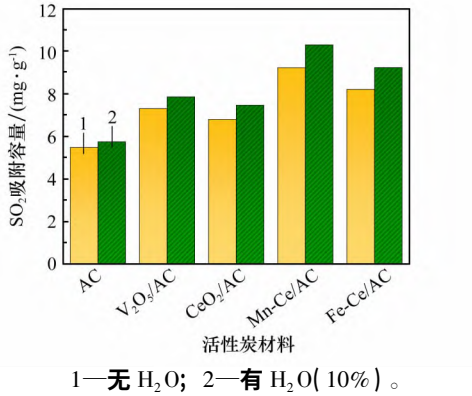
由图 5(a) 可知，在无 $H_2O$ 条件下，未改性的 AC 对 NO 吸附容量仅为 1.2 mg/g，而金属氧化物的负载，增加了样品对 NO 的吸附，5 种样品 NO 吸附量从大到小依次为 Mn-Ce/AC > Fe-Ce/AC > $CeO_2$/AC > $V_2O_5$/AC > AC，其中吸附效果最好的为 Mn-Ce/AC，吸附容量为 3.5 mg/g。可见，Mn、Fe 的引入能更好地促进 NO 的吸附。当烟气中存在 10% 的 $H_2O$ 时，5 种活性炭材料的 NO 吸附量均有所增加，其中 Mn-Ce/AC 的吸附量增加到 5.3 mg/g，这主要是因为 $H_2O$ 可与吸附剂表面的 $NO_2$ 发生反应，转化为 $HNO_3$，而 $HNO_3$ 容易与金属氧化物反应生成硝酸盐，释放出活性位点，从而有效地提高了活性炭的 NO 吸附容量。

由图 5(b) 可知，当烟气中不含 $H_2O$ 时，未改性 AC 的脱硝效率为 14.7%，而过渡金属氧化物的负载显著地增强了 AC 的 $NH_3$-SCR 活性，其中 Mn-Ce/AC、Fe-Ce/AC 的脱硝效率分别达到 50.8% 和 55.4%。值得注意的是虽然 $NH_3$-TPD 结果表明 Mn-Ce/AC 比 Fe-Ce/AC 可脱附出更多的氨，但脱硝活性却稍小于 Fe-Ce/AC，可见 $NH_3$ 的吸附和氧化能力并不是决定 SCR 脱硝活性的唯一条件。当烟气中通入 10% $H_2O$ 时，5 种活性炭材料的脱硝效率均有所下降，未改性 AC 脱硝效率仅为 10% 左右，$CeO_2$/AC、$V_2O_5$/AC 的脱硝效率下降较大，约为 15%，而 Mn-Ce/AC、Fe-Ce/AC 仍有较高的脱硝效率，分别为 40.2%、46.5%。目前，$H_2O$ 对 $NH_3$-SCR 的影响机制讨论较多的主要有以下两种观点：第一种观点认为，$H_2O$ 与 NO 和 $NH_3$ 在催化剂表面发生竞争物理吸附；另一种观点认为 $H_2O$ 的存在使催化剂表面的 Brønsted 酸位点增多，这使得 $NH_3$ 在催化剂表面的吸附容量增加，但当 $H_2O$ 存在时，Lewis 酸位点吸附的 $NH_3$ 参与 $NH_3$-SCR反应的活性明显受到抑制，从而对催化剂的整体脱硝活性产生抑制作用。此外，图 5(b) 展示了无论烟气中是否含有 $H_2O$，Mn-Ce/AC、Fe-Ce/AC的脱硝效率均高于单独负载 $CeO_2$、$V_2O_5$ 的脱硝效率，这可能是因为双金属之间存在着互相协同的作用。

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

### 2.2.2　单独脱硫性能

5 种活性炭材料单独吸附 $SO_2$ 的吸附容量见图 6。




1—无 $H_2O$；2—有 $H_2O$(10%)。

**图 6　5 种活性炭材料的 $SO_2$ 吸附容量**

**Fig. 6　$SO_2$ adsorption capacity of five AC materials**

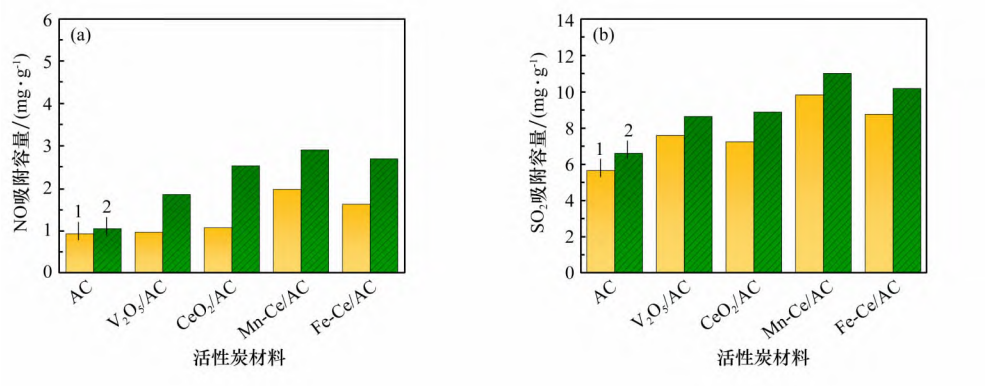
由图 6 可知，在无 $H_2O$ 条件下，Mn-Ce/AC、Fe-Ce/AC、$CeO_2$/AC、$V_2O_5$/AC 的 $SO_2$ 吸附容量均高于 AC，由 AC 的 5.4 mg/g 分别增加至 9.2、8.2、6.8、7.3 mg/g，这可能是因为金属氧化物在吸附过程中提供了更多的活性位点[23]。当模拟烟气中通入 10% $H_2O$ 时，5 种活性炭材料的 $SO_2$ 吸附容量大小的顺序与不含 $H_2O$ 时顺序相同，但 $H_2O$ 对 $SO_2$ 的吸附具有促进作用。这主要是因为通入 $H_2O$ 后，吸附的 $SO_2$ 可以通过两种途径和 $H_2O$ 结合生成 $H_2SO_4$ 储存在 AC 孔隙中：① $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$；② $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$，从而有效地提高 $SO_2$ 吸附容量。

### 2.2.3　联合脱硫脱硝性能

模拟烟气中含有 $NH_3$ 时，低温条件下 AC 脱除烟气中的 NO 不仅依赖于吸附作用，同时活性炭材料对于 NO 的 $NH_3$-SCR 具有一定反应活性，可以将 NO 还原为 $N_2$ 实现 NO 脱除。同时，$SO_2$ 也可以于 $NH_3$ 反应生成 $NH_4HSO_4$ 或 $(NH_4)_2SO_4$ 实现脱硫反应。因此，本节探究了 5 种活性炭材料在无氨与有氨气氛下同时的脱硫脱硝性能，结果分别见图 7、8。

结合图 5、6，由图 7 可知：同时脱硫脱硝时不同活性炭材料之间的 NO 和 $SO_2$ 的吸附容量大小顺序与单独吸附时的顺序基本相同，Mn-Ce/AC 在同时脱硫脱硝中依旧表现出最大的 NO、$SO_2$ 吸附容量，分别为 2.9、11.8 mg/g；当模拟烟气中同时存在 NO 和 $SO_2$ 时，各材料的 NO 的吸附量小于单独吸附时的吸附量，而 $SO_2$ 的吸附量较单独吸附时稍有增加。这主要是因为 $SO_2$ 更强的极性带来更大的吸附亲和力，因此在竞争吸附中占据优势。$SO_2$ 可以将表面物理吸附的 NO 置换解吸出来，另一方面化学吸附的 NO 可将电子转移到吸附态的 $SO_2$，使 $SO_2$ 的化学吸附更容易。因此 $SO_2$ 的存在可抑制 NO 的吸附，NO 的存在可促进 $SO_2$ 的吸附。

由图 8 可知：5 种活性炭材料的脱硝效率较单独脱硝时有所降低，在无 $H_2O$ 气氛中，未改性的 AC 脱硝效率仅有 10.4%，而 Fe-Ce/AC 和 Mn-Ce/AC的脱硝效率较高，分别达到48.2% 和



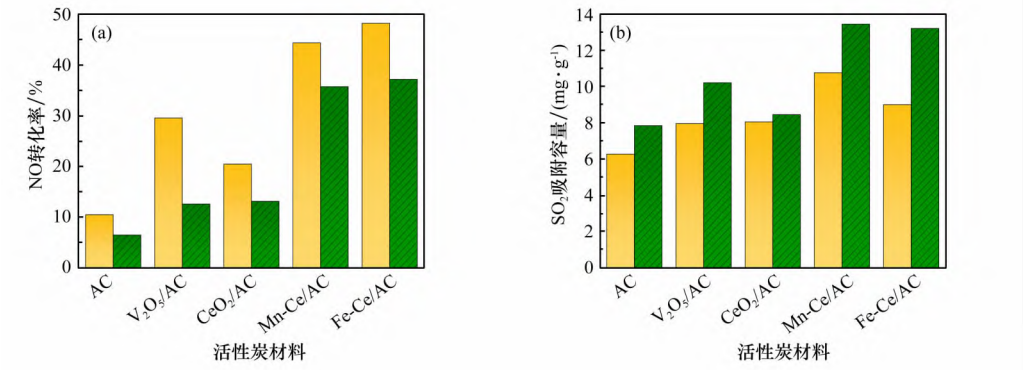

(a) NO 吸附容量；(b) $SO_2$ 吸附容量

1—无 $H_2O$；2—有 $H_2O$(10%)。

**图 7　5 种活性炭材料在无氨气氛下的同时脱硫脱硝性能**

**Fig. 7　Simultaneous desulfurization and denitrification performance of five AC materials without $NH_3$**

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




(a) NO 吸附容量; (b) $SO_2$ 吸附容量

1—无 $H_2O$; 2—有 $H_2O$(10%)。

**图 8 5 种活性炭材料在含氨气氛下的同时脱硫脱硝性能**

**Fig. 8 Simultaneous desulfurization and denitrification performance of five AC materials with $NH_3$**

44.3%; 当原料气中含有 $H_2O$ 时, 5 种活性炭材料的脱硝效率进一步下降, AC 此时仅有 6.4% 的脱硝活性, $CeO_2$/AC 与 $V_2O_5$/AC 的脱硝活性下降最多, 分别只有 13.1% 和 12.5%, 而 Fe-Ce/AC 和 Mn-Ce/AC 还保持着较好脱硝效率, 分别为 37.1%、35.7%。对于 $SO_2$ 的脱除, $NH_3$ 和 $H_2O$ 的引入增加了活性炭材料 $SO_2$ 的吸附容量, 其中未改性的 AC 在含水含氨气氛中的 $SO_2$ 吸附量为 7.8 mg/g, 而 Mn-Ce/AC 和 Fe-Ce/AC 在含水含氨气氛中的 $SO_2$ 吸附量分别为 13.4 和 13.2 mg/g, 这主要是因为 $NH_3$ 的存在有利于 $SO_2$ 的脱除, $SO_2$ 可以和 $NH_3$ 发生酸碱反应生成硫铵, 当原料气中同时含有 $H_2O$ 时, $SO_2$、$NH_3$ 与其反应生成硫酸铵、亚硫酸铵, 进一步提升 $SO_2$ 的去除效率。但生成的铵盐易黏附在反应管的内壁及吸附剂表面, 容易造成孔道堵塞, 不利于吸附剂的脱硝反应。

## 3 结 论

(1) 采用负载过渡金属氧化物的方法对活性炭进行改性, 可增大活性炭材料的比表面积、孔容及孔径, 且改性活性炭材料表面的酸性点位明显增多, 显著提高了活性炭材料的脱硫脱硝性能。

(2) 单独脱硫或脱硝时, 在无氨气氛下, 改性活性炭材料对于 NO 和 $SO_2$ 吸附能力有所增强。$H_2O$ 的引入有利于 NO 和 $SO_2$ 的吸附, 5 种活性炭材料中 Mn-Ce/AC 对 NO 和 $SO_2$ 的吸附效果最好; 在含氨气氛下, 改性活性炭材料的 $NH_3$-SCR 活性较未改性活性炭有明显提升, 其中 Fe-Ce/AC 的脱硝效率最高, 在无 $H_2O$ 的条件下可达到 55.4%。

(3) 同时脱硫脱硝时, $SO_2$ 和 $H_2O$ 的存在都对改性活性炭材料的脱硝表现出抑制作用, 而 NO 和 $NH_3$ 都可促进 $SO_2$ 的吸附。此时, Mn-Ce/AC 依旧表现出最大的 $SO_2$ 吸附容量, 在含水含氨气氛下的 $SO_2$ 吸附容量为 13.4 mg/g。同时脱硫脱硝时 Fe-Ce/AC 的 $SO_2$ 吸附容量虽略低于 Mn-Ce/AC, 但 Fe-Ce/AC 拥有最佳的脱硝性能, 在无水含氨的条件下可达到 48.2%。

## 参考文献:

[1] LI Q, HOU Y, XIANG N, et al. A new insight into the promotional effect of nitrogen-doping in activated carbon for selective catalytic reduction of $NO_x$ with $NH_3$ [J]. Sci. Total Environ., 2020, 740: 140158.

[2] PI X, SUN F, QU Z, et al. Producing elemental sulfur from $SO_2$ by calcium loaded activated coke: enhanced activity and selectivity [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 401: 126022.

[3] LUO H B. The combined desulfurization and denitrification technology of sintering flue gas [J]. Chemical Fertilizer Design, 2016.

[4] 韩云龙, 纪杰, 杨小白, 等. 烧结烟气活性炭脱硝机制 [J]. 过程工程学报, 2021, 21(5): 495 – 505.
HAN Y L, JI J, YANG X B, et al. Denitration mechanism of sintering flue gas on activated carbon [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2021, 21(5): 495 – 505.

[5] 高继贤, 刘静, 曾艳, 等. 活性焦(炭)干法烧结烟气净化技术在钢铁行业的应用与分析(Ⅰ): 工艺与技术经济分析 [J]. 烧结球团, 2012, 37(1): 65 – 69.

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

GAO J X，LIU J，ZENG Y，et al. Application and analysis of dry activated coke (carbon) sintering flue gas purification technology in iron and steel industry-process and technical and economical analysis [J]. Sintering and Pelletizing，2012，37(2)：61－66.

[6] LIU L，WANG B，YAO X，et al. Highly efficient $MnO_x$/biochar catalysts obtained by air oxidation for low-temperature $NH_3$-SCR of NO [J]. Fuel，2021，283：119336.

[7] YANG J，REN S，ZHANG T，et al. Iron doped effects on active sites formation over activated carbon supported Mn-Ce oxide catalysts for low-temperature SCR of NO [J]. Chemical Engineering Journal，2020，379：122398.

[8] ZHU Y，HAN X，HUANG Z，et al. Superior activity of $CeO_2$ modified $V_2O_5$/AC catalyst for mercury removal at low temperature [J]. Chemical Engineering Journal，2018，337：741－749.

[9] YANG W，LIU F，XIE L，et al. Effect of $V_2O_5$ Additive on the $SO_2$ resistance of a $Fe_2O_3$/AC catalyst for $NH_3$-SCR of $NO_x$ at low temperatures [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research，2016，55(10)：2677－2685.

[10] DONG G J，ZHAO Y，ZHANG Y F，et al. Preparation and performance of V-Wreparation and performance of V-W/$x$(Mn-Ce-Ti)/$y$(Cu-Ce-Ti)/cordierite catalyst by impregnation method in sequence for SCR reaction with urea [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology，2014，42(9)：1093－1101.

[11] AZHAGAPILLAI P，Al Shoaibi A，CHANDRASEKAR S，et al. Surface functionalization methodologies on activated carbons and their benzene adsorption [J]. Carbon Letters，2020，31(3)：419－426.

[12] **吴海苗，王晓波，归柯庭，等. 以活性炭为载体的负载型催化剂的 SCR 脱硝性能 [J]. 东南大学学报(自然科学版)**，2013，43(4)：814－818.
WU H M，WANG X B，GUI K T，et al. Performance of SCR denitration of impregnated catalysts using activated carbon as support [J]. Journal of southeast university (Natural Science Edition)，2013，43(4)：814－818.

[13] 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(5)：5426－5431.

[14] WANG J，YAN Z，LIU L，et al. In situ DRIFTS investigation on the SCR of NO with $NH_3$ over $V_2O_5$ catalyst supported by activated semi-coke [J]. Applied Surface Science，2014，313：660－669.

[15] ZHOU Q，TAO X，DI G，et al. Elemental mercury capture from flue gas by magnetic recyclable $Fe_6Mn_{1-x}Ce_xO_y$ sorbent. Part 1. Performance evaluation and regeneration [J]. Fuel，2021(304)：120723.

[16] ZHANG Y，YANG J，YU Z，et al. Modulating carbon-supported transition metal oxide by electron-giving and electron-absorbing functional groups towards efficient overall water splitting [J]. Chemical Engineering Journal，2021，416：129124.

[17] TIAN L，LI C，LI Q，et al. Removal of elemental mercury by activated carbon impregnated with $CeO_2$ [J]. Fuel，2009，88(9)：1687－1691.

[18] HUANG L，YANG WC，YANG L，et al. Superior activity of $MnO_x$-$CeO_2$/$TiO_2$ catalyst for catalytic oxidation of elemental mercury at low flue gas temperatures [J]. Applied Catalysis B Environmental，2012，111－112：381－388.

[19] KARATEPE N，ORBAK I，YAVUZ R，et al. Sulfur dioxide adsorption by activated carbons having different textural and chemical properties [J]. Fuel，2008，87(15－16)：3207－3215.

[20] BOEHM H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons [J]. Carbon，1994，32(5)：759－769.

[21] PAOLO Davini. Adsorption and desorption of $SO_2$ on active carbon：the effect of surface basic groups [J]. Carbon，1990，28(4)：565－715.

[22] BIASE ED，SARKISOV L. Molecular simulation of multicomponent adsorption processes related to carbon capture in a high surface area，disordered activated carbon [J]. Carbon，2015，94：27－40.

[23] LI W，FENG Y，ZHANG Y，et al. Effect of original activated carbon support and the presence of $NO_x$ on CO oxidation over supported Wacker-type catalysts [J]. Fuel，2011，90(7)：440－445.

[24] KLOSE W，RINCON S. Adsorption and reaction of NO on activated carbon in the presence of oxygen and water vapour [J]. Fuel，2007，86(1)：203－209.

[25] J PS，J KB. Oxidation behaviors of metallic copper particles in NO reduction mechanism of copper/activated carbons [J]. Journal of Colloid & Interface Science，2005；292(2)：493－497.

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