

活化和热解气氛对半焦基活性炭性能的影响

祝瑞欣, 骆仲泱, 王勤辉, 方梦祥, 岑建孟

(浙江大学能源清洁利用国家重点实验室, 浙江杭州 310027)

摘要: 以煤炭分级转化半焦为原料, 采用廉价烟气活化法制备适用于小分子污染物吸附脱除的活性炭, 分别从活化工况、活化气氛、热解气氛三方面探究并对比了其物化性质和吸附性能。结果表明: 分级转化半焦经烟气活化, 在最优工况下可以得到比表面积为 $798.27 \text{ m}^2/\text{g}$ 的活性炭, 其微孔体积为 $0.327 \text{ cm}^3/\text{g}$, 碘值可达 1056.84 mg/g 。当固定烟气气氛中两种组分的浓度时, 活性炭的碘值、比表面积和微孔结构随第三种组分浓度的增加呈现先升后降趋势。对比氮气热解半焦和模拟煤炭分级转化多联产系统的煤气热解半焦所制的活性炭, 煤气半焦活性炭比表面积、微孔体积和碘值均有所提高, 同时可以显著降低能耗, 最优活化时间降低 50%, 经济性较好。

关键词: 活性炭; 热解气; 烟气; 微孔; 吸附

中图分类号: TQ536

文献标识码: A

DOI: 10.16189/j.nygc.2023.04.008

Effect of activation and pyrolysis atmosphere on properties of semi-coke based activated carbon

ZHU Ruixin, LUO Zhongyang, WANG Qinhuai, FANG Mengxiang, CEN Jianmeng

(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The activated carbon suitable for the adsorption and removal of small molecular pollutants was prepared by using semi-coke through coal poly-generation as raw material, and its physicochemical properties and adsorption properties were investigated and compared in aspects of activation condition, activation atmosphere and pyrolysis atmosphere. The results show that the activated carbon with specific surface area of $798.27 \text{ m}^2/\text{g}$, pore volume of $0.327 \text{ cm}^3/\text{g}$ and iodine value of 1056.84 mg/g can be obtained under the optimal condition after flue gas activation. When the concentrations of two components were fixed in the flue gas atmosphere, the iodine value, specific surface area and micro-pore structure of activated carbon firstly increased and then decreased with the increase of concentration of third component. Compared with the activated carbon from gas pyrolysis semi-coke produced by nitrogen pyrolysis and simulated coal stage conversion multi-generation system, the specific surface area, micro-pore volume and iodine value of the activated carbon from gas semi-coke are improved. Furthermore, the energy consumption can be significantly reduced, the optimal activation time can be reduced by 50%, which is proved be a more economical solution.

Key words: activated carbon; pyrolysis gas; flue gas; microporous; adsorption

0 引言

近年来, 随着“双碳”目标的提出和我国能源结构的不断升级转化以及环境保护力度的加强, 用于直接燃烧的煤炭资源比例逐渐下降, 如何清洁高效地利用煤炭资源, 成为一个有待深入研究的问题。低阶煤分级转化多联产技术是一种

高效的煤炭清洁利用技术, 在该过程中, 可得到高碳含量半焦、轻质化焦油和高热值煤气^[1]。其中半焦具有固定碳含量高、挥发分含量低、灰分较高、成本低廉等特点^[2], 其初步发展的孔隙结构, 有望应用于制备优质固体吸附剂^[3-5]。在吸附领域, 活性炭有着结构稳定、无二次污染等优点, 且吸附饱和后易于再生, 成为众多学者研究的热点^[6-7]。

收稿日期: 2023-01-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1910201); 中央高校基本科研业务费专项资金资助(2022ZJFH004)

第一作者: 祝瑞欣(1998-), 女, 山东菏泽人, 硕士研究生, 研究方向为煤炭分级转化。

通讯作者: 骆仲泱, 教授, 博士生导师。E-mail: zyluo@zju.edu.cn

在传统活性炭制备过程中,通常采用水蒸气、二氧化碳等与碳反应速率较为缓和的气体活化剂进行活性炭的制备^[8-11]。目前,学者们对单一活化方法的研究较多,基于不同气氛下活化实验的研究与思考,学者们尝试把不同的气氛结合在一起,发现对活性炭性能产生一定的影响。Zhen等^[12]发现在水蒸气气氛中,增加反应性更强的氧气有利于活性炭结构的发展;贺新福等^[13]发现水蒸气与二氧化碳耦合可以提升活性炭比表面积。目前对于多气氛耦合活化的机理探究较少,多元活化剂对活性炭孔结构和表面化学性质的影响需要进一步完善,不同原料之间制备条件差异较大。

在煤炭分级转化多联产过程中,燃烧炉内产生大量高温烟气,排入大气会对环境造成污染,而烟气的主要成分可以看作三种物理活化剂(水蒸气、CO₂、O₂)的组合,如果能将这部分烟气应用于半焦基活性炭制备领域,不仅可减少大气排放污染,还能实现就地取材,废物利用,进一步降低半焦基活性炭的成本,符合绿色、清洁、高效的要求。本文以低阶烟煤热解半焦为原料,进一步延伸至分级转化多联产系统半焦,通过在活化过程中加入低体积分水蒸气、二氧化碳和氧气来模拟烟气,研究该气氛下制备的活性炭的比表面积和孔隙分布情况,并重点研究对无机小分子污染物起关键吸附作用的微孔结构演化特性,了解半焦与烟气活化剂的复合作用机理,探究烟气气氛及热解气氛对活性炭性能的影响。

1 材料和方法

1.1 实验材料

本研究以新疆沙尔湖煤为原料,模拟多联产热解温度,在650℃下,利用水平管式炉分别在N₂气氛和模拟多联产煤气气氛下快速热解制备半焦,停留时间1h。根据实际多联产系统热解结果,配制煤气成分为35% H₂, 10% CH₄, 20% CO, 30% CO₂和5% N₂,将煤气气氛热解得到的半焦和N₂气氛热解得到的半焦分别命名为“GAS半焦”和“N₂半焦”。筛选得到粒径20~40目的实验原料,在105℃干燥12h保存待用。原煤和半焦的

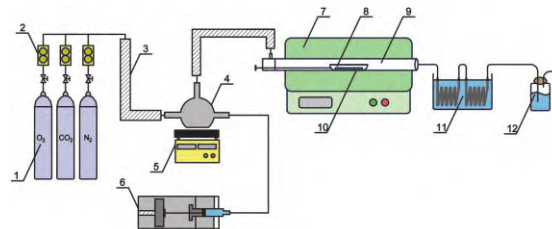
工业分析和元素分析结果见表1。

表1 沙尔湖煤和半焦的工业分析和元素分析

样品	工业分析 / %				元素分析 / %				
	M _{ad}	A _{ad}	V _{ad}	FC _{ad}	C _{ad}	H _{ad}	O _{ad}	N _{ad}	S _{ad}
沙尔湖煤	13.43	9.52	27.64	49.41	57.43	2.7	16.15	0.63	0.14
沙尔湖 N ₂ 半焦	7.80	11.48	16.12	64.60	68.86	2.24	8.92	0.65	0.05
沙尔湖 GAS 半焦	7.61	11.78	13.79	66.82	71.91	2.48	8.21	0.65	0.06

1.2 实验系统及方法

实验采用高温水平管式炉反应系统制备活性炭,如图1所示,主要由电加热炉、温控系统、注射泵、配气系统等组成。实验中利用石英舟将实验原料送至加热炉恒温段,升温速率为20 K/min。在实际燃烧炉烟气成分中,H₂O、CO₂浓度均在5%~20%之间,O₂浓度在10%以内,本研究考察活化工况对活化的影响时,烟气成分选择为8% H₂O、12% CO₂、5% O₂,其余为氮气。定义气料比,即管路内通过的烟气流量与物料质量之比。水蒸气活化和CO₂活化的最佳活化温度一般为750~900℃,活化时间为1~2 h^[14-15]。根据预实验结果,选择气料比0.1~0.2 L/(g·min)、活化温度750~850℃、活化时间0.5~1.5 h三个因素,采用正交实验法设置三因素三水平正交表如表2,各实验组命名为A_xB_yC_z,其中A/B/C为各因素,x/y/z为各水平。考察烟气气氛对活化的影响时,选择水蒸气浓度(0%、5%、8%、20%、30%)、CO₂浓度(0%、5%、12%、20%、30%)、O₂浓度(0%、3%、5%、7%、9%)三个因素,水平设置如表3所示,各实验组命名为S_φH₂O C_φCO₂ O_φO₂,其中φ为各组分占烟气总流量的浓度。压力为常压,通过质量流量计调节各路气体流量,气体通过混合器后通入管式炉中与半焦进行反应。



1-气瓶; 2-流量计; 3-伴热带; 4-混合器; 5-加热台; 6-注射泵; 7-管式炉; 8-石英舟; 9-石英管; 10-样品; 11-冷凝管; 12-洗气瓶

图1 水平管式炉实验台及其工作原理图

表 2 正交实验因素水平表

组数	A 气料比 / (L·(g·min) ⁻¹)	B 活化温度 / °C	C 活化时间 / h
1	0.1	750	0.5
2	0.15	800	1
3	0.2	850	1.5

表 3 烟气组分浓度调节取值

组数	水蒸气浓度 / %	CO ₂ 浓度 / %	O ₂ 浓度 / %
1	0	0	0
2	5	5	3
3	12	12	5
4	20	20	7
5	30	30	9

1.3 活性炭性能的表征

本文中制备的活性炭通过收率、碘值、比表面积、孔结构、表面官能团来表征其性能。活性炭收率是指活性炭质量与半焦原料质量的百分比，可以用来衡量制备过程中原料的损失，还与生产成本密切相关。碘值是用来衡量吸附剂吸附性能的常用指标，尤其是小分子污染物^[16]，参考 GB/T7702.7-2008 进行测定。比表面积是衡量活性炭性能优劣的重要因素^[17]，采用全自动比表面积分析仪（Quantachrome Autosorb IQ3）测定活性炭对高纯 N₂ 的吸脱附等温线，从而用 BET 法计算比表面积，全孔孔径分布采用非定域密度函数理论（NLDFT）进行分析，微孔孔径分布采用 HK 方法进行分析。原料半焦及活性炭的表面形貌采用扫描电镜 SEM（德国 Zeiss Sigma 300）观测。表面官能团情况采用傅立叶红外光谱仪（美国 Thermo Scientific Nicolet iS20）测定。

2 结果与讨论

2.1 活化工况对烟气活性炭性能的影响

本研究中设计正交实验以收率和碘值为评价指标，探究烟气活化中较适宜的活化工况，结果见表 4。烟气活化活性炭收率、碘值的因素分析见表 5，其中 K 和 k 分别为收率和碘值因素分析中每个因素下各水平对应的指标总和， R 为各因素下 K 的极差。由极差 R 可以看出，活化时间对收率的影响最大，气料比对收率的影响最小。由

表 5 可以看出，随着各因素水平大小的增加，活化反应更充分，收率随气料比的增加先轻微上升后下降，随活化温度和活化时间的增加呈持续下降趋势。因此，为保证收率，该活化反应不宜在更高水平进行。

对于碘值指标，由极差 R 可以看出，活化时间和活化温度对碘值的影响较大，气料比对碘值的影响较小。随着活化温度和活化时间的增加，活性炭碘值不断增加，此时反应程度不断加深。随着气料比的增加，碘值变化不大。由表 4 可知 A1B3C3 工况下碘值水平最高，观察到 A3B3C2 活性炭和 A1B3C3 活性炭碘值接近，综合收率和碘值指标，从节能角度出发，A3B3C2 更为合适。又观察到碘值在所取气料比范围内不敏感，因此本文拟选用 A1B3C2，即气料比 0.1 L/(g·min)，活化温度 850 °C 及活化时间为 1 h 的工况制备烟气活性炭，将此工况下制备的烟气活性炭与 A1B3C3 活性炭的性能对比如表 6、图 2 所示。

表 4 烟气活化正交试验结果

工况	气料比 A / (L·(g·min) ⁻¹)	温度 B / °C	时间 C / h	收率 / %	碘值 / (mg·g ⁻¹)
A1B1C1	0.1	750	0.5	85.83	397.01
A1B2C2	0.1	800	1	56.06	703.2
A1B3C3	0.1	850	1.5	36.33	915.45
A2B1C2	0.15	750	1	67.33	558.65
A2B2C3	0.15	800	1.5	51.09	745.46
A2B3C1	0.15	850	0.5	73.67	577.04
A3B1C3	0.2	750	1.5	52.33	637.56
A3B2C1	0.2	800	0.5	69.17	507.6
A3B3C2	0.2	850	1	42.52	872.8

表 5 烟气活化活性炭收率和碘值的因素分析

序号	A	B	C
K ₁	59.41	68.50	76.22
K ₂	64.03	58.77	55.30
K ₃	54.67	50.84	46.58
R ₁	9.36	17.66	29.64
k ₁	671.89	531.07	493.88
k ₂	627.05	652.09	711.55
k ₃	672.65	788.43	766.16
R ₂	45.60	257.36	272.27

表6 半焦及活性炭的收率、碘值和表面物理性质

工况	收率/%	碘值/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	比表面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	总孔容/($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	微孔体积/($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
N ₂ 半焦	100.00	146.06	47.91	0.054	0.047
A1B3C3	36.33	915.45	688.46	0.784	0.150
A1B3C2	47.13	903.51	674.44	0.517	0.208

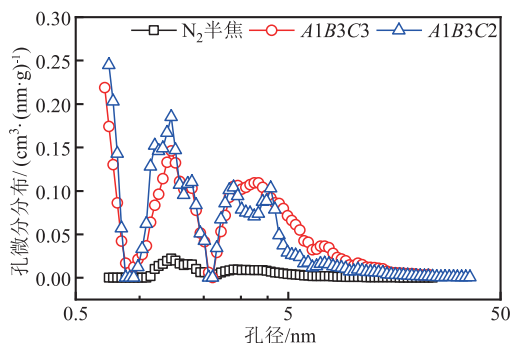


图2 半焦及活性炭的孔径分布曲线

由表6可知,两种活性炭相对于原料半焦孔结构均得到了比较充分的发展,说明工况选取合理。A1B3C3活性炭比表面积更高,但微孔体积相对于A1B3C2活性炭减少,有部分微孔随着活化时间的增长,过度活化坍塌发展成介孔。图2中两种活性炭的孔径分布曲线同样说明A1B3C2活性炭的微孔比例更高,更多集中于0.5~1 nm、1~2 nm处,有利于小分子污染物的吸附^[18-20]。同时,A1B3C2的活化时间更短,更节约时间和能源,活性炭收率更高,有进一步通过调整气氛、活化方式来活化发展的空间。后续将在A1B3C2工况下对活性炭进行烟气组分浓度的调节,并对制得的活性炭进行性能对比。

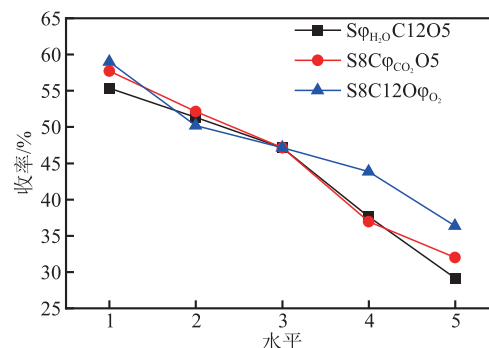
2.2 烟气组分浓度对活性炭性质的影响

2.2.1 不同烟气组分下活性炭的收率与吸附性能

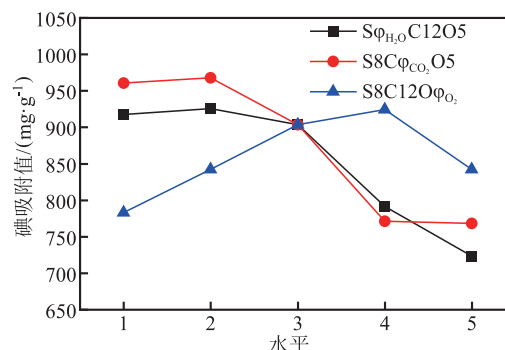
对模拟烟气各组分分别进行浓度调节,绘制活性炭收率和碘值随烟气组分浓度变化曲线,如图3所示,横坐标水平1-5对应各组烟气组分浓度取值。由图3(a)可以看出,固定其余两组分浓度时,活性炭的收率随各组分浓度的增加而降低。随着各组分浓度的增加,更多活化剂参与和煤焦的反应,消耗更多原料,表现为收率降低。因此,为保证收率,活化反应不宜在更高浓度下进行。

由图3(b)可知,随着各组分浓度增加,活性炭碘值呈现先增加后减小的规律。随着烟气中水

蒸气或CO₂浓度的增加,活性炭碘值均在略微增加后,在各自组分浓度5%后开始逐渐减小,浓度在10%~20%时,碘值下降最快。因为当碘值达到最大值后,继续增加烟气组分浓度,导致更多活化剂与半焦发生反应,活化反应程度不断加深,活性炭表面吸附有利结构逐渐减少,不利于碘吸附。随着烟气中O₂浓度的增加,碘值在O₂浓度达到7%时出现最大值,继续增加O₂浓度,碘值开始出现下降。这可能是因为烟气中O₂浓度较低时,活化反应活性较低,活性炭的表面结构呈现较温和持续的发展,直到浓度达到7%之后呈现过度反应趋势。碘值的变化可能与活性炭中适合吸附小分子污染物的微孔结构相关,后续将展开研究。



(a) 活性炭收率随烟气组分浓度水平的变化



(b) 活性炭碘值随烟气组分浓度水平的变化

图3 活性炭收率和碘值随烟气组分浓度水平的变化曲线

值得一提的是,图3中在各组组分浓度调节初期,含有H₂O、O₂较多的气氛碘值较高。对比S0C12O5和S8C0O5(或S5C12O5和S8C5O5),由于H₂O相对于CO₂反应速率更快,且H₂O扩散性更好^[21],更易与煤焦发生反应产生有利于吸附的结构,S8C0O5碘值高于S0C12O5。水平3之后,H₂O的扩散特性导致活

性炭结构向深度发展, 利于吸附碘的微孔结构破坏更严重, 碘值下降更快。O₂对吸附的影响比H₂O和CO₂更显著, 对比S0C12O5、S8C0O5和S8C12O0, 不含O₂的气氛下活化产生的活性炭碘值明显低于其他两者, 这是由于O₂相对于H₂O和CO₂具有更强的反应活性, 可以先使活性炭表面一些闭塞的孔打开^[22], 但扩散性能较差, 因此, 当有扩散性较强的H₂O加入时, 对反应更为有利, 同时H₂O的扩散使CO₂更易进入孔隙内部参与反应, 三者的共同作用使得烟气氛各组分浓度较低时活性炭即达到较优的吸附效果。综上所述, 三种活化气体共存的情况下, 各组分之间起到互相促进和一定的竞争作用, 总体吸附效果优于单一气氛活化, 且为保证活性炭质量, 三种气体浓度都不宜过高。

2.2.2 不同烟气组分下活性炭的比表面积与孔隙结构

为探究活化气氛对吸附效果影响的具体原因, 取尚未过分活化的几组活性炭样品进行BET表征, 孔隙结构结果如表7所示。由表7可以看出, 随着每组单一变量组分浓度的增加, 比表面积都呈现先增加后减小的趋势, 与碘值变化趋势基本符合, 随着各组分浓度不断增加, 超出一定限度时会出现微孔的坍塌, 导致比表面积减少。三组比表面积最大值分别出现在S5C12O5、S8C12O5、S8C12O9, 其中S8C12O9最大。随着活性炭孔隙结构的发展, 每组总孔容和平均孔径均不断增加, 微孔率不断下降, 在该过程中增加的中孔体积大于微孔体积。三组总孔容最大值分别出现在S20C12O5、S8C20O5、S8C12O9, 其中S8C12O9最大。

对于微孔体积, 随着烟气中水蒸气浓度的不断增加, 微孔体积不断减少, 说明在活化过程中水蒸气更多地起到了扩散作用, 使微孔扩孔, 有利于中孔的形成。随着烟气中CO₂浓度的不断增加, 在浓度小于12%时, 微孔体积增加, 当浓度大于12%时, 微孔体积开始下降。说明在CO₂浓度小于12%时, CO₂因和表面碳活性位点结合, 并受O₂造孔和H₂O扩孔影响, 进入孔隙内部产

生较多微孔, 而后继续增加其浓度, 许多微孔被破坏, 坍塌合并成中孔。随着烟气中O₂浓度的不断增加, 微孔体积先是不断增加, 在氧浓度达到7%之后出现了微孔减少趋势。与S8C12O7的孔隙结构特征相比, S8C12O9的微孔体积没有继续增加, 但比表面积、总孔容、平均孔径继续增加, 微孔率减小, 此时扩孔速率大于造孔速率, 继续增加氧浓度不利于微孔发展。三组微孔体积最大值分别出现在S0C12O5、S8C12O5、S8C12O7, 其中S8C12O7最大。综合比表面积、总孔容、微孔体积等结果, S8C12O7具有最佳的适合吸附小分子的微孔结构, 且比表面积和总孔容较大, 比表面积达到732.69 m²/g, 总孔容0.638 cm³/g, 微孔体积0.291 cm³/g, 性质较优, 这与上一节吸附碘的结果对应。

表7 不同烟气组分浓度下活性炭的比表面积和孔结构

工况	比表面积 (m ² ·g ⁻¹)	总孔容 (cm ³ ·g ⁻¹)	微孔体积 (cm ³ ·g ⁻¹)	微孔率 /%	平均孔径 /nm
S0C12O5	664.21	0.492	0.285	57.93	3.04
S5C12O5	683.75	0.541	0.282	52.13	3.28
S8C12O5	674.44	0.563	0.278	49.38	3.43
S20C12O5	494.70	0.593	0.204	34.40	4.88
S8C0O5	565.90	0.442	0.234	52.94	3.27
S8C5O5	645.04	0.514	0.267	51.95	3.31
S8C20O5	538.75	0.539	0.216	40.07	4.00
S8C12O0	490.76	0.411	0.228	55.47	3.09
S8C12O3	640.25	0.519	0.250	48.26	3.42
S8C12O7	732.69	0.638	0.291	45.61	3.60
S8C12O9	738.77	0.701	0.291	41.51	3.84

采用NLDFT和HK方法, 以碳在-196℃对氮气的吸附为模型吸附剂, 以狭缝/圆柱孔为模型, 计算所有活性炭的孔径, 孔径分布曲线如图4。可以看出, 各组活性炭均表现出孔隙宽度在0.5~1 nm、1~2 nm、2~5 nm范围内呈现三个主要峰值的孔径分布, 微孔孔径范围内的孔体积变化趋势与BET结果一致。对于S_φH₂O C12O5系列, 孔隙宽度在0.5~1 nm、1~2 nm范围内, 随着H₂O浓度的增加, 在S5C12O5峰强度最高, S20C12O5的孔径分布曲线在0.5~1 nm、1~2 nm范围内峰强度较弱, 在2~50 nm孔径范围内出现了更大范围

强度峰。对于S8C ϕ_{CO_2} O5系列，孔隙宽度在0.5~1 nm、1~2 nm 范围内，随着CO₂浓度的增加，在S8C12O5峰强度最高。对于S8C12O ϕ_{O_2} 系列，孔隙宽度在0.5~1 nm、1~2 nm 范围内，随着O₂浓度的增加，在S8C12O7峰强度最高，且明显高于S5C12O5、S8C12O5峰强度，与BET结果对应。这些峰强度之间的明显差异表明，调节活化气氛浓度在活性炭制备过程中对孔隙结构有重要影响，在一定范围内能更针对性的调节所需孔径数量。

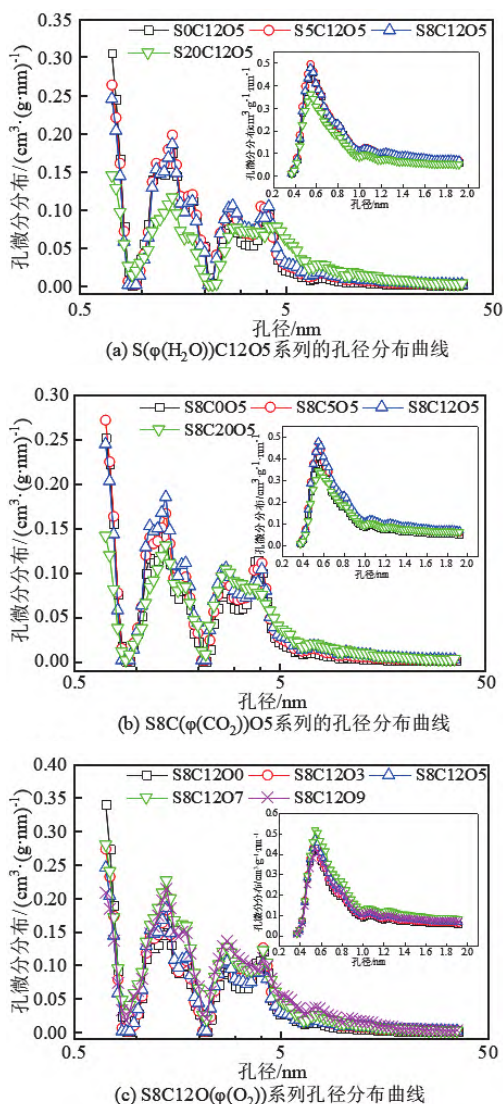


图 4 不同烟气组分浓度下活性炭的孔径分布曲线

2.2.3 不同烟气组分下活性炭的表面形貌

图 5 为在不同烟气组分浓度下得到的活性炭的表面形貌。可以看出，当活化反应气氛仅有

CO₂ 和 O₂ 时，CO₂ 和 O₂ 都倾向于与碳表面发生表面反应而不深入，观察到 SEM 图上，图 5(a) 活性炭表面有较浅的气泡孔，表面孔结构发育较差。随着烟气中 H₂O 比例的增加，三者共同参与反应，图 5(a)-(d) 展示出活性炭从初期表面较致密、不均匀气泡孔的形貌逐渐向深度扩孔，扩孔效果逐渐强于表面反应，H₂O 浓度为 20% 时，碳骨架遭破坏。

当活化反应气氛仅有 H₂O 和 O₂ 时，由于氧气反应活性大，先与表面碳反应使一些闭塞的孔打开，由图 5(e) 观察到活性炭表面有均匀圆柱形孔。对比图 5(a) 和 (e)，相近浓度的 H₂O/O₂ 的表面孔结构发育优于 CO₂/O₂。由图 5(e)-(g) 可以看出，随着烟气中 CO₂ 比例的增加，逐渐出现表面均匀圆孔和小孔，孔深度增加。

当活化反应气氛仅有 H₂O 和 CO₂ 时，观察到活性炭表面孔结构较少，表面反应不强烈。如图 5(h) 所示，由于缺少 O₂ 进行初期的造孔反应，表面孔结构发育较差，但水蒸气扩散进入孔隙反应，使得 CO₂ 更容易进入孔隙中参与反应，减少了表面反应的程度。由图 5(h)-(k) 可以看出，随着烟气中 O₂ 比例的增加，从初期较差的孔结构逐渐发展形成表面均匀圆孔，孔数量增多，深度增加。当烟气组分为 S8C12O7 时，得到的活性炭孔隙结构均匀，微孔丰富并具有一定中孔结构。

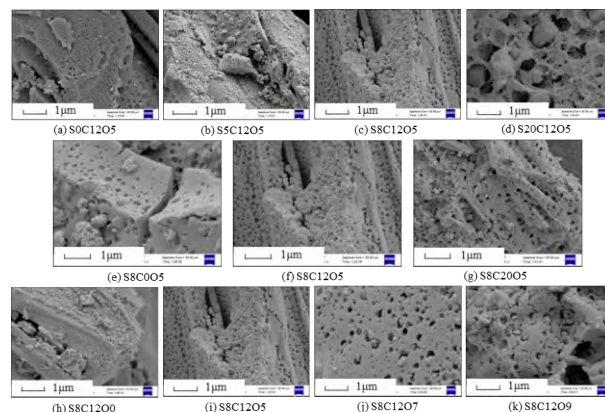
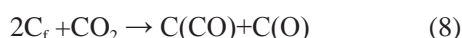
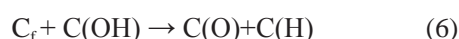
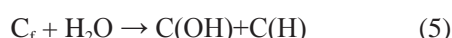
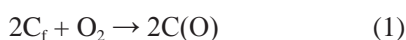


图 5 不同烟气组分浓度下活性炭的表面形貌

2.3 烟气活化工序机理分析

烟气活化本质上是多种物理活化的结合，在活化过程中，碳表面的活性位点与气体活化剂反

应, 生成的气体产物从表面脱除, 伴随着活性炭表面的造孔、开孔、扩孔。本文结合烟气活化过程中的孔隙演变过程, 分析活性炭在烟气气氛下的活化反应机理, 烟气活化中三种组分共存时涉及的反应如方程式 (1)-(9)^[23-24] 所示。



式中: () 表示吸附态, C_f 表示表面活性位。烟气活化过程中包含了式 (1)-(9) 的所有反应。由于氧气反应活性大, 先与表面碳反应, 使一些闭塞的孔打开, 发生反应 (1)-(4), 反应 (1) 表示活性位对氧的吸附, 反应 (2) 为生成 CO 自活性位的脱附的反应, 反应 (3) 表示表面反应生成 CO_2 , 反应 (4) 为氧气与表面官能团的反应生成新的含氧官能团及相应气态物。

反应 (5)-(7) 为碳与水的反应, 在氧气打开表面孔之后, 促进了 H_2O 的扩散, 使煤焦与活化剂反应更均匀稳定。同时水蒸气扩散进入孔隙中, 首先吸附在表面活性位, 反应 (5) 增加了 $C(OH)$ 、 $C(H)$ 含量, 生成 H_2 有助于提高活化反应活性, 促进烟气活化反应, 反应 (6)-(7) 生成新的含氧官能团并释放出氢气。Cheng 等^[25-26] 在煤水蒸气气化反应过程中添加氧气, 氧化反应的开孔和扩孔作用使碳颗粒微孔数量、比表面积、孔容、吸附量明显增加, 还促进了半焦中甲基、亚甲基、 $C=O$ 键、 $C-O$ 键的断裂和高活性的羧基

COO^- 和大量氢自由基的生成, 从而优化了褐煤的水蒸气气化反应, 促进了气体组成中 H_2 体积分数的增加, 与实验结果分析相符。

反应 (8)-(9) 为碳和 CO_2 的反应, 经历氧气开孔、水蒸气扩散进入孔隙反应, 使得 CO_2 更容易进入孔隙中参与反应, 首先被表面活性位吸附 (反应 (8)), 产生 $C(CO)$, 由于反应 (9) 反应活化能较高, $C(CO)$ 不易发生解析脱附, 占据 O_2 反应需要的活性位点, 导致 CO_2 存在时活性炭的氧化速率降低, 即一定程度上减缓 O_2 的造孔。综合来看, 在一定范围内, 氧气的存在促进了 H_2O 与 CO_2 的扩散, 且后两者反应产生的 CO 延缓了 O_2 造成烧蚀的浓度, 水蒸气参与反应生成的 H_2 提高了反应活性。

2.4 热解气氛对活性炭性质的影响

根据正交实验结果, GAS 半焦烟气活化的最优工况为气料比 $0.15 \text{ L}/(\text{g}\cdot\text{min})$, 活化温度 $850 \text{ }^\circ\text{C}$, 活化时间 0.5 h 。将 GAS 半焦和 N_2 半焦在最优工况下制备的活性炭分别命名为 GAS-AC 和 N_2 -AC, 两种焦和活性炭的收率、碘值、比表面积、孔结构结果如表 8 所示, 表面形貌、表面官能团结果如图 6、图 7 所示, 活性炭的孔径分布如图 8 所示。可以看出, GAS 半焦的收率低于 N_2 半焦, 这是由于煤气促进了煤的热解, 使热解程度加深, 导致挥发分更多的析出^[27-28]。由于富氢气氛热解增加了 H 自由基, 促进了挥发分的析出, 使半焦具备初步的孔隙结构和表面化学成分。GAS 半焦的比表面积远大于 N_2 半焦, 说明煤气热解使半焦具备较优的初始孔隙结构, 从前者的 SEM 图也可以看出, 表面具备初始的小孔, 后者表面较为平整, 几乎没有孔结构。另外, 由于热解煤气中具有丰富的氢源和 CO 、 CO_2 等有效预活化成分, GAS 半焦的 $-OH$ 、 $C=O$ 、 $C-O$ 特征峰^[29-31] 峰强度更强, 与实际多联产系统半焦性质较为接近。

表 8 两种焦和活性炭的收率、碘值、比表面积、孔结构结果

原料	收率/%	碘值/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	比表面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	总孔容/($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	微孔体积/($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	平均孔径/nm
GAS 半焦	100	-	270.95	0.097	0.064	2.10
GAS-AC	58.06	1056.84	798.27	0.544	0.327	2.73
N_2 半焦	100	-	47.91	0.054	0.047	1.65
N_2 -AC	43.83	924.32	732.69	0.638	0.291	3.60

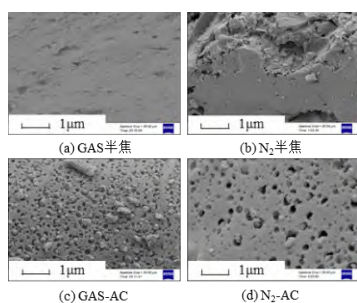


图6 两种半焦和活性炭的表面形貌

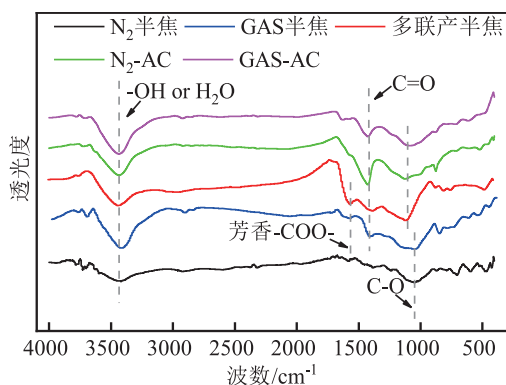
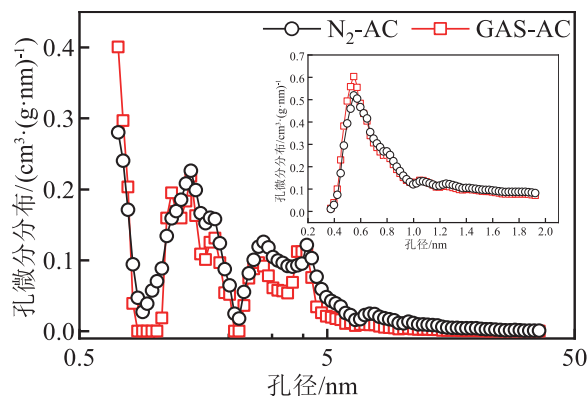


图7 两种半焦和活性炭的表面官能团

GAS-AC 的比表面积、微孔体积和碘值均高于 N_2 -AC，主要是由于 GAS 半焦具备更丰富的初始孔隙结构和表面官能团。表面含氧官能团增多，一方面反应活性增强，使活化剂更易与表面活性位点相结合^[32]；另一方面，半焦表面的部分含氧官能团在活化时经高温分解，可能会使活性炭产生一些新的孔隙^[33]，加之本就更为丰富的初始孔隙结构，使表面造孔扩孔更易发生，烟气活化剂更易扩散进入孔隙内部发生反应，有利于后续的活化发展。表现为 GAS-AC 活化发展的时间大大减少，在更短时间内得到了更大的比表面积和更多的微孔体积，孔径集中于 0.5~1 nm、1~2 nm。同时，GAS-AC 微孔吸附能力增强，使得碘值增加。GAS-AC 的 -OH 峰强度强于 N_2 -AC，更有利于吸附酸性污染物，主要是由于 GAS 半焦具备丰富的 -OH 自由基，C=O 峰强度比 N_2 -AC 低，可能是由于最优工况下活化时间大大减少， CO_2 需要更长时间充分参与反应，对应的官能团含量不多。对比 GAS-AC 和 N_2 -AC 的性能，在缩短了 50% 活化时间，大大降低能耗的情况下，GAS-AC 得

到了更优质的性能，说明 GAS 半焦相较于 N_2 半焦用作活化时，可以使活性炭具备更高的比表面积、更均匀的孔隙结构和丰富的表面化学成分，达到更好的吸附效果，同时显著降低能耗。

图8 GAS-AC 和 N_2 -AC 的孔径分布曲线

3 结论

1) 利用煤氮气热解半焦模拟烟气活化制备活性炭的最优工况条件为：气料比 0.1 L/(g·min)，活化温度 850 °C，活化时间 1 h。该条件下活性炭收率为 47.43%，碘值为 903.51 mg/g，微孔比例更高，更多集中于 0.5~1 nm、1~2 nm 处，有利于小分子污染物的吸附，有进一步通过调整气氛、活化方式来活化发展的空间。同时利用廉价烟气活化方式，实现了废物利用，减少了环境污染。

2) 调节活化气氛浓度在一定范围内能更针对性地调节活性炭孔隙结构。在所取烟气组分浓度范围内，固定其中两种组分浓度时，活性炭的碘值、比表面积和微孔体积随第三种组分浓度增加呈现先增加后降低趋势，在水蒸气浓度为 8%， CO_2 浓度为 12%，氧浓度为 7% 时碘值和微孔体积达到峰值，比表面积达到 732.69 m^2/g ，碘值达到 924.32 mg/g。

3) 对于烟气活化的机理，在一定浓度范围内，氧气先与表面碳反应使一些闭塞的孔打开，促进了水蒸气、 CO_2 和表面活性位的反应，后两者参与反应占据 O_2 反应需要的活性位点，且产生的 CO 延缓了 O_2 造成烧蚀的浓度，三者存在一定的促进和竞争作用。水蒸气扩散使得孔隙发展更均

匀稳定, 且参与反应生成的 H_2 提高了反应活性。这一阶段微孔、中孔都有较大的发展, 使得烟气活化得到的活性炭孔隙结构均匀, 微孔丰富并具有一定中孔结构。

4) 在缩短了 50% 活化时间, 大大降低能耗的情况下, 多联产焦活性炭得到了更优质的性能。相较于氮气焦, 煤气焦在最工况下可以使活性炭具备更高的比表面积、更均匀的孔隙结构和丰富的表面化学成分, 达到更好的吸附效果, 比表面积达到 $798.27 \text{ m}^2/\text{g}$, 微孔体积达到 $0.327 \text{ cm}^3/\text{g}$, 碘值达到 1056.84 mg/g , 同时显著降低能耗。拓宽了分级转化半焦的下游利用, 经济性较好, 具有较好的研究和利用价值。

参考文献

- [1] 岑建孟, 方梦祥, 王勤辉, 等. 煤分级转化多联产技术及其发展前景 [J]. 化工进展, 2011, 30(1): 88-94.
- [2] 王越, 张子良. 半焦基本性质及其利用途径分析 [J]. 煤质技术, 2018(02): 1-5.
- [3] 方梦祥, 姚鹏, 岑建孟. 活性炭吸附处理含酚废水的研究进展 [J]. 化工进展, 2018, 37(2): 744-751.
- [4] YAN Z, LIU L, ZHANG Y, et al. Activated semi-coke in SO_2 removal from flue gas: selection of activation methodology and desulfurization mechanism study[J]. Energy & Fuels, 2013, 27(6): 3080-3089.
- [5] 王秀, 郝健, 郭庆杰. 多孔碳结构调控及其在二氧化碳吸附领域的应用 [J]. 洁净煤技术, 2021, 27(1): 135-143.
- [6] 马显华, 李晓东. 典型种类活性炭吸附二恶英影响因素实验研究 [J]. 能源工程, 2013, NO.164(03): 50-54.
- [7] 刘洋, 白金锋, 李彬, 等. 微孔活性炭对二甲苯的吸附和脱附性能 [J]. 煤炭转化, 2017, 40(1): 53-58.
- [8] AHMADPOUR A, DO DD. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation[J]. Carbon, 1996, 34(4): 471-479.
- [9] LIU D, HAO Z, ZHAO X, et al. Effect of physical and mechanical activation on the physicochemical structure of coal-based activated carbons for SO_2 adsorption[J]. Processes, 2019, 7(10): 707.
- [10] 宋永辉, 张蕾, 蒋绪, 等. 兰炭末水蒸气活化制备活性炭过程中反应温度的影响 [J]. 煤炭转化, 2017, 40(5): 56-62.
- [11] 蒋绪, 兰新哲, 景兴鹏, 等. 不同介质下物理法活化制备兰炭基活性炭实验研究 [J]. 煤炭转化, 2019, 42(2): 65-71.
- [12] ZHEN Z, TAO W, KE L, et al. Powder-activated semicokes prepared from coal fast pyrolysis: influence of oxygen and steam atmosphere on pore structure[J]. Energy & Fuels, 2016, 30(2), 896-903.
- [13] 贺新福, 张小琴, 安得宁, 等. 低阶型煤热解半焦制备活性炭的试验研究 [J]. 煤炭技术, 2017, 36(4): 290-293.
- [14] 高翔, 张永奇, 王志青, 等. 褐煤基活性焦的制备及其吸附性能研究 [J]. 煤炭转化, 2015, 38(4): 79-83.
- [15] CHEN P-C, HUANG C-H, SU T, et al. Optimum conditions for the capture of carbon dioxide with a bubble-column scrubber[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2015, 35: 47-55.
- [16] 贾继真, 张慧荣, 潘子鹏, 等. 煤基活性炭比表面积与碘值相关性研究 [J]. 洁净煤技术. 2018, 24(3): 57-62.
- [17] TSAI W T, HUANG P C, LIN Y Q. Reusing cow manure for the production of activated carbon using potassium hydroxide (KOH) activation process and its liquid-phase adsorption performance[J]. Processes, 2019, 7(10): 737.
- [18] LEE K J, MIYAWAKI J, SHIRATORI N, et al. Toward an effective adsorbent for polar pollutants: formaldehyde adsorption by activated carbon[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 260: 82-88.
- [19] 刘德钱, 解强, 万超然, 等. 活性炭配炭的吸附性能及其与孔结构的关系 [J]. 化工进展, 2019, 38(12): 5578-5586.
- [20] 王书超, 汤明慧, 黄鑫磊, 等. 三聚氰胺氮掺杂多孔炭吸附 VOCs 的研究 [J]. 能源工程, 2022, 42(4): 48-55.
- [21] ZHANG R, WANG Q H, LUO Z Y, et al. Competition and inhibition effects during coal char gasification in

- the mixture of H₂O and CO₂[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(9): 5107-5115.
- [22] BAI Y, WANG Y, ZHU S, et al. Synergistic effect between CO₂ and H₂O on reactivity during coal chars gasification[J]. *Fuel*, 2014, 126: 1-7.
- [23] 张振, 王涛, 冯太, 等. 水蒸气及氧气气氛对活性半焦孔隙结构演化的影响 [J]. *燃烧科学与技术*, 2015, 21(4): 318-323.
- [24] LIU Y, FU P, BIE K, et al. The intrinsic reactivity of coal char conversion compared under different conditions of O₂/CO₂, O₂/H₂O and air atmospheres[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2020, 93(5): 1883-1891.
- [25] CHENG X L, WANG Y G, SUN J L, et al. Promoting effect of oxidation reaction on steam gasification reaction in Shengli lignite gasification process I: Macroscopic reaction characteristic[J]. *Fuel Chem Technol*, 2017, 45(1): 15-20.
- [26] 程相龙, 王永刚, 孙加亮, 等. 氧化反应对胜利褐煤水蒸气气化反应的促进作用 II: 作用机理研究 [J]. *燃料化学学报*, 2017, 45(2): 138-146.
- [27] DUAN T H, LU C P, XIONG S, et al. Pyrolysis and gasification modelling of underground coal gasification and the optimisation of CO₂ as a gasification agent[J]. *Fuel*, 2016, 183: 557-567.
- [28] YANG S, FU Y, CUI J, et al. Influence of brown's gas on cracking behavior of gas-phase tar during pine wood pyrolysis[J]. *Processes*, 2022, 10(7): 17.
- [29] MADEJOV J. FTIR techniques in clay mineral studies[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2003, 31(1): 1-10.
- [30] PRADHAN B K, SANDLE N K. Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons[J]. *Carbon*, 1999, 37(8): 1323-1332.
- [31] EI-HENDAWY A A. Influence of HNO₃ oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob-based activated[J]. *Carbon*, 2003, 41(4): 713-722.
- [32] MAROTO-VALER MM, ZHANG Y Z, GRANITE E J, et al. Effect of porous structure and surface functionality on the mercury capacity of a fly ash carbon and its activated sample[J]. *Fuel*, 2005, 84(1): 105-118.
- [33] OTAKE Y, JENKINS R G. Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous carbon by air and nitric-acid treatment[J]. *Carbon*, 1993, 31(1): 109-121.

(责任编辑 周洁)