

热处理对含氮活性碳纤维脱除 SO₂ 能力的影响*

李开喜¹ 凌立成² 刘朗¹ 张碧江¹ 刘振宇²

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所 2. 中国科学院煤转化国家重点实验室, 太原 030001 E-mail: lch ling@public.ty.sx.cn)

摘要 考察中高温热处理对含氮沥青基活性碳纤维[PACF(NH₃)]脱除 SO₂ 的能力的影响结果表明, 在 900—1100℃尤其是在 1000℃下热处理可显著提高 PACF(NH₃) 脱除 SO₂ 的能力. 当在 30℃下模拟烟气中 SO₂、O₂ 和 H₂O 的浓度分别为 0.002 ml/ml、0.1 ml/ml 和 0.1 ml/ml, 气体流动速率为 100 ml/min 时, 0.25 g 的 3 种不同比表面积 PACF(NH₃) 完全除去 SO₂ 的时间分别从热处理前的 0.25 h、1 h 和 1 h 延长到热处理后的 1 h、2 h 和 3.5 h, SO₂ 穿透后的稳态浓度从热处理前的 73%、54% 和 38% 下降到热处理后的 32%、24% 和 10%. 脱硫活性的提高主要是由于热处理增强了 PACF(NH₃) 对 SO₂ 和 O₂ 的吸附作用, 加速了 SO₂ 的氧化反应.

关键词 含氮沥青基活性碳纤维, 热处理, SO₂ 的脱除.

The Influences of Heat-treatment on the Removal of SO₂ over Pitch Based Nitrogen-containing Activated Carbon Fiber PACF(NH₃)*

Kaixi Li¹ Licheng Ling² Lang Liu¹ Bijiang Zhang¹ Zhenyu Liu²

(1. Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences; 2. State Key Lab. of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, CAS, Taiyuan 030001, China E-mail: lch ling@public.ty.sx.cn)

Abstract The influences of heat treatment on the removal of SO₂ over PACF(NH₃) activated by the mixture of ammonia and steam in the presence of O₂ and H₂O were investigated. The results show that calcination at 900—1100℃, especially at 1000℃, can improve markedly the removal abilities of SO₂ over PACF(NH₃). When the model flue gas containing 0.002 ml/ml SO₂, 0.1 ml/ml O₂ and 0.1 ml/ml H₂O in N₂ (The total flow rate is fixed to be 100 ml/min) is used, the times that SO₂ is removed completely by PACFs(NH₃) of 0.25 g with different specific surface areas are extended from 0.25 h, 1 h and 1 h for untreated PACFs(NH₃) to 1 h, 2 h and 3.5 h for heat-treated ones, the steady state concentrations of SO₂ decrease from 73%, 54% and 38% for untreated PACFs(NH₃) to 32%, 24% and 10% for heat-treated ones. The increasing removal abilities benefit from the fact that heat treatment enhances chiefly adsorption capacity of SO₂ and O₂, accelerating oxidation of SO₂.

Keywords nitrogen-containing activated carbon fiber, SO₂ removal, heat treatment.

活性碳纤维 (Activated Carbon fiber, ACF) 由于具有较大的比表面积, 微孔分布集中, 吸附速度快, 吸附容量大等优点, 室温下即可将烟气中的 SO₂ 连续不断地脱除, 而无炭的损失^[1], 其中富含氮原子的 ACF (如页岩油、聚丙烯腈 ACF) 显示出较高的脱硫活性, 尤其是在高温热处理后它们的脱硫活性得到显著的

提高^[1,2]. 但是, 关于热处理前后 ACF 表面的含氮官能团种类、作用以及 SO₂ 吸附转化机理却并不清楚. 笔者以沥青基碳纤维 (Pitch Based

* 国家自然科学基金资助项目 (Project Supported by National Natural Science Foundation of China)

李开喜: 男, 34 岁, 博士生

收稿日期: 1998-06-11

Nitrogen-Containing Activated Carbon Fiber PACF) 为原料, 采用水和氨混合物作活化剂制得了 PACF(NH₃), 并考察了它们在 O₂ 和 H₂O 存在下脱除 SO₂ 的能力^[3]. 考察了在惰性气氛中高温热处理对 PACF(NH₃) 脱硫活性的影响, 通过 XPS 分析热处理前后表面含氮官能团种类的变化和作用, 并探讨了热处理对 PACF(NH₃) 脱除 SO₂ 能力的影响.

1 实验

1.1 PACF(NH₃) 的制备及热处理改性

PACF 在 915℃ 下用浓氨水(14mol/L) 和水的混合物活化 1h 制得 PACF(NH₃). 当活化剂中氨浓度分别为 10.5mol/L、7mol/L、3.5mol/L 时所制得的 PACF(NH₃) 记为 N-2、N-3 及 N-4.

N-4 在 N₂ 中于 900、1000 和 1100℃ 下热处理 1h, 制得热处理样品 N-4(H900)、N-4(H1000) 和 N-4(H1100). N-2 和 N-3 在 1000℃ 热处理 1h 制得 N-2(H1000) 和 N-3(H1000). 它们的一些性质列在表 1 中.

1.2 SO₂、SO₂ 和 O₂、H₂O 的吸附容量测定

表 1 PACF 的性质

样品	元素分析/ %					BET 比表面积 / m ² · g ⁻¹	孔体积 / ml · g ⁻¹	平均孔径 / Å
	C	H	S	O	N			
N-2	96.26	0.697	0.353	2.24	0.452	560	0.30	5.1
N-3	94.24	0.713	0.354	3.72	0.970	837	0.37	5.4
N-4	94.62	0.698	0.313	3.25	1.120	1480	0.61	5.9
N-4(H1000)	97.71	0.687	0.171	1.17	0.269	1470	0.59	5.8

PACF(NH₃) 对 SO₂ 吸附容量的测定在 30℃ 下进行. 载气为氮气.

测定 SO₂ 吸附容量时, SO₂ 浓度为 0.002ml/ml. 测定 SO₂ 和 O₂ 的吸附容量时, SO₂ 浓度为 0.002ml/ml, O₂ 浓度为 0.1ml/ml. 当 PACF(NH₃) 的重量不再发生变化时即为气体的吸附容量.

测定水的吸附容量时, 水蒸气的浓度为 0.1ml/ml, 吸附时间为 3h.

1.3 模拟烟气中 SO₂ 的连续脱除

SO₂ 的脱除实验在固定床反应器中进行. 反应器由内径为 0.8cm, 高为 20cm 的玻璃管制成. 模拟烟气的组成为: SO₂: 0.002ml/ml; O₂: 0.1ml/ml; H₂O: 0.1ml/ml, 其余为 N₂. 实验所用活性碳纤维重量 0.25g, 气体的流动速度 100ml/min, 脱除温度 30℃.

1.4 比表面积、孔结构参数及 XPS 测定

样品比表面积及孔结构参数测定在美国麦克公司产的 ASAP-2000 自动吸附仪上进行. 以 N₂ 为吸附质, 以 BET 方程测定比表面积, 以 HORVATH-KAWAZOE 法测定孔容及平均孔径.

XPS 测定在英国产的 VG Seientific

ZSCALAB-2201-XL 仪上进行. 详细的测定方法参见文献[3].

2 结果与讨论

2.1 热处理对 PACF(NH₃) 吸附 SO₂、SO₂ 和 O₂、H₂O 容量的影响

表 2 为 30℃ 时 SO₂、SO₂ 和 O₂ 以及 H₂O 在热处理前后 PACF(NH₃) 上的吸附容量. 可表 2 30℃ 时 PACF 对 SO₂ 及 H₂O 的吸附容量/ mg · g⁻¹

样品/ %	SO ₂ ¹⁾	SO ₂ + O ₂ ²⁾	H ₂ O ³⁾
热处理前	93	255	243
N-2 热处理后	107	301	270
吸附容量增加幅度	13.1	15.4	10.0
热处理前	82	189	291
N-3 热处理后	101	247	330
吸附容量增加幅度	18.8	23.5	11.8
热处理前	61	115	342
N-4 热处理后	85	165	405
吸附容量增加幅度	28.2	30.3	15.7

1) SO₂: 0.002ml/ml, 其余为 N₂ 2) SO₂: 0.002ml/ml, O₂: 0.1ml/ml, 其余为 N₂ 3) H₂O: 0.01ml/ml, 其余为 N₂
看出, 不管 PACF(NH₃) 比表面积大小如何, 热处理都能增加它们对上述气体的吸附容量. 以 N-4 为例, 热处理前后样品的比表面积、孔体积及平均孔径等均未发生显著变化, 说明仅用孔结构参数的变化难以解释热处理后样品吸附容

量的增加. 与热处理前相比, 热处理后样品的氧含量及氮含量显著减少, 表明在高温下含氧及含氮官能团都不稳定, 容易分解. 可能是这些官能团分解后产生的不饱和活性部位增强了对上述气体的吸附^[1]. 此外也可能与热处理后 PACF(NH₃) 表面残留的含氮官能团的种类有关.

图 1 为热处理前后样品 N-4 的 N 1s 谱图. 热处理前, N-4 表面的 N 1s 可解迭为 2 个峰, 其键能分别为 398. 68eV 和 400. 84eV, 可分别归属于类吡啶氮或腈和类吡咯氮、胺、酰胺及酰亚胺^[4], 2 峰的含量大致相等(表 3). 热处理后, N-4(H1000) 的 N 1s 也可解迭为 2 个峰, 键能为 399. 60eV 峰的归属与热处理前 400. 84eV 的相同. 另一个峰的键能为 401. 30eV, 归属于质子化的类吡啶氮^[4]. 文献报道在热处理过程中, 酰胺、酰亚胺及腈将发生分解^[4]而类吡啶氮则可转变为质子化的类吡啶氮^[5]. 这样原先存在于 PACF(NH₃) 表面的大部分含氮品种在热处理过程中发生分解, 导致在热处理后 PACF(NH₃) 表面的含氮品种主要为类吡咯氮、

质子化的类吡啶氮及胺. 与热处理前表面含氮品种的价键为共价键不同, 热处理后出现的质子化类吡啶氮含有离子键, 具有较强的极性, 因此对极性的 H₂O 和 SO₂ 有较大的亲和性, 导致热处理后吸附容量的增大.

表 3 热处理前后 N-4 的 XPS 的 N1s 峰曲线拟合结果

热 处 理 前		热 处 理 后	
键能/ eV	含量/ %	键能/ eV	含量/ %
400. 84	53. 732	401. 05	30. 903
398. 68	46. 268	399. 60	69. 197

2. 2 热处理对 PACF(NH₃) 在 O₂ 和 H₂O 存在下脱除 SO₂ 能力的影响

图 2 示出了 N-4 在不同热处理温度下脱除 SO₂ 的能力. 未经热处理的样品 N-4 在反应开始后的 1. 5h 内在反应器出口处未检测到 SO₂, 这段时间定义为穿透时间. 在穿透时间内 SO₂100%地转化为 H₂SO₄, 随后 SO₂ 在反应器出口处逸出. 当逸出的 SO₂ 浓度(*c*) 达到恒定时, 它与 SO₂ 的入口浓度(*c*₀) 之比称为稳态浓度. N-4 的稳态浓度为 38%. 900—1100℃热处理可有效地降低 SO₂ 的稳态浓度, 延长其穿透时间, 尤其在 1000℃热处理后, N-4(H1000) 显示出最强的活性, 其穿透时间及稳态浓度分别为 3. 5h 和 10%, 这表明高温热处理可有效地提高 PACF(NH₃) 脱除 SO₂ 的能力. 热处理温度的提高能促使样品表面的官能团进一步分解而产生更多的活性中心, 增强对 SO₂ 的吸附; 同时也使表面微晶排列更为有序, 而有利于 H₂SO₄ 从样品表面的脱除. 但过高的热处理温度造成有效含氮官能团过量分解, 导致样品对水吸附量的下降, 不利于在样品孔内所形成的硫酸的及时脱除, 影响 PACF(NH₃) 脱除 SO₂ 的能力. 因而与 N-4(H1000) 相比, 1100℃热处理的样品的脱硫能力有所下降.

图 3 是 N-2 及 N-3 在 1000℃热处理前后的穿透曲线, N-2 的稳态浓度从热处理前的 73%下降到热处理后的 32%, 穿透时间从 0. 25h 延长到 1h, 而 N-3 的稳态浓度从热处理前的 54% 下降到热处理后的 24%, 穿透时间从 1h 延长到 2h. 这表明在 1000℃热处理同样能

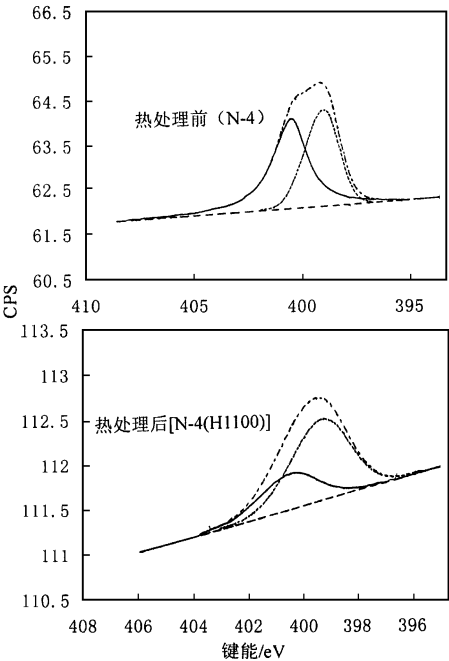
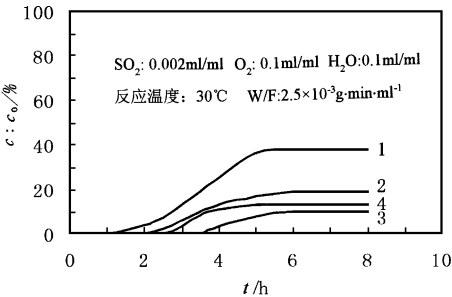
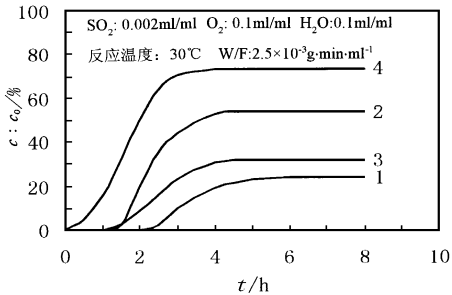


图 1 热处理前后活性碳纤维的 XPS 谱图

提高N-2及N-3的脱硫活性。



1. N-4 2. N-4(H9000) 3. N-4(H1000) 4. N-4(H1100)
图2 热处理温度对N-4脱除SO₂的影响



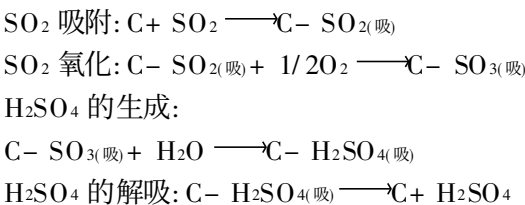
1. N-2 2. N-2(H1000) 3. N-3 4. N-3(H1000)
图3 SO₂在样品N-2及N-3上的透过曲线

图2、图3中稳态段过于平缓是由于SO₂的吸附及H₂SO₄脱除达到平衡的缘故。

值得指出的是,在上述透过曲线中,SO₂并没有完全穿透,这意味着PACF(NH₃)实际上具有吸附剂和催化剂双重作用,因而纯粹的吸附剂最终将导致SO₂的完全穿透,也即SO₂的出口浓度等于其入口浓度,因此本研究中的PACF(NH₃)既是吸附剂又是催化剂。

2.3 热处理提高PACF(NH₃)脱除SO₂能力的机理探讨

SO₂在活性碳材料上的脱除大致上可分为4步:



前已述及,热处理后样品对SO₂、SO₂和O₂

以及H₂O的吸附容量都增大,但增大幅度不同(表2),顺序为SO₂+O₂>SO₂>H₂O,也即热处理主要增强了PACF(NH₃)对SO₂+O₂的吸附作用,这有利于SO₂在PACF(NH₃)表面上的氧化,使得SO₂在活性炭材料上脱除的第2步反应—SO₂的氧化得以加快,从而提高了PACF(NH₃)的脱硫活性。

3 结论

(1) 高温热处理增强了氨和水活化制备的PACF(NH₃)对SO₂、SO₂和O₂以及H₂O的吸附容量,吸附容量的增大似与PACF(NH₃)的孔结构参数无关,而与热处理后大量表面官能团脱除后产生的不饱和部位有关,也与热处理后PACF(NH₃)表面产生的离子键型的质子化类吡啶氮具有较强的极性有关。

(2) 在N₂中于900—1100℃尤其是在1000℃下热处理PACF(NH₃)可显著提高其在O₂和H₂O存在下脱除SO₂的能力。这是由于热处理主要增强了PACF(NH₃)对SO₂和O₂的吸附作用,加速了SO₂的氧化反应。

(3) SO₂在PACF(NH₃)表面吸附转化为H₂SO₄,因此本研究中的PACF(NH₃)既是吸附剂又是催化剂。

参 考 文 献

- 1 Kisamori S, Kuroda K, Kavano S and Mochida I. Oxidative removal of SO₂ and recovery of H₂SO₄ over poly (acrylonitrile)-based activated carbon fibers. *Energy and Fuel*, 1994, **8**(6): 1337
- 2 Fei Y, Sun Y N, Givens E and Derbyshire F. Continuous removal of sulfur oxides at ambient temperature, using activated carbon fibers and particulates. *ACS preprints Fuel chem. Div.*, 1995, **40**(4): 1051
- 3 李开喜, 凌立成, 刘朗, 张碧江. SO₂在含氮沥青基活性碳纤维上的脱除 1. 含氮沥青基活性碳纤维的脱硫能力研究. *新型碳材料*, 1998, **13**(2): 37
- 4 Jansen R I J, Bekkum H V. XPS of nitrogen-containing functional groups on activated carbon. *Carbon*, 1995, **33**(8): 1021
- 5 Pels J R, Kapteijn F, Moulijn J A et al. Evolution of nitrogen functionalities in carbon materials during pyrolysis. *Carbon*, 1995, **33**(11): 1641