

研究论文

## 煤焦吸附 NO 特性与红外光谱分析

张超群, 姜秀民, 黄庠永, 刘建国  
(上海交通大学热能工程研究所, 上海 200240)

**摘要:** 对煤焦与 NO 的化学吸附过程进行了分析, 研究了颗粒粒径和温度对煤焦吸附 NO 特性的影响; 得到了吸附平衡和动态数据, 利用漫反射红外光谱来研究煤焦经过表面吸附化学反应后官能团结构变化的信息, 从而揭示煤表面吸附过程中发生的化学变化。结果表明, 煤焦经化学吸附后表面增加了一-NO<sub>2</sub> 和一-NO 官能团, NO 气体分子在煤焦表面主要发生的是二位吸附; 并且随着煤样平均粒径的减小和温度的升高, 一-NO<sub>2</sub> 和一-NO 官能团吸收峰强度明显增强, 表明粒径减小和温度升高有利于煤焦化学吸附 NO 气体。

**关键词:** 吸附; 固定床反应器; 红外光谱; 官能团

**中图分类号:** TQ 534

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0438-1157 (2007) 03-0581-06

## Characteristics of adsorption of NO gas on coal char and FTIR analysis

ZHANG Chaoqun, JIANG Xiumin, HUANG Xiangyong, LIU Jianguo

(School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract:** The fixed bed reactor was used to study the effect of particle size and temperature on NO absorption characteristics on coal char surface and obtain adsorption equilibrium and dynamic data. The evolution of functional groups and chemical changes of coal char surface structure were studied with diffuse reflection FTIR. Functional groups, such as aromatic -NO<sub>2</sub> and -NO were observed. The major increment was aromatic -NO<sub>2</sub>. The band intensity of -NO<sub>2</sub> and -NO functional groups increased with decreasing particle size and increasing temperature. The results showed that particle size and temperature had a noticeable effect on the adsorption of NO gas on coal char.

**Key words:** adsorption; fixed bed reactor; FTIR; functional group

### 引 言

煤炭既是重要的能源, 也是近代冶金工业和化学工业的重要原料。燃煤过程产生的氮氧化物对环境的污染, 是当前国际也是我国政府最为关心的环境保护问题之一。解决燃煤发电造成的污染问题, 发展洁净煤发电技术已经成为当务之急。煤粉再燃技术是一种有效的低 NO<sub>x</sub> 燃烧技术, 一直是洁净燃煤技术领域的研究热点<sup>[1-3]</sup>。但国内, 对煤粉再

燃技术的研究还比较缺乏, 对煤粉再燃过程 NO 还原机理还缺乏深入的认识。焦炭与 NO 的异相反应是复杂的, 它包括: NO 向焦炭表面的扩散; NO 在焦炭表面的吸附; NO 向内孔的扩散; NO 与焦炭内外表面的化学反应, 形成反应产物; 反应产物的解吸; 比表面积的变化等。假设 NO 在颗粒内外的质量扩散不是关键因素, 因此动力学分析主要集中在吸附、解吸和表面反应上。本文主要对煤焦与 NO 的化学反应的吸附过程进行了分析, 一般认为

超过 400℃, NO 被化学吸附在煤焦表面上形成 C(N)和 C(O) 混合物<sup>[4-6]</sup>。

本文利用固定床反应器来研究颗粒粒径和温度对煤焦吸附 NO 的影响, 在对煤焦吸附 NO 体系上进行吸附特性研究的过程中, 采用固定床透过曲线法, 建立了动态吸附实验装置, 得到了吸附平衡和动态数据, 利用煤焦经过表面吸附化学反应后官能团结构变化的信息, 揭示了煤表面吸附过程中发生的化学变化, 为了解煤焦的结构提供科学依据。傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 的分辨率高, 偏振性小, 可以累计扫描叠加, 因而能够准确、快速地获知样品中包含的结构信息。

## 1 实验方法和装置

### 1.1 煤焦的制备

首先在气流粉碎机上将铁法烟煤分别磨制成不同平均粒径的煤样, 再将磨制好的煤样均匀放入管式电炉石英管中, 700℃ 恒温 1 h 后取出, 为防止在高温下漏入空气而引起煤焦燃烧, 整个过程中通入 100 ml · min<sup>-1</sup> 氮气作为保护气。

### 1.2 吸附实验

吸附实验装置如图 1 所示。烟气为 N<sub>2</sub> + NO, 初始 NO 浓度为 500 μl · L<sup>-1</sup>。吸附装置主要由管式电炉和石英玻璃管组成, 烟气分析仪主要测量烟气入口和出口的浓度。

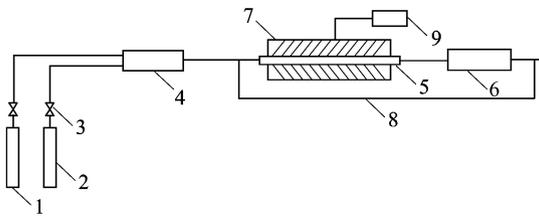


图 1 吸附实验装置

Fig. 1 Sketch of adsorption experimental system  
1—NO gas; 2—N<sub>2</sub> gas; 3—flowmeter; 4—gas mixer;  
5—quartz glass tube; 6—gas analyser;  
7—furnace; 8—bypass; 9—temperature controller

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 煤焦颗粒粒径对吸附曲线的影响

由图 2 可知, 随着颗粒粒径增大, 吸附曲线较快达到平衡, 吸附效率降低。其原因在于: 大粒径颗粒较小的表面积和孔隙率使传质速率受到限制, NO 分子难以进入颗粒内部与煤焦表面活性位进行

化学吸附; 由表 1 中数据可知, 随着颗粒粒径的减小, BET 比表面积和孔容积增大, 尤以 11.34 μm 的颗粒增大得更为明显。粒径较小的吸附剂颗粒, 增加了参与吸附的煤焦颗粒比表面积和微孔容积, 其暴露在吸附质气体中的有效外表面积比粒径大的颗粒要多, 同时孔隙率的增大促进了 NO 分子在颗粒内部的传质和扩散, 有利于煤焦化学吸附 NO, 可见颗粒粒径减小对提高煤焦吸附 NO 性能是有利的。

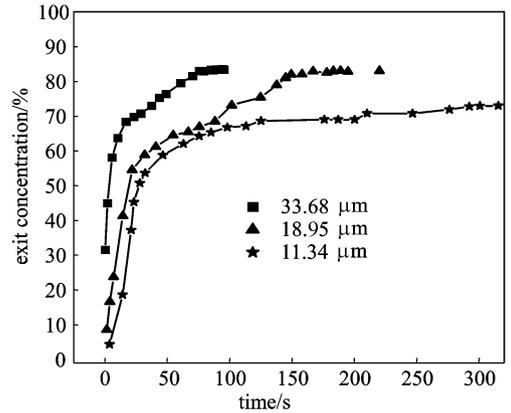


图 2 600℃ 下煤焦的吸附曲线

Fig. 2 Adsorption curves of coal char under 600℃

表 1 试样的比表面积和孔容积

Table 1 Specific surface area and pore volume of tested sample

Particle size / μm	BET specific surface area/m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup>	Pore volume /cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup>
11.34	12.30	0.0317
18.95	9.18	0.0171
33.68	7.34	0.0141

### 2.2 温度对吸附曲线的影响

由图 3 可知, 温度对煤焦化学吸附 NO 的能力影响较大。吸附能力随温度升高而升高, 至 600℃ 达到最高, 原因是温度升高, 易使煤焦表面分子活性增加, 同时温度升高使气体分子之间的相对运动加快, 减小了表面的传质阻力, 增加了 NO 与煤焦的接触时间, 床层的利用率增大, 这些都有利于焦炭对 NO 的吸附还原, 使吸附效率增加。

Langmuir 首先指出, 低温时发生的是物理吸附, 吸附热很低, 高温时发生的是化学吸附, 吸附热很高, Taylor 进一步指出化学吸附只在某一温度以上才能以显著的速度进行<sup>[7]</sup>, 这说明化学吸附

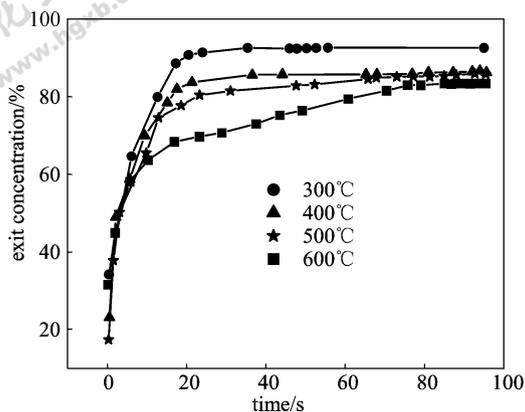


图3 33.68 μm 煤焦的吸附曲线

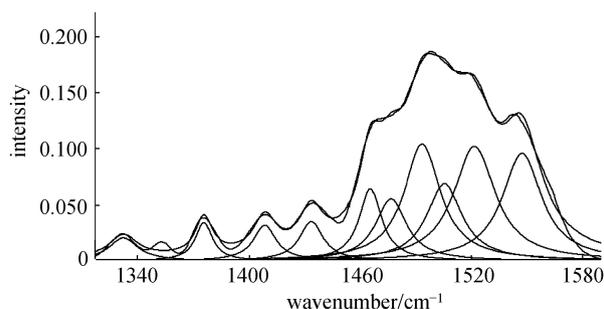
Fig. 3 Adsorption curves of 33.68 μm coal char

是需要活化能的, 因此温度升高有利于化学吸附的进行。化学吸附因化学键很强, 致使吸附不可逆, 只有在高温低压才能脱附, 温度的升高同时有利于吸附和脱附, 由图3中曲线可以看出, 随着温度的升高吸附速度的增加大于脱附速度的增加。

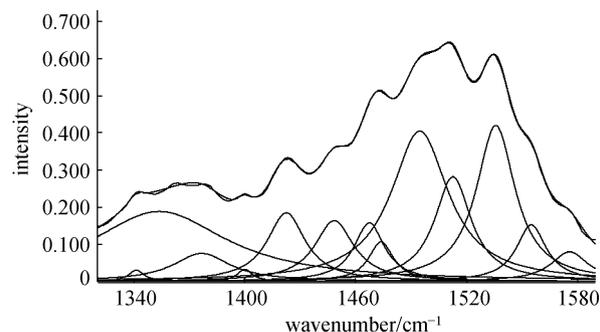
### 3 FTIR 分析

由于许多官能团的吸收带对红外光谱的贡献又宽又广, 很容易在某位置产生叠加, 而叠加量的多少在红外光谱的吸收带上无法考察, 难以确定官能团在吸收处的强度, 因而需使用计算机处理技术, 对煤样的红外光谱曲线进行分解, 进而计算吸收峰的强度, 从而了解煤焦表面的性质。根据相关文献的报道<sup>[8-11]</sup>和对煤焦表面 1600~1300 cm<sup>-1</sup> 波数范围内的官能团类型的分析, 将各煤焦样品的 1600~1300 cm<sup>-1</sup> 波数范围内吸收光谱分解为 8~14 个由高斯函数  $G(x)$  和洛仑兹函数  $L(x)$  组合而成的单峰谱带峰, 然后使用有效分峰程序(峰拟合程序), 以原煤焦光谱与拟合光谱之间的残差平方和为最小目标函数, 由 Marquardt 方法求解非线性最小二乘问题, 对所给一系列预设的峰参数(峰的个数、峰形状系数、峰位置、半峰宽和峰的高度)进行拟合。在参数的输入中, 峰形状系数、峰位置和峰的个数为已知, 待定的参数为半峰宽和峰高, 得到了铁法煤焦表面各基团吸收峰的峰参数和吸收强度值(见表2、表3), 其他粒径煤样的吸收峰的半峰宽也由此被确定, 煤样的谱峰拟合曲线见图4。

从图4和表2、表3可以看出, 不同煤焦的化



(a) 11.34 μm coal char before adsorption reaction



(b) 11.34 μm coal char after adsorption reaction

图4 光谱拟合曲线

Fig. 4 Curve-fitted FTIR spectrum

学吸附前后的谱图特征为: 煤焦化学吸附 NO 气体后的谱图较之吸附前增加了芳香族硝基化合物中的—NO<sub>2</sub>的不对称和对称伸缩振动吸收峰(红外特征吸收带出现在 1535 和 1348 cm<sup>-1</sup> 附近)和芳香族亚硝基化合物中的—NO的伸缩振动吸收峰(红外特征吸收带出现在 1409 cm<sup>-1</sup> 附近和 1397~1389 cm<sup>-1</sup>), 这说明煤焦表面经吸附后, 表面官能团的种类发生了变化, 增加了—NO<sub>2</sub>和—NO基团。因此 NO 气体吸附煤焦表面是化学吸附, 并且通过分析可以得出, NO 气体分子在煤焦表面的化学吸附先是发生一位吸附形成—NO基团, 随着吸附的进行, 煤焦表面含氧键与附近的吸附活性位上的—NO基团进一步发生反应而形成—NO<sub>2</sub>基团, 比较谱图—NO<sub>2</sub>和—NO的强度积分面积可以推断出煤焦表面的吸附主要是二位吸附。同时由表4、表5和图5的数据可以看出, 随着煤样平均粒径的减小, —NO<sub>2</sub>和—NO官能团吸收峰强度明显增强, 表明粒径减小有利于煤焦化学吸附 NO。

由表6、表7和图6可知, 随着化学吸附温度的升高, 煤焦的芳香族硝基化合物中的—NO<sub>2</sub>和—NO官能团吸收峰强度增强, 表明温度的升高有利于煤焦化学吸附 NO。

表 2 11.34 μm 煤焦吸附前红外光谱分峰模拟各吸收峰参数

Table 2 Curve-fitting for 1600—1300 cm<sup>-1</sup> region of 11.34 μm coal char before adsorption reaction

No.	Position/cm <sup>-1</sup>	Intensity	Width/cm <sup>-1</sup>	Area	Assignment
1	1548	0.10	25.88	3.90	aromatic C=C
2	1521	0.10	27.17	4.36	aromatic C=C
3	1506	0.07	23.10	2.50	aromatic C=C
4	1494	0.11	23.96	3.93	aromatic C=C
5	1477	0.06	20.39	1.77	δ as CH <sub>3</sub> —, CH <sub>2</sub> —
6	1466	0.07	14.76	1.49	δ as CH <sub>3</sub> —, CH <sub>2</sub> —
7	1437	0.04	15.26	0.84	aromatic C=C
8	1419	0.03	14.93	0.74	δ as CH—(CH <sub>3</sub> )
9	1376	0.03	11.25	0.60	δ s CH <sub>3</sub> —
10	1332	0.02	18.87	0.61	δ s CH <sub>2</sub> —C=O

表 3 11.34 μm 煤焦吸附后红外光谱分峰模拟各吸收峰参数

Table 3 Curve-fitting for 1600—1300 cm<sup>-1</sup> region of 11.34 μm coal char after adsorption reaction

No.	Position/cm <sup>-1</sup>	Intensity	Width/cm <sup>-1</sup>	Area	Assignment
1	1576	0.08	24.26	3.04	aromatic C=C
2	1555	0.15	19.68	4.70	aromatic C=C
3	1535	0.42	25.57	16.86	ν as aromatic —NO <sub>2</sub>
4	1513	0.28	24.00	10.61	aromatic C=C
5	1495	0.41	37.57	23.87	aromatic C=C
6	1474	0.11	16.27	2.73	δ as CH <sub>3</sub> —, CH <sub>2</sub> —
7	1467	0.16	20.07	4.96	δ as CH <sub>3</sub> —, CH <sub>2</sub> —
8	1439	0.16	25.51	6.57	aromatic C=C
9	1423	0.19	25.10	7.28	δ as CH—(CH <sub>3</sub> )
10	1397	0.06	10.63	1.58	ν aromatic —NO
11	1377	0.08	37.40	4.43	δ s CH <sub>3</sub> —
12	1348	0.19	89.54	26.47	ν s aromatic —NO <sub>2</sub>
13	1337	0.03	10.07	0.47	δ s CH <sub>2</sub> —C=O

表 4 不同粒径煤焦 aromatic —NO<sub>2</sub> 红外光谱分峰模拟各吸收峰参数

Table 4 Curve-fitting for aromatic —NO<sub>2</sub> at different particle size

Particle size/μm	Position/cm <sup>-1</sup>	Intensity	Width/cm <sup>-1</sup>	Area	Assignment
11.34	1535	0.42	25.57	16.86	ν as aromatic —NO <sub>2</sub>
	1348	0.19	89.54	26.47	ν s aromatic —NO <sub>2</sub>
18.95	1533	0.18	32.17	8.97	ν as aromatic —NO <sub>2</sub>
	1349	0.06	25.89	2.46	ν s aromatic —NO <sub>2</sub>
33.68	1533	0.18	17.50	7.75	ν as aromatic —NO <sub>2</sub>
	1346	0.06	13.81	2.01	ν s aromatic —NO <sub>2</sub>

表 5 不同粒径煤焦 aromatic —NO 红外光谱分峰模拟各吸收峰参数

Table 5 Curve-fitting for aromatic —NO at different particle size

Particle size/μm	Position/cm <sup>-1</sup>	Intensity	Width/cm <sup>-1</sup>	Area	Assignment
11.34	1397	0.06	10.63	1.58	ν aromatic —NO
18.95	1390	0.06	28.82	2.67	ν aromatic —NO
33.68	1395	0.13	12.71	4.64	ν aromatic —NO

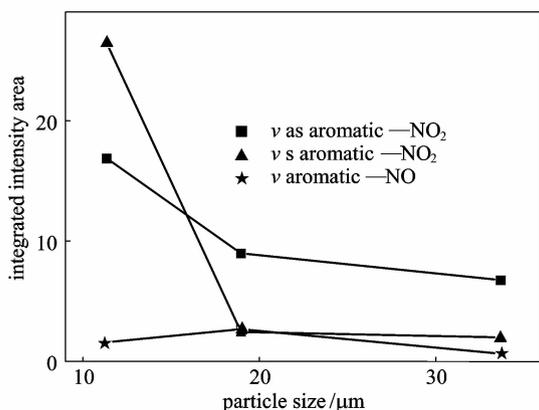
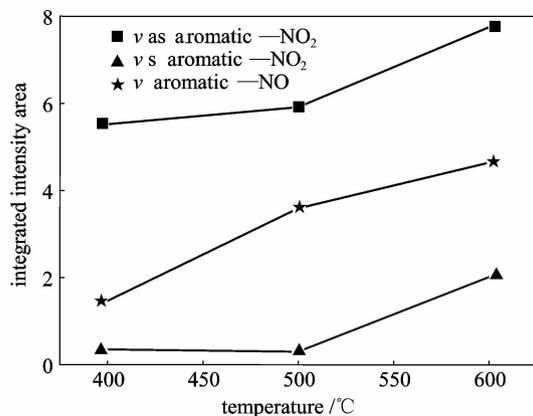
表 6 33.68  $\mu\text{m}$  不同吸附温度煤焦 aromatic —NO<sub>2</sub> 红外光谱分峰模拟各吸收峰参数Table 6 Curve-fitting for aromatic —NO<sub>2</sub> at different temperature

Temperature/°C	Position/cm <sup>-1</sup>	Intensity	Width/cm <sup>-1</sup>	Area	Assignment
400	1537	0.12	30.00	5.52	$\nu$ as aromatic —NO <sub>2</sub>
	1348	0.02	13.74	0.35	$\nu$ s aromatic —NO <sub>2</sub>
500	1536	0.15	21.43	5.91	$\nu$ as aromatic —NO <sub>2</sub>
	1349	0.02	12.74	0.30	$\nu$ s aromatic —NO <sub>2</sub>
600	1533	0.18	17.50	7.75	$\nu$ as aromatic —NO <sub>2</sub>
	1346	0.06	13.81	2.01	$\nu$ s aromatic —NO <sub>2</sub>

表 7 33.68  $\mu\text{m}$  不同吸附温度煤焦 aromatic —NO 红外光谱分峰模拟各吸收峰参数

Table 7 Curve-fitting for aromatic —NO at different temperature

Temperature/°C	Position/cm <sup>-1</sup>	Intensity	Width/cm <sup>-1</sup>	Area	Assignment
400	1389	0.04	23.06	1.47	$\nu$ aromatic —NO
500	1397	0.07	30.81	3.59	$\nu$ aromatic —NO
600	1395	0.13	12.71	4.64	$\nu$ aromatic —NO

图 5 —NO<sub>2</sub> 和—NO 官能团吸收峰强度与平均粒径的关系Fig. 5 Relationship between integrated intensity area of —NO<sub>2</sub> and —NO functional group and particle size图 6 —NO<sub>2</sub> 和—NO 官能团吸收峰强度与吸附温度的关系Fig. 6 Relationship between integrated intensity area of —NO<sub>2</sub> and —NO functional group and temperature

## 4 结 论

(1) 随着颗粒粒径增大, 吸附曲线较快达到平衡, 吸附效率降低, 较小的颗粒粒径对煤焦颗粒化学吸附 NO 的进行更有利; 温度对煤焦化学吸附 NO 的能力影响较大, 吸附能力随温度升高而升高。

(2) 通过红外光谱分析得出煤焦化学吸附前后表面增加了—NO<sub>2</sub> 和—NO 官能团, NO 气体分子在煤焦表面主要发生的是二位吸附; 并且随着煤样平均粒径的减小和温度的升高, —NO<sub>2</sub> 和—NO 官能团吸收峰强度明显增强, 表明粒径减小和温度升高有利于煤焦化学吸附 NO。

## References

- [1] Li Zhiqiang (李志强), Wei Fei (魏飞), Jin Yong (金涌). NO<sub>x</sub> formation in swirl coal burner with pulverized-coal concentrator. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2003, **54** (4): 565-569
- [2] Zheng Mingdong (郑明东), He Xiaojun (何孝军). Combustion characteristics of power coal. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2003, **54** (3): 374-378
- [3] Zhao Zongbin (赵宗彬), Li Wen (李文), Li Baoqing (李保庆). Effect of mineral matter on release NO during coal char combustion. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2003, **54** (1): 100-105

- [4] Chambrion P, Orikasa H, Kyotani T, Tomita A. NO<sub>x</sub> reduction with carbon-analysis of reaction mechanism by using isotopically labeled NO. *Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, 1996, **41** (1): 170-173
- [5] Chambrion P, Kyotani T, Tomita A. Role of N-containing surfaces species on NO reduction by carbon. *Energy Fuels*, 1998, **12** (2): 416-421
- [6] Chambrion P, Orisaka H, Suzuki T, Kyotani T, Tomita A. A study of the C-NO reaction by using isotopically labeled C and NO. *Fuel*, 1997, **76** (6): 493-499
- [7] Gu Tiren (顾惕人), Zhu Yao (朱瑶), Li Wailang (李外郎), Ma Jiming (马季铭), Dai Lerong (戴乐蓉), Cheng Humin (程虎民). *Surface Chemistry (表面化学)*. Beijing: Science Press, 1994
- [8] Painter P C, Snyder R W, Starsinic M, Coleman M M, Kuehn D W, Davis A. Concerning the application of FTIR to the study of coal; a critical assessment of band assignments and the application of spectral analysis programs. *Appl. Spectrosc*, 1981, **35**: 475-485
- [9] Painter P C, Starsinic M, Squires E, Davies A. Concerning the 1600 cm<sup>-1</sup> region in the IR spectrum of coal. *Fuel*, 1983, **62**: 742-744
- [10] Starsinic M, Otake Y, Walker P, Painter P C. Application of FTIR spectroscopy to the determination of COOH groups in coal. *Fuel*, 1984, **63**: 1002-1007
- [11] Michaelian K H, Friesen W I. Photoacoustic FTIR spectra of separated western Canadian coal macerals. *Fuel*, 1990, **69**: 1271