

# 改性整体式活性炭净化 NO

张豪杰 姚炜 刘洋 周洁 何丹农

(纳米技术及应用国家工程研究中心, 上海 200241)

**摘要** 通过 KOH 改性整体式无烟煤活性炭, 制备了 NO 吸附净化材料。利用 SEM、EDS 和  $N_2$  吸附-脱附对活性炭表面形貌特性、元素组成、比表面积及孔径分布等进行表征, 并分别考察了 KOH 溶液浓度、干燥温度、反应空速、反应温度等因素对活性炭净化 NO 性能的影响。结果表明, 活性炭的微孔结构对 NO 的吸附起主要作用, NO 的净化效率随空速的增加而降低, 随反应温度升高先升高后降低。经 20% KOH 溶液改性, 30℃ 干燥的活性炭材料具有较丰富的微孔结构和孔容, 在 30℃ 和空速  $15\ 000\ h^{-1}$  的反应条件下, 材料对 NO 的净化效率可达到 73% 左右。

**关键词** 整体式活性炭 KOH 改性 NO 净化

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2012)10-3703-05

## Modified monolithic activated carbon for purifying nitrogen oxide

Zhang Haojie Yao Wei Liu Yang Zhou Jie He Dannong

(National Engineering Research Center for Nanotechnology, Shanghai 200241, China)

**Abstract** A highly efficient NO adsorption-purification material was prepared by using monolithic activated carbon pre-treated with KOH. The morphology, chemical composition, specific surface area and pore size distribution of the activated carbons were characterized by scanning electron microscopy, energy disperse spectroscopy and  $N_2$  adsorption-desorption isotherms. The effects of KOH concentration, drying temperature, space velocity, reaction temperature on NO purification efficiency were investigated and discussed. The results showed that micropores in the KOH treated activated carbon played a dominant role in the NO removal. The purification efficiency decreased with the increase of space velocity; while during the rise of reaction temperature, it first increased and then decreased in the following stage. The activated carbon treated with 20% KOH solution possessed a high microporosity and pore volume, which showed a high NO purification efficiency of about 73% at 30℃ and a space velocity of  $15\ 000\ h^{-1}$ .

**Key words** monolithic activated carbon; KOH treatment; NO purification

氮氧化物是大气污染的主要物质, 随着汽车用量的大幅度增加, 以及锅炉等设备的尾气排放, 氮氧化物的污染已成为环境治理的一个重要课题<sup>[1]</sup>。

常用净化  $NO_x$  的方法可分为: 还原法、吸收法、吸附法、等离子体活化法和微生物法等<sup>[2]</sup>。其中吸附法工艺相对简单, 易于自动化控制, 能有效捕集浓度很低的有害物质并且可实现废物资源化而成为一种非常重要的方法。此法所利用的多孔固体吸附剂主要有杂多酸、分子筛、活性炭、活性焦、天然沸石、硅胶及含  $NH_3$  的泥煤等<sup>[3-5]</sup>。

活性炭是一种孔隙结构发达、比表面积大的多孔性材料, 具有很强的吸附性能, 可以应用到大气中低浓度  $NO_x$  的吸附净化。活性炭吸附性能主要由其特殊的表面结构和表面化学特性所决定, 因此可对活性炭进行改性, 使其结构和表面基因改变以此增强其吸附性能。目前, 活性炭表面化学改性的主

要方法包括: 氧化改性、还原改性、负载金属改性及添加化学物质改性等<sup>[6-10]</sup>。

添加化学物质的方法有: (1) 氧化活性炭表面, 赋予和增加有利于吸附  $NO_x$  的官能团; (2) 活性炭在特定溶液中浸渍, 改变其孔结构性能, 提高吸附能力。Young Whan Lee 等<sup>[9]</sup>研究了有氧条件下, 浸渍 KOH 的活性炭用于固定床吸附 NO 和  $NO_2$  的性能。结果发现, 在有  $O_2$  存在的条件下,  $NO_2$  与  $OH^-$  发生反应, 生成的 NO 在与化学吸附炭表面的  $O_2$  发生氧化反应生成  $NO_2$ 。该过程循环进行, 逐步实现对

**基金项目:** 上海市科委社发重点项目 (10231201800); 上海市科技创新行动计划 (10DZ2293800)

**收稿日期:** 2011-08-08; **修订日期:** 2011-10-17

**作者简介:** 张豪杰 (1980~), 男, 硕士, 工程师, 主要从事空气污染治理研究工作。E-mail: hjzhang@nercn.com.cn

NO、NO<sub>2</sub> 的吸附净化。Young Whan Leea 等<sup>[11]</sup> 还研究了浸渍 KOH 的活性炭(KOH-IAC)单独或同时吸附 NO<sub>x</sub> 和 SO<sub>2</sub> 的性能,通过化学反应和表面化学特征的分析可以推断浸渍剂在吸附 NO-NO<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub> 过程中起了很重要的作用。Neathery 等<sup>[12]</sup> 研究发现活性炭对 NO 的吸附能力与其拥有微孔比表面积和孔容有很大关系。Kong 等<sup>[13]</sup> 研究发现,在有氧气氛中,NO 在活性炭表面反应氧化成 NO<sub>2</sub>;而在缺氧条件下只有少量的 NO 被吸附氧化。Zhang 等<sup>[14]</sup> 发现,富氧条件下活性炭对 NO 同时具有催化和吸附作用;且 NO 的净化与活性炭的微孔结构相关,在 0.7 nm 表现出最好的去除效果。Wolfgang Klose 等<sup>[15]</sup> 同样发现活性炭吸附 NO 的过程同时发生吸附、还原和催化氧化反应,且 NO 吸附饱和时氧化反应加速。

活性炭吸附法脱除 NO<sub>x</sub> 具有工艺简单、效率高等特点,但国内对此的应用研究还较少。本文通过 KOH 溶液改性活性炭,通过改性条件和反应条件的变化考察其对材料表面形貌、比表面及孔结构等因素对 NO 净化效率的影响,得出了 KOH 改性整体式活性炭在实际应用中净化低浓度 NO<sub>x</sub> 的方案和依据。

## 1 实验部分

### 1.1 材料制备

活性炭材料孔密度 150 孔/平方英寸、体密度 0.40 g/mL,材质为无烟煤,购自景德镇特种陶瓷研究所;KOH 为 90% 片状氢氧化钾;实验用去离子水自制。

将活性炭材料切割成直径 16 mm、高 50 mm 的圆柱状(3.5 g),然后将其置于烘箱中 100℃ 干燥 5 h 备用。分别配制 5%、10%、20%、25%、30%、35% 质量浓度的 KOH 溶液,将干燥后的活性炭置于溶液中浸渍 40 min 后取出干燥,即得到 KOH 改性活性炭材料。

### 1.2 材料表征

采用美国 Micromeritics ASAP2020 型自动气体吸附仪分析样品的比表面积和孔结构,吸附气体为氮气;用 BET、BJH 等法分析样品的比表面积、孔径和孔容特征。采用日本 JSM-6700F 场发射扫描电镜观察样品的显微结构,联用 INCA 能谱仪测定其表面成分。

### 1.3 材料性能评价

活性炭材料吸附性能评价在直径 16 mm、长 300 mm 直型玻璃管反应器中进行,反应在常压环境下进行,实验装置如图 1 所示。模拟气体由 NO<sub>x</sub> (NO<sub>2</sub> + NO) 和空气配制而成,通过质量流量计配制

所需 NO<sub>x</sub> 气体浓度和气体流量,气体体积浓度为  $2 \times 10^{-5}$ ,NO 与 NO<sub>2</sub> 比例约为 1:1,其余为空气。调节三通阀分别取原料气和净化气,气体成分用 42i-HL 型化学发光法 NO<sub>x</sub> 分析仪(Thermo Fisher Scientific)测定。玻璃管反应器外壁是控温电加热装置,维持反应所需的温度。反应后的尾气排入浓碱溶液中吸收处理。本文中除注明外,所采用反应空速为 15 000 h<sup>-1</sup>(2.5 L/min)、反应温度为 30℃、原料气湿度为 60%。

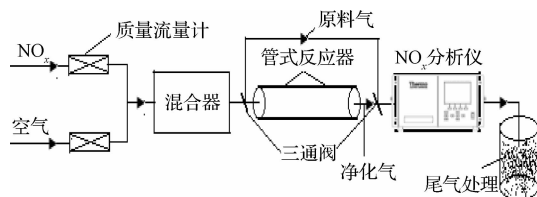


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

## 2 结果与讨论

### 2.1 KOH 溶液浓度的影响

图 2 为不同浓度 KOH 溶液改性下活性炭材料对 NO 的净化效率图。由图可以看出改性活性炭对 NO 的净化效率随 KOH 溶液浓度的增加先升高后降低,经 20% KOH 溶液改性的活性炭对 NO 的净化效果最好,平均为 73%。同样条件下未改性活性炭材料对 NO 的净化效率仅为 10.5%,远低于改性活性炭的净化效率。本文所有样品在整个反应时间内对 NO<sub>2</sub> 的净化效率均达到 99% 以上,相关因素不再做讨论分析。

图 3 为不同浓度 KOH 溶液改性时活性炭表面放大 2 000 倍下的 SEM 照片。由图 3(a)可看出未

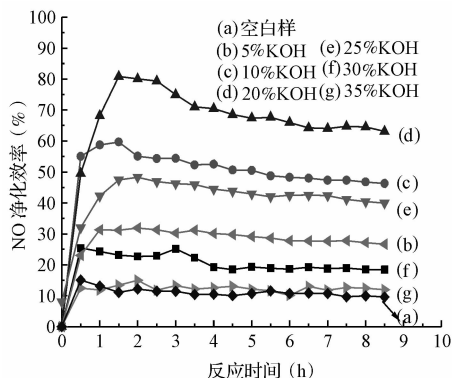


图 2 不同浓度 KOH 改性下活性炭的 NO 净化效率  
Fig. 2 NO purification efficiency of modified samples by different KOH solutions

改性空白样品的表面凹凸不平、存在很多棒状和颗粒灰分。分别经 10% 和 20% KOH 溶液改性的样品表面图 3(b)、图 3(c) 稍显平整、存在较多的孔结构、颗粒物突出逐渐增多。而经 30% KOH 溶液改性的样品表面图 3(d) 则很平整、表面基本无孔结构、片状及颗粒物质占据表面绝大部分,该物质可能是 KOH 浸渍改性后形成的含钾化合物。此结果可由各样品表面的 EDS 分析得到验证。由表 1 可以看出,活性炭主要由 C、O、Si、Mg、Al 等元素组成,随着改性 KOH 溶液浓度的升高,样品表面的 K 和 O 元素含量分别由 0.2% 和 35.1% 升高到 9.7% 和 45.3%,C 元素含量则由 50.0% 降低到 31.2%,其他成分无明显变化。

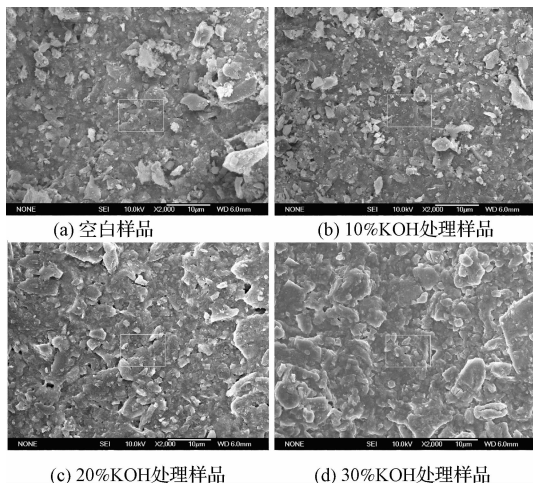


图 3 不同浓度 KOH 溶液改性活性炭的 SEM 照片  
Fig. 3 SEM images of modified samples by different KOH solutions

表 1 不同 KOH 溶液浓度改性活性炭的 EDS 分析  
Table 1 EDS analysis of modified samples by different KOH solution concentrations (%)

项目	钾	炭	氧	硅	镁	铝
空白样	0.2	50.0	35.1	10.8	1.5	1.2
10% 氢氧化钾	2.0	46.6	36.7	11.1	1.5	1.1
20% 氢氧化钾	4.3	43.3	40.0	9.6	1.2	1.1
30% 氢氧化钾	9.7	31.2	45.3	10.6	1.3	1.1

表 2 活性炭材料的结构参数

Table 2 Structural parameters of activated carbon material

项目	空白样	10% 氢 氧化钾 处理	20% 氢 氧化钾 处理	30% 氢 氧化钾 处理
比表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ , BET 法)	390	232	276	184
平均孔径 (nm)	3.55	3.66	3.51	3.62
孔容 ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0.31	0.19	0.22	0.15
比表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )				
孔径 > 1.090 nm	59.6	52.4	41.6	36.3
孔径 $\geq 0.393$ nm	308	178	232	164

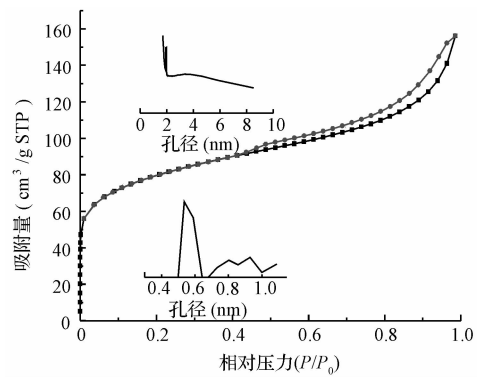


图 4 20% 氢氧化钾改性样品的  $\text{N}_2$  吸/脱附等温曲线与孔径分布  
Fig. 4  $\text{N}_2$  adsorption/desorption isotherm curve and pore size distribution of sample modified by 20% KOH

表 2 是活性炭改性前后的表面积及孔结构参数对比表。由表可以看出改性后活性炭的比表面积和孔容比未改性的活性炭均有较大幅度减少。但以 20% KOH 改性活性炭保留的比表面积和孔容最大,孔径  $\geq 0.393$  nm 的微孔比表面积也大于其他改性活性炭的微孔比表面积。图 4 是经 20% 氢氧化钾改性样品的  $\text{N}_2$  吸/脱附等温曲线与微/介孔孔径分布图。由图可以看出,改性后的活性炭具有微/介孔结构,其中微孔尺寸在 0.4 ~ 0.6 nm。

Fuertes 等<sup>[16]</sup>、Andrey 等<sup>[17]</sup> 通过研究发现,由于微孔(孔径小于 2 nm)比中孔和大孔具有更大的比表面积和孔容积,因此其在活性炭吸附净化气体的过程中起主要作用。而 NO 的分子动力学直径是 0.317 nm<sup>[12]</sup>,活性炭中孔径  $\geq 0.393$  nm 的较大的微孔比表面积和孔容更容易对其吸附。因此,经 20% KOH 改性保留有较大微孔比表面积和孔容的活性炭对 NO 具有最好的净化效果。

上述结果可归结为:(1)浓度为 20% 的 KOH 溶液能够较充分的将活性炭内部多余的灰分腐蚀掉,使得较多的微/介孔结构显露出来;而较高如 30% KOH 溶液同时将活性炭内部的灰分和部分孔结构腐蚀掉,造成比表面积、孔容等参数相应降低,10% KOH 溶液对活性炭改性的效果则与之相反;(2) KOH 溶液的加入部分堵塞了活性炭的孔结构,造成改性后材料的比表面积和孔容相对未改性样品出现不同程度的降低;(3)结合上述 3 种表征手段,浓度为 20% KOH 改性溶液既提供了足够的  $\text{OH}^-$  活性位参与反应;又保留了较大的比表面积和孔容,具有较强的吸附能力;(4)适量的 KOH 溶液在脱水后可以较均匀的负载于材料表面,而不堵塞内部孔结构和掩盖 C 活性位。上述因素使得经 20% KOH 改性的

活性炭对 NO 具有 73% 的净化效率。

## 2.2 干燥温度的影响

图 5 是活性炭样品在 20% KOH 溶液中浸渍,再经不同温度干燥改性后的 NO 吸附净化效果图。由图可看出,经浸渍改性后活性炭材料对 NO 的净化能力较空白样品均有不同程度的提高;浸渍改性后的活性炭对 NO 的净化能力随干燥温度的提高而降低,30℃ 干燥时的活性炭对 NO 的净化净化效果最好,在 73% 左右。后续实验中活性炭材料制备采用 30℃ 干燥方式。

由实验现象分析:样品在 30℃ 干燥时,水分流失较少、基本无 KOH 结晶现象;而 120℃ 干燥时,样品中水分蒸发很快,KOH 结晶析出非常明显,可在活性炭表面看到大量的 KOH 晶体。而大量析出的 KOH 晶体既掩盖了活性炭表面的活性位;又堵塞了活性炭内部孔结构,破坏了其孔洞畅通,降低了有效面积,从而导致 NO 净化效率明显降低。

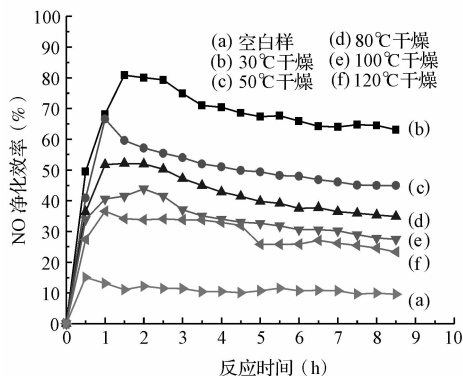


图 5 20% KOH 改性样品在不同温度干燥 24 h 的 NO 净化效率

Fig. 5 NO purification efficiency of sample modified by 20% KOH solution at different drying temperatures in 24 h

## 2.3 反应空速的影响

图 6 是空速变化对 20% KOH 溶液处理 30℃ 干

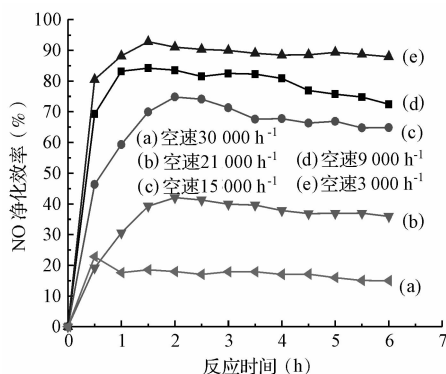


图 6 不同空速下 20% KOH 改性样品对 NO 的净化效率

Fig. 6 NO purification efficiency of sample modified by 20% KOH at different space velocities

燥时活性炭对净化 NO 效率的对比图。由图可看出,活性炭对 NO 的净化效率随空速的增大而降低,空速为 3 000 h<sup>-1</sup>时效率达到 82%。这是因为空速的增大,气体与活性炭材料接触反应时间变短(见表 3),气体来不及扩散到活性炭表面,造成与其表面活性位的反应几率减少,致使其对 NO 的净化效率降低。

表 3 空速、流速、气体流量和反应接触时间对应表

Table 3 Relation of space velocity, flow rate, gas flow and reaction contact time

空速 (h <sup>-1</sup> )	流速 (m/s)	流量 (L/min)	接触时间 (s)
30 000	0.42	5	0.12
21 000	0.3	3.5	0.17
15 000	0.21	2.5	0.24
9 000	0.13	1.5	0.38
3 000	0.042	0.5	1.2

## 2.4 反应温度的影响

图 7 是不同反应温度对活性炭净化 NO 效率的影响。考虑到实际应用情况,本文在 60% 的空气湿度下,选定 5 个温度点考察不同反应温度对活性炭净化 NO 效率的影响。由图可以看出,NO 的净化效率随反应温度升高呈先升后降趋势,30℃ 时效率最高为 73%,80℃ 时效率最低在 15% 左右。这是因为 10℃ 时反应温度偏低,NO 分子热运动不激烈,与活性炭表面活性位反应较弱。而气体中 H<sub>2</sub>O 的含量较高,NO 与 H<sub>2</sub>O 在其表面存在竞争吸附,且 H<sub>2</sub>O 的吸附能力大于 NO 的吸附能力,最终 H<sub>2</sub>O 吸附占据优势,导致活性炭对 NO 的净化效率偏低。30℃ 时情况却相反,较高的反应温度使得 NO 分子热运动加强,与活性炭表面活性位反应较强,在与 H<sub>2</sub>O

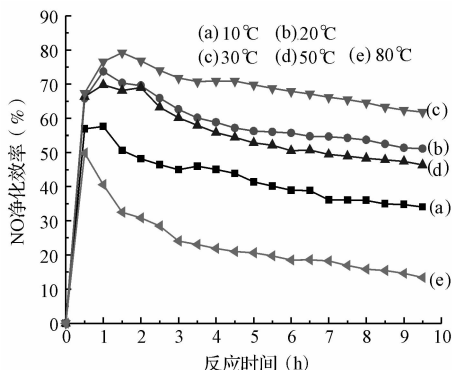


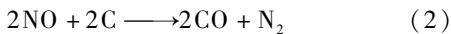
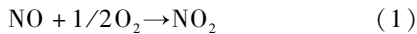
图 7 20% KOH 改性样品在不同反应温度下的 NO 净化效率

Fig. 7 NO purification efficiency of sample modified by 20% KOH at different temperatures

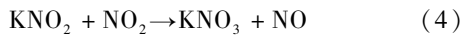
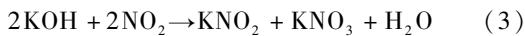
竞争吸附中取得优势,进而获得较高 NO 净化效率。NO 的吸附和脱附在反应过程中是同时存在的,但在 50℃ 和 80℃ 的较高温度下,NO 脱附速率高于吸附速率,使得 NO 的净化效率明显下降<sup>[18,19]</sup>。

## 2.5 净化机理

根据本实验的反应过程分析,NO<sub>x</sub> 的吸附转化机理是 NO<sub>2</sub>、NO、O<sub>2</sub> 首先吸附在活性炭上,在其活化位上吸附态的 NO 被氧化为 NO<sub>2</sub> (反应 1)。某些活性炭有使 NO<sub>x</sub> 成为 N<sub>2</sub> 的还原能力,发生反应(2)。



经过 KOH 改性的活性炭吸附净化 NO<sub>x</sub> 时主要发生反应(3)、(4)。



上述反应说明,适量的 KOH 和充裕的 O<sub>2</sub> 对具有一定比表面积的活性炭材料吸附净化 NO<sub>x</sub> 是必要且有效的。

## 3 结 论

整体式活性炭材料用浓度为 20% 的 KOH 溶液改性时,对 NO 的净化效率最好,在平均 73% 左右。样品最适宜干燥温度为 30℃,可使得 KOH 均匀负载于整体式活性炭中,并无 KOH 晶体析出。改性整体式活性炭对 NO 的净化效率随反应空速的增大呈降低趋势,随反应温度升高呈先升高后降低趋势。

研究还发现,微孔对 NO 气体的吸附起主要作用,经 20% KOH 改性的整体式活性炭保留较大的微孔比表面积和孔容,对 NO 的净化效率最好。

## 参 考 文 献

- [1] 任剑峰,王增长,牛志卿. 大气中氮氧化物的污染与防治. 科教情报开发与经济, **2003**, 13(5): 92-93  
Ren J. F., Wang Z. Z., Niu Z. Q. Study on pollution and control of NO<sub>x</sub> in air environment. Sci-Tech Information Development & Economy, **2003**, 13(5): 92-93 (in Chinese)
- [2] 吴忠标. 大气环境和污染控制基础. 北京: 化学工业出版社, **2002**
- [3] Yaverbaum L. H. Nitrogen Oxide Control and Removal. NJ: Noyes Data Co., **1979**
- [4] Guo Z. C., Xie Y. S., Ikpyo Hong. Catalytic oxidation of NO to NO<sub>2</sub> on activated carbon. Energy Conversing and Management, **2001**, 42(15): 2005-2018
- [5] 鲁文质,赵秀阁. NO 的催化氧化. 催化学报, **2000**, 21(5): 423-427

- Lu W. Z., Zhao X. G. Catalytic oxidation of NO. Chinese Journal of Catalysis, **2000**, 21(5): 423-427 (in Chinese)
- [6] Shirahama N., Mochida I., Korai Y. Reaction of NO with urea supported on activated carbons. Applied Catalysis B: Environmental, **2005**, 57(4): 237-245
- [7] 韩严和,全燮,薛大明,等. 活性炭改性研究进展. 环境污染治理技术与设备, **2003**, 4(1): 33-37  
Han Y. H., Quan X., Xue D. M., et al. Advance of research on modified activated carbon. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, **2003**, 4(1): 33-37 (in Chinese)
- [8] Young Whan Lee, Dae Ki Choi, Jin Won Park. Surface chemical characterization using AES/SAM and TOF-SIMS on KOH-impregnated activated carbon by selective adsorption of NO<sub>x</sub>. Ind. Eng. Chem. Res., **2001**, 40(15): 3337-3345
- [9] Young Whan Lee, Hyun Jin Kim, Jee Won Park. A desorption and reaction behavior for the simultaneous adsorption of NO-NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> on activated carbon impregnated with KOH. Carbon, **2003**, 41(10): 1881-1888
- [10] Lazaro M. J., Suelves I., Moliner R. Low cost catalytic sorbents for NO<sub>x</sub> reduction. 2. Test with no reduction reactives. Fuel, **2003**, 82(7): 771-782
- [11] Young Whan Lee, Dae Ki Choi, Jin Won Park. Performance of fixed-bed KOH impregnated activated carbon adsorber for NO and NO<sub>2</sub> removal in the presence of oxygen. Carbon, **2002**, 40(9): 1409-1417
- [12] Neathery J. K., Rubel A. M., Stencil J. M. Uptake of NO<sub>x</sub> by activated carbons: Bench-scale and pilot-plant testing. Carbon, **1997**, 35(9): 1321-1327
- [13] Kong Y., Cha C. Y. NO<sub>x</sub> adsorption on char in presence of oxygen and moisture. Carbon, **1996**, 34(8): 1027-1033
- [14] Zhang W. J., Rabiei S., Bagreev A., et al. Study of NO adsorption on activated carbons. Applied Catalysis B: Environmental, **2008**, 83(1): 63-71
- [15] Wolfgang Klose, Sonia Rincón. Adsorption and reaction of NO on activated carbon in the presence of oxygen and water vapour. Fuel, **2007**, 86(1): 203-209
- [16] Fuertes A. B., Marban G. Adsorption of volatile organic compounds by means of activated carbon tiber-based monoliths. Carbon, **2003**, 41(1): 87-96
- [17] Andrey B., Menendez J., Ange L. Bituminous coal-based activated carbons modified with nitrogen as adsorbents of hydrogen sulfide. Carbon, **2004**, 42(3): 469-476
- [18] Yang J., Sanchez-Cortezon E., Wild U. Reaction of NO with carbonaceous materials. III. Influence of the structure of the materials. Carbon, **2000**, 38(14): 2029-2039
- [19] García P., Coloma F., Salinas C., et al. Nitrogen complexes formation during NO-C reaction at low temperature in the presence of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. Fuel Process Technol., **2002**, 77-78(20): 255-259