DOI: 10.19666/j.rlfd.202510025

燃煤烟气污染物低温氧化吸附实验研究

毛奕升，叶华锋
（广东电力发展股份有限公司，广东 广州 510000）

［摘 要］【目的】燃煤烟气多污染物在活性炭上的低温（–20~–40 ℃）氧化吸附可实现其一体化脱除，具有良好的应用前景和环境效益。【方法】在–20 ℃的低温条件下，分别研究了惰性气氛和模拟烟气中分级孔活性炭、煤基活性炭和 2 种椰壳活性炭对 NO 和 SO_2 的吸附过程。【结果】实验结果表明，惰性气氛下，4 种活性炭对 NO 的吸附性能较弱，饱和氮容低于 0.07 mg/g；吸附 SO_2 的饱和硫容为 31.70~57.07 mg/g。在模拟烟气条件下，O_2 的氧化作用使得活性炭的饱和氮容提高了 3 个数量级，饱和硫容提高了 2~5 倍，性能最优的椰壳活性炭–2 的饱和氮容可达 175.70 mg/g，饱和硫容可达 320.65 mg/g。DFT 计算表明，锯齿形边缘炭模型上 NO、SO_2 及其氧化物的吸附结合能遵循 NO_2> SO_3> SO_2>NO 的顺序，表明 NO 和 SO_2 被氧化为 NO_2 和 SO_3 后，其在活性炭表面的吸附能力得到显著增强。【结论】研究结果可为低温条件下燃煤烟气中 NO 和 SO_2 的一体化吸附脱除提供重要的理论依据。

［关 键 词］活性炭；低温吸附；饱和氮容；饱和硫容；密度泛函理论

［引用本文格式］毛奕升，叶华锋. 燃煤烟气污染物低温氧化吸附实验研究[J]. 热力发电，2026, 55(6): 175-183. MAO Yisheng, YE Huafeng. Experimental study on low-temperature oxidation and adsorption of pollutants in coal-fired flue gas[J]. Thermal Power Generation, 2026, 55(6): 175-183.

Experimental study on low-temperature oxidation and adsorption of pollutants in coal-fired flue gas

MAO Yisheng, YE Huafeng
(Guangdong Electric Power Development Co., Ltd., Guangzhou 510000, China)

Abstract: [Objective] The low-temperature (–20~ –40 ℃) oxidation adsorption of multiple pollutants from coal-fired flue gas onto activated carbons enables their integrated removal, which has promising application prospect and environmental benefits. [Methods] This article studied the adsorption processes of NO and SO_2 by four activated carbons (graded-pore activated carbon, coal-based activated carbon, and two coconut shell-based activated carbons) in inert atmosphere and simulated flue gas under low temperature conditions of –20 ℃. [Results] The experimental results showed that in an inert atmosphere, the adsorption performance of the four activated carbons for NO was weak, with a saturated nitrogen capacity of less than 0.07 mg/g, and the saturated sulfur capacity for adsorbing SO_2 was 31.70~57.07 mg/g. In simulated flue gas conditions, the presence of O_2 increased the saturated nitrogen capacity of activated carbons by three orders of magnitude and the saturated sulfur capacity by 2~5 times. The optimal coconut shell activated carbon-2 had a saturated nitrogen capacity of 175.70 mg/g and a saturated sulfur capacity of 320.65 mg/g. Density functional theory (DFT) calculations show that the adsorption binding energies of NO, SO_2, and their oxides on the zigzag edge carbon model follow the order of NO_2> SO_3> SO_2> NO. After NO and SO_2 are oxidized by O_2 into NO_2 and SO_3, their adsorption on activated carbon surfaces is significantly enhanced. [Conclusion] The research results can provide an important theoretical basis for the integrated adsorption and removal of NO and SO_2 in coal-fired flue gas under low temperature conditions.

Key words: activated carbon; low-temperature adsorption; saturated nitrogen capacity; saturated sulfur capacity; density functional theory

收 稿 日 期：2025-10-15 修 回 日 期：2025-12-03 接 受 日 期：2025-12-12
基 金 项 目：国家重点研发计划项目（2022YFB4100203）
Supported by: National Key Research and Development Program (2022YFB4100203)
第一作者简介：毛奕升（1985），男，高级工程师，主要从事火力发电厂生产运行、检修管理工作，saintseed@163.com。

SO_2 和 NO 是常见的大气污染物，会引发呼吸道、心肺等相关疾病，也会对环境造成极大的危害[1]。为减少 NO 和 SO_2 的排放，我国已经开展了多种技术路径探索。相较于常规技术，燃煤污染物低温（–20~–40 ℃）深度一体化脱除技术（COAP 技术）可协同氧化吸附脱除多污染物，其核心工艺流程为：烟气除尘后经冷却塔冷却至目标低温，进入净化塔协同氧化吸附去除 SO_2、NO_x、SO_3、卤化物、Hg 及其他重金属、二噁英、VOCs 等污染物，以近零排放标准排放；脱除物经回收净化后可资源化利用。该技术无需石灰石、尿素及脱硝催化剂，无脱硫废水、氨逃逸等二次污染，还能回收硫与烟气水分，兼具应用前景与经济环保效益[2]，而高效低温吸附剂的研发是实现该技术的关键。

目前，碳基吸附剂[3]、金属基吸附剂[4]等的应用已获得广泛关注和研究[5]。金属基吸附剂成本较高、工作温度范围窄以及可回收性差等问题，限制了其在实际生产中的应用[4]。碳基吸附剂不仅成本低、可回收性良好，还具有物化特性稳定、表面官能团丰富、孔隙结构发达等特点，使得气体污染物更容易在碳表面被吸附[6]。其中活性炭制备工艺简单、成本低廉，是一种非常有潜力的吸附材料[7-8]，但关于其在不高于−20 ℃的低温下对 NO 和 SO_2 的吸附特性及关键影响机制研究较少。

本研究以典型的煤基活性炭和椰壳活性炭为研究对象，通过−20 ℃下的低温吸附实验分别探索了惰性气氛和模拟烟气中 4 种活性炭对 NO 和 SO_2 的吸附性能，进一步结合密度泛函理论（DFT）计算，阐释了 O_2 对 NO 和 SO_2 低温吸附特性的影响机制。

1 实验方法

1.1 仪器与设备

实验采用的主要仪器和设备如表 1 所示。

表 1 实验仪器与设备
Tab.1 Experimental instruments and equipment

仪器名称	生产厂家	型号
水平管式炉	合肥科晶有限公司	OTF-1200X
低温反应釜	上海力辰邦西仪器科技有限公司	LC-DFY-30/40
电子天平	梅特勒托利多集团公司	XS105
电热鼓风干燥箱	力辰科技有限公司	GZX-9070 MBE
比表面积及微孔分析仪	贝士德仪器科技有限公司	BSD-660M
X 射线衍射仪	日本岛津有限公司	Thermo Scientific K-Alpha
在线质谱分析仪	英国 TILON 公司	LC-D200M

1.2 活性炭制备

1）分级孔活性炭　将一定量低阶原煤颗粒放置到水平管式炉中，在 N_2 保护下以 10 ℃/min 的升温速率升至 750 ℃后，将气体切换至水蒸气，通入流速为 100 mL/min，恒温 2 h 后在 N_2 气氛中冷却至室温。

2）煤基活性炭　将一定量烟煤大颗粒放置到水平管式炉中，在 N_2 保护下以 10 ℃/min 的速率升温至 500 ℃后恒温 1 h 进行碳化；进一步以 10 ℃/min 的速率升温至 750 ℃，并将部分惰性气体切换至 100 mL/min 的水蒸气，恒温 2 h 后在 N_2 气氛中冷却至室温。

3）椰壳活性炭　将一定量椰壳颗粒放置到水平管式炉中，在 400 mL/min 的 N_2 气氛下以 1.5 ℃/min 的升温速率升至 650 ℃碳化 1 h。再以 1.5 ℃/min 的升温速率升至 750 ℃后，将气体切换至水蒸气，通入流速为 100 mL/min，恒温 2 h 后在 N_2 气氛中冷却至室温。根据所用椰壳原料的差异，将获得了椰壳活性炭-1 和椰壳活性炭-2 2 种材料。

1.3 活性炭表征

1）氮气等温吸附/脱附曲线　使用 BSD-660M 高性能比表面积及微孔分析仪分析样品的孔结构特征。首先将样品经 300 ℃加热真空脱气，去除表面吸附的水、油等杂质；随后在液氮环境中测量不同分压下 N_2 的吸附和脱附量，获得氮气等温吸附/脱附数据；最后采用 Brunauer-Emmett-Teller（BET）方程、*t*-plot 方法、Horvath-Kawazoe 方法和非局部密度函数理论，计算碳材料的比表面积、微孔面积、微孔体积、介孔面积、介孔体积和孔径分布。

2）X 射线光电子能谱（XPS）　采用 XPS（Thermo Scientific K-Alpha 型光谱仪）分析样品的元素组成、半定量分析样品中 C、O、N、P 等元素的含量以及

元素的存在形式。

1.4 活性炭低温吸附 NO 和 SO_2 的性能测试

活性炭对 NO 和 SO_2 的低温（−20 ℃）吸附脱除实验是在低温反应釜内进行。将一定量的活性炭放置在 U 型管（内径为 20 mm）中的穿孔砂芯（≤10 μm）上，待环境温度降至−20 ℃后，将惰性 Ar 气流切换为携带 NO 和 SO_2 的 Ar 气流（500 mL/min），从上至下流过 2 mm 高的炭层，并采用在线质谱分析仪（LC-D200M）实时监测出口的污染物气体浓度。在 NO 吸附实验中，NO 体积分数为 250 μL/L；在 SO_2 吸附实验中，SO_2 体积分数为 1 000 μL/L。

为探索实际烟气条件下活性炭对 NO 和 SO_2 的吸附性能，进一步将 6%CO_2（体积分数，下同）和 8%O_2 加入反应气，测试了活性炭分别对 250 μL/L NO 和 1 000 μL/L SO_2 的低温吸附性能。记录出口的 NO 和 SO_2 体积分数随时间的变化，通过式(1)和式(2)计算 NO 和 SO_2 的脱除率 η 和低温吸附容量 S。当出口 SO_2 体积分数达到 50 μL/L 时，认为此时的吸附时间与吸附硫容分别为穿透时间与穿透硫容；而当出口 SO_2 体积分数达到 1 000 μL/L 时，则分别为饱和时间与饱和硫容。当出口 NO 体积分数达到 50 μL/L 时，认为此时的吸附时间与吸附氮容分别为穿透时间与穿透氮容；而当出口 NO 体积分数达到 250 μL/L 时，则分别为饱和时间与饱和氮容。

$$\eta = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100\% \tag{1}$$

$$S = \frac{qM\int(c_0 - c)\mathrm{d}t}{V_m m} \tag{2}$$

式中：η 为污染物（NO 或 SO_2）的瞬时脱除率，%；c_0、c 为污染物（NO 或 SO_2）的初始体积分数和出口体积分数，μL/L；S 为活性炭对污染物（NO 或 SO_2）的低温吸附容量，mg/g；M 为污染物（NO 或 SO_2）的摩尔质量，g/mol；q 为总的气体流量，取 500 mL/min；t 为低温吸附时间，min；V_m 为标准摩尔体积，取 22.4 L/mol；m 为料层中活性炭的质量，g。

1.5 活性炭吸附 NO 和 SO_2 的密度泛函理论计算

密度泛函理论（DFT）计算是一种有前景的分子结构计算方法，可以有效地确定电子性质、几何形状和反应能。长期以来，锯齿形结构被认为是炭的主要内在边缘，其合理性得到广泛认可[9]。炭键合性能的计算数据和实验结果的对比表明，具有锯齿形边缘的 $C_{25}H_9$ 模型可用于描述石墨/炭的微观结构[10]。本研究采用含锯齿形边缘的、由 7 个芳香环组成的 $C_{25}H_9$ 模型（简称 Zig）来模拟活性炭边缘的活性位点（图 1）。

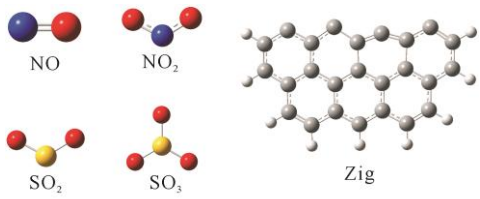


图 1 锯齿形边缘炭模型（Zig）和 NO、NO_2、SO_2、SO_3 模型

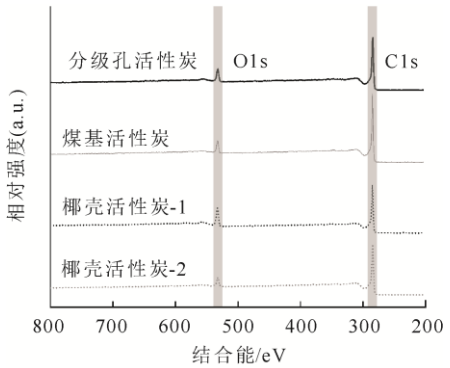
Fig.1 Zigzag edge carbon model (Zig) and NO, NO_2, SO_2, and SO_3 models

合理的泛函和基组可以在节省计算成本的同时获得更准确的结果。本研究使用 Gaussian 16W 在 M062X/6-311G(*d, p*)水平上计算了该体系中各平衡几何形状的优化、振动分析和单点能[11]。此外，还考虑了色散校正，这在计算气体分子和碳表面之间的相互作用时至关重要[12]。

2 样品表征

2.1 XPS 分析

4 种活性炭的 XPS 光谱如图 2a)所示，可以观察到 2 个明显的 C1s 和 O1s 峰。对 XPS 光谱上的 C1s 和 O1s 峰进行拟合（图 2b)—图 2i)），其中 284.6、286.1、287.6、289.1 eV 处的子峰分别对应于 C1s 峰上的 C−C、C−O、C=O 和 O−C=O 结构；而 O1s 峰可以拟合出 C=O（531.28~531.86 eV）、C−O（532.8~533.16 eV）和−COOH（534.41~537.69 eV）3 个特征亚峰[13]，C−O 主要由弱骨架氧和化学吸附氧组成，包括醚类（C−O−C、C−O−H 等）、醇类和羟基[14]。拟合结果如表 2 所示。由表 2 可知，椰壳活性炭-2 的碳含量最高（87.72%），椰壳活性炭-1 的碳含量最低（76.54%）。



a) 4种活性炭的XPS谱图

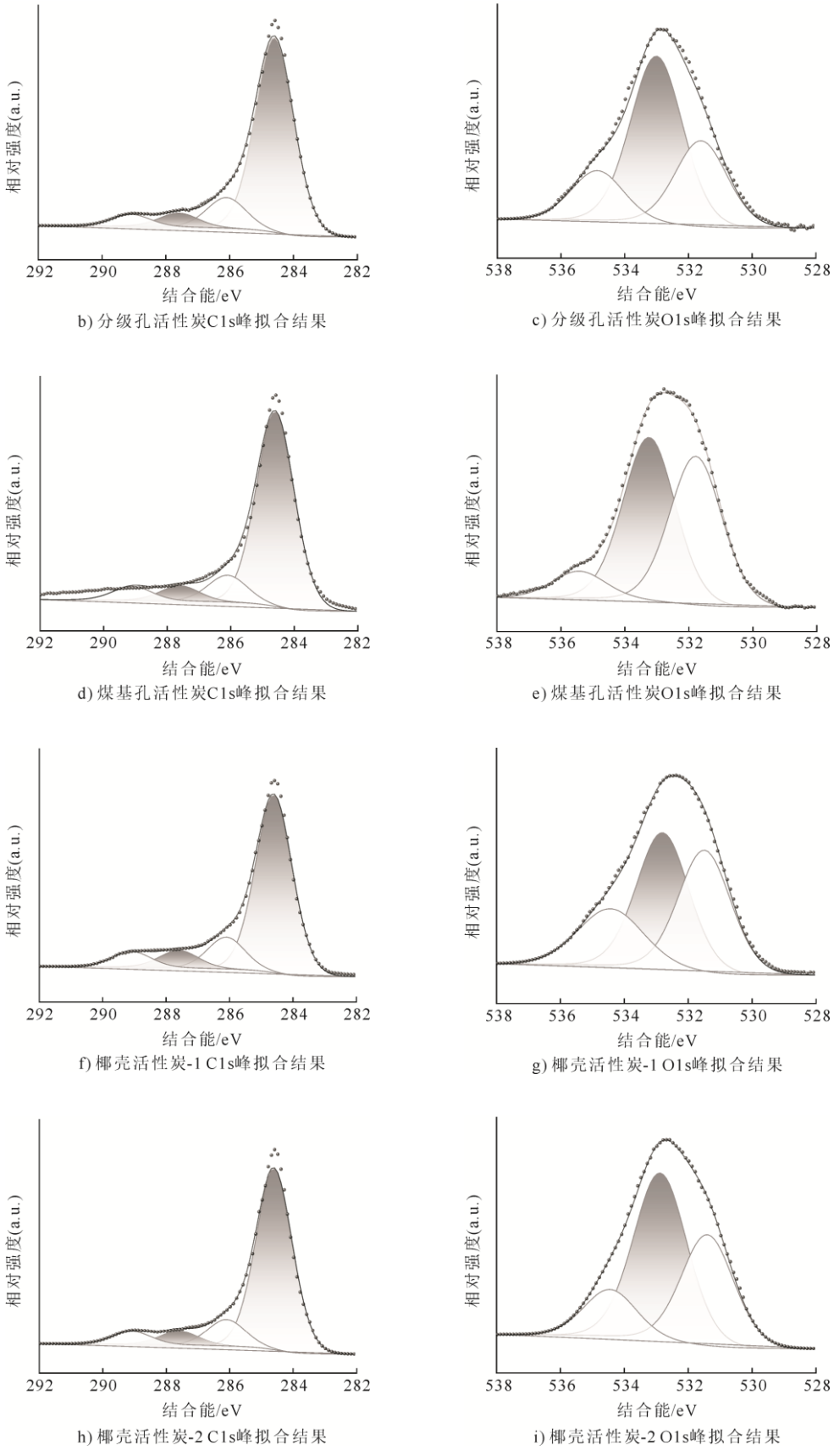


图 2 4 种活性炭的 XPS 谱图及 C1s 峰和 O1s 峰拟合结果

Fig.2 XPS spectra and fitting results of C1s and O1s peaks of four activated carbons

表 2 基于 XPS 测试结果获得的样品表面成分　　单位：*w*/%

Tab.2 Surface composition of the samples based on XPS test results

样品	元素含量			含氧官能团含量			
	C	O	N	O/C	C−O	C=O	−COOH
分级孔活性炭	84.21	14.05	1.74	16.68	7.07	3.62	3.36
煤基活性炭	85.51	12.59	1.90	14.72	0.79	4.80	7.00
椰壳活性炭-1	76.54	22.20	1.26	29.00	3.91	7.49	10.80
椰壳活性炭-2	87.72	10.68	1.60	12.18	3.32	5.12	2.24

在所有测试样品中，椰壳活性炭-1 的氧碳比（O/C）最高，含氧官能团含量最高，其中−COOH 和 C=O 含量相较于其他样品明显增多，其原因可能为原料的差异。分级孔活性炭和煤基活性炭的含氧量相近，但通过一步活化法制得的分级孔活性炭拥有更多的 C−O，而煤基活性炭拥有更多的 −COOH。

2.2 孔隙结构分析

图 3 给出了 4 种活性炭的 N_2 吸附−解吸等温线，样品的孔隙和表面参数见表 3。根据国际理论化学和应用化学联合会（IUPAC）的分类[15]，分级孔活性炭和煤基活性炭表现为 I 型和 IV 型混合的吸附等温线，还存在一个较小的 H_4 回滞环。这表明 2 种活性炭均含有大量微孔和部分中孔，尤其是煤基活性炭，具有典型的分级孔结构；椰壳活性炭-1 和椰壳活性炭-2 表现为典型的 I 型吸附等温线，表明其具有较为发达的微孔结构。

由表 3 可知，在 4 种活性炭中，椰壳活性炭-2 的总比表面积、微孔比表面积、孔容和微孔孔容最大，微孔占比高达 97.61%。微孔不仅可提供较大的比表面积，而且还有助于 NO 的吸附脱除[16]：受来自孔壁相对面重叠力场的影响，NO 可进行自发的微孔填充过程。相较于一步活化法制得的分级孔活性炭，先炭化后活化制得的煤基活性炭比表面积更大，后者比表面积的增加是由于介孔含量升高所致，而两者微孔含量相差不大。从微孔率来看，分级孔活性炭拥有更好的分级孔结构。但从孔容来看，分级孔活性炭是 4 种活性炭中总孔容和微孔孔容最小的活性炭，这也是限制其氮容和硫容的主要原因。

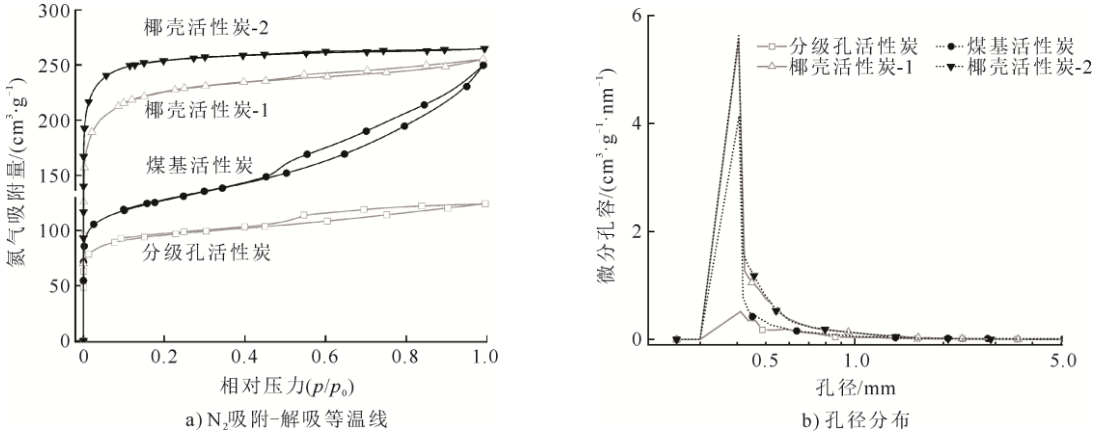


图 3 4 种活性炭的 N_2 吸附−解吸等温线和孔径分布

Fig.3 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distributions of the four activated carbons

表 3 样品的孔隙和表面参数

Tab.3 Porosity and surface parameters of the samples

样品	比表面积/(m^2 g^{-1})	微孔比表面积/(m^2 g^{-1})	介孔比表面积/(m^2 g^{-1})	孔容/(cm^3 g^{-1})	微孔孔容/(cm^3 g^{-1})	平均孔径/nm
分级孔活性炭	362.67	302.58	60.08	0.19	0.12	2.12
煤基活性炭	467.86	328.85	131.55	0.35	0.14	3.30
椰壳活性炭-1	856.61	787.26	69.34	0.39	0.32	1.84
椰壳活性炭-2	1 002.54	978.6	23.93	0.41	0.39	1.63

3 活性炭的低温吸附性能

3.1 惰性气氛下 NO 的吸附

图 4 和表 4 给出了惰性气氛低温下椰壳活性炭对 NO 的吸附脱除情况。分级孔活性炭和煤基活性炭的 NO 脱除率几乎为零，表明这 2 种活性炭对 NO 的吸附能力极弱。结合材料的孔隙结构分析可以推测，这与其微孔结构不够发达有关。微孔的不足限制了 NO 分子与活性炭表面的有效接触，无法提供足够的活性位点或表面积来吸附 NO[17]。因此，这 2 种活性炭在低温下表现出较差的 NO 吸附性能。

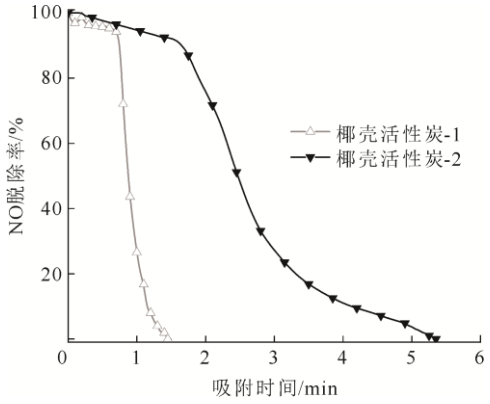


图 4 惰性气氛下椰壳活性炭的 NO 脱除率

Fig.4 NO removal rate of coconut shell activated carbon under inert atmosphere

表 4 惰性气氛下 4 种活性炭的低温吸附氮容

Tab.4 Low-temperature adsorption nitrogen capacity of four activated carbons in an inert atmosphere

样品	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	微孔比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	饱和时间/ min	饱和氮容/($mg \cdot g^{-1}$)
分级孔活性炭	362.67	302.58		≈0
煤基活性炭	467.86	328.85		≈0
椰壳活性炭-1	856.61	787.26	1.45	0.02
椰壳活性炭-2	1 002.54	978.60	5.35	0.07

对于具有较为发达微孔结构的椰壳活性炭-1 和椰壳活性炭-2，其饱和氮容分别为 0.02 mg/g 和 0.07 mg/g，呈现出比分级孔活性炭和煤基活性炭稍好的 NO 吸附性能，但吸附能力仍有限。这表明，即使是微孔结构较为发达的材料，通过纯物理吸附的方式也只能吸附少量的 NO，饱和氮容依然较低。因此，微孔结构在 NO 的吸附过程中起着关键作用，但单纯的物理吸附机制对 NO 的吸附能力仍存在明显的限制。结合上述结果分析，NO 的吸附能力不仅依赖于活性炭的微孔结构，还受到其吸附机制的影响。在低温条件下，NO 分子难以通过纯物理吸附的方式与活性炭表面发生有效结合。

3.2 模拟烟气条件下 NO 的吸附

图 5 和表 5 给出了模拟烟气条件下低温下椰壳活性炭对 NO 的吸附脱除情况。从图 5 和表 5 可以看出，相较于惰性气氛，模拟烟气条件下 4 种样品均呈现出更高的穿透氮容量和饱和氮容量，椰壳活性炭的饱和氮容提升了 3 个数量级。这主要是因为 NO 可被烟气中的 O_2 氧化，NO 被转化为高价态的 NO_2 等，显著促进了 NO 在活性炭表面的附着和捕获[18]，其吸附机制将在后续的密度泛函理论研究中进一步探索。

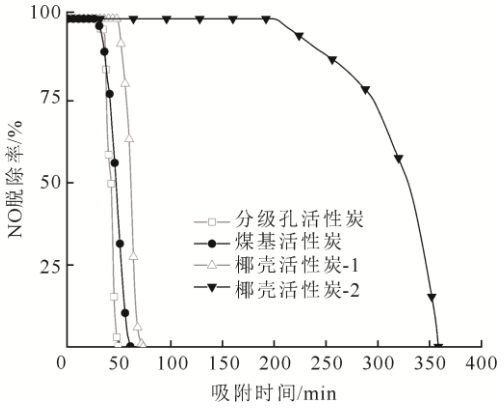


图 5 模拟烟气条件下椰壳活性炭的 NO 脱除率

Fig.5 NO removal rates of coconut shell activated carbons under simulated flue gas conditions

表 5 模拟烟气条件下 4 种活性炭的低温吸附氮容

Tab.5 Low-temperature adsorption nitrogen capacities of four activated carbons under simulated flue gas conditions

样品	穿透时间/min	穿透氮容/($mg \cdot g^{-1}$)	饱和时间/min	饱和氮容/($mg \cdot g^{-1}$)
分级孔活性炭	38	15.58	50	23.27
煤基活性炭	56	23.07	73	33.91
椰壳活性炭-1	78	31.74	118	50.05
椰壳活性炭-2	284	154.12	358	175.70

对比 4 种活性炭的氮容量可知，椰壳活性炭-2 的吸附性能最佳，这可能是由于其具有最高的微孔比表面积和孔容，从而为 NO 和 NO_2 分子的扩散和结合提供了更多活性位点，为吸附态含氮物质的储存提供了容积空间；0.4 nm 的窄孔径分布也有利于 NO 和 NO_2 的吸附。

结合含氧官能团的分析可知，4 种活性炭中椰壳活性炭-2 的含氧官能团最少，但其在惰性气氛和模拟烟气条件下对 NO 的低温吸附性能均最好，表明含氧官能团在 NO 的吸附中作用较小，孔隙结构主导了 NO 的低温吸附过程。

3.3 惰性气氛下 SO_2 的吸附

SO_2 的低温吸附过程如图 6 所示。由图 6 可知，分级孔活性炭在实验过程中未能检测到穿透硫容，这可能是由于其微孔比表面积和孔容较小，限制了 SO_2 分子的有效扩散和吸附。相比之下，其他 3 种活性炭在吸附初期均表现出较强的 SO_2 吸附能力，出口气体中几乎检测不到 SO_2；随着吸附实验的进行，SO_2 的出口体积分数逐渐上升，最终达到饱和状态。3 种活性炭中，椰壳活性炭-2 的 SO_2 吸附性能最佳，穿透硫容与饱和硫容分别达到了 18.43 mg/g 和 57.07 mg/g（表 6）。这可能是由于其发达的孔隙结构、较高的孔容以及适合 SO_2 分子吸附的微孔孔径（0.4 nm）。

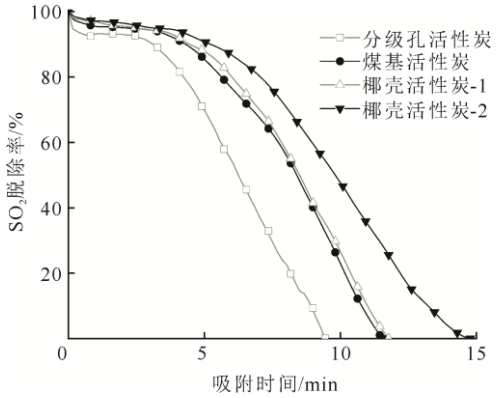


图 6 惰性气氛下 4 种活性炭的 SO_2 脱除率

Fig.6 SO_2 removal rates of four types of activated carbons in inert atmosphere

表 6 惰性气氛下 4 种活性炭的低温吸附硫容

Tab.6 Low-temperature sulfur adsorption capacities of four types of activated carbons in inert atmosphere

样品	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	微孔比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	穿透时间/min	穿透硫容/($mg \cdot g^{-1}$)	饱和时间/min	饱和硫容/($mg \cdot g^{-1}$)
分级孔活性炭	362.67	302.58			9	31.70
煤基活性炭	467.86	328.85	2	9.74	11	33.57
椰壳活性炭-1	856.61	787.26	3	13.06	12	34.12
椰壳活性炭-2	1 002.54	978.60	3	18.43	15	57.07

煤基活性炭与分级孔活性炭的微孔比表面积相近，但其穿透硫容明显更高。这种差异可能源于煤基活性炭表面存在较多的羧基官能团，这些官能团与 SO_2 分子之间的化学作用提高了吸附初期 SO_2 的捕获能力[19]。综合分析表明，活性炭的孔隙结构、表面化学特性及比表面积对 SO_2 的吸附性能均具有显著影响。

3.4 模拟烟气条件下 SO_2 的吸附

图 7 给出了模拟烟气条件下 SO_2 的吸附脱除情况，与图 6 相比，氧气的引入显著促进了 SO_2 在 4 种活性炭上的吸附，饱和硫容（表 7）提高了 2~5 倍。部分研究认为，O_2 的存在能够促进 SO_2 的催化氧化反应，从而使得 SO_2 分子的吸附能力增强[20]。其吸附机制将在后续的密度泛函理论研究中进一步探索。

4 种活性炭中，椰壳活性炭-2 表现出最显著的吸附性能提升效果，尤其是饱和硫容的提升。这可归因于椰壳活性炭-2 具有最高的比表面积和孔容。丰富的孔隙结构和较高的比表面积为 SO_2 分子的扩散和吸附提供了扩散通道和吸附位点，合适的孔径（0.4 nm）则能够增强材料与 SO_2 分子之间的相互作用，高的孔容有助于吸附态 SO_2 的储存，从而共同提升了椰壳活性炭-2 的吸附性能。

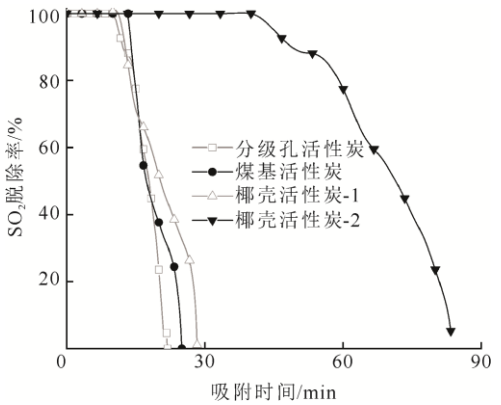


图 7 模拟烟气条件下 4 种活性炭的 SO_2 脱除率

Fig.7 SO_2 removal rates of four types of activated carbons under simulated flue gas conditions

表 7 模拟烟气条件下 4 种活性炭的低温吸附硫容

Tab.7 Low-temperature sulfur adsorption capacities of four types of activated carbons under simulated flue gas conditions

样品	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	穿透时间/min	穿透硫容/($mg \cdot g^{-1}$)	饱和时间/min	饱和硫容/($mg \cdot g^{-1}$)
分级孔活性炭	362.67	8	36.35	22	71.62
煤基活性炭	467.86	14	65.56	25	89.05
椰壳活性炭-1	856.61	13	60.32	28	97.71
椰壳活性炭-2	1 002.54	43	204.30	83	320.65

4 活性炭吸附的 DFT 计算

氧气存在条件下，NO 和 SO_2 可被氧化为 NO_2 和 SO_3，因此，本节在 Zig 模型上探讨了 NO、NO_2、SO_2、SO_3 的吸附情况，具体如图 8 所示。吸附能是分子从自由态转化为固体表面吸附态过程中释放的热量，反映了气体分子与吸附材料表面间形成化学键的难易程度与强度，吸附能数值越大则模型对气体分子吸附的稳定性和选择性越高，模型对该分子的吸附效果也更显著。

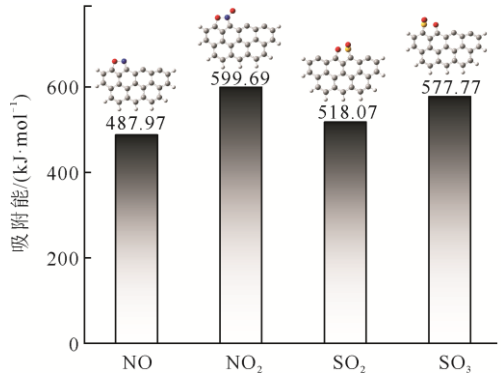


图 8 Zig 模型上 NO、NO_2、SO_2 和 SO_3 的吸附能和吸附构型

Fig.8 Adsorption energies and configurations of NO, NO_2, SO_2, and SO_3 on the Zig model

4 种气体分子在活性炭吸附位点上的结合能大小遵从以下顺序：NO_2>SO_3>SO_2>NO。这表明，NO 和 SO_2 在含氧气氛中被分别氧化为 NO_2 和 SO_3 后，在活性炭表面的吸附能力显著增强，尤其是 NO。计算结果表明，相比于活性炭上 SO_2 的吸附，SO_3 吸附后生成的 C−S 键强度增加（键长由 1.79 Å 降至 1.77 Å），C−O 键变化不大；相比于 NO，NO_2 吸附后生成的 C−O 键强度大幅增强（键长由 1.36 Å 降至 1.34 Å），而 C−N 键强度小幅降低（键长由 1.32 Å 增至 1.33 Å），整体呈现增加的趋势；其本质在于 NO 或 SO_2 氧化后电子密度分布的改变。该结果解释了氧气提升活性炭吸附 NO 和 SO_2 能力的内在原因，即 NO 和 SO_2 与氧气共存时可被氧化，活性炭与其氧化产物（NO_2 或 SO_3）之间的结合能力更强，从而显著提升了活性炭的吸附性能。

5 结 论

1）在惰性气氛下，4 种活性炭对 NO 的低温吸附性能均较弱，即使是性能最优的椰壳活性炭-2，饱和氮容也只有 0.07 mg/g；在模拟烟气条件下，O_2 的存在使得活性炭的氮容提高了 3 个数量级，其中椰壳活性炭-2 的饱和氮容最大，达到了 175.70 mg/g，这与其丰富的微孔结构有关。

2）在惰性气氛下，椰壳活性炭-2 对 SO_2 的低温吸附性能最佳，饱和硫容可达 57.07 mg/g；而在模拟烟气条件下，4 种活性炭的饱和硫容提高了 2~5 倍，性能最优的椰壳活性炭-2，饱和硫容可达 320.65 mg/g。

3）DFT 计算结果表明，锯齿形边缘炭模型对 NO、NO_2、SO_2、SO_3 的吸附结合能遵循以下顺序：NO_2>SO_3>SO_2>NO。这表明，在含氧气氛中，NO 和 SO_2 分别被氧化为 NO_2 和 SO_3 后，能够显著增强其在活性炭表面的吸附能力，尤其是 NO 的低温吸附。

[参 考 文 献]

[1] RAHMAN Z U, MA D Y, WANG X B, et al. Enhanced NO_x reduction through reburning of potassium chloride doped biomass at intermediate temperature in oxy-biomass combustion[J]. Journal of the Energy Institute, 2024, 112: 101482.

[2] ZHOU J H, HE Y X, LYU Y, et al. Long-term electricity forecasting for the industrial sector in western China under the carbon peaking and carbon neutral targets[J]. Energy for Sustainable Development, 2023, 73: 174-187.

[3] ZHU Y C, LI C T, LYU Y, et al. Insight into the effect of SO_2 on the Hg^0 removal performance over a 1V-8Ce/AC sorbent at low temperatures[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 402: 123502.

[4] YANG Y J, LIU J, WANG Z, et al. Interface reaction activity of recyclable and regenerable Cu-Mn spinel-type sorbent for Hg^0 capture from flue gas[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 372: 697-707.

[5] ALHADI I, YAN Y X, XIAO J T, et al. Recent advances on the adsorption and oxidation of mercury from coal-fired flue gas: a review[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 367: 133111.

[6] FURMANIAK S, GAUDEN P A, TERZYK A P, et al. Water adsorption on carbons: critical review of the most popular analytical approaches[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2007, 137(2): 82-143.
[7] OLSON D G, TSUJI K, SHIRAISHI I. The reduction of gas phase air toxics from combustion and incineration sources using the MET-Mitsui-BF activated coke process[J]. Fuel Processing Technology, 2000, 65: 393-405.
[8] HU B, XU L F, LI Y, et al. Biochar and Fe^{2+} mediation in hydrogen production by water electrolysis: Effects of physicochemical properties of biochars[J]. Energy, 2024, 297: 131275.
[9] HE K, ROBERTSON A W, FAN Y, et al. Temperature dependence of the reconstruction of zigzag edges in graphene[J]. ACS Nano, 2015, 9(5): 4786-4795.
[10] YANG M C, LIU C, XU L F, et al. Catalytic mechanism of bi-alkali-metal-doped char in heterogeneous reduction of NO: a density functional theory study[J]. Energy, 2023, 278: 127999.
[11] ALEXANDER P J, BUTTONJENNINGS D, EVANS C N, et al. Introduction of a computational chemistry course-based undergraduate research experience (CURE) into an advanced organic chemistry lab: an investigation of propellane formation[J]. World Journal of Chemical Education, 2021, 9(3): 88-93.
[12] LIU X Y, ZHANG J M, XU K W, et al. Improving SO_2 gas sensing properties of graphene by introducing dopant and defect: a first-principles study[J]. Applied Surface Science, 2014, 313: 405-410.
[13] WANG M R, WANG L Y, ZHANG X Y, et al. Influence mechanism of trace K element on NO_x adsorption of coal-based carbon materials at low temperature[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2022, 50(7): 884-895.
[14] MUÑOZ-SANDOVAL E, CORTES-LÓPEZ A J, FLORES-GÓMEZ B, et al. Carbon sponge-type nanostructures based on coaxial nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes grown by CVD using benzylamine as precursor[J]. Carbon, 2017, 115: 409-421.
[15] MAHATO M, NAM S, TABASSIAN R, et al. Electronically conjugated multifunctional covalent triazine framework for unprecedented CO_2 selectivity and high-power flexible supercapacitor[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(5): 2107442.
[16] ZHANG W J, RABIEI S, BAGREEV A, et al. Study of NO adsorption on activated carbons[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 83(1/2): 63-71.
[17] ZHANG Z Q, ATKINSON J D, JIANG B Q, et al. NO oxidation by microporous zeolites: Isolating the impact of pore structure to predict NO conversion[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 163: 573-583.
[18] QU Z B, SUN F, PI X X, et al. One-step synergistic optimization of hierarchical pore topology and nitrogen dopants in activated coke for efficient catalytic oxidation of nitric oxide[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 335: 130360.
[19] LIU X, SUN F, QU Z B, et al. The effect of functional groups on the SO_2 adsorption on carbon surface I: a new insight into noncovalent interaction between SO_2 molecule and acidic oxygen-containing groups[J]. Applied Surface Science, 2016, 369: 552-557.
[20] QU Z B, SUN F, GAO J H, et al. A new insight into SO_2 low-temperature catalytic oxidation in porous carbon materials: non-dissociated O_2 molecule as oxidant[J]. Catalysis Science & Technology, 2019, 9(16): 4327-4338.

（责任编辑　邓玲惠）