

doi:10.16055/j.issn.1672-058X.2022.0003.005

脱硫活性碳纤维改性及再生技术研究进展

余琦, 刘伟军

(上海工程技术大学 机械与汽车工程学院, 上海 201620)

摘要:工业脱硫成本较高、脱硫剂难再生和脱硫产物难利用,采用吸附性能和再生性能优越的活性炭纤维作为脱硫剂极具前景。首先阐述了活性炭纤维吸附—氧化—水合整个脱硫过程,分析了表面官能团对 ACF 吸附催化效率的影响。总结出在吸附和氧化前,基于碱性含氧官能团及含氮官能团的调控对 ACF 进行改性可显著提升其脱硫率。而水合生成硫酸后,对 ACF 再生可将孔内污染物洗脱或分解,还原活性位,实现循环脱硫。然后对活性炭纤维改性及再生方法进行归纳:改性方法主要基于 ACF 物理结构和表面官能团种类、数量的调整,瓶颈在于难以分离孔隙和官能团的耦合影响;再生方法主要靠外部供能,使吸附质分子和产物脱附或直接分解,但碳损耗大、能耗高、产物利用率低。最后对未来脱硫活性碳纤维改性及再生研究方向提出建议,以供制备高性能脱硫剂参考。

关键词:活性炭纤维;脱硫;官能团;改性;再生

中图分类号:X701

文献标志码:A

文章编号:1672-058X(2022)03-0033-08

0 引言

随着科学技术的进步,我国越发重视节能减排,严控燃煤电厂 SO_2 排放浓度不高于 35 mg/m^3 (基准含氧量 6%)^[1]。工业常用的石灰石石膏法虽具较高脱硫率,但脱硫剂耗量大、强制氧化得到的产物石膏利用率低^[2],难以实现循环经济,控制成本。活性炭脱硫虽能改善这些问题,但扩散阻力大、吸附容量低且再生能耗高。显然研制脱硫率高、易再生和产物易利用的脱硫剂成为研究热点。

活性炭纤维(ACF)作为新型功能吸附材料,不仅因自身独特微孔结构具有较高吸附容量和吸附质分子选择性,还具备一定催化氧化性能,脱硫率显著提高。含氧含水工况下,通过吸附—催化氧化—水合生成硫酸易洗脱和利用,实现脱硫剂的循环再生

和脱硫产物的高效利用。对其进行改性处理可进一步提高其吸附催化脱硫性能,对其进行再生处理可实现脱硫剂的循环使用,降低工业成本,颇具研究前景和价值。首先总结了活性炭纤维脱硫原理和表面化学官能团对脱硫的影响、使得 ACF 的改性和再生方法有理可依,然后梳理了 ACF 改性和再生技术研究现状,最后提出建议,为研制新型高效可再生的活性炭纤维脱硫剂提供参考。

1 活性炭纤维脱硫原理

在 ACF 脱硫过程中, SO_2 首先被吸附到微孔表面,根据有无 O_2 参与反应,主反应分为物理吸附和化学吸附。在无 O_2 和无 H_2O 条件下,主要是弱物理吸附,吸附量较少且随温度升高(60°C 左右)易解

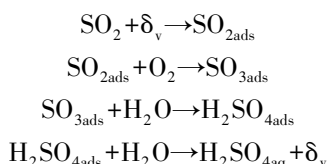
收稿日期:2021-01-29;修回日期:2021-03-09.

基金项目:上海工程技术大学研究生科研创新项目(19KY0139).

作者简介:余琦(1995—),女,云南曲靖人,硕士研究生,从事清洁能源与污染控制研究.

通讯作者:刘伟军(1963—),男,黑龙江哈尔滨人,教授,博士,从事能源材料与节能减排研究. Email:lwj1119@139.com.

吸, SO_2 吸附量下降^[3]。而在 O_2 和 H_2O 的条件下, SO_2 首先物理吸附于 ACF 表面活性位 δ_v (即官能团), 随后发生化学吸附, 气相中的 O_2 氧化吸附态 $\text{SO}_{2\text{ads}}$ 生成 $\text{SO}_{3\text{ads}}$, 吸附量大, 且因需较高温度才能实现解吸。由于 SO_3 易溶于水生成硫酸, 故在 H_2O 参与的条件继续反应生成吸附态 $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{ads}}$, 当硫酸累积到一定量后, 会因疏水基团的存在以及凝结的过量水而从 ACF 表面洗脱, 连续脱硫就会如此循环下去^[4]。针对 SO_2 如何转化形成 $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, 产物 H_2SO_4 如何由微孔迁移—赋存, 提出具体的极性致迁移机制(图 1)。经过整个 SO_2 吸附—氧化—水合并连续以液态 $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{aq}}$ 从 ACF 表面洗脱, 反应式如下:



随着产物的洗脱, 吸附 SO_2 时覆盖的活性位 δ_v 会被还原, 继续吸附 SO_2 , 实现连续再生脱硫。产物硫酸还可再利用, 形成一举多得的良好循环^[5]。

值得注意的是, 含氧含水工况下, 当 O_2 化学吸附到碳表面时, 获得路易斯碱性位提供的电子形成超氧离子 O^{2-} ^[6], 在含水环境中进一步反应为具强氧化性的 H_2O_2 , 催化氧化生成 H_2SO_4 。可以看出: ACF 表面活性位(官能团)、硫酸脱附速率、氧浓度和水蒸气浓度均是影响脱硫的主要因素。至于官能团的种类、数量对脱硫的影响以及反应原理仍未有定论, 还需进行深入探究。

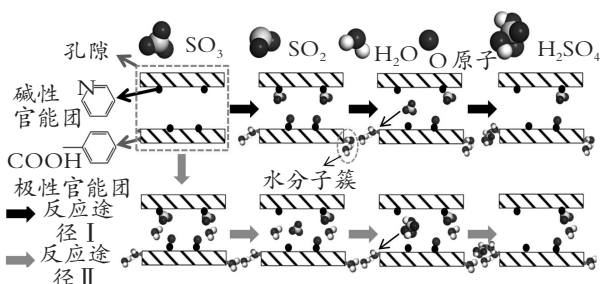


图 1 碳材料内 $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 极性致迁移机制示意图^[7]

Fig. 1 Schematic diagram of $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ polarity induced migration mechanism in activated cokes^[7]

2 官能团对活性碳纤维脱硫性能影响

2.1 含氧官能团

要提高 ACF 脱硫能力, 现集中于孔结构调整和

表面化学性质改性^[8]。至于机理和决定因素, 认为主要依赖化学吸附, 而其效率受表面官能团的种类、数量及分布影响。官能团中又数碱性含氧官能团和含氮官能团对 ACF 脱硫活性影响最为显著^[9]。

据 Shin 等^[10] 研究, ACF 表面含氧官能团热分解后形成的活性位能增强吸附 SO_2 , 且分解后产生 CO 量越多的含氧官能团越多, ACF 脱硫效率越高。Boehm 等^[11] 认为 ACF 脱硫活性与官能团酸碱性相关, 当碱性含氧官能团增加, 路易斯碱性位离域 π 电子易传导给含氧官能团, 材料表面碱性增强, 对呈酸性的 SO_2 吸附效率提高。Davini 等^[12] 通过实验发现, 即便比表面积相近, 碳材料对 SO_2 吸附容量仍具有较大差异, 随各自表面碱性官能团含量升高而升高, 酸性官能团反之。Carroscio 等^[13] 指出, 表面碱性与酸性氧官能团数量此消彼长, 化学吸附 SO_2 的表面碱性活性位(官能团)越多, SO_2 吸附量越大。

Mochida 等^[14] 也认为碱性含氧官能团对吸附 SO_2 具有高活性, 通过热处理除去碳表面酸性含氧官能团可显著提高脱硫性能。因此可对 ACF 进行热处理(官能团分解温度见图 2, 箭头指向由低到高, 酸度代表总体趋势), 使特定含氧官能团(碱性, 含 $\text{C}=\text{O}$, 热处理后释放 CO) 高温分解产生更多活性位以提升 ACF 吸附效率。

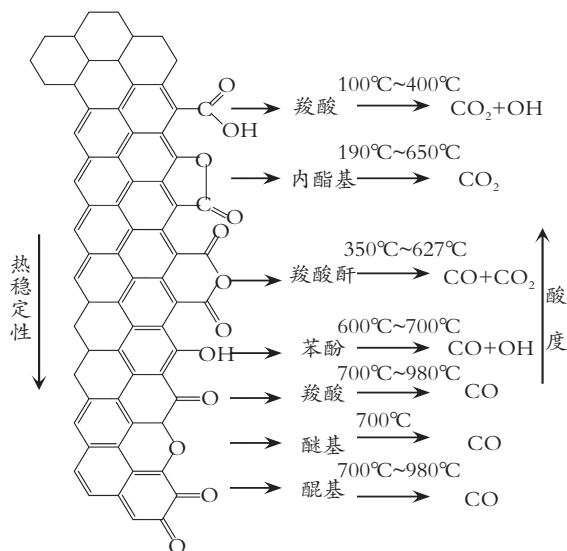


图 2 含氧官能团热解情况^[15]

Fig. 2 The pyrolysis of oxygen-containing functional groups^[15]

2.2 含氮官能团

如图 3 所示, 含氮官能团由氨基、吡啶、吡咯、季氮等组成, 均呈碱性^[14]。通过掺氮改性增加 ACF

含氮官能团数量可改变碳骨架的电子分布和表面极性,从而影响气体分子与碳表面之间的相互作用^[16],增强 SO₂ 吸附能力。本人在 ACF 表面含氮官能团种类(掺杂吡咯氮、吡啶氮、季氮和混合掺杂氮)对其脱硫性能影响的密度泛函理论(DFT)计算中也得到掺氮会改变 ACF 表面静电势(图 4),增强极性,提高与吸附质分子静电相互作用的结论。图 4 中表明未掺氮 ACF 表面静电势分布较平缓均匀,正静电势最大值出现于边缘 H 原子处,但仍小于各掺氮 ACF 表面静电势极值(集中于含氮活性位区域)。李等^[17]采用氨水活化沥青基 ACF,发现含氮官能团中的类吡咯和类吡啶官能团不仅因呈碱性而能增强 ACF 在含氧情况下对酸性气 SO₂ 的催化氧化活性,还因其极性可作吸附水蒸汽的极性中心。Sun 等^[18]实验发现,排除孔结构影响后碳材料归一化的吸附量和氮含量呈正相关。Bagreev 等^[19]采用不同前驱体原料及掺氮方法得到的碳基吸附剂均比未掺氮的具有更高脱硫性能,总掺杂量与特定种类氮掺杂量存在数量关系。氮原子位于元素周期表中碳的右侧,可以以吡啶氮(N-6)、吡咯氮(N-5)和季氮(N-Q)等形式取代碳原子,这些含氮物种的引入均可显著提升材料对 SO₂ 的吸附率。

综上,认为碱性含氧官能团及含氮官能团(尤其类吡咯和类吡啶官能团)总量的增加可使 ACF 脱硫性能显著提高。但如何精准控制所需特定官能团的种类分布、数量和热分解依旧是技术难点,未来可对此进行深入研究。

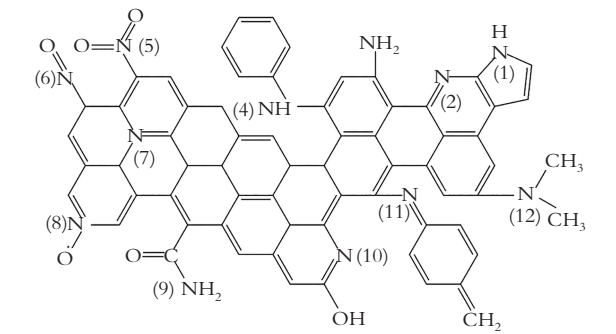


图 3 碳表面含氮官能团种类示意图^[20]

Fig. 3 Schematic diagram of the types of nitrogen-containing functional groups on the carbon surface^[20]

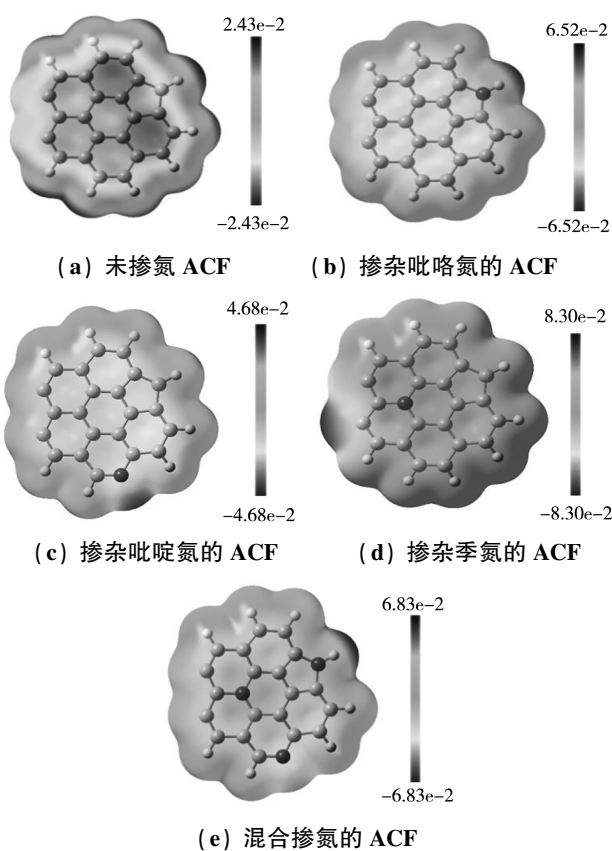


图 4 基于密度泛函理论的 ACF 表面掺氮前后分子静电势(MEP)分布图

Fig. 4 The distributions of the molecular electrostatic potential (MEP) before and after nitrogen doping on the ACF surface based on density functional theory

3 活性碳纤维的改性

大量研究表明:ACF 的物理吸附能力源于其巨大的比表面积和发达的孔隙结构^[20]。而表面官能团的种类和数量则是其化学吸附和催化氧化 SO₂ 的关键。故现今研究方向着重对 ACF 进行改性,一方面改善其孔隙结构以提高物理吸附性能;另一方面增加碱性含氧官能团(C=O)和含氮官能团(类吡咯和类吡啶结构)的种类和含量,以改善其表面酸碱性、极性等,从而提升 ACF 脱硫能力^[21]。常见的针对 ACF 脱硫的化学改性方法主要包括氧化法(气相氧化、液相氧化和电极氧化^[22])、掺氮法、热处理法、负载金属法等,或者组合使用各种改性方法,进行多级改性以进一步增强 ACF 吸附性能^[23]。氧化法本质是在一定条件下促使强氧化性气体或溶剂在 ACF 表面反应,以增加含氧官能团种类和数量,增强表面极性^[24]。氧化后还可在惰性气氛下通过热

处理法,使含氧官能团分解以 CO 和 CO₂ 的形式释出,增加 SO₂ 吸附活性位^[8]。掺氮法本质则是靠碳与含氮试剂之间的化学反应,增加含氮官能团种类和数量。负载金属法是以载体浸渍金属盐溶液后煅烧进行改性,丰富官能团的同时借助金属元素的氧化还原能力为 ACF 提供更多吸附活性位,以提高选择吸附性能和催化氧化活性^[25],且实验表明双金属氧化物改性性能高于单金属^[26]。

以上传统改性方法增强脱硫效果有限,能耗高,官能团可控性低,热处理和化学法甚至会破坏 ACF 微观结构和导致碳损耗,ACF 寿命短,成本高。因此,微波辐射和等离子体改性成为研究热点。微波处理采用微波射线改性消除 ACF 表面的酸性含氧官能团的同时还

可产生吡咯酮官能团增强表面碱性^[28],此法耗时短、效率高且无碳损耗和结构破坏,化学稳定性好,但成本偏高。等离子体法是在所需气氛中,借助高能电子将气体分子碰撞激发成活性自由基和激发态粒子,以氧化去除污染物或打断污染物分子化学键,使其分解脱离^[29]。操作便捷、成本低、用时短、效率高且不影响材料固有性能。如图 5 所示,等离子体改性过程中,水蒸气被等离子体激发成为一系列带有自由基的含氧活性粒子,这些粒子与带有活性位点的碳原子发生自由基反应,最终导致羟基、羰基以及羧基等含氧官能团的形成;氨气与氨水等离子体改性中,还会以 N-6、N-5、N-Q 及 N-Ox 等形式在碳表面引入氮原子,达到对碳材料表面化学官能团调控的目的。

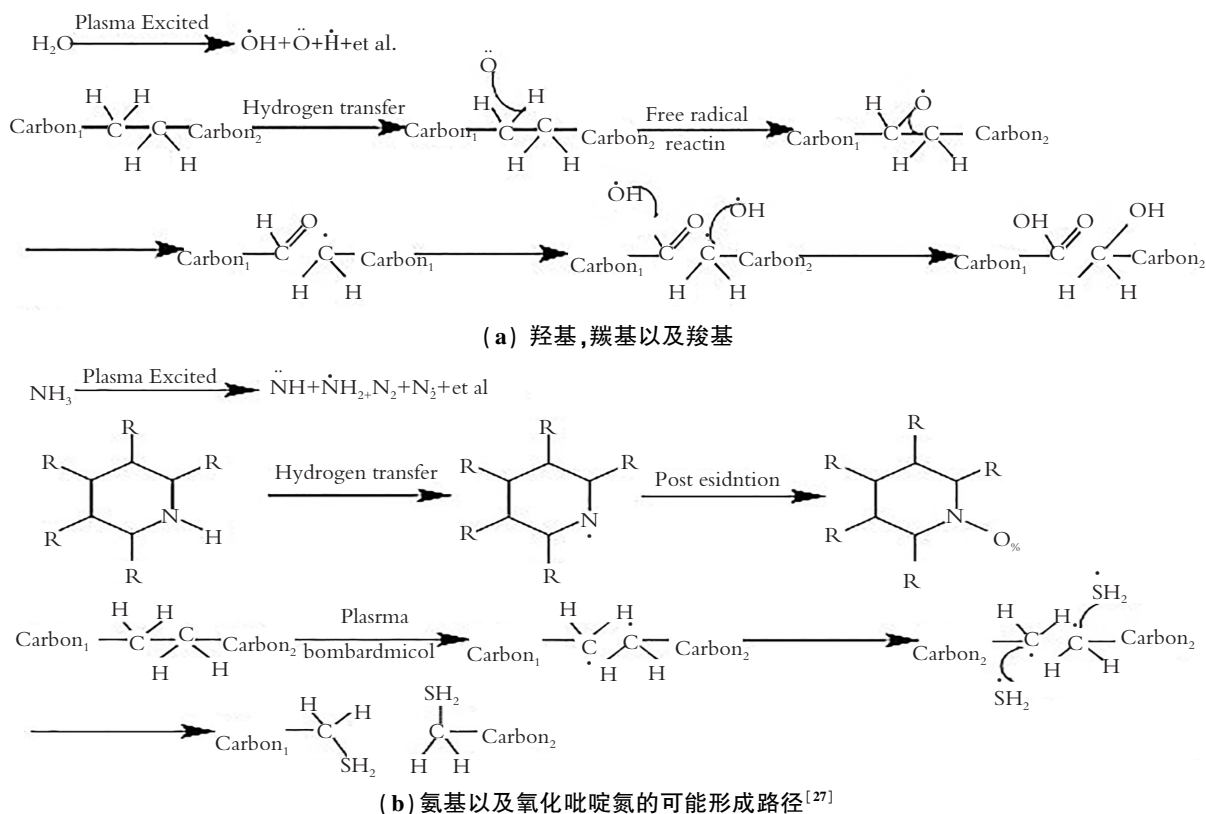


图 5 等离子改性多孔碳(激发气体分别是氨气、水蒸气)

Fig. 5 Plasma modified porous carbon (exciting gases are ammonia and water vapor, respectively)

Orfanoudaki 等^[30]在氮气加烃混合气气氛中利用等离子体改性 ACF,成功在其表面修饰含氮官能团的同时还使得 ACF 微孔分布增加。Huang 等^[31]利用介质阻挡放电氮等离子体改性 ACF,发现改性后的样品比表面积和孔容减小,平均孔径几乎不变,ACF 表面有含氮官能团生成且含氧官能团的分布有所改变。曹玮等^[32]进行了脉冲电晕放电协同烟

气脱硫脱硝实验,发现随着输入能量增加,高能电子不断与气体分子(H₂O、O₂等)碰撞,使其被激活、电离或裂解,此过程中形成的氧化性粒子(O、O₃、OH、HO₂)不断增加,促进 NO、SO₂ 氧化,提高转化效率。

综上,现今碳纤维改性方法主要基于对孔隙、表面缺陷(见图 6 官能团、空位等活性位点)种类和数量的调控,然而如何准确实现单因素定量调控有待

进行深入研究。

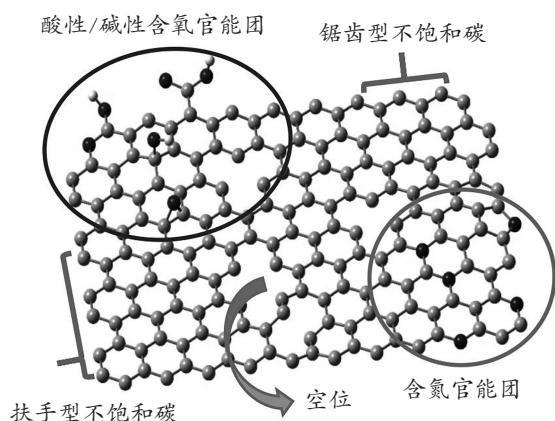


图6 碳结构内缺陷种类^[33]

Fig. 6 Types of defects in the carbon structure^[33]

4 脱硫后活性碳纤维的再生

通过分析活性碳纤维结构、性质和脱硫机理的可知:当ACF吸附 SO_2 后,氧化水合形成的 H_2SO_4 会蓄积于微孔,导致吸附能力下降。且活性位上产物的脱附速率控制着脱硫反应进行。因此,必须将微孔中的 H_2SO_4 释放,使活性位再生,以提高连续脱硫性能,实现重复使用。此外,还应尽量降低再生能耗和碳损失,以保证ACF使用寿命,降低工业应用成本。

传统再生方法有热再生和水洗再生。前者可实现快速再生,但热耗大、运行费用较高、碳损失大,还会改变ACF表面化学性质。后者对ACF性质无破坏,但耗时耗水,洗出液稀硫酸难以利用。故新方法有:微波再生法、等离子体再生法、电化学再生法、超临界液体再生法等,这些方法成为该领域研究热点。

微波再生本质和热再生类似,但较热再生法迅速、能耗低、活化度高。胡思前等^[34]采用400 W的微波辐射再生饱和吸附苯酚的碳纤维,仅需反应4 min,ACF再生吸附率便恢复至91.27%。超临界流体因兼具气液两相性质而有优良的扩散性和溶解性,便于流入ACF孔隙中将蓄积的吸附质溶解,使ACF无损再生^[35]。Montero等^[36]以超临界的 H_2O 和 CO_2 再生吸附饱和的ACF,其再生率不仅达到100%,再生后的脱硫率还有所增加。等离子体再生法根据放电气氛的不同,高能电子撞击气体后产生的活性粒子作用各异,在含 H_2O 和 O_2 环境中兼具高温降解、超临界水氧化和等离子体氧化等多种效

应^[37]。高文立等^[38]利用介质阻挡放电再生对失活性炭基催化剂处理30min后再生率达到95%,认为放电过程产生的强氧化性自由基是促使催化剂再生的主要因素。岳宗豪^[39]发现在脉冲放电过程中添加 TiO_2 光催化剂,可有效借助放电产生的紫外光,促使ACF光催化再生,进一步提高ACF再生效率。电化学再生法通过直流电、电解液和负载于阳极的ACF形成的微电解槽,从而将ACF表面污染物分解脱附。陈榕等^[40]以硫酸为电解液溶液,对ACF进行电化学再生。发现在适宜再生条件下,ACF的吸附容量可提高两倍,且5次循环再生后吸附容量无明显降低,ACF表面也无明显破损。

吸附剂的再生可减少浪费、降低成本、避免二次污染。传统方法虽能实现再生,但能耗及碳损耗大;新方法再生迅速、环保,且碳材料损耗少,但仍有待进行深入研究,实现一法多用。

5 结语与展望

以活性碳纤维作为烟气脱硫催化型吸附剂载体,脱硫和再生效率较高,有利于降低工业应用成本。对载体进行改性和脱附处理可进一步提高吸附剂脱硫和再生性能。传统改性方法主要基于ACF比表面积、孔隙和表面官能团(碱性含氧官能团、含氮官能团)种类、数量的调整。瓶颈在于难以分离孔隙和官能团的耦合影响,难以控制变量以实现单因素精准调控,未来可结合实验与理论计算针对此问题进行探究。

传统再生方法主要靠外部供能,使吸附质分子和产物从ACF微孔和表面脱附或直接分解,还原活性位点。碳损耗大、能耗高、产物利用率低,为此可探究新型节能多功能方法以减少碳损耗,一法多用,提高经济循环性,还可添加碳损耗替代,譬如催化生长碳纤维或在孔内成膜减少结构破坏。

参考文献(References):

- [1] 于伟静. 燃煤电厂 SO_2 超低排放技术的生命周期评价[J]. 电力科技与环保, 2017, 33(2): 19—21.
YU Wei-jing. Life cycle assessment of SO_2 ultra-low emission technology in coal-fired power plants[J]. Electric Power Technology and Environmental Protection, 2017, 33(2): 19—21.
- [2] 王世昌, 张子敬, 冯宇, 等. 基于碱式硫酸铝再生法

- 脱硫的 SO_3^{2-} 氧化抑制剂的筛选[J]. 环境工程学报, 2020, 14(5): 1286—1293.
- WANG Shi-chang, ZHANG Zi-jing, FENG Yu, et al. Screening of SO_3^{2-} oxidation inhibitor based on desulfurization of basic aluminum sulfate regeneration [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(5): 1286—1293.
- [3] 许绿丝. 改性处理活性炭纤维吸附氧化脱除 $\text{SO}_2/\text{NO}_x/\text{Hg}$ 的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2007.
- XU Lu-si. Study on the removal of $\text{SO}_2/\text{NO}_x/\text{Hg}$ by modified activated carbon fiber by adsorption and oxidation[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2007.
- [4] 燕迎春. 复合 PAN 基纳米活性炭纤维的制备及低浓度 SO_2 吸附性能[D]. 大连: 大连交通大学, 2012.
- YAN Ying-chun. Preparation of composite PAN-based nano activated carbon fiber and low concentration SO_2 adsorption performance [D]. Dalian: Dalian Jiaotong University, 2012.
- [5] 刘子红. 改性活性炭纤维协同脱除燃煤烟气中多种污染物的实验及放大研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2014.
- LIU Zi-hong. Experimental and scale-up study of modified activated carbon fiber for synergistic removal of multiple pollutants in coal-fired flue gas [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2014.
- [6] 张守玉, 向银花, 赵建涛, 等. 活性炭质材料脱硫机理探讨[J]. 煤炭转化, 2002(2): 29—34.
- ZHANG Shou-yu, XIANG Yin-hua, ZHAO Jian-tao, et al. Discussion on the desulfurization mechanism of activated carbon materials[J]. Coal Conversion, 2002(2): 29—34.
- [7] 孙飞, 高继慧, 曲智斌, 等. 碳基材料纳孔空间内 SO_2 吸附转化机理[J]. 中国电机工程学报, 2019(20): 5979—5988.
- SUN Fei, GAO Ji-hui, QU Zhi-bin, et al. SO_2 adsorption and transformation mechanism in nanoporous space of carbon-based materials [J]. Proceedings of the Chinese Society of Electrical Engineering, 2019(20): 5979—5988.
- [8] QU Z B, SUN F, LIU X, et al. The effect of nitrogen-containing functional groups on SO_2 adsorption on carbon surface: enhanced physical adsorption interactions [J]. Surface Science, 2018, 677: 78—82.
- [9] 宋欣钰, 宁国庆. 烟气脱硫脱硝活性炭的研究进展[J]. 山东化工, 2017, 46(7): 71—75.
- SONG Xin-yu, NING Guo-qing. Research progress of activated carbon for flue gas desulfurization and denitrification [J]. Shandong Chemical Industry, 2017, 46(7): 71—75.
- [10] SHIN S, JANG J, YOON S H, et al. A study on the effect of heat treatment on functional groups of pitch based activated carbon fiber using FTIR [J]. Carbon, 1997, 35(12): 1739—1743.
- [11] BOEHM H P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons [J]. Carbon, 1994, 32(5): 759—769.
- [12] DAVINI P. Adsorption of sulphur dioxide on thermally treated active carbon [J]. Fuel, 1989, 68(2): 145—148.
- [13] CARRASCO M F, UTRERA H E, RIVERA U J, et al. Adsorption of SO_2 in flowing air onto activated carbons from olive stones [J]. Fuel, 1992, 71(5): 575—578.
- [14] MOCHIDA I, SHIRAHAMA M, KAWANO S, et al. Removal of SO_x and NO_x over activated carbon fibers [J]. Carbon, 2000, 38(2): 227—239.
- [15] HARALD M, HINRICH G. The heterogeneous reaction between soot and NO_2 at elevated temperature [J]. Carbon, 2005, 44(3): 546—559.
- [16] DAVINI P. Adsorption and desorption of SO_2 on active carbon: the effect of surface basic groups [J]. Carbon, 1990, 28(4): 565—571.
- [17] 李开喜, 凌立成, 刘朗, 等. 氨水活化的活性炭纤维的脱硫作用[J]. 环境科学学报, 2001(1): 74—78.
- LI Kai-xi, LING Li-cheng, LIU Long, et al. Desulfurization of activated carbon fiber activated by ammonia water [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2001(1): 7—78.
- [18] SUN F, GAO J H, LIU X, et al. Controllable nitrogen introduction into porous carbon with porosity retaining for investigating nitrogen doping effect on SO_2 adsorption [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 290: 116—124.
- [19] BAGREEV A, BASHKOVA S, BANDOSZ T J. Adsorption of SO_2 on activated carbons: the effect of nitrogen functionality and pore sizes [J]. Langmuir, 2002, 18(4): 1257—1264.
- [20] 王泽安. 活性炭纤维协同脱除 $\text{HCl}/\text{NO}/\text{SO}_2$ 的实验与机理研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2017.
- WANG Ze-an. Experimental and mechanism research on activated carbon fiber to remove $\text{HCl}/\text{NO}/\text{SO}_2$ [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2017.
- [21] 高首山, 邓景屹, 刘文川. 活性炭纤维的化学改性[J]. 鞍山钢铁学院学报, 2000(6): 406—409.
- GAO Shou-shan, DENG Jing-yi, LIU Wen-chuan. Chemical modification of activated carbon fiber [J].

- Journal of Anshan Institute of Iron and Steel, 2000(6): 406—409.
- [22] 郭云霞, 刘杰, 梁节英. 电化学改性 PAN 基碳纤维表面及其机理探析[J]. 无机材料学报, 2009, 24(4): 853—858.
- GUO Yun-xia, LIU Jie, LIANG Jie-ying. Electrochemical modification of the surface of PAN-based carbon fiber and its mechanism [J]. Journal of Inorganic Materials, 2009, 24(4): 853—858.
- [23] 袁梅艳, 陈长安, 张丽, 等. 活性碳纤维改性技术研究进展[J]. 化工环保, 2009, 29(4): 331—334.
- YUAN Yan-mei, CHEN Chang-an, ZHANG Li, et al. Research progress of activated carbon fiber modification technology [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2009, 29(4): 331—334.
- [24] 都亚茹, 张兴惠, 杨姣姣. 浸渍改性活性碳纤维吸附氮氧化物性能[J]. 环境工程学报, 2019, 13(7): 1694—1702.
- DU Ya-ru, ZHANG Xing-hui, YANG Jiao-jiao. Adsorption of nitrogen oxides by impregnated modified activated carbon fiber[J]. Chinese Journal Environmental Engineering, 2019, 13(7): 1694—1702.
- [25] 郑婧, 乔俊莲, 林志芬. 活性炭的改性及吸附应用进展[J]. 现代化工, 2019, 39(S1): 53—57.
- ZHENG Jing, QIAO Jun-lian, LIN Zhi-fen. Modification of activated carbon and progress in adsorption application [J]. Modern Chemical Industry, 2019, 39(S1): 53—57.
- [26] FANG N J, GUO J X, SHU S. Influence of textures, oxygen-containing functional groups and metal species on SO_2 and NO removal over Ce-Mn/NAC[J]. Fuel, 2017: 328—337.
- [27] 陈卫民. 等离子体改性制备氧氮共掺杂木质素基多孔炭机理研究[D]. 南京:南京林业大学, 2018.
- CHEN Wei-min. Study on the mechanism of oxygen and nitrogen co-doped lignin-based porous carbon prepared by plasma modification[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2018.
- [28] VALENTE N J M, CARROTT P J M, RIBEIRO C M M L, et al. Preparation and modification of activated carbon fibres by microwave heating[J]. Carbon, 2004, 42(7): 1315—1320.
- [29] 丁剑秋. 烟气脱硫脱硝技术研究进展[J]. 贵州化工, 2012, 37(4): 20—22.
- DING Jian-qiu. The research progress of flue gas desulfurization and denitrification technology[J]. Guizhou Chemical Industry, 2012, 37(4): 20—22.
- [30] ORFANOUDAKI T, SKODRAS G, DOLIOS I, et al. Production of carbon molecular sieves by plasma treated activated carbon fibers[J]. Fuel, 2003, 82(15): 2045—2049.
- [31] HUANG H C, YE D Q, HUANG B C. Nitrogen plasma modification of viscose-based activated carbon fibers[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201(24): 9533—9540.
- [32] 曹玮, 骆仲决, 徐飞, 等. 脉冲电晕放电协同烟气脱硫脱硝试验研究[J]. 环境科学学报, 2008(12): 2487—2492.
- CAO Wei, LUO Zhong-yang, XU Fei, et al. Experimental study of pulse corona discharge in combination with flue gas desulfurization and denitration [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008(12): 2487—2492.
- [33] 孙飞. 多孔碳内分子与离子吸附强化机制及方法[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2017.
- SUN Fei. Mechanisms and methods of strengthening adsorption of molecules and ions in porous carbon[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.
- [34] 胡思前, 郭艳华, 陈芳. 微波辐射快速再生活性碳纤维的研究[J]. 应用化工, 2008(11): 1295—1296+1304.
- HU Si-qian, GUO Yan-hua, CHEN Fang. Research on the rapid regeneration of activated carbon fiber by microwave radiation[J]. Applied Chemical Industry, 2008(11): 1295—1296+1304.
- [35] 杨夸, 于晓彩, 聂志伟, 等. 碳纤维功能材料的应用及其再生的研究进展[J]. 应用化工, 2019, 48(1): 218—220+225.
- YANG Hang, YU Xiao-cai, NIE Zhi-wei, et al. Research progress in the application and regeneration of carbon fiber functional materials[J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(1): 218—220+225.
- [36] SANCHEZ M M J, PELAZ J, MARTIN S N, et al. Supercritical regeneration of an activated carbon fiber exhausted with phenol [J]. Applied Sciences-Basel, 2018, 8(1): 81—94.
- [37] 储金宇, 刘永杰, 王慧娟, 等. 脉冲放电等离子体再生吸附 AO7 饱和活性炭[J]. 高电压技术, 2015, 41(1): 251—256.
- CHU Jin-yu, LIU Yong-jie, WANG Hui-juan, et al. Pulsed discharge plasma regeneration and adsorption of AO7 saturated activated carbon[J]. High Voltage Technology, 2015, 41(1): 251—256.
- [38] 高文立, 王骁, 李中坚, 等. 介质阻挡放电技术再生 Pd/AC 催化剂的机理探讨[J]. 化工学报, 2013, 64

(1):297—302.

GAO Wen-li, WANG Xiao, LI Zhong-jian, et al. Discussion on the mechanism of Pd/AC catalyst regeneration by dielectric barrier discharge technology [J]. CIESC Journal, 2013, 64(1):297—302.

[39] 岳宗豪. 活性炭的高压脉冲放电再生性研究[D]. 青岛:中国石油大学, 2010.

YUE Zong-hao. Study on the regeneration of activated carbon by high-voltage pulse discharge [D]. Qingdao: China University of Petroleum, 2010.

[40] 陈榕, 郑翔龙, 胡熙恩. 活性碳纤维吸附稀溶液中 SCN⁻的电化学再生[J]. 化工学报, 2011, 62(S2): 102—106.

CHEN Rong, ZHENG Xiang-long, HU Xi-en. The electrochemical regeneration of activated carbon fiber adsorbing SCN⁻ in dilute solution [J]. CIESC Journal, 2011, 62(S2):102—106.

Research Progress of Modification and Regeneration Technology of Desulfurization Activated Carbon Fiber

YU Qi, LIU Wei-jun

(School of Mechanical and Automotive Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

Abstract: In view of the high cost of industrial desulfurization, the difficulty of regeneration of desulfurizer and the difficulty of utilization of desulfurization products, the use of activated carbon fiber with superior adsorption and regeneration performance as a desulfurizer is very promising. The whole desulfurization process of activated carbon fiber adsorption-oxidation-hydration was first described, and the effect of surface functional groups on the catalytic efficiency of ACF adsorption was analyzed. It is concluded that before the process of adsorption and oxidation, the modification of ACF based on surface basic oxygen-containing functional groups and nitrogen-containing functional groups can significantly improve its desulfurization performance. After hydration to generate sulfuric acid, the ACF can be regenerated to elute or decompose the pollutants in the pores, restore the active sites, and achieve cyclic desulfurization. Then the modification and regeneration methods of activated carbon fiber are summarized: the modification method is mainly based on the adjustment of the physical structure and the type, quantity of surface functional groups of ACF. The bottleneck is that it is difficult to separate the coupling effects of pores and functional groups; the regeneration method mainly depends on external energy supply to make adsorption molecules and products desorbed or decomposed directly, but the carbon loss is large, the energy consumption is high, and the product utilization rate is low. In the end, suggestions are made for the future research direction of desulfurization activated carbon fiber modification and regeneration technology for reference in preparing high-performance desulfurizers.

Key words: activated carbon fiber; desulfurization; functional group; modification; regeneration.

责任编辑:罗姗姗

引用本文/Cite this paper:

余琦,刘伟军. 脱硫活性碳纤维改性及再生技术研究进展[J]. 重庆工商大学学报(自然科学版), 2022, 39(3): 33—40.

YU Qi, LIU Wei-jun. Research progress of modification and regeneration technology of desulfurization activated carbon fiber[J]. Journal of Chongqing Technology and Business University (Natural Science Edition), 2022, 39(3): 33—40.