

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020032402

高生军, 段俊, 赵玲. 燃煤烟气脱硫脱硝脱碳一体化技术的研究进展[J]. 环境化学, 2021, 40(7): 2234-2245.

GAO Shengjun, DUAN Jun, ZHAO Ling. Research progress on integrated technology for desulfurization, denitration and decarbonization of coal-fired flue gas[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (7): 2234-2245.

燃煤烟气脱硫脱硝脱碳一体化技术的研究进展*

高生军 段 俊 赵 玲**

(内蒙古大学生态与环境学院, 呼和浩特, 010021)

摘 要 我国长期以来一直以煤炭为主要能源, 其燃烧排放的 SO_x 和 NO_x 是大气环境中主要的污染物, 而 CO_2 的大量排放也会导致一系列环境问题的出现. 本文总结了燃煤烟气的净化方法, 重点介绍了吸附法、吸附机理、传统吸附剂以及新型吸附剂、影响吸附效果的因素和吸附剂循环再生情况. 最后总结了吸附剂目前存在的一些缺陷以及未来的发展方向.

关键词 燃煤烟气, 脱硫, 脱硝, 脱碳, 吸附法, 吸附剂.

Research progress on integrated technology for desulfurization, denitration and decarbonization of coal-fired flue gas

GAO Shengjun DUAN Jun ZHAO Ling**

(College of Ecology and Environment, Inner Mongolia University, Hohhot, 010021, China)

Abstract Coal has been the main energy source in China for a long time. The SO_x and NO_x emitted by combustion are the main pollutants in the atmospheric environment, and the large amount of CO_2 emissions will also cause a series of environmental problems. This article summarized the purification methods of coal-fired flue gas, in particular the adsorption methods, adsorption mechanisms, traditional adsorbents and new adsorbents, factors affecting the adsorption effects and the regeneration process of adsorbents. Finally, some defects of the adsorbent and the future development direction were also discussed in this research.

Keywords coal-fired flue gas, desulfurization, denitration, decarbonization, adsorption method, adsorbent.

2020 年 2 月 28 日, 国家统计局公报显示, 2019 年全年能源消费总量为 48.6 亿吨标准煤, 煤炭消费量增长 1.0%, 煤炭消费量占能源消费总量的 57.7%. 由此可见, 煤炭仍然是我国能源消费的主要原料, 并且我国以煤炭为主导的能源结构在短期内不会发生根本变化. 我国煤炭主要用于发电、工业和建筑, 然而, 煤炭燃烧产生的烟气中含有大量的 NO_x 、 SO_x 、 CO_2 和烟尘. 这些污染物的排放带来一系列严重的环境问题, 其中 SO_x 和 NO_x 会引起酸雨、光化学烟雾、硫酸烟雾、臭氧层破坏等问题, 严重危害了人们的身体健康和生态环境. 鱼智霞等^[1] 通过计算预测了我国至 2030 年的 SO_2 和 NO_x 排放量, 如表 1

2020 年 3 月 24 日收稿(Received: March 24, 2020).

* 国家自然科学基金(21866022, 21567018, 21347001)和内蒙古自然科学基金(2017MS0214)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21866022, 21567018, 21347001) and Inner Mongolia Natural Science Foundation (2017MS0214, 2013MS0203).

** 通讯联系人 **Corresponding author**, Tel: 0471-4991436, E-mail: nmzhl@hotmail.com

和图 1 所示, 研究共设计了 3 种能源情景: 基准能源与市场情景 (BEMS: basic energy andmarket scenario)、政策能源与市场情景 (PEMS: policy energy and market scenario) 和强化政策能源与市场管理情景 (SPEMMS: strengthening policy energy and market management scenario). 可以看出两者的排放量虽然得到有效的控制, 但污染物排放量依然很大. CO_2 在煤炭燃烧产生的烟气中含量最高, 它的过量排放会造成温室效应, 会导致全球气候变暖和海平面上升等问题. 因此, 控制 SO_x 、 NO_x 和 CO_2 的排放已成为保护大气环境的关键之一.

表 1 2020、2030 年 SO_2 、 NO_x 排放量(万吨)^[1]
Table 1 SO_2 and NO_x emissions in 2020 and 2030 (10 kt)^[1]

	2020年			2030年		
	BEMS	PEMS	SPEMMS	BEMS	PEMS	SPEMMS
SO_2	1514.59	1114.49	836.73	1522.3	951.45	675.75
NO_x	1089.22	857.86	658.29	1223.95	781.88	548.74

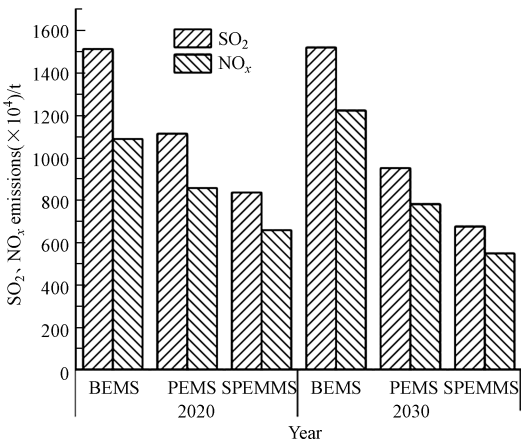


图 1 2020、2030 年 SO_2 、 NO_x 排放量^[1]
Fig.1 SO_2 and NO_x emissions in 2020 and 2030^[1]

目前, 已经开发出了许多应用于脱除烟气中 SO_x 、 NO_x 和 CO_2 的技术, 其中, 单独处理这三类气体的工艺较多. 如图 2 所示, 脱除 SO_x 技术包括循环流化床燃烧技术、湿法脱硫 (WEGD)^[2]、半干法脱硫 (SDFGD)^[3]、以及干法脱硫 (DFGD)^[4] 等, 其中湿法脱硫 (WEGD) 又包括石灰石 (石灰) 湿法脱硫技术和双碱法脱硫技术等, 其脱硫效率一般在 95% 以上.

常见的脱硝工艺包括吸收法、吸附法、选择性非催化还原 (SNCR)^[5] 和选择性催化还原 (SCR) 技术^[6], 其中 SCR 技术因其脱硝效率高 (一般在 90% 以上) 且同时能适用于机动车尾气脱硝等优点而备受关注. 目前 CO_2 的脱除方法包括膜吸收法、燃料电池法、变压吸附法、 CO_2 封存等. CO_2 封存主要有地质封存、地表封存和海洋封存三大类, 其中深层地质封存因可以同时提高甲烷 (CH_4) 的采集得到广泛研究. 这些单独脱除技术设备独立、成本较高、能耗较大, 无法同时将燃煤烟气中的硫氧化物, 二氧化碳和氮氧化物一网打尽. 因此, 开发高效、经济的脱硫脱硝脱碳一体化技术是十分必要的. Li 等^[7] 在流化床反应器中采用 CaO 和飞灰混合物脱除 SO_2 , 从机理的角度研究了 NO_x 的存在对脱硫的影响以及 CO_2 对反应体系的影响. Oh 等^[8] 用 1, 8-二氨基对薄荷烷溶液同时吸收烟气中的 SO_2 、 NO_2 和 CO_2 , 提出用一种吸收剂来实现 3 种气体一体化去除的方法. 这些研究为一体化脱除燃煤烟气中硫碳硝奠定了良好的基础. 本文对燃煤烟气脱硝脱硫脱碳一体化技术的方法和研究现状进行了总结.

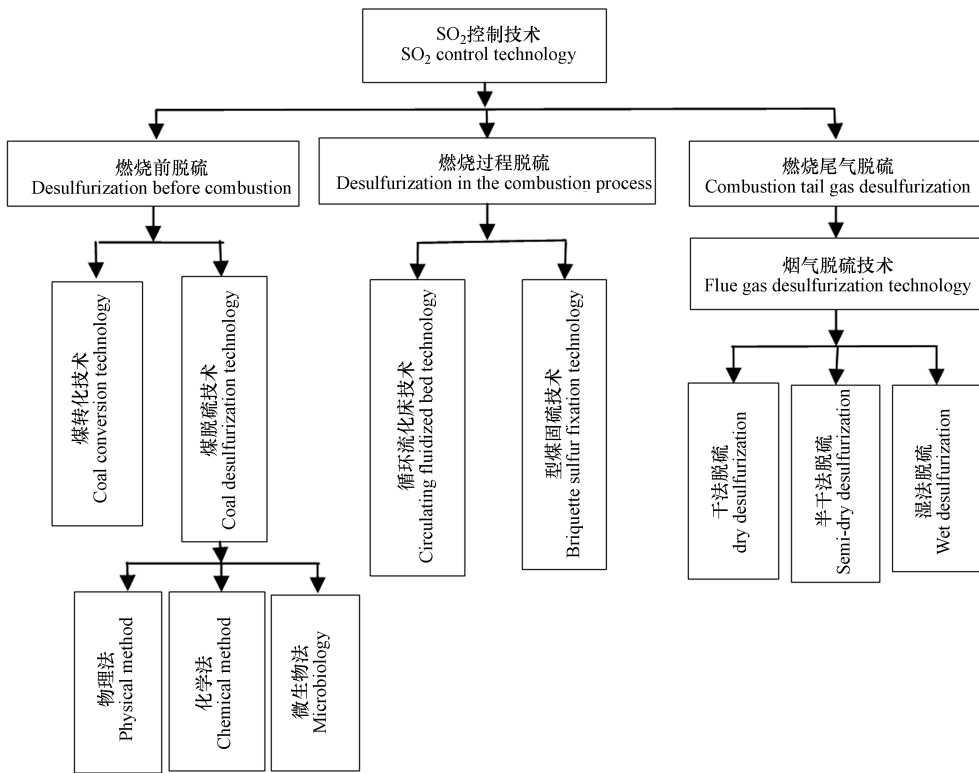


图 2 SO₂ 控制技术分类
Fig.2 SO₂ control technology classification

1 脱硫脱碳脱硝的主要技术(The main technology of desulfurization, decarbonization and denitration)

1.1 吸附法

当 SO_x、NO_x 和 CO₂ 同时存在时, 体系十分复杂, 目前研究较少. 吸附法是去除污染物最为简单和有效的方法之一. 吸附法在去除气体污染物过程中, 主要存在物理吸附和化学吸附, 这两种类型的吸附过程受多种因素的影响, 其中温度影响最大. 吸附法具有低能耗、低成本、操作简单、净化效率高、无二次污染等特点, 因而被广泛应用于脱硫、脱硝以及 CO₂ 的捕集. 目前应用于这项技术的吸附剂主要包括活性炭 (AC)、沸石、硅树脂和介孔氧化铝 (MA) 等. 如图 3 所示, 史杰文^[9] 提出一种基于钙基吸附剂的 CO₂、NO 和 SO₂ 联合脱除路径.

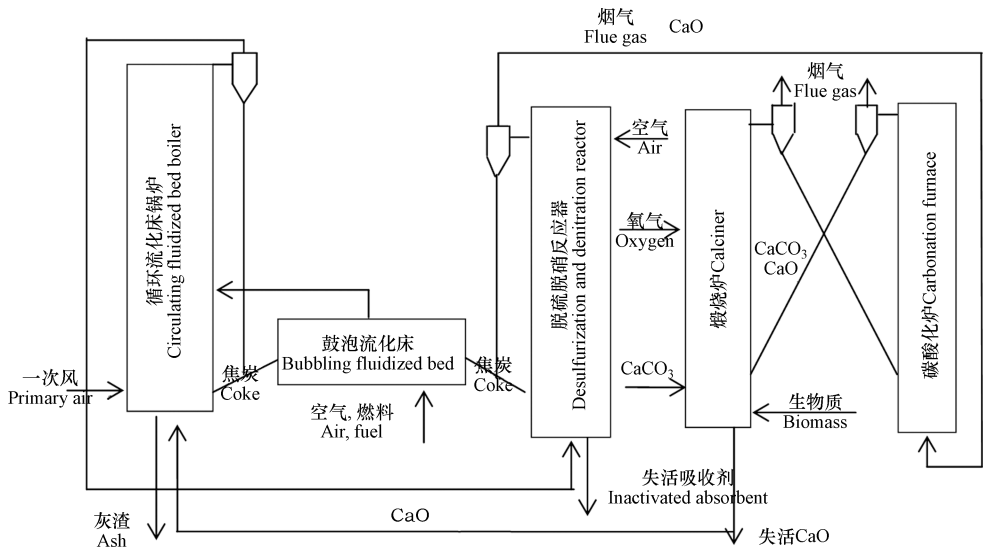


图 3 循环流化床锅炉烟气 CO₂、NO 和 SO₂ 联合脱除方法的工艺流程示意图^[9]
Fig.3 Flow-process diagram of combined removal of CO₂, NO and SO₂ from flue gas of CFB boiler^[9]

Sun 等^[10] 选择了 MOFs、ZIFs 和硅酸盐沸石中的 12 种典型多孔吸附材料用于吸附脱除 SO₂、NO 和 CO₂, 并通过蒙特卡洛模拟等手段研究了多孔吸附材料对 SO₂、NO 和 CO₂ 的吸附效果, 结果表明 Cu-BTC 和 MIL-47 对 SO₂ 有较强的吸附能力, Cu-BTC 是最佳的吸附剂; Mg-MOF-74 对于 SO₂、NO 和 CO₂ 的同时吸附去除效果最佳. Rezaei 小组^[11] 研究 SO_x 和 NO_x 对胺基吸附剂吸附 CO₂ 的影响时发现, 低浓度的 SO₂ 和 NO 可使 CO₂ 的吸附量明显下降, 而 NO 仅使 CO₂ 的吸附量略微降低. 因此要想获得更高的吸附效率, 研究开发合适的吸附材料是关键, 而针对相应的烟气成分制备出高效吸附剂也一直是该领域的研究热点. 探究吸附剂结构、表面物理化学特性等因素对 SO_x、NO_x 和 CO₂ 几种气体共吸附的影响, 对于开发能够共吸附脱除硫碳硝的高效吸附剂至关重要.

1.2 微生物法

微生物法也是去除 SO_x、NO_x 和 CO₂ 的一种技术. 微生物去除 SO_x 的方法包括连续发酵法、溶解 SO₂ 生物去除法、固定化生物细胞法和化学-生物去除法等. 其原理为微生物中的硫酸盐还原菌能利用各种有机物作为电子供体, 使亚硫酸盐和硫酸盐作为最终电子受体而被还原为硫化物. 微生物的生长都需要大量的碳源, 而烟气中 CO₂ 含量最高, 因此利用微生物净化烟气的方法十分具有潜力, 事实证明, 实际烟道气中的 CO₂ 确实可为某些微藻类植物的生长提供大量碳源^[12], 如图 4 所示. 此外, 微藻类的生长速度更快, 约为大多数陆生植物的 10 倍至 50 倍, 具有更高的二氧化碳固定率, 所以利用微藻类植物的光合作用净化烟气中 CO₂ 是一种有潜力的减排工艺. 目前已经对许多用于固定 CO₂ 的微藻物种进行了研究, 如衣藻^[13]、小球藻^[14] 和葡萄球菌^[15], 但是烟道气中含有其它杂质 (SO_x 和 NO_x), 它们可能会抑制微藻类的生长从而导致 CO₂ 固定率下降. SO_x 会降低 pH 从而影响微藻的生长, 通过维持稳定的 pH 值可以削减 SO_x 的抑制作用, 而 NO_x 被氧化后却可以用作氮源来促进微藻的生长. 另外通过固定烟气中的 CO₂ 并利用 NO_x 和 SO_x 作为营养物产生的微藻生物质, 可以作为生产生物燃料和生物基化学品的原料. 除了去除硫氧化物, 氮氧化物和二氧化碳, 使用微藻类去除烟气中的重金属对研究人员也极具吸引力. 总之, 使用微藻同时去除烟道气中的 CO₂、SO_x 和 NO_x 是对环境无害的过程, 并且使得 CO₂ 得到在利用, 是一种很有潜力的烟气净化方法.

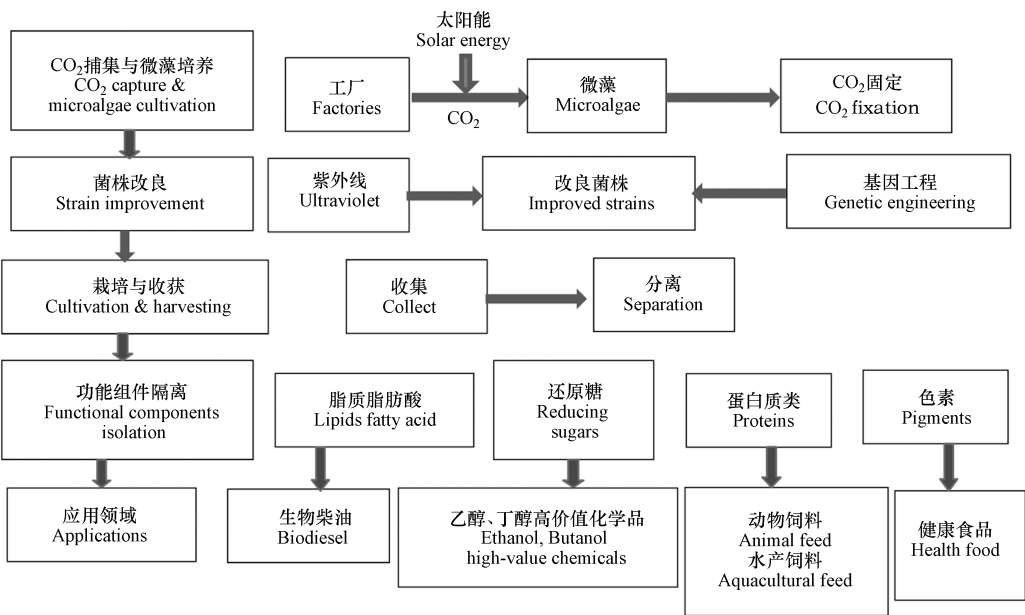


图 4 微藻的生物精炼路线和微藻生物质的应用

Fig.4 Biorefinery route of microalgae and application of microalgae biomass

1.3 溶剂吸收法

溶剂吸收法也可以实现同时去除烟气中多种成分的目的, 烟气中的 SO_x、NO_x 和 CO₂ 溶解在水中都呈酸性, 可以利用溶解显碱性的物质, 使其在溶液中发生中和反应, 从而达到净化烟气的目的. 例如液体循环吸收法提取并资源化烟气中二氧化硫的技术, 能将烟气中的二氧化硫提取出来制酸, 回收硫

资源的同时也满足清洁生产和循环经济发展^[16-17]。另外溶剂吸收法也用于单独去除 NO_x 和 CO_2 ^[18-19]。该技术设备简单,易操作,脱除效率较高,但其系统复杂度高,费用高,占用面积大,能源消耗大,且废液的后续处理也是一大难题,容易造成二次污染,所以需要开发更合适的吸收剂。张佩文^[20]采用不同的方法合成了多种离子液体,结果表明,80%负载比例下的乙酰胺-硫氰酸钠离子液体的吸收效果最好,并且离子液体吸收剂具有价格低廉、操作简单、制备过程简单、吸收量大、原料广泛易得等特点。

1.4 地质封存技术

近年来,深部煤层封存逐渐走进人们的视野,认为在深部煤层中封存二氧化碳是一种有前途的方式。一般认为最理想的封存场所是地下空间,包括含盐水层、油气田和深部不可采煤层。各种二氧化碳封存方案中,在能够提高煤层甲烷采收率的前提下,在不可开采的煤层中进行二氧化碳封存(CO_2 -ECBM)不仅可以在地质时期内封存二氧化碳,而且还有助于提高甲烷(CH_4)的采收率。国际能源机构的温室气体研发计划(IEAGHG)估计,实施二氧化碳封存技术有可能封存约 4880 亿吨的 CO_2 ,并在全球范围内回收 50 万亿立方米的 CH_4 。深部煤层中 CO_2 封存的主要机理是由于煤基质对 CO_2 的吸附能力强,且含有大量的孔隙为储存 CO_2 提供空间。也有研究表示与 CO_2 和 CH_4 相比,燃煤烟道气的成分氮气(N_2)可削弱煤基质膨胀效应。事实证明,注入主要由 CO_2 和 N_2 组成的烟道气有可能降低煤层渗透率并增加 CH_4 的产生^[21-23]。此外,注入烟道气代替纯 CO_2 源,即将掺有燃煤烟气成分(SO_2 和 NO_x)的 CO_2 注入煤层中,可以降低 CO_2 捕集、烟道气脱硫和脱硝的成本,因此备受关注。张登峰等^[24]研究了 SO_2 、 NO 和 CO_2 暴露量对各种等级煤孔隙形态的影响以及 CO_2 与煤的相互作用,结果表明, CO_2 暴露量和 SO_2 暴露量均导致各种等级煤的微孔比表面积和微孔体积减小,这可能与超临界 CO_2 萃取和煤基质溶胀效果有关。通常, SO_2 、 NO 和 CO_2 的暴露量对不同等级的煤孔隙形态的影响在煤层内流体的扩散和吸附性能中起主导作用,因此有必要充分考虑煤的孔隙形态对流体的依赖性。虽然深部煤层被认为是封存 CO_2 的潜在地层,但是目前取得成功的案例非常少,主要是一些技术问题亟待解决,例如深部煤层的储存规律和特征、深部煤层封存 CO_2 的机理和规律、煤层的可注入性问题、合适的注入工艺和注入方案、 CO_2 在煤层中的运移模拟技术等。因此在深部煤层中实现 CO_2 的地质封存仍然需要进行大量的研究工作和工程示范项目的实施。

2 烟气脱硫脱碳脱硝的机理(Mechanism of flue gas desulfurization, decarbonization and denitration)

采用傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱,核磁共振谱 (NMR),漫反射红外傅里叶变换光谱 (DRIFTS),X 射线光电子能谱 (XPS) 和 X 射线吸收近边缘光谱 (XANES) 等技术手段,确定气相中 SO_x/NO_x 分子与多孔固体吸附剂表面之间相互作用,进一步理解反应/吸附机理并确定反应产物。

2.1 SO_x 吸附机理

高温下 SO_x 吸附在钙基吸附剂上,经硫酸化反应生成硫酸钙。反应如下:



SO_2 在活性炭上的吸附相对复杂,涉及到一个冷凝的或物理结合的 SO_2 以及两个化学结合在氧化活性位上的 SO_2 物种。气态 NO 或表面 NO_2 增强了 SO_2 的吸附,表明活性炭表面上吸附的物质之间具有协同作用。对于负载型胺吸附剂,有学者提出了 SO_2 吸附的机理,氨基聚合物上的吸附与 CO_2 吸附相似。反应如下:



此外,Tailor 等^[25]对负载型叔胺吸附 SO_2 的机理进行了研究,并提出两条反应途径,干燥(4)和潮湿(5)条件下 SO_2 与叔胺的相互作用:



2.2 NO_x 吸附机理

NO_x 在固体吸附剂上的吸附机理和选择性催化还原类似,受氧气或水以及温度的影响较大。例如

用 NH₃ 作还原剂, 在 SCR 催化剂上发生的主要反应为:



吸附剂 Cu-ZSM-5 吸附 NO 的实验结果表明, NO 吸附在 Cu-ZSM-5 上的反应顺序为 NO→N₂O₃→N₂O₄→NO₂→NO₃⁻. Bandosz 小组^[26]测试了 Cu-BTC/氧化石墨复合材料在干燥和潮湿条件下的 NO₂ 吸附能力和 NO 保留率. 结果表明, 与 MOFs 和氧化石墨相比, 复合材料在干燥条件下的 NO₂ 穿透能力更强. 通过 FTIR 分析证实上述反应性能的提升是由于材料复合后提高了孔隙率和 NO₂ 在铜上的反应性吸附能力, 从而形成了双齿和单齿硝酸盐化合物, 相应的吸附机理如图 5 所示. Apostolescu 等^[27]使用 DRIFTS 和 TPD 研究了在 50 °C 下 NO₂ 在 Al₂O₃ 上的吸附机理, 结果表明, 吸附相(即在 Al₂O₃ 表面)吸附 NO₂ 产生了 NO₃⁻, 并在气相中生成了 NO. 反应中消耗的 NO₂、解吸的 NO₂ 和生成的 NO 比例为 3 : 2 : 1. 所发生的反应为:

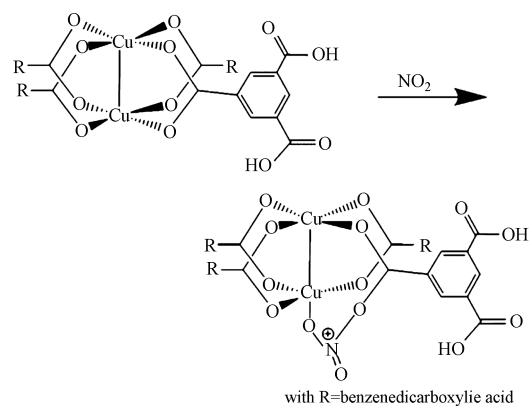
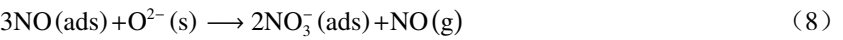


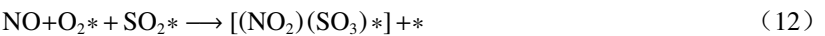
图 5 NO₂ 在 Cu-BTC/氧化石墨复合材料上的吸附机理^[26]
Fig.5 Mechanism of NO₂ adsorption on Cu-BTC/graphite oxide composite^[26]

2.3 CO₂ 吸附机理

钙基吸收剂吸收 CO₂ 主要生成碳酸盐, 吸收过程分成化学反应阶段控制(快速反应)和产物层扩散控制(慢速反应)两个阶段. 快速化学反应的持续时间小于 1—3 min, 其特征是 CO₂ 在钙基吸收剂颗粒的表面进行反应, 生成厚度在 30—50 nm 之间的 CaCO₃ 薄膜, 覆盖在钙基吸收剂的表面^[28]. 扩散控制阶段的时间相对快速化学反应阶段慢得多.

2.4 SO_x、NO_x 和 CO₂ 共吸附机理

刘海艳等^[29]在研究活性炭吸附燃煤烟气中 SO_x、NO_x 和 CO₂ 时发现, SO_x、NO_x 和 CO₂ 在吸附过程中存在竞争关系, 主要是对活性位的竞争, 主要发生的反应如下:



* 表示活性位

3 常见的 SO_x 、 NO_x 和 CO_2 吸附剂(Common SO_x 、 NO_x and CO_2 adsorbent)

迄今为止, 在多孔固体材料表面吸附小分子气体是目前最先进的气体分离和净化技术, 是一种经济有效的潜在替代方法. 已经有大量的固体吸附剂被用于 SO_x 和 NO_x 的去除, 金属氧化物、沸石、钙基吸附剂和活性炭是使用最广泛的材料. 除了这些传统的吸附剂, 金属有机框架(MOFs)和杂化有机无机材料(负载的胺吸附剂等)等新型材料近期也备受关注. 吸附材料本身的吸附能力、选择性、动力学以及再生能力等属性会极大地影响其反应性能和应用经济性, 因此吸附剂材料的选择是吸附系统设计中至关重要的一步.

3.1 沸石

沸石是沸石族矿物的总称, 是一种含水和碱金属的铝硅酸盐矿物. 沸石可分为天然沸石和合成沸石两大类, 天然沸石在地壳中分布广泛, 现已发现的天然沸石约 40 多种, 因其性质特殊而广泛应用于建筑材料. 人工合成沸石具有良好的孔隙结构和独特的表面特性, 适用于许多种分子分离和反应. 天然沸石和合成沸石已被广泛用作催化剂, 吸附剂和膜. 沸石吸附剂在过去作为可再生材料被广泛用于取代常规的不可再生吸附剂, 沸石用于烟道气清理(即去除 SO_x 、 NO_x 和汞), 例如用天然沸石代替活性炭进行烟气脱硫. 相关研究结果表明当加热到 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时被活化的天然沸石具有最大的吸附容量, 天然沸石的应用大大降低了烟气脱硫的费用. Shi 等^[23] 以沸石为吸附剂, 利用 PSTA(变压变温吸附法) 在 $1000\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 的示范电厂进行烟气脱除 CO_2 试验, 能达到 90% 的脱除效率, 且吸附剂在连续运行 2000 h 后吸附效率并没有明显下降, 但吸附温度需要控制在 $50\text{ }^\circ\text{C}$. 最近 Liu 等^[30] 研究表明沸石(如硅沸石、X 沸石和 Y 沸石)可以去除单组分 SO_x/NO_x , 也可以利用 NaX 沸石去除多组分 $\text{SO}_x/\text{NO}_x/\text{CO}_2$. Deng 等^[31] 通过离子交换实验制备了一系列离子交换的 NaX 沸石, 提升了 NaX 沸石吸附剂的提纯性能, 并通过 N_2 孔隙率法、XRD、XPS 等分析技术, 发现 K-NaX 沸石在共同去除 SO_2 , NO 和 CO_2 实验中表现出最佳效果.

3.2 钙基吸附剂

钙基吸附剂如石灰、石灰石和白云石等被广泛用于去除烟气中的硫氧化物. 这些天然矿物质资源丰富, 价格低廉, 这类吸附剂对于以干燥方式为基础的脱硫方法很有吸引力. 钙基吸附剂捕获 CO_2 发生的反应是碳酸化反应, 这种反应是高度放热反应, 可能有效弥补因捕获 CO_2 而消耗的能量, 同时初步经济分析表明, 这一吸附过程在材料成本方面具有很强的优势. 此外, 钙基吸附剂在两步循环碳化/煅烧过程(通常在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行)去除二氧化碳中也受到广泛关注, 例如部分硫酸盐石灰石可以通过石灰石的煅烧/硫酸化/碳化过程被 CO_2 活化^[32]. Lu 和 Smirnotis^[33] 研究了 SO_2 对钙基吸附剂吸附 CO_2 的影响, 他们认为 CO_2 与 SO_2 会在吸附剂表面形成碳酸盐与硫酸盐, SO_2 会使吸附剂对 CO_2 的吸附容量降低. 因为在吸附过程中, SO_2 与 CO_2 会产生竞争吸附, 即会发生硫酸化反应和碳酸化反应的竞争反应, 由于碳酸化反应是可逆的, 而硫酸化反应不可逆, 所以导致金属氧化物吸附 CO_2 的能力下降.

目前钙基材料主要存在的问题是吸附剂颗粒的烧结会导致碳酸化反应可逆性丧失. Chen 等^[34] 发现对石灰石和白云石进行预热处理, 其活性和耐久性会得到很大提高. 章晓彤等^[35] 总结了 6 种钙基吸附剂的改性方法, 即添加有机酸、添加氯化氢、添加高熔点金属氧化物(MgO 和 MnO_2)、在煅烧和碳酸化阶段加入蒸汽、通过高强度的声波脉、燃烧生物柴油的副产品, 并分析了 6 种改性方法的优缺点, 研究了提高钙基吸附剂循环捕集 CO_2 能力的途径.

3.3 金属氧化物

除氧化钙外, 过去在去除 SO_x 的应用中还广泛研究了其他金属氧化物. 但由于 SO_x 吸附后会在吸附剂表面产生稳定存在的盐化合物, 导致吸附剂快速失活, 降低 SO_x 去除能力, 这一点直接限制了该类吸附剂的实际应用. 在 Mathieu 等^[36] 将金属氧化物分为单氧化物、混合氧化物和负载型氧化物, 详细讨论了各类金属氧化物吸附剂去除 SO_x 的情况. 结果表明基于二氧化硅的吸附剂是去除 SO_x 杂质的潜在选择, 这是由于该类吸附剂具有高表面积并且二氧化硅对 SO_x 具有的固有惰性. 相较于 SO_x , 只有少量集中于使用金属氧化物去除 NO_x 的研究. Karlsen 等^[37] 建立的嵌入式簇模型已用于确定整个碱土金属氧化物序列(MgO - BaO)上 NO_x (NO_2 , NO_3), SO_x (SO_2 , SO_3)以及 CO_2 的吸附结构和能量, 结果表明吸附物在吸附剂表面的稳定性取决于基质的碱性, 所以顺序为 $\text{MgO} < \text{CaO} < \text{SrO} < \text{BaO}$. Rodrigues 等^[38]

表明, CO_2 和 NO_2 会竞争相同的捕获位, 此外, 硫也是燃料中的微量污染物, 当活性位点暴露于 SO_x (SO_2 和 SO_3) 时, 形成的稳定的亚硫酸盐和硫酸盐会相互竞争并抑制硝酸盐的形成。

3.4 活性炭

活性炭是具有非常高的孔隙率和表面积的微晶非石墨形式的碳, 这使其成为用于去除水、气、固中杂质的理想吸附剂。活性炭具有发达的细孔结构和巨大的内表面积, 并且具有耐热性、耐酸性、耐碱性强的特点, 所以可用作催化剂载体。在过去的研究中, 活性炭基吸附剂因其高吸附能力、快速吸附动力学、高疏水性、可再生性、低成本以及热稳定和机械稳定性等特性已被广泛用于 SO_x 与 NO_x 的吸附研究。活性炭的质地和表面特性显著影响捕获效率。椰维炭是以椰壳为原料, 经高温活化、碳化处理, 同时负载光触媒、碳纤维而成的一种新型活性炭, 其对有机气体吸附能力比普通活性炭高 5 倍以上, 吸附速率更快。Yi 等^[39] 在温度 (323 K) 下对椰子壳活性炭 (SAC) 和煤基活性炭 (CAC) 进行了 SO_2 、 NO 和 CO_2 的吸附平衡测试。结果表明, 在 SAC 上的吸附亲和力顺序依次为 $\text{SO}_2 > \text{CO}_2 > \text{NO} > \text{N}_2$, 在 CAC 上的吸附亲和力顺序为 $\text{SO}_2 > \text{NO} > \text{CO}_2 > \text{N}_2$ 。同时通过扩展的 Toth 模型预测了不同烟气组分的竞争性吸附, 两种吸附剂的吸附量都遵循 $\text{CO}_2 > \text{N}_2 > \text{SO}_2 > \text{NO}$ 的顺序。在多组分吸附中, SAC 具有比 CAC 更好的吸附性能。

在单组分 SO_x/NO_x 去除方面, 具有碱性表面的活性炭对于有效去除 SO_2 是首选。此外, 研究人员观察到活性炭结构中存在的酚基和内酯基在吸附 SO_2 过程中起重要作用。在同时脱除 SO_x 和 NO_x 方面, 如果使用裸露的活性炭(或活性炭纤维)作为吸附剂, 则应通过两步法进行 SO_x 和 NO_x 去除, 首先将含有 SO_x 和 NO_x 的烟气通入反应器, 在反应器的初始阶段先捕获 SO_x , 避免了 SO_x 对 NO_x 的捕获产生不利影响, NO_x 在接下来的步骤中被去除。通过使用混合催化剂-吸附剂系统(例如复合金属氧化物活化的碳材料)可以将该技术简化为单步工艺。在这方面, 例如 V_2O_5 , CuO , Fe_2O_3 , MnO_2 , Cr_2O_3 和 CeO_2 等金属氧化物已经掺入活性炭载体中进行分离处理过程。在研究的负载型催化剂-吸附剂系统中, 发现 V_2O_5 活化的碳吸附剂与裸碳载体相比, 在低温下显示出更高的去除效率。

3.5 固体胺基吸附剂

固态胺基吸附剂通常由两种方法制得: 一种是通过接枝方法将氨基嫁接到载体表面; 另一种是通过浸渍的方法将有机胺负载到载体上。接枝法是利用化学键将氨基接枝到载体表面, 从而改善氨基在载体上的分散状况, 并提高固态胺基吸附剂的热稳定性。但是接枝法制备的固态胺基吸附剂受限于氨基的接入量较少且无法控制, 使得吸附剂对 CO_2 的吸附量较低。另外负载型胺基吸附剂作为一种新兴的杂化有机-无机吸附剂, 由于其固有的对酸性气体(特别是 CO_2) 的高吸附能力, 与纯液体胺类吸附剂相似, 已经引起人们利用该类催化剂对烟道气进行捕集的关注^[40]。但是, 这些固体负载型胺基吸附剂容易受到烟道气污染物(例如 SO_x 和 NO_x 杂质) 中毒的影响。已证明 SO_x 和 NO_x 与大多数胺基是不可逆地结合。典型的胺杂化材料是通过用氨基聚合物(如聚(乙烯亚胺)(PEI))浸渍中孔载体或将胺基(如氨基硅烷)共价束缚在表面上而制得的。

在单组分 SO_x/NO_x 去除方面, Diaf 等^[41] 研究了弱酸性气体(如 CO_2 、 SO_2 、 NO_2 和 NO) 在含胺聚合物吸附剂上的吸附作用, 并探讨了胺结构对酸性气体吸附和吸附-解吸反应的热可逆性的影响。研究结果表明捕获过程的热可逆性按 $\text{CO}_2 > \text{SO}_x > \text{NO}_x$ 的顺序降低。Khatri 小组^[42] 的一项研究评估了接枝胺的 SBA-15 二氧化硅的 SO_2 吸附能力及其对 CO_2 吸附能力的影响, 结果表明 SO_2 不可逆地吸附在材料上, 阻止了活性胺位点对随后的 CO_2 吸附, 从而降低了 CO_2 吸附能力。在多组分 $\text{SO}_x/\text{NO}_x/\text{CO}_2$ 去除方面, 已经有一些文献针对 SO_x 、 NO_x 和 CO_2 在胺吸附剂上的多组分吸附进行了研究讨论。在 SO_2 和 NO 气体杂质存在的情况下, 对四乙烯五胺 (TEPA) 官能化的 KIT-6 二氧化硅吸附剂的 CO_2 吸附性能进行了研究, 结果发现当吸附剂暴露在低于 0.03% 的 SO_2 气氛中时, 该吸附剂的 CO_2 吸附容量会发生变化; 而吸附剂暴露在低于 0.04% 的 NO 气氛中时, 其吸附能力未收到影响。此外, 该材料在 120 °C 下经过 10 个循环后依然显示出强稳定性(即保留了其对 CO_2 的吸附能力)。最近, Rezaei 和 Jones^[43-44] 评估了负载型胺基吸附剂对 SO_2 、 NO 和 NO_2 的吸附能力以及它们对吸附剂吸附 CO_2 能力的影响, 结果表明吸附材料的 CO_2 容量在暴露于 NO 后几乎保持不变。

3.6 金属有机框架 (MOFs)

因具有表面化学功能可调控且比表面积大的特点,金属有机框架(MOFs)最近一直被看作是高效气体分离技术的基础,并且成为了学者们深入研究的重点.到目前为止,剑桥结构数据库中已注册了6000多种 MOFs.这些三维材料由金属离子或离子簇组成,这些离子或离子簇利用有机连接子通过强共价键连接在一起.与沸石和碳基材料不同,文献中关于使用 MOFs 吸附 SO_x 和 NO_x 的研究仍然很少,表 2 列出了一些相关研究.其中 Cu-BTC 是研究较多的,并且已经应用于烟气的净化,Sun 等^[10]通过蒙特卡洛模拟等手段研究了 12 种典型多孔吸附材料对 SO₂、NO 和 CO₂ 的吸附效果,结果表明 Cu-BTC 和 MIL-47 对 SO₂ 有较强的吸附能力,Cu-BTC 是最佳的吸附剂;Mg-MOF-74 对于 SO₂、NO 和 CO₂ 的同时吸附去除效果最佳.Yu Jiamei 等^[45]研究了 SO₂ 对 Cu-BTC(HKUST-1)捕捉 CO₂ 的影响,他们证明烟道气中 SO₂ 的存在会对 CO₂/N₂ 选择性产生轻微影响,特别是在较高压力下.Britt 等^[46]在 25 ℃ 下通过一系列实验,系统地研究了几种 MOFs 材料选择性吸收 SO₂ 的动态性能.发现 Zn-MOF-74 显示出最高的穿透能力,并且吸附容量是典型的市售活性炭的吸附容量的 6 倍.尽管 MOFs 材料的吸附容量高,但仍需要调整其稳定性,这限制了它在许多气体分离过程中的应用.例如,Cu-BTC(HKUST-1)在高于 70 ℃ 的温度下在蒸汽条件下会发生骨架坍塌.

表 2 已应用于吸附 SO_x 和 NO_x 的 MOFs
Table 2 MOFs have been applied to SO_x and NO_x adsorption

吸附剂 Adsorbent	混合气体/% vol Gas mixture	系统 System	温度/℃ <i>T</i>	吸附量/(mmol·g ⁻¹) Adsorption capacity
Ba/Cu-BTC	0.1%/6%O ₂ /He	plug flow reactor	<400	2.4
FMOF-2	0.5 bar SO ₂	volumetric system	25	1.4
MOF-5	1% SO ₂ /N ₂	fixed-bed reactor	25	1.0
MOF-74	1% SO ₂ /N ₂	fixed-bed reactor	25	3.0
MOF-177	1% SO ₂ /N ₂	fixed-bed reactor	25	<1.0
MOF-199	1% SO ₂ /N ₂	fixed-bed reactor	25	0.5
IRMOF-62	1% SO ₂ /N ₂	fixed-bed reactor	25	6.0<1.0
Cu-BTC/graphite oxide	0.1%NO ₂ /N ₂	fixed-bed reactor	25	2.1
CPO-27-Ni	1 bar pure NO	gravimetric system	25	7.0
Cu-BTC	1 bar pure NO	gravimetric system	25	3.0
MIL-88A(Fe)	1 bar pure NO	gravimetric system	30	2.5
UiO-66	0.1%NO ₂ /N ₂	fixed-bed reactor	25	1.1
UiO-67	0.1%NO ₂ /N ₂	fixed-bed reactor	25	1.8
Cu-BTC	0.1%NO ₂ /N ₂	fixed-bed reactor	25	1.7
Cu-BTC/graphite oxide	0.1%NO ₂ /N ₂	fixed-bed reactor	25	1.8

在多组分 SO_x/NO_x/CO₂ 去除方面,最近 Sun Weizhen 等^[10]进行了分子模拟研究,以计算方式筛选出多孔 MOFs 和沸石以去除烟道气中的 SO₂ 和 NO_x.根据它们的计算筛选结果,Mg-MOF-74 被认为是可同时从干烟气混合物中去除 CO₂,SO₂ 和 NO_x 的最具潜力的吸附剂,其较高的二氧化碳吸收量可归因于其更大的四级矩和更高的极化率.Zhao 等^[47]利用 MIP 吸附剂分离 CO₂ 时,发现 CO₂ 的吸附会受到 SO₂ 的强烈影响,但水蒸气、O₂ 和 NO 的影响可以忽略.

4 吸附剂吸附 SO_x、NO_x 和 CO₂ 的主要影响因素(The main influencing factors on the adsorption of SO_x、NO_x and CO₂ by adsorbents)

影响吸附剂吸附 SO_x/NO_x/CO₂ 的因素相当复杂,吸附剂本身的性质、助剂的添加、吸附的温度、烟气的成分(如水蒸气、氧气、重金属)以及 SO_x/NO_x/CO₂ 几种成分的比例等对吸附效果有很大的影响.黄彬^[48]制备了一系列无机盐改性的活性氧化铝吸附剂,并且分别考察了碳酸钾浸渍液浓度、焙烧

温度、吸附温度、氧气含量和水蒸气含量等因素对硫碳硝共吸附的影响规律. 结果表明, 碳酸钾浸渍液浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 负载量为 35% 时, 共吸附效果最好. 碱性氧化铝对 SO_2 和 NO 均显示出较好的吸附效果, 但对于 CO_2 的吸附能力仍有待提高. 在研究了吸附温度对碱性氧化铝吸附剂同时吸附脱除 3 种气体的影响时, 发现吸附温度对活性氧化铝共吸附 SO_2 、 NO 和 CO_2 效果的影响有不同的规律. 在共吸附体系中, 由于硫碳硝三种气体都是酸性气体, 三种气体会在改性活性氧化铝吸附剂表面的碱性活性吸附位上产生竞争吸附作用. 低温时, 物理吸附作用占主导地位, 因此当温度由 40°C 升高到 75°C 时的吸附容量首先下降; 当温度超过 70°C 时, SO_2 的化学吸附转变为主要的吸附方式, 随着温度的升高 SO_2 的吸附容量开始升高; 当温度超过 175°C 时, SO_2 吸附容量的再次下降. 说明了吸附温度对吸附的效果影响相当大.

Wen 等^[49]用共沉淀法制备了 3 种混合氧化物催化剂 CuMgAlO (Cu-cat)、 CeMgAlO (Ce-cat) 和 CuCeMgAlO (CuCe-cat), 并且测试了在一定条件下同时催化去除 NO_x 、 SO_x 和 CO 的性能. 发现 CuCe-cat 是一种同时包含铜和铈的混合氧化物催化剂, 铜和铈之间的协同作用促使催化剂在 O_2 存在下对 NO 的还原具有极高的活性, 具有很强的抗水和抗硫能力, 并且对 CO 的氧化能力很强. 而 CuCe-cat 能同时吸附 NO_x 和 CO , 这是因为 CuCe-cat 在 750°C 下煅烧, 晶格中的某些 Ce^{4+} 离子可以被铜离子替代, 从而导致大量的 Cu^+ 离子和氧空位的产生, 它们分别成为 CO 和 NO 吸附的活性位. O_2 的添加增加了 CuCe-cat 的 NO 转化率, 因为它会将某些 Cu^+ 离子氧化为对 NO 吸附具有活性的 Cu^{2+} 离子. H_2O 对 NO 和 CO 转化率影响的不同源自催化剂对水煤气变换反应的不同活性. SO_2 的存在提高了 CO 转化率, 并且在 720°C 下对 CuCe-cat 的 NO 转化率没有不利影响, 但它显著降低了 Cu-cat 和 Ce-cat 的 NO 和 CO 转化率. 因此, 在选择吸附剂时要考虑诸多因素, 才能取得理想的吸附效果.

5 吸附剂再生(Adsorbent regeneration)

为了减少烟气的处理成本, 对吸附剂进行循环使用是一个很重要的方法, 所以在选择吸附剂时, 吸附剂再生性能是至关重要的. 吸附剂的再生方法有加热解吸再生法、降压或真空解吸再生法、超声再生法、微波辐射再生法、电化学再生法、生物再生法、湿式氧化再生法等. 其中比较成熟的再生方法有加热解吸再生法、电化学再生法和生物再生法. 但是加热解吸再生法在较高的温度时会一定程度上破坏吸附剂的表面结构, 当温度过高时, 吸附剂会永久的失去活性. 张佩文等^[20]研究了制备的离子液体负载材料的回收和循环使用效果, 在温度为 30°C , 压力为 1 atm 的条件下, 将 SO_2 气体以稳定的流速通入盛有离子液体负载材料的大玻璃管中, 30 min 后反应达到吸附平衡; 在温度为 80°C , 真空减压为 4.24 kPa 的条件下, 对吸收 SO_2 后的离子液体负载材料进行解析实验, 60 min 后解析完全, 发现解析后的离子液体与制备的离子液体对 SO_2 的吸收效果几乎一样. 黄彬^[48]利用加热解吸再生法, 对乙酰胺-硫氰酸钠负载材料进行解析, 并且循环使用 5 次, 发现其对 CO_2 的吸收效果不变.

6 总结与展望(Summary and outlook)

与空气污染和环境问题相关的公众关注已驱使全球许多学者通过开发更有效的材料和工艺来实现烟道气的净化. 通过吸附作用净化烟气已被证明是解决当前技术在经济和环境方面问题的一种有效的途径. 本文对燃煤烟气脱硫脱硝脱碳一体化技术的研究现状进行了汇总和分析, 着重针对吸附材料、吸附机理以及尚待解决的问题进行了总结.

(1) 需要开发物理、化学和结构特性更优且净化性能更好的新型材料. 目前大多数的吸附剂材料已显示出对气态 SO_x 、 NO_x 和 CO_2 有较好的吸附效率, 但很多固体吸附剂缺乏长期稳定性、适用操作条件范围狭窄、合成成本高、同时去除多种杂质气体的能力有限.

(2) 干吸附技术是一种可实现多种污染物共同净化且有巨大潜力的净化方法. 但想要达到这一目的, 要克服许多技术和经济障碍. 目前最新研究结果表明, 杂化有机-无机材料和 MOFs 为干吸附技术的设计和结构修改提供了新的思路. 但是这些材料的稳定性有限且不稳定的原因尚不清楚. 已经报道的各种改性和未改性吸附剂对 $\text{SO}_x/\text{NO}_x/\text{CO}_2$ 吸附能力都很高, 但仍然需要开发能够同时去除各种酸性物质的稳定吸附剂. 这也为应用于烟气净化的新材料开发带来了挑战.

(3) 由于很多烟气净化在相对较高的温度下运行, 尤其是捕集 NO_x 。目前已经开发出较多的吸附剂能在相对较低的温度下与 SO_x 、 NO_x 和 CO_2 相互作用。但是各项研究未能实现传统吸附剂材料在低温下吸附性能的提升, 所以未来必须做更多的工作来提高吸附剂在较低温度下的选择性、容量和吸收率。

(4) 吸附材料的长期稳定性。尽管去除 $\text{SO}_x/\text{NO}_x/\text{CO}_2$ 的能力至关重要, 但这并不是固体吸附剂唯一重要的性能参数。目前已经有许多具备较高选择性和高 $\text{SO}_x/\text{NO}_x/\text{CO}_2$ 容量固体吸附剂的相关研究报道, 但很少有吸附材料经过多次吸附和解吸循环后依然具备稳定性的报道。因此, 就稳定性而言, 仍然需要发现大量的新型材料。从经济角度看, 最重要的是吸附剂在长时间的循环操作中能够保持其容量。此外, 由于烟道气中含有大量的水, 因此吸附剂材料还需要能够在相应的湿度条件下很好的去除酸性气体。同时, 其它影响因素, 如成本、物理特性、热稳定性和化学稳定性等也直接决定了特定分离技术吸附剂材料的选择。

总之, 能够有效去除燃煤烟气中酸性气体的材料的设计和改性具有很大的发展前景。尽管取得了一定的成果, 但仍有许多技术尚未开发, 需要加以探索。

参考文献 (References)

- [1] 鱼智霞, 曹国良, 安文辉, 等. 中国区域2020和2030年的 SO_2 和 NO_x 排放总量情景预测 [J]. 环境工程学报, 2017, 11(4): 2355-2362.
YU Z X, CAO G L, AN W H, et al. Scenarios prediction for the emissions of SO_2 、 NO_x in the year of 2020 and 2030 in China mainland [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(4): 2355-2362 (in Chinese).
- [2] BIAN J, ZHANG Q, MIN X, et al. Modified clinoptilolite catalysts for seawater flue gas desulfurization application: preparation, characterization and kinetic evaluation [J]. Process Safety & Environmental Protection, 2016, 101: 117-123.
- [3] LI Y, YI H, TANG X, et al. Study on the performance of simultaneous desulfurization and denitrification of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ composites [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 304: 89-97.
- [4] CHEN Z, DONG H, YU H, et al. In-situ electrochemical flue gas desulfurization via carbon black-based gas diffusion electrodes: performance, kinetics and mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 307: 553-561.
- [5] HU Z F, JIANG E C, MA X Q. Numerical simulation on operating parameters of SNCR process in amunicipal solid waste incinerator [J]. Fuel, 2019, 245: 160-173.
- [6] YE B, LEE M, JEONG B, et al. Partially reduced graphene oxide as a support of Mn-Ce/ TiO_2 catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. Catalysis Today, 2019, 328: 300-306.
- [7] LI Y, LOH B C, MATSUSHIMA N. Chain reaction mechanism by NO_x in SO_2 removal process [J]. Energy & Fuels, 2001, 16(1): 155-160.
- [8] OH K J, MIN B M, KIM S S, et al. Simultaneous absorption of carbon dioxide, sulfur dioxide, and nitrogen dioxide into aqueous 1, 8-diamino-pmenthane [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2011, 28(8): 1754-1760.
- [9] 史杰文. 基于钙基吸收剂的 CO_2 、 SO_2 和 NO 联合脱除研究[D]. 济南: 山东大学, 2018.
SHI J W. Study on combined removal of CO_2 、 SO_2 and NO based on calcium-based absorbent[D], Jinan: Shan Dong University, 2018 (in Chinese).
- [10] SUN W Z, LIN L C, PENG X, et al. Computational screening of porous metal-organic frameworks and zeolites for the removal of SO_2 and NO_x from flue gases [J]. AIChE Journal, 2014, 60: 2314-2323.
- [11] FATEME R, CHRISTOPHER W J. Stability of supported amine adsorbents to SO_2 and NO_x in postcombustion CO_2 capture. 1. single-component adsorption [J]. Industrial Engineering Chemistry Research, 2013, 52(34): 12192-12201.
- [12] HONG W Y, SHIH H H, CHUN Y C, et al. CO_2 , NO_x and SO_x removal from flue gas via microalgae cultivation: a critical review. [J]. Pubmed, 2015, 10(6): 829-839.
- [13] HO S H, NAKANISHI A, YE X, et al. Optimizing biodiesel production in marine *chlamydomonas* sp. JSC4 through metabolic profiling and an innovative salinity-gradient strategy [J]. Biotechnology for Biofuels, 2014, 7(1): 97-113.
- [14] Chiu S Y, KAO C Y, CHEN C H, et al. Reduction of CO_2 by a high-density culture of *chlorella* sp. in a semicontinuous photobioreactor [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(9): 3389-3396.
- [15] YOO C, JUN S Y, LEE J Y, et al Selection of microalgae for lipid production under high levels carbon dioxide [J]. Bioresour. Technol, 2010, 101(1): S71-S74.
- [16] 李华. 溶剂法脱除烟气中 SO_2 、 NO_x 的基础研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2002.
LI H. Studies on foundation of removal SO_2 , NO_x from flue gas with organic absorbent[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2002 (in Chinese).
- [17] ZHAO Y, HAO R L, WANG T H, et al Follow-up research for integrative process of pre-oxidation and post-absorption cleaning flue gas: Absorption of NO_2 , NO and SO_2 [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 273: 55-65.
- [18] MONOJ K M, HEMENT K B, PRACHI V. Progress and trends in CO_2 capture/separation technologies: A review [J]. Energy, 2012, 46(1): 431-441.
- [19] CHIEN T W, HSIN C, HSUEH H T. Spray scrubbing of the nitrogen oxides into NaClO_2 solution under acidic conditions [J]. Journal of Environmental Science & Health Part A, 2001, 36(4): 403-414.
- [20] 张佩文. 多孔材料负载离子液体在吸收 SO_2 、 NO_2 、 CO_2 中的应用[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2019.

- ZHANG P W. Application of porous material loaded ionic liquids in absorption of SO_2 , NO_2 , CO_2 [D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology (in Chinese).
- [21] PINI R, OTTIGER S, STORTI G, et al. Prediction of competitive adsorption on coal by a lattice DFT [J]. Adsorption-Journal of the International Adsorption Society, 2010, 16(1-2): 37-46.
- [22] MAZUMDER S, WOLF K H A A, HEMERT P V, et al. Laboratory experiments on environmental friendly means to improve coalbed methane production by carbon dioxide/flue gas injection [J]. Transport in Porous Media, 2008, 75(1): 63-92.
- [23] SHI J Q, DURUCAN S, FUJIOKA M, et al. A reservoir simulation study of CO_2 injection and N_2 flooding at the Ishikari coalfield CO_2 storage pilot project [J]. Japan Greenhouse Gas Control, 2008, 2: 47-57.
- [24] ZHANG D, ZHANG J, HUO P, et al. Influences of SO_2 , NO , and CO_2 exposure on pore morphology of various rank coals: Implications for coal-fired flue gas sequestration in deep coal seams [J]. Energy & Fuels, 2016, 30(SPEC.): 5911-5921.
- [25] TAILOR R, AHNADALINEZHAD A, SAYARI A. Selective removal of SO_2 over tertiary amine-containing materials [J]. The Chemical Engineering Journal, 2014, 240(6): 462-468.
- [26] LEVASSEUR B, PETIT C, BANDOSZ T J. Reactive adsorption of NO_2 on copper-based metal-organic framework and graphite oxide/metal-organic framework composites [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010, 2: 3606-3613.
- [27] APOSTOLESCU N, SCHRODER T, KURETI S. Study on the mechanism of the reaction of NO_2 with aluminium oxide [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 51(1): 43-50.
- [28] GRASA G, MURILLO R, ALONSO M, et al. Application of the random pore model to the carbonation cyclic reaction [J]. AIChE Journal, 2009, 55(5): 1246-1255.
- [29] 刘海艳. 活性炭共吸附脱除燃煤烟气中硫碳硝的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2013.
- LIU H Y. Study on removal of sulfur, carbon and nitrate in coal-fired flue gas by co-adsorption[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2013(in Chinese).
- [30] LIU Y, BISSON T M., YANG H, et al. Chemical-mechanical bromination of biomass ash for mercury removal from flue gases [J]. Fuel Process Technol, 2010, 91(10): 1175-1197.
- [31] DENG H, YI H, TANG X, et al. Interactive effect for simultaneous removal of SO_2 , NO , and CO_2 in flue gas on ion exchanged zeolites [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(20): 6778-6784.
- [32] LI Y, BUCHI S, GRACE J R. SO_2 removal and CO_2 capture by limestone resulting from calcination/sulfation/carbonation cycles [J]. Energy Fuels, 2005, 19: 1927-1934.
- [33] LU H, SMIRNIOTIS P G. Calcium oxide doped sorbents for CO_2 uptake in the presence of SO_2 at high temperatures [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(11): 5454-5459.
- [34] CHEN Z, SONG H S, PORTILLO N, et al. Long-term calcination/carbonation cycling and thermal pretreatment for CO_2 capture by limestone and dolomite [J]. Energy & Fuels, 2009, 23(3-4): 1437-1444.
- [35] 章晓彤, 李芳芹, 任健兴, 等. 钙基吸附剂的改性 [J]. 上海电力学院学报, 2018, 34(4): 391-394.
- ZHANG X T, LI F Q, REN J X, et al. Modified of calcium-based adsorbents [J]. Journal of Shanghai University of Electric Power, 2018, 34(4): 391-394(in Chinese).
- [36] MATHIEU Y, TZANIS L, SOULARD M, et al. Adsorption of SO_x by oxide materials: A review [J]. Fuel Processing Technology, 2013, 114: 81-100.
- [37] KARLSEN E J, NYEREN M A, PETERSSON L G M. Comparative study on structures and energetics of NO_x , SO_x , and CO_x adsorption on alkaline-earth-metal oxides [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107(31): 7795-7802.
- [38] RODRIGUES F, JUSTE L, POTVIN C, et al. NO_x storage on barium-containing three-way catalyst in the presence of CO_2 [J]. Catalysis Letters, 2001, 72(1-2): 59-64.
- [39] YI H H, WANG Z X, LIU, H Y, et al. Adsorption of SO_2 , NO , and CO_2 on activated carbons: equilibrium and thermodynamics [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2014, 59(5): 1556-1563.
- [40] BOLLINI P, DIDAS S A, JONES C W. Amine-oxide hybrid materials for acid gas separations [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21: 15100-15120.
- [41] DIAF A, BECKMAN E J. Photocrosslinkable polyethylene glycol-based copolymers with enhanced biocompatibility for islet encapsulation [J]. React Polym, 1995, 25: 89-96.
- [42] KHATRI R A, CHUANG S S C, SOONG Y, et al. Carbon dioxide capture by diamine-grafted SBA-15: a combined fourier transform infrared and mass spectrometry study [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44(10): 3072-3778.
- [43] REZAEI F, JONES C W. Stability of supported amine adsorbents to SO_2 and NO_x in postcombustion CO_2 capture. 1. single-component adsorption [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(34): 12192-12201.
- [44] REZAEI F, JONES C W. Stability of supported amine adsorbents to SO_2 and NO_x in postcombustion CO_2 capture. 1. single-component adsorption [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53: 12103-12110.
- [45] YU J M, MY Y G, BALBUENA P B. Evaluation of the impact of H_2O , O_2 , and SO_2 on Postcombustion CO_2 capture in metal-organic frameworks [J]. Langmuir, 2012, 28(21): 8064-8071.
- [46] BRITT D, YAGHI O M, TRANCHEMONTAGNE D. Metal-organic frameworks with high capacity and selectivity for harmful gases [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America., 2008, 105(33): 11623-11627.
- [47] ZHAO Y, SHEN Y, MA G, et al. Adsorption separation of carbon dioxide from flue gas by a molecularly imprinted adsorbent [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(3): 1601-1608.
- [48] 黄彬. 硫碳硝在活性氧化铝上的吸附行为研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2014.
- HUANG B. Study on the adsorption behavior of sulfur carbon nitrate on activated alumina[D], Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2014 (in Chinese).
- [49] WEN B, HE M, COSTELLO C. Simultaneous catalytic removal of NO_x , SO_x , and CO from FCC regenerator [J]. Energy & Fuels, 2002, 16(5): 1048-1053.