

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019060505

许琦, 侯亚芹, 郭倩倩, 等. 活性炭表面含氧官能团对燃煤烟气氮氧化物脱除的影响[J]. 环境化学, 2020, 39(8): 2105-2111.

XU Qi, HOU Yaqin, GUO Qianqian, et al. Effect of oxygen-containing functional groups on the removal of nitrogen oxides from coal-fired flue gas on activated carbon[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(8): 2105-2111.

活性炭表面含氧官能团对燃煤烟气氮氧化物脱除的影响*

许琦¹ 侯亚芹² 郭倩倩² 黄张根^{2**}

(1. 国电电力发展股份有限公司, 北京, 100101; 2. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 煤转化国家重点实验室, 太原, 030001)

摘要 采用HNO₃、H₂SO₄及H₂O₂对煤基活性炭进行氧化改性处理, 研究低温(<250 °C)下NH₃为还原剂的选择催化还原(SCR)NO_x的反应性能。通过元素分析、表面积和孔分布、Boehm滴定、TPD-MS、XPS分析对氧化前后活性炭表面物理化学性质进行分析, 对表面含氧基团含量进行了定性定量研究。结果表明, 与H₂SO₄及H₂O₂处理后相比, 活性炭经HNO₃氧化处理后表面羧基、酸酐和羟基含量明显增加, 在考察温度范围内SCR活性明显提高, HNO₃是最佳氧化剂。含氧基团含量与SCR活性的关联结果表明, 羧基、酸酐和羟基等3种含氧基团对HNO₃改性后活性炭样品的SCR活性提高发挥主要作用。

关键词 活性炭、含氧官能团、表面改性、低温脱硝。

Effect of oxygen-containing functional groups on the removal of nitrogen oxides from coal-fired flue gas on activated carbon

XU Qi¹ HOU Yaqin² GUO Qianqian² HUANG Zhanggen^{2**}

(1. GD Power Development Co., LTD., Beijing, 100101, China; 2. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan, 030001, China)

Abstract: Coal-based activated carbon was oxidized by HNO₃, H₂SO₄ and H₂O₂ and applied to the selective catalytic reduction (SCR) of NO_x at low temperature (<250 °C) with NH₃ as a reducing agent. The physicochemical properties of activated carbon before and after oxidation treatment were characterized by elemental analysis, surface area and pore size distribution, Boehm titration, TPD-MS and XPS analysis, and the content of surface oxygen was studied qualitatively and quantitatively. Results showed that compared with the treatment of H₂SO₄ and H₂O₂, the content of carboxyl, anhydride and hydroxyl in the surface of activated carbon was significantly increased after the oxidation treatment of HNO₃ and SCR activity was improved obviously in the reaction temperature, thus HNO₃ was regarded as the best oxidant reagent. Furthermore, the correlation between the content of oxygen-containing groups and SCR activity indicated that three oxygen-containing groups of carboxyl, anhydride and hydroxyl were found to be mainly responsible for the promoted SCR activity of HNO₃ modified AC.

Keywords: activated carbon, oxygen-containing functional groups, surface modification, low temperature denitrification.

2019年6月5日收稿(Received: June 5, 2019).

* 国家重点研发计划项目(2017YFC0210203)和山西省自然科学基金青年基金(201701D221058)资助。

Supported by the National Key Research and Development Program (2017YFC0210203) and the Shanxi Province Science Foundation (201701D221058).

** 通讯联系人, Tel: (0351) 4043727, E-mail: zghuang@sxicc.ac.cn

Corresponding author, Tel: (0351) 4043727, E-mail: zghuang@sxicc.ac.cn

目前我国燃煤烟气污染物控制取得重大进展,通常采用低氮燃烧+选择非催化还原(SNCR)+选择催化还原脱硝(SCR)+电袋除尘+湿法脱硫+湿式电除尘等的组合技术^[1],但是现有技术普遍存在污染物脱除效果不显著、耗水量大并易产生二次污染、系统操作复杂等问题.为了实现煤炭的绿色、循环经济发展,研发能够实现燃煤烟气多污染物一体化控制的新技术,成为当前迫切的技术需求.活性炭法烟气净化技术可实现多污染物协同治理,是目前最具潜力实现大规模工业应用的烟气净化技术之一^[2-4].国外商业化应用的活性炭脱除多种污染物工艺包括日本的住友重工和三井矿山、德国的 BF 公司和 WKV 公司^[5].如德国 Arzberg 发电厂的烟气量 $4.5 \times 10^5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$,脱硫效率大于 98%,脱硝效率 60%;太钢 3 号烧结机使用日本住友技术处理烟气量 $1.4 \times 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$,脱硫效率大于 98%,脱硝效率约 40%^[6].但该技术主要问题是:反应设备庞大,需要的活性炭用量较大,而且活性炭的移动速率非常高,磨损严重;另外,吸硫后的活性炭再生需加热至 400 °C 以上,然后冷至 150 °C 才能进入脱除反应器,低活性的活性炭再生大幅度增加了运行成本.因此,活性炭法脱除烟气多种污染物技术突破的关键是开发高活性高稳定性的活性炭材料.

近些年来,从工业上投入运行的活性炭烟气净化移动床工艺参数来看,整体上性能和运行状况较好,但在实际操作条件下活性炭单独作为脱硝催化剂活性较低(<40%),因此,为了满足 NO_x 超低排放要求需通过改性来提高活性炭脱硝性能,从而为制备高活性和高稳定性的炭基脱硝催化剂奠定理论基础.

大部分研究者在制备炭基催化剂时,载体活性炭(AC)在负载金属氧化物前经过氧化处理,研究表明表面含氧基团有利于金属氧化物的分散及反应物 NH_3 的吸附,脱硝活性显著提高^[7-8].但 AC 本身也具有一定脱硝活性,经氧化处理后表面含氧基团含量增加,也会对 SCR 催化活性产生影响,有必要对此进行深入研究.Teng 等^[9]研究表明,低硫煤基 AC 经 HNO_3 、 H_2SO_4 氧化处理后脱硝活性提高.Zhu 等^[10]研究表明粘胶基活性炭纤维经 HNO_3 氧化前后脱硝活性变化不明显,但活性炭纤维氧化后负载 CeO_2 脱硝活性明显高于未经氧化直接负载 CeO_2 样品.不同 AC 经氧化处理后对 SCR 反应的影响存在差异,研究表明不同氧化剂对 AC 表面性能的影响不同,进而影响 SCR 反应性能.Boyano 等^[11]研究表明, HNO_3 氧化处理有利于增加 AC 表面羧基和内酯基, H_2O_2 氧化处理有利于增加 AC 表面羟基和羰基.

鉴于以上研究,本文采用 HNO_3 、 H_2SO_4 及 H_2O_2 对煤基活性炭进行氧化处理,考察氧化前后样品 SCR 活性,通过 Boehm 滴定、TPD-MS、XPS 等分析方法对表面含氧基团进行定性定量分析,筛选最佳氧化剂,确定提高活性炭脱硝活性的主要含氧官能团,进而指导高活性和稳定性的低温脱硝催化剂的制备.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 催化剂的制备

实验所用煤基颗粒状活性炭为山西新华化工厂生产,将其研磨筛分至 30—60 目备用(AC).选用 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 、 $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 及 30%wt H_2O_2 分别对 AC 进行氧化改性处理,氧化后样品分别标记为 ACN、ACS 及 ACH.处理方法如下:称取 10 g AC 放置于烧瓶中,加入 50 mL 配置好的氧化剂溶液,在 80 °C 下进行氧化处理 10 h,然后将样品过滤、清洗至洗涤液近中性,最后在 110 °C 下干燥 10 h.改性后样品依据改性试剂不同分别标记为 ACN、ACS 及 ACH.

1.2 催化剂活性测试

催化剂的活性测试在直径为 10 mm 固定床反应器上进行,催化剂质量为 2 g,反应气体组成 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{NO}$ 、 $600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3$ 、3.5%vol O_2 、 N_2 为平衡气.气体流速为 $400 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,空速(GHSV)为 6000 h^{-1} .原料气与反应尾气中 NO 及 O_2 浓度采用燃气分析仪(KM 9106 Quitox, Kane-May International Limited)进行在线检测, NH_3 的浓度采用酸碱滴定法测定. NO 转化率计算方法如下:

$$X_{\text{NO}} = (C_{\text{in}} - C_{\text{out}}) \times 100 / C_{\text{in}}$$

式中, C_{in} 表示 NO 入口浓度, C_{out} 表示反应达到稳定时反应管出口 NO 浓度.

1.3 催化剂的表征

催化剂的表面积和孔分布由吸附仪(Micromeritics, ASAP2020)通过 N_2 吸附法测定,吸附温度

为 77K.

碳、氢、氧、氮、硫等元素分析在德国 Elementar Analysensysteme GmbH 公司的 VarioEL 型号元素分析仪上进行.

催化剂表面酸性基团含量通过 Boehm 滴定方法确定:准确称取 3 份质量为 0.5 g 的样品,分别加入 50 mL $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 溶液,于 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温箱中振荡 24 h,平衡后过滤,准确量取 3 种滤液各 10 mL,过量的碱采用 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 进行中和,通过用去 HCl 量计算样品消耗碱量,对样品表面酸性含氧基团进行定量分析.样品消耗 NaHCO_3 的量为表面羧基含量,样品消耗 Na_2CO_3 的量为表面羧基和内酯基之和,样品消耗 NaOH 的量作为表面羧基、内酯基及羟基的总量.

TPD-MS 分析选用 Ar 为载气,气体流量 $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,由 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $1050 \text{ }^\circ\text{C}$,升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,用 Oministar QMS422 在线检测出口 CO 、 CO_2 .

采用 XPS(X-ray photoelectron spectra)分析样品表面化学组成,分析在 Thermo ESCALAB 250 进行,放射源为单色 Al $\text{K}\alpha$ ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$),功率 150 W.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 SCR 催化活性

由图 1 可以看出,活性炭经 HNO_3 、 H_2SO_4 及 H_2O_2 氧化处理后,脱硝活性变化趋势明显不同.AC 稳态 $\text{NO}\%$ 随反应温度升高逐渐降低,当反应温度升至 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上时,稳态 X_{NO} 维持在 10% 左右.经 $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 处理后样品 ACN 稳态 X_{NO} 随反应温度升高,先降低后升高,反应温度为 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,稳态 X_{NO} 达最低值为 50.40% 左右,当反应温度至 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上时,稳态 X_{NO} 维持在 90% 左右.经 $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 处理后样品 ACS 稳态 X_{NO} 随反应温度升高,同样先降低后升高,不同的是当反应温度为 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,稳态 X_{NO} 达最低值为 15.00%,当反应温度高于 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,稳态 X_{NO} 随反应温度升高而增大,当反应温度为 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,稳态 X_{NO} 为 58.80%,与该催化剂 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 下稳态 X_{NO} 相当.经 H_2O_2 氧化处理后样品 ACH 稳态 X_{NO} 随反应温度变化趋势与 AC 相似,随反应温度升高逐渐降低,当反应温度高于 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,稳态 X_{NO} 趋于稳定数值,且各温度点 X_{NO} 与 AC 差别不大,均约为 10%.

AC 随反应温度升高稳态 X_{NO} 逐渐降低,反应温度在 $150\text{--}250 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,稳态 X_{NO} 维持在 10% 左右.氧化处理后的 ACN、ACS,稳态 X_{NO} 随反应温度升高,出现先降低后升高的变化趋势,表明在不同反应温度下催化剂表面可能遵循不同 SCR 反应机理,或者不同温度下 SCR 速率控制步骤存在差异^[12-15].反应温度较低时,稳态 X_{NO} 较高主要由于反应物在催化剂上的吸附,反应温度较高时 ($>150 \text{ }^\circ\text{C}$),表面主要进行的 SCR 反应,AC 经氧化处理后表面丰富的含氧基团促进了表面 SCR 反应的进行.

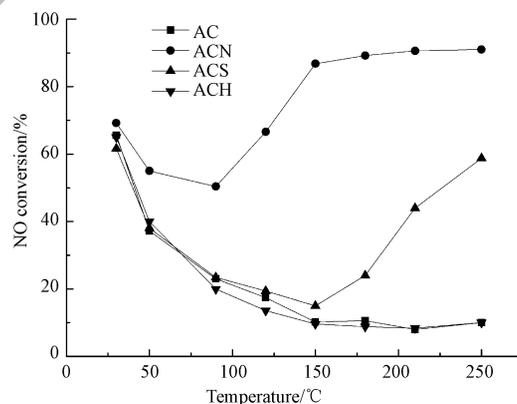


图 1 不同氧化处理后催化剂的 NO 转化率随反应温度变化

Fig.1 Variation of NO conversion with temperature over catalysts of different oxidation treatment

2.2 催化剂物理化学性质

由表 1 看出,经 $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 、 H_2SO_4 及 H_2O_2 氧化处理后样品 BET 表面积、总孔容略有降低,微孔

面积略有提高,ACN 影响较为显著.元素分析结果表明,ACN、ACS 与 ACH 表面 O 元素含量均有所增加,ACN 增加更为显著,这也表明 HNO_3 处理后样品在表面所形成含氧基团含量更丰富.此外,与 AC 相比,ACN 表面 N 元素与 ACS 表面 S 元素含量也相应增加.

表 1 AC、ACN、ACS 与 ACH 比表面、孔结构与元素分析结果

Table 1 Specific surface, pore structure and elemental analysis results of AC, ACN, ACS and ACH

	比表面积 Specific surface area/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	微孔面积 Micropore surface area/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	总孔容 Total pore volume/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	微孔孔容 Micropore surface volume/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	平均孔径 Average pore diameter/nm	元素分析 Elemental analysis/%				
						C	H	O	N	S
AC	957.4	516.5	0.553	0.236	2.309	84.22	1.09	2.14	0.45	0.47
ACN	916.0	544.2	0.507	0.246	2.214	70.46	2.11	12.34	1.10	0.33
ACS	931.6	530.4	0.532	0.243	2.283	82.56	1.37	3.54	0.44	0.78
ACH	956.3	529.4	0.549	0.242	2.297	84.91	0.81	2.70	0.58	0.47

由表 2 结果看出,AC 表面酸性官能团含量较少.经 HNO_3 氧化处理后样品 ACN 表面各酸性含氧官能团含量均明显增加,羧基含量增加最为显著.而 ACS 与 ACH 表面含氧基团虽有所增加,酸性基团总量明显少于 ACN.结果表明采用 HNO_3 处理煤基 AC,更易于表面含氧基团的形成.

表 2 AC、ACN、ACS 与 ACH Boehm 滴定结果

Table 2 Boehm titration results of AC, ACN, ACS and ACH

	羧基 Carboxyl/ ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	内酯基 Lactone/ ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	羟基 Phenol/ ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	总量 Amount of groups/ ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)
AC	0	0.303	0.072	0.375
ACN	0.719	0.574	0.374	1.667
ACS	0.252	0.382	0.096	0.730
ACH	0.205	0.380	0.096	0.681

2.3 TPD-MS 分析

为了进一步确定酸性含氧官能团和碱性含氧官能团,使用 TPD-MS 分析方法考察了氧化后样品表面基团以 CO 、 CO_2 形式分解温度范围,结果如图 2 所示.

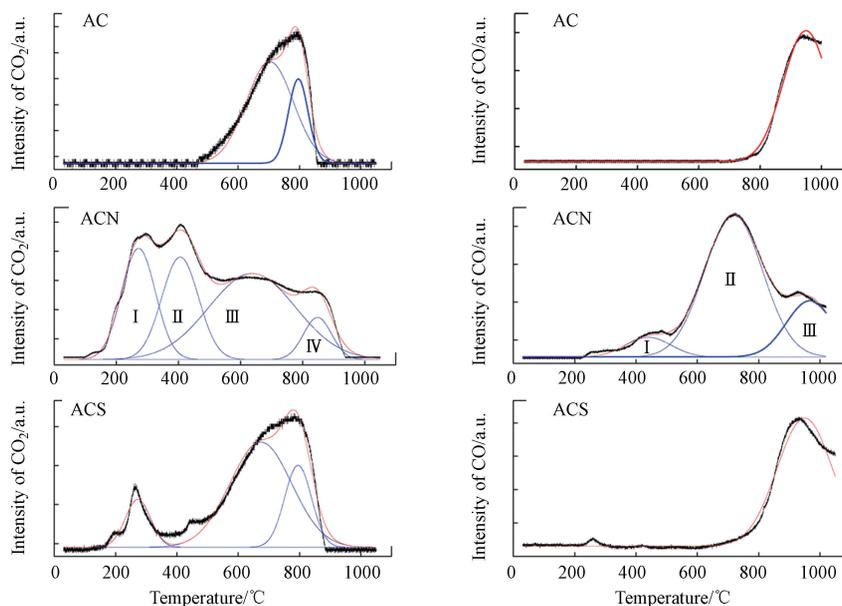


图 2 TPD-MS 实验中 CO_2 、 CO 曲线

Fig.2 CO_2 and CO profiles during the TPD-MS experiments

可以看出 ACN 的 CO_2 脱附曲线分为 4 峰: I (峰值约为 $270\text{ }^\circ\text{C}$) 主要为羧基的分解; II (约为 $405\text{ }^\circ\text{C}$) 主要为酸酐的分解; III (约为 $637\text{ }^\circ\text{C}$) 及 IV (约为 $845\text{ }^\circ\text{C}$) 主要是由于不同化学环境下的内酯基结构的分解^[16-17]. 由图中数据可以看出, AC 表面存在大量处于不同化学环境下的类内酯基结构基团, CO_2 脱附曲线未出现明显羧基与酸酐的脱附峰, 经 H_2SO_4 处理后, 仅出现含量相对较小的羧基脱附峰. 而 ACN 的 CO 脱附曲线分为 3 峰: I (峰值约为 $440\text{ }^\circ\text{C}$) 主要为酸酐的分解; II (约为 $718\text{ }^\circ\text{C}$) 主要为羟基的分解; III (约为 $965\text{ }^\circ\text{C}$) 主要是由于羰基的分解. 由图中数据可得, ACS 与 AC 的 CO 脱附曲线相似, 表面仅存在大量羰基结构, 而 ACN 则出现明显的羟基脱附峰.

在 ACN 的 TPD 曲线中还检测到有少量 NO 的脱附, 峰温分别位于 $190\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $410\text{ }^\circ\text{C}$, 结果如图 3(a) 所示, 分析可能是由于 AC 经 HNO_3 改性后形成的少量含氮基团 (如硝基或亚硝基) 的分解所产生^[18]. 但是, AC 经 H_2SO_4 和 H_2O_2 改性后样品脱附曲线并未检测到 NO 脱附峰. 在 ACS 的 TPD 曲线中 $265\text{ }^\circ\text{C}$ 附近检测到 SO_2 的脱附峰, 结果如 3(b) 所示, 这可能是由于 AC 经 H_2SO_4 改性后所形成的含硫基团 (如硫醇或氧化态含硫基团) 的分解产生^[19]. AC 经 HNO_3 和 H_2O_2 改性后样品脱附曲线中并未检测到 SO_2 的脱附峰. 在 ACS 的 CO 和 CO_2 的脱附曲线中均在 $265\text{ }^\circ\text{C}$ 附近出现新的脱附峰, 该峰与新产生的 SO_2 的脱附峰在峰位和峰形两方面都非常相似, 因此可以将 CO 和 CO_2 在 $265\text{ }^\circ\text{C}$ 所产生的新峰归因于含硫基团与炭的相互作用的结果.

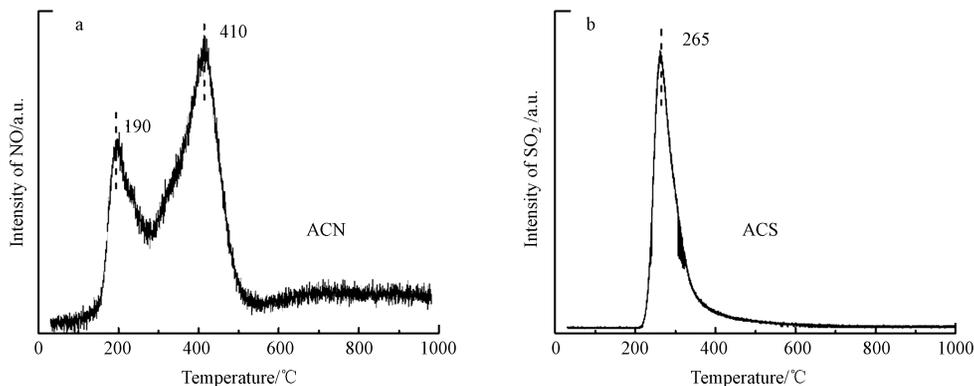


图 3 TPD-MS 实验中 NO、 SO_2 曲线

Fig.3 NO and SO_2 profiles during the TPD-MS experiments

由各样品的 TPD 曲线可以看出, AC 经 HNO_3 改性后样品的 CO 和 CO_2 脱附峰都要明显高于 H_2SO_4 和 H_2O_2 处理后样品, 表明 HNO_3 改性更加有利于 AC 上含氧基团的形成, 这与表 1 元素分析和表 2 Boehm 滴定结果一致.

为了进一步分析不同氧化处理后催化剂表面的化学环境, 针对氧化处理前后样品表面 C、O 元素结合形态进行 XPS 分析. 结果示于表 3、图 4.

表 3 XPS O1s 各峰相对含量 (%)

Table 3 Concentration of oxygen components in O1s spectra

	Peak position			
	Peak I 531.9 eV	Peak II 533.1 eV	Peak III 534.5 eV	Peak IV 535.8 eV
AC	23.6	56.5	13.1	6.7
ACN	34.4	38.3	22.7	4.6
ACS	28.7	46.4	16.3	8.7
ACH	29.5	49.0	16.4	5.2

依据文献[20-21], O1s 分为 4 峰: 峰位在 531.9 eV 代表羰基、酯、酸酐中的 $\text{C}=\text{O}$; 峰位在 533.1 eV 代表醚、酯、酸酐中的 $\text{C}-\text{O}$; 峰位在 534.5 eV 代表羧基中的 O 原子; 峰位在 535.8 eV 代表样品表面吸附

的 H_2O 、 O_2 。由表 3 数据看出,经氧化处理后 $C=O$ 及 $COOH$ 基团所占比例增加,尤其经 HNO_3 氧化处理后样品 ACN 此两峰所占比例明显增加,这与以上实验结果一致。煤基 AC 经 HNO_3 氧化处理后,表面含氧基团含量增加最为显著,从而促进了表面 SCR 反应的进行。

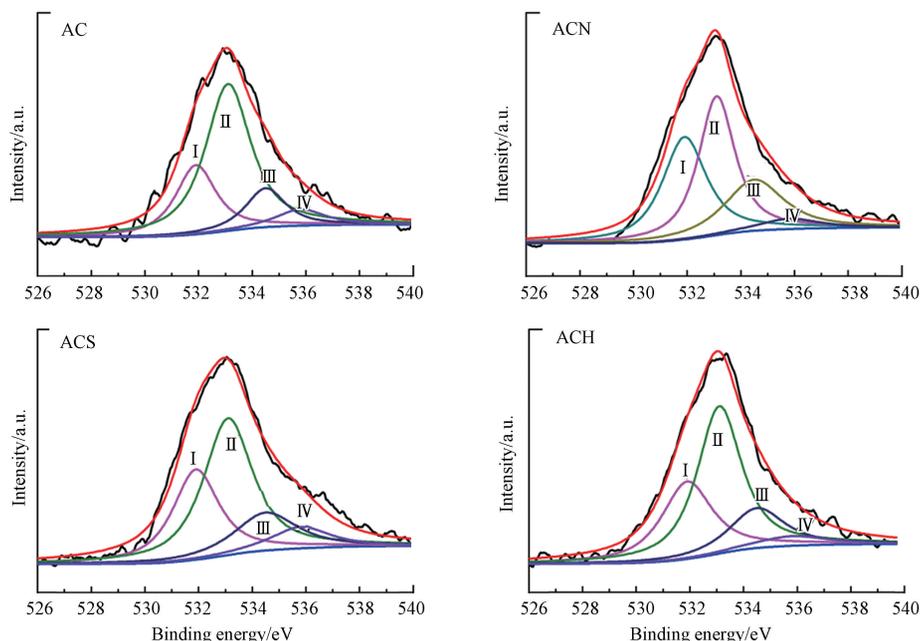


图 4 样品 XPS 光谱 O1s 峰

Fig.4 Deconvolution of O1s spectra from XPS

3 结论 (Conclusion)

研究表明,煤基 AC 经过 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} HNO_3$ 、 H_2SO_4 及 H_2O_2 $80^\circ C$ 下氧化处理后表面积和孔容的变化不明显,表面含氧基团含量不同程度增加,对 SCR 反应的影响存在明显差异。

(1) ACN 表面各酸性含氧官能团含量均明显增加,羧基含量增加最为显著。随反应温度升高稳态 $NO\%$ 先降低后升高,反应温度为 $90^\circ C$ 时,稳态 $NO\%$ 最低,当反应温度高于 $150^\circ C$ 时,稳态 $NO\%$ 维持在 90% 左右。在考察温度范围内稳态 $NO\%$ 明显提高,是最佳氧化剂。

(2) ACS 表面含氧基团含量有所增加,但与 ACN 相比,并不显著。随反应温度升高稳态 $NO\%$ 同样出现先降低后升高的趋势,不同的是反应温度为 $150^\circ C$ 时,稳态 $NO\%$ 最低,之后随反应温度升高,稳态 $NO\%$ 逐渐增大。

(3) ACH 表面含氧基团含量有所增加,并不明显。随反应温度升高稳态 $NO\%$ 变化趋势与 AC 相似,且各温度点 $NO\%$ 也与 AC 差别不大。

(4) 羧基、酸酐和羟基是提高活性炭低温脱硝活性的主要含氧官能团。

参考文献 (References)

- [1] 赵永椿,马斯鸣,杨建平,等. 燃煤电厂污染物超净排放的发展及现状[J]. 煤炭转化, 2015, 40(11): 2629-2640.
ZHAO Y C, MA S M, YANG J P, et al. Development and current status of ultra-clean emissions of pollutants from coal-fired power plants [J]. Coal Conversion, 2015, 40(11): 2629-2640 (in Chinese).
- [2] 晋华东,景文,黄张根,等. 两种钒炭催化剂低温选择性催化还原脱硝性能比较及分析[J]. 环境化学, 2013, 32(10): 1869-1873.
JIN H D, JING W, HUANG Z G, et al. Comparison and analysis of the performance of two vanadium loaded carbon-based catalysts for the low temperature SCR of NO by ammonia [J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(10): 1869-1873 (in Chinese).
- [3] 李雪飞,张文辉,杜铭华. 干法烟气脱硝综述[J]. 洁净煤技术, 2006, 12(3): 43-46.
LI X F, ZHANG W H, DU M H, Summary of dry flue gas denitrification [J]. Clean Coal Technology, 2006, 12(3): 43-46 (in Chinese).

- [4] 郭晓阳,李玉然,朱廷钰,等.活性炭吸附法同时脱硫脱硝[C]//第七届全国环境化学大会摘要集,2013.
GUO Y Y, LI Y R, ZHU T Y, et al, Simultaneous desulfurization and denitrification by activated carbon adsorption [C]//Summary of the 7th National Conference on Environmental Chemistry, 2013 (in Chinese).
- [5] TSUJI K, SHIRAIISHI I. Combined desulfurization, denitrification and reduction of air toxics using activated coke: Activity of activated coke [J]. *Fuel*, 1997, 76(6): 549-553.
- [6] 赵德生.太钢 450 m²烧结机烟气脱硫脱硝工艺实践[C]//全国烧结烟气脱硫技术交流会论文集, 2011, 8-15.
ZHAO D S, Practice of flue gas desulfurization and denitrification process for 450 m² sintering gas of Taiyuan Iron and Steel Co [C]// Proceedings of National Sintering Flue Gas Desulfurization Technology, 2011, 8-15 (in Chinese).
- [7] GARCIA -BORDEJE E, LAZARO M J, MOLINER R, et al. Vanadium supported on carbon coated honeycomb monoliths for the selective catalytic reduction of NO at low temperatures: Influence of the oxidation pre-treatment [J]. *Carbon*, 2006, 44(3): 407-417.
- [8] BOYANO A, HERRERA C, LARRUBIA M A, et al. Vanadium loaded carbon-based monoliths for the on-board no reduction: Influence of temperature and period of the oxidation treatment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 160(2): 623-633.
- [9] TENG H, TU Y T, LAI Y C, et al. Reduction of NO with NH₃ over carbon catalysts: The effects of treating carbon with H₂SO₄ and HNO₃ [J]. *Carbon*, 2001, 39(4): 575-582.
- [10] ZHU L, HUANG B, WANG W, et al. Low-temperature SCR of NO with NH₃ over CeO₂ supported on modified activated carbon fibers [J]. *Catalysis Communications*, 2011, 12(6): 394-398.
- [11] BOYANO A, GALVEZ M E, MOLINER R, et al. Carbon-based catalytic briquettes for the reduction of NO: Effect of H₂SO₄ and HNO₃ carbon support treatment [J]. *Fuel*, 2008, 87(10/11): 2058-2068.
- [12] GALVEZ M E, LAZARO M J, MOLINER R. Novel activated carbon-based catalyst for the selective catalytic reduction of nitrogen oxide [J]. *Catalysis Today*, 2005, 102-103: 142-147.
- [13] HUANG M C, TENG H. Nitrogen-containing carbons from phenol-formaldehyde resins and their catalytic activity in NO reduction with NH₃ [J]. *Carbon*, 2003, 41(5): 951-957.
- [14] AHMED S N, BALDWIN R, DERBYSHIRE F, et al. Catalytic reduction of nitric oxide over activated carbons [J]. *Fuel*, 1993, 72(3): 287-292.
- [15] ZHU Z, LIU Z, LIU S, et al. NO reduction with NH₃ over an activated carbon-supported copper oxide catalysts at low temperatures [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2000, 26(1): 25-35.
- [16] SZYMANSKI G S, KARPINSKI Z, BINIAK S, et al. The effect of the gradual thermal decomposition of surface oxygen species on the chemical and catalytic properties of oxidized activated carbon [J]. *Carbon*, 2002, 40(14): 2627-2639.
- [17] FIGUEIREDO J L, PERAIRA M F R, FREITAS M A, et al. Modification of the surface chemistry of activated carbons [J]. *Carbon*, 1999, 37(9): 1379-1389.
- [18] 佟莉,徐文青,元昊,等.硝酸改性活性炭上氧/氮官能团对脱汞性能的促进作用[J].物理化学学报, 2015,31(3): 512-518.
TONG L, XU W Q, YUAN H, et al, Enhanced Effect of O/N groups on the Hg⁰ removal efficiency over the HNO₃-modified activated carbon [J]. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2015, 31(3): 512-518 (in Chinese).
- [19] MORALES-TORRES S, SILVA T L S, PASTRANA-MARTINEZ L M, et al. Modification of the surface chemistry of single and multi-walled carbon nanotubes by HNO₃ and H₂SO₄ hydrothermal oxidation for application in direct contact membrane distillation [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(24): 12237-12250.
- [20] ZHOU J H, SUI Z J, ZHU J, et al. Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR [J]. *Carbon*, 2007, 45(4): 785-796.
- [21] SWIATKOWSKI A, PAKULA M, BINIAK S, et al. Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead (II) ions [J]. *Carbon*, 2004, 42(15): 3057-3069.