资源环境与节能

改性活性炭吸附烧结烟气中氮氧化物的研究

蔡建宇¹,彭兆丰²,宋丽云¹,侯环宇³,李 坚^{1*}

(1. 北京工业大学区域大气复合污染防治北京市重点实验室, 北京 100124; 2. 河钢股份有限公司, 河北 石家庄 050023; 3. 河钢集团钢铁研究总院, 河北 石家庄 050023)

摘 要:以煤质活性炭为原料,制备了碳酸钾(K_2CO_3)改性活性炭,模拟烧结烟气条件,考察了其在有 SO_2 、 CO_2 和 O_2 条件下的 NO_x 吸附效果。试验表明: 0.65 mol/L K_2CO_3 改性活性炭的 NO_x 吸附量最高, 120 $^{\circ}$ C 时 NO_x 吸附量可达 15.17 mg/g,较原样提高了 20 倍以上;随着吸附温度的升高, NO_x 饱和吸附量有所下降,稳定在 13.70 ~ 13.97 mg/g; 由于 SO_2 吸附后生成稳定硫酸盐难以脱除,影响了活性炭的加热再生效果。该吸附剂适用于移动床吸附处理烧结烟气。

关键词:烧结;烟气;氮氧化物;活性炭;吸附;碳酸钾

中图分类号: TF046, X701 文献标志码: A

文章编号:1004-7638(2021)01-0075-08

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.01.013

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



PRINT F

Study on adsorption of nitrogen oxide in sintering flue gas by modified activated carbon

Cai Jianyu¹, Peng Zhaofeng², Song Liyun¹, Hou Huanyu³, Li Jian^{1*}

(1. Key Laboratory of Beijing on Regional Air Pollution Control of Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. HBIS Company Limited, Shijiazhuang 050023, Hebei, China; 3. HBIS Steel Technology Research Institute, Shijiazhuang 050023, Hebei, China)

Abstract: Potash (K_2CO_3) modified activated carbon was prepared with coal activated carbon as raw material. Under simulated sintering flue gas conditions, the effect of NO_x adsorption under the condition with SO_2 , CO_2 and O_2 was investigated. Experimental results show that 0.65 mol/L K_2CO_3 modified activated carbon have the highest adsorption quantity of NO_x . The NO_x adsorption capacity can reach 15.17 mg/g and can be improved by more than 20 times. With the increase of adsorption temperature, the desorption quantity of NO_x decreases and stabilizes at about 13.70 mg/g to 13.97 mg/g. Since stable sulfate is difficult to remove after SO_2 adsorption, which decreases the regeneration effect of activated carbon. The adsorbent is suitable for moving bed adsorption treatment of sintering flue gas.

Key words: sintering, flue gas, NO_x, activated carbon, adsorption, K₂CO₃

0 引言

氮氧化物(NOx)是目前大气污染的重要污染物

之一, NO_x 包括 N_2O_x NO_x N_2O_3 NO_2 N_2O_4 N_2O_5 等几种, 其中以 NO 和 NO_2 最为常见 NO_x 的来源主要有自然源和人为源 NO_x 氮氧化物危害严重,

收稿日期:2020-08-05

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFC0210302); 北京工业大学研究生科技基金(ykj-2017-00101)。

作者简介: 蔡建宇(1992—), 男, 河北承德人, 博士生, 主要从事大气污染控制工程研究工作, E-mail: caijy@emails. bjut.edu.cn; ^{*}通讯作者: 李坚(1965—), 男, 北京人, 博士生导师, 教授, 博士, 长期从事大气污染控制工程研究工作, E-mail: ljian@bjut.edu.cn。

不仅会影响人体呼吸系统,引发各种疾病,还会对植物造成损害;同时 NO_x 还是形成酸雨、光化学烟雾和破坏臭氧层的元凶之一^[5-10]。

目前, NO_x 治理方法主要有以下几种: ①吸收法: 水吸收法、碱液吸收法、酸吸收法、吸收氧化法、吸收还原法等^[12]; ②吸附法: 活性炭吸附、分子筛吸附、硅胶吸附等^[12]; ③催化反应法: 选择性催化还原法^[13-14] 和三效催化剂法等^[15]; ④生物法: 利用微生物通过硝化或反硝化去除 NO_x^[16]; ⑤等离子体法: 电子束法^[17] 和电晕法等^[18]; ⑥多种技术协同处理: 等离子体协同催化剂处理 NO_x^[19] 和碱液协同等离子体处理 NO_x^[20]等。

其中吸附法处理 NO_x 效率较高,二次污染较低,工艺流程相对简单且易于操作,成本较低,可以在一定程度上实现废物资源化,适用于低浓度污染物的去除,因而得到了广泛的应用^[21-23]。吸附法的缺点是吸附材料的吸附容量小,造成设备体积庞大,吸附剂本身理化性质也限制着吸附法的应用^[24]。

活性炭具有发达的孔隙结构,巨大的比表面积,复杂的表面化学性质和较高的吸附活性^[25-26]。活性炭是一种低价的、放热性小的,适用于低温物理吸附的吸附剂^[27-29]。而高温条件下活性炭穿透时间较短,吸附效果较差。

为了提高活性炭对 NO, 的吸附能力, 需要对活 性炭进行改性处理,目前活性炭改性方法主要有:酸 碱改性、负载金属改性、等离子体改性、高温热改 性、微生物改性等^[30]。Li^[31]利用 Cu₂O/TiO₂ 复合催 化剂对活性炭纤维进行了改性处理,发现改性后活 性炭纤维孔径减低,表面官能团增加,进而提高了 其 NO 吸附性能。都亚茹^[32] 对活性炭纤维进行了 硝酸改性,改善了吸附材料的表面化学性质,大大提 高了材料 NO, 吸附性能。庞成勇[33] 对活性炭进行 高温处理,除去活性炭内部水分及其他可挥发物质, 创造丰富微孔,从而提高了活性炭 NO,吸附容量。 李国希[34] 利用 Pt 对活性炭纤维进行改性, 活性炭负 载 Pt 后对 NO 的吸附容量提高了一倍。Lee[35] 利 用 KOH 浸渍法制备了改性活性炭,改变活性炭表 面官能团组成,该活性炭在 130 ℃ 的无硫条件下具 有良好的 NO, 吸附效果。

目前针对烧结烟气特点,在 $100 \sim 120$ $^{\circ}$ 且有 SO_2 和水蒸气存在条件下,提高活性炭 NO_x 吸附性能的研究还比较少。笔者主要对煤质活性炭进行改性研究,以提高活性炭高温 NO_x 吸附性能,从而减

少活性炭用量,降低运行成本,并探究 SO₂和水蒸 气对活性炭吸附效果的影响。

1 试验材料与方法

1.1 材料、试剂和仪器

煤质活性炭: 市售; K_2CO_3 : 分析纯($\geq 99.0\%$), 天津市福晨化学试剂厂。

试验所用仪器有: SK-G08123K 型开启式真空/气氛管式炉: 天津市中环试验电炉有限公司; VARIO PLUS 型工业气体连续分析仪: 德国 MRU 公司; Micromeritics Gemini V型比表面积分析仪: 美国 Micromeritics 公司; ESCALAB 250XI 型能谱分析仪: 美国 Thermo Fisher 公司。

1.2 改性活性炭制备

酸碱改性是一种常用的活性炭改性手段, NO_x 为酸性气体,本研究拟使用碱性碳酸盐为改性剂,一方面通过 K_2CO_3 分解产生的 CO_2 ,疏通活性炭内部孔道; 另一方面通过碱改性引入碱性官能团, 提高 NO_x 的吸附容量。本实验室前期研究发现 0.7 mol/L 的 K_2CO_3 改性活性炭在 100 $^{\circ}$ 能够显著提高活性炭的 NO_x 吸附性能。综合考虑各种碱性碳酸盐的性质,结合本实验室已有研究成果选取 K_2CO_3 为改性试剂,并进一步筛选最优改性浓度,探索改性活性炭在更高温度下模拟烧结烟气中的吸附性能。

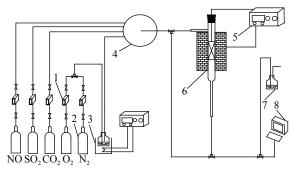
分别称取一定质量 K_2CO_3 , 配制成 0.6、0.65、0.7、0.75 mol/L 的 K_2CO_3 溶液待用。称取煤质活性炭 50 g,分别置于编号为 $1^{\#}$ 、 $2^{\#}$ 、 $3^{\#}$ 、 $4^{\#}$ 的锥形瓶中,将上述不同浓度 K_2CO_3 溶液分别倒入到 4 个锥形瓶中,使溶液刚好没过活性炭即可,将活性炭震荡摇匀 5 min 后静置,待活性炭静置 12 h 后,去除剩余溶液,放入烘箱中,于 110 $^{\circ}$ 烘干后,移入管式炉,在氮气气氛条件下以 3 $^{\circ}$ C/min 的升温速度升温至600 $^{\circ}$ C,保持 2 h 后降温至室温,即制得改性活性炭,分别记为:10 HH-1000、100 HH-1000、100 HH-100.75,活性炭原样记为 100 HH-100.75,活性炭原样记为 100 HH-100.75,活性炭原样记为 100 HH-100.75,

1.3 样品表征

本试验采用美国 Micromeritics 公司生产的 Micromeritics Gemini V 比表面分析仪来测定活性 炭的比表面积。利用 X-射线光电子能谱(XPS)对中毒前后活性炭中 S 进行分析。

1.4 吸附性能评价

改性活性炭吸附性能评价装置如图 1 所示。



1-质量流量计; 2-气瓶; 3-恒温水浴锅; 4-混气罐; 5-温控仪; 6-固定床吸附柱; 7-尾气处理装置; 8-烟气分析仪

图 1 活性炭 NO, 吸附性能评价装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of NO_x adsorption performance evaluation device of activated carbon

改性活性炭吸附性能测定试验模拟烧结烟气条件,具体条件为: NO 270 mg/m³, SO₂ 715 mg/m³, CO₂ 88.4 g/m³, O₂ 214.3 g/m³, 水蒸气 12 g/m³, 气量: 1.7 L/min, 吸附柱内气速: 0.1 m/s, 吸附剂用量: 15 g, 床层厚度: 12 cm, 用烟气分析仪连续监测出入口 NO_x 浓度, 待进出口 NO_x 浓度相同时, 视为该吸附 剂达到动态吸附平衡, 测试停止, 计算吸附剂的动态 吸附容量。

 NO_x 吸附量计算方法是: 绘制活性炭 NO_x 吸附速率随时间变化曲线,并对曲线进行积分,即可得到活性炭 NO_x 总吸附量为 $Q_1(mg)$,再用以下公式计算每克活性炭 NO_x 吸附量 $Q_2(mg/g)$ 。

 $Q_2 = Q_1/15$

1.5 改性活性炭再生方法

2 结果与讨论

2.1 活性炭改性前后比表面积测定结果

利用比表面积分析仪对改性前后的活性炭比表面积进行了测试,测试结果如表1所示。

表 1 活性炭比表面积测定结果

Table 1 Measured specific surface area of activated carbon

样品	BET比表面积/(m²·g ⁻¹)		
HH-0.60	906		
HH-0.65	892		
HH-0.70	897		
HH-0.75	904		
НН	1 108		

根据表 1 结果可以发现, 随着改性试剂浓度的增加, 比表面积呈现出先下降再上升的趋势, 在改性浓度为 0.65 mol/L 时, 活性炭比表面积最小为892 m²/g, 比原样降低了 20%。整体来看改性活性炭的比表面积较原样均有所下降, 这与 Illán-Gómez M. J^[36] 和 Sayğılı H^[37] 等人研究结果一致。如以下方程式所示^[38-39]:

 $K_2CO_3 \rightarrow K_2O + CO_2$ $K_2CO_3 + 2C \rightarrow 2K + 3CO$ $K_2O + C \rightarrow 2K + CO$

由于浸渍了 K_2CO_3 ,一方面 K_2CO_3 分解可以释放出 CO_2 ,同时 K_2CO_3 和 K_2O 能够与 C 发生还原反应,生成 CO, CO_2 和 CO 可以疏通部分孔道,造成比表面积增大;另一方面,生成的 K_2O 和 K 会阻塞孔道,造成比表面积减小。当改性浓度为 0.65 mol/L 时,阻塞孔道的效应达到最大,使得此时比表面积最小。

2.2 120 ℃ 条件下改性试剂浓度对活性炭 NO_x 吸 附性能影响

利用上述活性炭 NO_x 吸附性能评价装置, 对表 1 中的 4 种改性活性炭进行了吸附性能测试, 试验结果如图 2 所示。

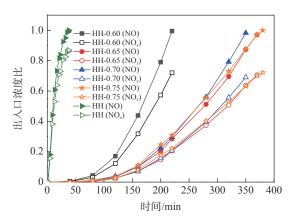


图 2 不同浓度 K₂CO₃ 改性活性炭 NO_x 穿透曲线 Fig. 2 Breakthrough curve of NO_x of activated carbon modified by different concentrations of K₂CO₃

从图 2 中穿透曲线可以看出,改性活性炭对 NO_x 的吸附效果均显著优于活性炭原样,原样活性炭仅 30 min 即失去吸附效果,而改性活性炭在 200 min 以上仍具有吸附能力;图 3 是不同浓度 K_2CO_3 改性活性炭对 NO_x 吸附速率随时间的变化,对曲线进行积分,计算得到不同改性活性炭对 NO_x 的吸附量,如表 2 所示。

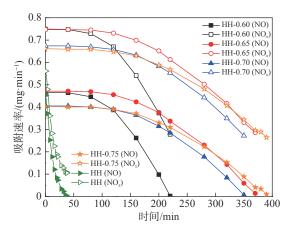


图 3 不同浓度 K₂CO₃ 改性活性炭 NO_x 吸附速率 Fig. 3 NO_x adsorption rate of activated carbon modified by different concentrations of K₂CO₃

表 2 活性炭 NO_x 吸附量 Table 2 Capacity of NO_x adsorption by activated carbon

样品	NO吸附量/ (mg·g ⁻¹)	NO₂吸附量/ (mg·g ⁻¹)	NO _x 吸附量/ (mg·g ⁻¹)
HH-0.60	5.02	4.12	9.14
HH-0.65	8.40	6.77	15.17
HH-0.70	6.90	6.25	13.15
HH-0.75	7.50	6.52	14.022
НН	0.36	0.26	0.62

根据表 2 所得改性活性炭对 NO_x 的吸附量,结合以上比表面积测定结果,可以发现 HH-0.65 改性活性炭比表面积最小,但吸附量最大,达到了15.17 mg/g,较原样提高了 20 倍以上。这是因为改性活性炭对 NO_x 的吸附主要是化学吸附,通过化学试剂改性活性炭来提高吸附量,就是通过在化学试剂和 NO_x 之间形成一种新的化学结构,从而使 NO_x 吸附在活性炭表面的方法, NO_x 在吸附剂的活性位点上的吸附机制可以写作^[40]:

$$2NO + O_2 + X \rightarrow 2NO_2X$$

$$SO_2 + X \rightarrow SO_2X$$

$$O_2 + X \rightarrow O_2 X$$

 $NO + O_2X + SO_2X \rightarrow [(NO_2)(SO_3)]X + X$

其中 X 表示吸附在活性位点上的微粒。Lee^[41] 等人研究了 KOH 浸渍改性活性炭对 NO_x 的吸附,发现来自 KOH 的钾离子最终以 KNO₃ 的形式吸附在吸附剂表面。因此可以推测,K₂CO₃ 改性活性炭提高 NO_x 吸附性能的机理,就是一方面通过其分解产生 CO₂ 来疏通孔道,清除杂质;另一方面创造活性位点,通过上述方式与 NO_x 结合生成新物质 KNO₃ 吸附在活性炭表面,进而扩大吸附容量。

当改性试剂浓度为 0.65 mol/L 时, 改性活性炭

表面及内部由 K 形成的有效吸附位点最多, 因此吸附量达到最大。

2.3 吸附温度对改性活性炭 NOx 吸附性能影响 利用上述试验条件及活性炭吸附性能评价装置, 分别在 50、75、100、120 ℃ 对 HH-0.65 改性活性炭 进行了 NO, 吸附性能测试, 试验结果如图 4、5 所示。

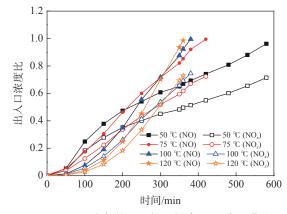


图 4 不同温度条件下改性活性炭 NO_x 穿透曲线 Fig. 4 Breakthrough curve of NO_x of activated carbon working at different temperatures

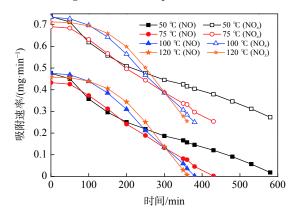


图 5 不同温度条件下活性炭 NO, 吸附速率
Fig. 5 NO, adsorption rate of activated carbon working at different temperatures

从图 4 穿透曲线可以发现, 改性活性炭在 50~120 $^{\circ}$ 的测试区间内均具有良好吸附效果, 且在 300 min 以后依然具有吸附能力, 其中 50 $^{\circ}$ 条件下活性炭 NO_x 吸附效果最好。对图 5 中曲线进行积分, 得到不同温度下改性活性炭的 NO_x 吸附量, 如表 3 所示。

50 ℃ 时改性活性炭 NO_x 吸附量最高, 达到了 18.41 mg/g, 这是物理吸附和化学吸附共同作用的 结果, 低温条件下物理吸附作用较强, 而随着温度升高, 物理吸附效果减弱, 化学吸附占主导作用, 此时 孔道结构和比表面积对吸附容量的影响较小, 活性 炭内部活性位点直接影响着活性炭的吸附容量, 因

此在较高温度条件下 NO_x 吸附效果稳定在 13.70~13.97 mg/g。

表 3 不同温度下活性炭 NO_x 吸附量
Table 3 Capacity of NO_x adsorption by activated carbon working at different temperatures

	O		•	
样品	温度/℃	NO吸附量/ (mg·g ⁻¹)	NO ₂ 吸附量/ (mg·g ⁻¹)	NO _x 吸附量/ (mg·g ⁻¹)
HH-0.65	50	8.41	10.00	18.41
HH-0.65	75	6.63	7.33	13.96
HH-0.65	100	7.50	6.47	13.97
HH-0.65	120	7.63	6.07	13.70

2.4 改性活性炭再生后吸附效果

本研究在 120 ℃ 条件下考察了低硫条件下 HH-0.65 改性活性炭的再生吸附效果。试验条件改变 SO₂ 浓度为 71.5 mg/m³, 其他气体组分浓度不变, 按照上述吸附及再生方法, 对改性活性炭进行了四次循环吸脱附试验, 得到结果如图 6、7 所示。

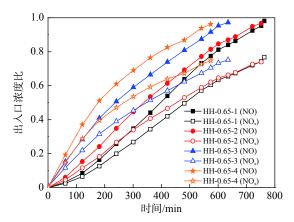


图 6 改性活性炭循环吸附试验 NO_x 穿透曲线 Fig. 6 Breakthrough curve of NO_x of activated carbon of cycle adsorption experiment

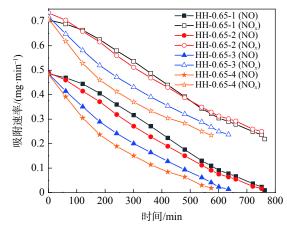


图 7 改性活性炭循环吸附试验 NO_x 吸附速率 Fig. 7 NO_x adsorption rate of activated carbon of cycle adsorption experiment

从图 6 中穿透曲线可以看出,随着再生次数的增加,活性炭吸附效率呈现出逐次下降的趋势;对图 7 中曲线进行积分,得到改性活性炭再生三次的吸附量,如表 4 所示。

表 4 改性活性炭再生后 NO_x 吸附量
Table 4 Capacity of NO_x adsorption by regenerative modified activated carbon

再生次数	NO吸附量/ (mg·g ⁻¹)	NO ₂ 吸附量/ (mg·g ⁻¹)	NO _x 吸附量/ (mg·g ⁻¹)
0	12.90	11.01	23.91
1	11.62	12.01	23.63
2	8.81	9.68	18.49
3	7.17	8.48	15.65

对比表 4活性炭 NO_x 吸附量,第一次吸附量可达 23.91 mg/g,再生三次后,吸附量下降到了 15.65 mg/g,吸附量下降了 35%。试验过程中发现,当活性炭 NO 吸附饱和后,检测出口 SO₂ 浓度依然为 0,而脱附再生过程中,脱附出口也难以检测到 SO₂,可见当 NO 吸附饱和后,吸附剂的 SO₂ 吸附容量尚未饱和,且吸附的 SO₂ 难以脱附去除。Lee^[42] 等人研究也发现 SO₂ 在吸附剂表面的亲和力要大于 NO_x,使得 NO_x 吸附能力降低。

对新鲜改性活性炭和经过 3 次循环吸脱附测试 后的活性炭进行了 X-射线光电子能谱(XPS)分析, 中毒前后 S2p 的 XPS 谱图如图 8 所示。

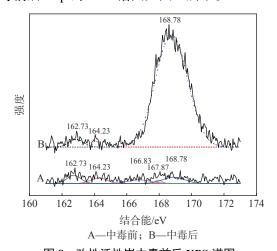


图 8 改性活性炭中毒前后 XPS 谱图 XPS spectrum before and after modified activated carbon poisoning

在以上 XPS 谱图中, 162.73 eV 处为硫醚(醇) 硫, 164.23 eV 处为噻吩类硫, 166.83 eV 处为(亚)砜 硫^[43-46], 167.87 eV 处为 SO_3^{2-} , 168.78 eV 处为 $SO_4^{2-[47]}$ 。对比中毒前后活性炭 XPS 谱图发现, 新鲜改性活性炭中硫酸盐强度较低; 脱附后的活性炭中硫酸盐强

度明显增高,中毒前后 SO_4^{2-} 峰面积之比为 1:24。有研究表明,当烟气中有水蒸气存在时, SO_2 极易和 O_2 、 H_2O 反应生成 $H_2SO_4^{[48]}$:

 $3NO + SO_2 + 2O_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HNO_3 + NO$

可以推测烟气中 SO_2 不仅会吸附在活性炭上,造成物理吸附位点减少, 还会与 O_2 和 H_2O 反应生成 H_2SO_4 , 进而与活性炭中的 K 发生化学反应生成稳定的硫酸盐难以分解脱附, 造成化学吸附活性位点大量丧失, 同时还会堵塞活性炭孔道, 影响活性炭 NO_x 吸附能力。

3 结论

- 1) 利用 K₂CO₃ 改性活性炭能够极大提高活性 炭的 NO₂ 吸附能力。
 - 2) 改性活性炭对 NO, 的吸附包括物理吸附和

化学吸附,随着温度升高,物理吸附逐渐减弱,化学吸附逐渐占据主导地位,因此 NO_x 吸附能力随温度升高而下降,最终趋于稳定。

- 3) 在 120 ℃ 高温条件下,且有高浓度 CO_2 、 SO_2 和水蒸气时, 0.65 mol/L 的 K_2CO_3 改性活性炭依然 具有良好吸附效果,其吸附量可达 15.17 mg/g, 较活性炭原样提高了 20 倍以上。
- 4) 由于改性活性炭对 NO_x 的吸附主要是以化学吸附为主, SO₂ 会与活性炭上的钾发生化学反应生成稳定的硫酸盐, 加热再生的方法难以将其脱除, 从而影响活性炭的再生吸附能力。考虑到移动床吸附器中活性炭的磨损, 需要添加新鲜活性炭, 这将有利于维持吸附装置的整体吸附效果。因此该活性炭结合移动床吸附器, 适用于烧结烟气中 NO_x 的吸附去除, 脱附回收 NO 组分, 实现资源的再利用。

参考文献

- [1] Wang Yusu, Zhang Lei, Chen Jihao, *et al.* Harm and treatment of nitrogen oxides in the atmosphere[J]. Technology Innovation and Application, 2019, (7): 137–138. (王禹苏, 张蕾, 陈吉浩, 等. 大气中氮氧化物的危害及治理[J]. 科技创新与应用, 2019, (7): 137–138.)
- [2] Shen Jun. The denitrification technology of flue gas in the cement industry[J]. Jiangsu Building Materials, 2019, (1): 14–17. (沈军. 水泥工业烟气中氮氧化物脱除技术[J]. 江苏建材, 2019, (1): 14–17.)
- [3] Wang Xurui. Nitrogen oxide hazards and treatment methods[J]. Modern Chemical Research, 2018, (10): 116–117. (王旭睿. 氮氧化物危害及处理方法[J]. 当代化工研究, 2018, (10): 116–117.)
- [4] Sun Jinyu. Controlling atmosphere pollution by NO_x control technique[J]. Energy Conservation, 2004, (5): 41–44. (孙锦余. 利用氮氧化物控制技术治理大气污染[J]. 节能, 2004, (5): 41–44.)
- [5] Li Yufang. Research on motor vehicle exhaust pollution and countermeasures[J]. Environment & Development, 2020, 32(2): 39–42.
 - (李玉芳. 机动车尾气污染及防治对策研究[J]. 环境与发展, 2020, 32(2): 39-42.)
- [6] Li Guoliang. Hazards of nitrogen oxides to the environment and pollution control technology[J]. Shanxi Chemical Industry, 2019, 39(5): 123–124.
 - (李国亮. 氮氧化物对环境的危害及污染控制技术[J]. 山西化工, 2019, 39(5): 123-124.)
- [7] Liu Suying. Analysis of the hazards and countermeasures of flue gas pollution in thermal power plants[J]. Course Education Research, 2019, (19): 255.
 - (刘素英. 火力发电厂烟气污染的危害及对策探析[J]. 课程教育研究, 2019, (19): 255.)
- [8] Wang Xiaoman, Zhang Chenghao, Quan Fangfang. Harmness of NO_x and its catalytic reduction control method[J]. Shanghai Energy Conservation, 2019, (4): 259–261. (王小曼, 张晟昊, 权芳芳. 氮氧化物的危害及其催化还原控制方法[J]. 上海节能, 2019, (4): 259–261.)
- [9] Yang Yanlong. Emissions reduction of NO_x in coal-fired power plant and simple analysis of SCR flue gas denitration technology[J]. Energy Environmental Protection, 2017, 31(2): 31–35.

 (杨延龙. 火电厂氮氧化物减排及 SCR 烟气脱硝技术浅析[J]. 能源环境保护, 2017, 31(2): 31–35.)
- [10] Fan Gaixiao. Talking about the purification technologies of nitrogen oxides in vehicle exhaust gas[J]. Internal Combustion Engine & Parts, 2019, (13): 258–259. (樊改肖. 浅谈机动车尾气中氦氧化物减排技术的发展[J]. 内燃机与配件, 2019, (13): 258–259.)
- [11] Wang Jichao, Yan Yali. Overtview of nitrous exides treatment[J]. Industrial Technology Innovation, 2015, (3): 375–379. (王纪超, 闫亚丽. 含氮氧化物废气治理方法概述[J]. 工业技术创新, 2015, (3): 375–379.)

- [12] Liu Qian, Zhou Zhenzhen. Progress in activated-synthesis of Si-based oxynitrides materials at low temperatures[J]. Journal of Inorganic Materials, 2018, 33(2): 129–137.
 - (刘茜, 周真真. 低温活化合成含硅氮氧化物材料研究进展[J]. 无机材料学报, 2018, 33(2): 129-137.)
- [13] Li Wusheng. Discusses the marine diesel exhaust treatment system based on SCR technology[J]. China Plant Engineering, 2019, (13): 65-66. (李武胜. 试论基于SCR技术的船舶柴油机尾气处理系统[J]. 中国设备工程, 2019, (13): 65-66.)
- [14] Yu Xiaolong, Wu Xiaomin, Chen Ziyi, *et al.* Oxygen vacancy defect engineering in Mn-doped CeO₂ nanostructures for nitrogen oxides emission abatement[J]. Molecular Catalysis, 2019, 476: 110512.
- [15] Hu Hebing, Wang Muye, Wu Yongmin, *et al.* Pollution of nitrogen oxides and its treating method[J]. Environmental Protection Science, 2006, 32(4): 5–9. (胡和兵, 王牧野, 吴勇民, 等. 氮氧化物的污染与治理方法[J]. 环境保护科学, 2006, 32(4): 5–9.)
- [16] He Zhiqiao, Wang Jiade, Chen Jianmeng. Research progress of biological methods controlling and eliminating nitrogen oxides air pollution[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2002, 3(9): 59–62. (何志桥, 王家德, 陈建孟, 生物法处理 NO, 废气的研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(9): 59–62.)
- [17] Cheng Canhua. Discussion on application of integrated desulfurization and denitrification technology in power plant[J]. Scientific and Technological Innovation, 2019, (22): 185–186. (程灿华. 电厂脱硫脱硝一体化工艺应用探讨[J]. 科学技术创新, 2019, (22): 185–186.)
- [18] Yi Honghong, Ning Ping, Chen Yaxiong. Treatment technology of nitrogen oxide waste gas[J]. Environmental Science Trends, 1998, (4): 17-20.
 (易红宏, 宁平, 陈亚雄. 氮氧化物废气的治理技术[J]. 环境科学动态, 1998, (4): 17-20.)
- [19] Su Qingfa, Liu Yamin, Chen Jie, *et al.* Research advance in non-thermal plasma induced selective catalytic reduction NO_x with low hydrocarbon compounds[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2009, (8): 1449–1457. (苏清发, 刘亚敏, 陈杰, 等. 低温等离子体诱导低碳烃选择性催化还原 NO_x 研究进展[J]. 化工进展, 2009, (8): 1449–1457.)
- [20] Yang Guoqing, Cao Yisong, Shao Zhuxia, *et al.* Lye synergy dielectric barrier discharge on removing NO_x of exhaust[J]. High Voltage Engineering, 2018, 44(12): 4013–4019.

 (杨国清, 曹一崧, 邵朱夏, 等. 碱液协同介质阻挡放电处理含氮氧化物废气[J]. 高电压技术, 2018, 44(12): 4013–4019.)
- [21] He Zhi, He Keqiao, Li Lei, *et al.* Research and application of recycling high concentration nitrogen oxide flue gas[J]. Sichuan Metallurgy, 2019, 41(06): 32-35.

 (何志, 何珂桥, 李磊, 等. 高浓度氮氧化物烟气资源化研究及应用[J]. 四川冶金, 2019, 41(06): 32-35.)
- [22] Lourenço M A O, Ferreira P, Gomes J R B. Flue gas adsorption on periodic mesoporous phenylene-silica: a DFT approach[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20(24): 16686–16694.
- [23] Liu Zhisong, Yu Feng, Ma Cunhua, *et al.* A critical review of recent progress and perspective in practical denitration application[J]. Catalysts, 2019, 9(9): 771.
- [24] Zhu Yiyan. Research progress of nitrogen oxide treatment technology[J]. Guangxi Journal of Light Industry, 2015, 31(6): 100-101, 103. (朱奕谚. 氮氧化物治理技术的研究进展[J]. 轻工科技, 2015, 31(6): 100-101, 103.)
- [25] Ma Xiancheng, Li Liqing, Chen Ruofei, *et al.* Porous carbon materials based on biomass for acetone adsorption: Effect of surface chemistry and porous structure[J]. Applied Surface Science, 2018, 459: 657–664.
- [26] Zhou Ke, Ma Weiwu, Zeng Zheng, *et al.* Experimental and DFT study on the adsorption of VOCs on activated carbon/metal oxides composites[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 372; 1122–1133.
- [27] Creamer A E, Gao B. Carbon-based adsorbents for postcombustion CO₂ capture: a critical review[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(14): 7276–7289.
- [28] Shen Yafeng. Rice husk silica derived nanomaterials for sustainable applications[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 80: 453–466.
- [29] Promdee K, Chanvidhwatanakit J, Satitkune S, *et al.* Characterization of carbon materials and differences from activated carbon particle (ACP) and coal briquettes product (CBP) derived from coconut shell via rotary kiln[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 75: 1175–1186.
- [30] Yang Si'e, Lin Jianqing. Review of modification technology of activated carbon and its application[J]. Journal of Anhui

Agricultural Sciences, 2014, 42(9): 2712-2715.

(杨四娥, 林建清. 活性炭的改性技术及其应用研究进展[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(9): 2712-2715.)

- [31] Li Chongjiu, Zhao Ran, Peng Mengqi, *et al.* Study on desulfurization and denitrification by modified activated carbon fibers with visible-light photocatalysis[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015, 43(12): 1516–1522.
- [32] Du Yaru, Zhang Xinghui, Yang Jiaojiao. NO_x adsorptive performance by impregnated activated carbon fibers[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(7): 1694–1702. (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.)
- [33] Pang Chengyong, Li Yuping. Study on removing of nitrogen oxides by adsorption in activated carbon[J]. Energy Environmental Protection, 2006, 20(6): 38-41. (庞成勇, 李玉平. 用活性炭吸附法脱除氮氧化物的研究[J]. 能源环境保护, 2006, 20(6): 38-41.)
- [34] Li Guoxi, Huang Qizhong, Hou Juan. NO adsorption activity of Pt supported on activated carbon fiber[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2003, 24(2): 107–110.

 (李国希, 黄启忠, 侯娟. 负载 Pt 活性炭纤维对 NO 的吸附活性[J]. 催化学报, 2003, 24(2): 107–110.)
- [35] Lee Y W, Choi D K, Park J W. Surface chemical characterization using AES/SAM and TOF-SIMS on KOH-impregnated activated carbon by selective adsorption of NO_x[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, 40(15): 3337–3345.
- [36] Illán-Gómez M J, Raymundo-Piñero E, García-García A, *et al.* Catalytic NO_x reduction by carbon supporting metals[J]. Applied Catalysis B, Environmental, 1999, 20(4): 267–275.
- [37] Sayğılı H, Sayğılı G A. Optimized preparation for bimodal porous carbon from lentil processing waste by microwave-assisted K₂CO₃ activation: Spectroscopic characterization and dye decolorization activity[J]. Elsevier Ltd, 2019, 226: 968–976.
- [38] Chen Yandan, Huang Biao, Huang Mingjie, *et al.* On the preparation and characterization of activated carbon from mangosteen shell[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2011, 42(5): 837–842.
- [39] Deng Hui, Li Guoxue, Yang Hongbing, *et al.* Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K₂CO₃ activation[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 163(3): 373–381.
- [40] Ünveren E E, Monkul B Ö, Sarıoğlan Ş, *et al.* Solid amine sorbents for CO₂ capture by chemical adsorption: a review[J]. Petroleum, 2017, 3(1): 37–50.
- [41] Lee Y W, Choi D K, Park J W. Performance of fixed-bed KOH impregnated activated carbon adsorber for NO and NO₂ removal in the presence of oxygen[J]. Carbon, 2002, 40(9): 1409–1417.
- [42] Lee Y W, Kim H J, Park J W, *et al.* Adsorption and reaction behavior for the simultaneous adsorption of NO–NO₂ and SO₂ on activated carbon impregnated with KOH[J]. Carbon, 2003, 41(10): 1881–1888.
- [43] Dai Shifeng, Ren Deyi, Song Jianfang, *et al.* Application of XPS in research on occurrence of organic sulfur in vitrain[J]. Journal of China University of Mining, 2002, 31(3): 225–228. (代世峰, 任德贻, 宋建芳, 等. 应用 XPS 研究镜煤中有机硫的存在形态[J]. 中国矿业大学学报, 2002, 31(3): 225–228.)
- [44] Cai Chuanchuan, Yang Minghu, Pan Lulu, *et al.* Study of types and content of sulfur in coal samples of different densities using X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)[J]. Coal Prepapation Technology, 2018, (5): 56–59. (蔡川川, 杨明虎, 潘露露, 等. 基于XPS技术的不同密度煤样中硫的类型和含量研究[J]. 选煤技术, 2018, (5): 56–59.)
- [45] Ge Tao, Cai Chuanchuan. The XPS analysis of different-density-level organic sulfur in coking coal[J]. Journal of Anhui University of Science and Technology, 2015, 35(3): 14–16, 20. (葛涛, 蔡川川. 不同密度炼焦煤中有机硫的 XPS 研究[J]. 安徽理工大学学报 (自然科学版), 2015, 35(3): 14–16, 20.)
- [46] Liu Yifeng, Shen Benxian, Pi Zhipeng, *et al.* Oxidation transferring mechanism of SO₂ in FCC flue gas over CeO₂ surface[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2016, 67(12): 5015–5023.

 (刘逸锋, 沈本贤, 皮志鹏, 等. CeO₂表面氧化转移FCC烟气中SO₂的反应过程[J]. 化工学报, 2016, 67(12): 5015–5023.)
- [47] Xu Ning, Tao Xiuxiang, Xie Maohua, *et al.* Study on variation of sulfur chemical forms in microwave desulfurized coal based on XPS[J]. Coal Engineering, 2014, 46(12): 111–113. (许宁, 陶秀祥, 谢茂华, 等. 基于 XPS的微波脱硫前后煤中硫形态的变化研究[J]. 煤炭工程, 2014, 46(12): 111–113.)
- [48] Tang Qiang, Zhang Zhigang, Zhu Wenpei, *et al.* SO₂ and NO selective adsorption properties of coal-based activated carbons[J]. Fuel, 2005, 84(4): 461–465.