

Denitration mechanism of sintering flue gas on activated carbon

Yunlong HAN*, Jie JI, Xiaobai YANG, Fuping QIAN, Yongmei HU

School of Civil Engineering and Architecture, Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui 243032, China

Abstract: Nitrogen oxides (NO_x) emission of sintering flue gas accounts for more than half of the total NO_x emission in the steel industry. With the increasingly stringent environmental regulations, the existed and new sintering machines equipped only with the denitration equipment of flue gas can meet the requirements of NO_x emission regulations. Activated carbon has an abundant microporous structure, large specific surface area, and strong absorption capacity. SO_2 , NO_x , dust, and other harmful gases of flue gas can be removed simultaneously by activated carbon at low temperature. Therefore, denitration of sintering flue gas on activated carbon has significant technical characteristics and advantages at low temperatures. However, the poor sulfur and water resistance of activated carbon limits its wide utilization in the denitration of low-temperature flue gas. The denitration mechanism of low-temperature flue gas on activated carbon was reviewed in this work, and three denitration mechanisms were described in detail, namely physical adsorption, chemical adsorption and selective catalytic reduction (SCR) reactions. The oxidation as a result of the presence of oxygen in flue gas can effectively improve the denitration efficiency of flue gas on activated carbon. However, the competitive adsorption of SO_2 , H_2O , and NO in flue gas can reduce the denitration performance of activated carbon. The inhibition and influence of SO_2 and H_2O on the denitration of low-temperature flue gas over activated carbon was also discussed. Chemical modification of activated carbon loading transition metal oxides and rare earth metal oxides and their effect on the activity of activated carbon were described. The mechanism of activity improvement of activated carbon loading transition metal oxides and rare earth metal oxides was also reviewed. The loading of multi-metals oxides on activated carbon and their synergistic effects on performance improvement of activated carbon were also introduced. Finally, the research direction and the industrial application of low-temperature denitration technology of sintered flue gas on activated carbon were prospected.

Key learning points:

- (1) Denitration mechanism of activated carbon was reviewed.
- (2) The influencing factors of denitration on activated carbon were described.
- (3) The effect and mechanism of metal (rare earth metal) oxides supported over activated carbon on denitration were described in detail.
- (4) The research and development of low-temperature flue gas denitration technology on activated carbon were summarized and prospected, and suggestions were prospected.

Key words: denitration; activated carbon; absorption; selective catalytic reduction

收稿: 2020-04-03, 修回: 2020-06-29, 网络发表: 2020-07-29, Received: 2020-04-03, Revised: 2020-06-29, Published online: 2020-07-29
作者简介: 韩云龙(1974-), 男, 黑龙江省五大连池市人, 博士, 副教授, 环境工程专业, Email: hanlongy@163.com.

引用格式: 韩云龙, 纪杰, 杨小白, 等. 烧结烟气活性炭脱硝机制. 过程工程学报, 2021, 21(5): 495-505.

Han Y L, Ji J, Yang X B, et al. Denitration mechanism of sintering flue gas on activated carbon (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2021, 21(5): 495-505, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220118.

烧结烟气活性炭脱硝机制

韩云龙*, 纪杰, 杨小白, 钱付平, 胡永梅

安徽工业大学建筑工程学院, 安徽 马鞍山 243032

摘 要: 烧结烟气氮氧化物(NO_x)排放占钢铁行业 NO_x 排放总量的 50% 以上, 随着环保法规的日益严格, 现有及新建烧结机只有装设烟气脱硝装置才能满足排放法规的 NO_x 排放要求。而活性炭微孔丰富、比表面积大、吸附能力强, 低温时即可同时脱除烟气中的 SO_2 、 NO_x 、粉尘及其他有害气体。因此, 低温烧结烟气活性炭脱硝具有显著的特点及技术优势, 但活性炭脱硝易受烟气中 SO_2 和 H_2O 的影响。本工作综述了低温烟气活性炭脱硝机理, 主要包括物理吸附、化学吸附及选择性催化还原反应。烟气中氧气的存在起氧化作用, 能有效提高活性炭的脱硝率; 而 SO_2 、 H_2O 和 NO 存在竞争吸附作用会降低活性炭的脱硝性能, 详述了 SO_2 和 H_2O 对活性炭脱硝的抑制作用及影响。阐述了活性炭负载过渡金属、稀土金属等金属氧化物化学改性对脱硝性能的促进作用及其脱硝机理, 并对多元金属的负载进行了介绍; 最后对烧结烟气活性炭低温脱硝技术进行了展望。

要 点:

- (1) 综述了活性炭脱硝机理。
- (2) 阐述了活性炭脱硝的影响因素。
- (3) 详述了活性炭负载过渡金属(稀土金属)氧化物对脱硝的提高作用及机理。
- (4) 总结并展望了低温烧结烟气活性炭脱硝技术的研发, 并提出了建议。

关键词: 脱硝; 活性炭; 吸附; 选择性催化还原

中图分类号: X701 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2021)05-0495-11

1 前 言

随着国民经济的快速发展及综合国力的不断提高, 人们对自身生活环境的期望值越来越高, 然而近年来出现的灰霾等大气污染严重影响了人类自身的生存环境和身体健康, 大气污染问题受到全社会的广泛关注。 SO_2 和 NO_x 是造成大气污染的主要气态污染物, 燃煤发电及钢铁冶炼是工业活动中两个重要的大气污染源。2015 年调查统计的火电厂排放的 SO_2 和 NO_x 分别为 528.1 万吨和 551.9 万吨, 分别占全国工业活动产生的 SO_2 和 NO_x 排放总量的 33.9% 和 46.7%; 调查统计的钢铁冶炼企业排放的 SO_2 和 NO_x 的总量分别为 136.8 万吨和 55.1 万吨, 分别占全国工业活动产生的 SO_2 和 NO_x 排放总量的 8.8% 和 4.7%^[1]。目前火电厂烟气治理技术已成熟, 而对钢铁行业的烟气排放治理正处于严格控制阶段, 钢铁行业在生产时会伴随大量污染物的产生, 其中烧结和焦化是钢铁行业污染物的主要工序, 烧结过程 NO_x 的排放约占总氮氧化物排放量的 55%, SO_2 排放量约占总 SO_2 排放量的 60%^[2]。

我国已在“十二五”期间要求烧结机全面减排 SO_2 , 烧结烟气脱硫已取得一定进展, 烧结烟气脱硫技

术也相对成熟。环保法规也日益严格, 如 2012 年国家颁布 GB 28662-2012《钢铁烧结、球团工业大气污染物排放标准》, 规定自 2015 年 1 月 1 日起现有及新建企业执行 NO_x 排放限值为 300 mg/m^3 。现有烧结机采用一定技术措施可控制 NO_x 排放, 但在日趋严峻的环境形势压力下, 更加严格的排放标准即将实施。生态环境部等五部门于 2019 年 4 月联合印发《关于推进实施钢铁行业超低排放的意见》, 要求烧结工序 NO_x 排放浓度降到 50 mg/m^3 , 且重点区域内 60% 的钢铁行业需在 2020 年底基本完成改造^[3]。 NO_x 的排放控制将全面实施并愈加严格, 因此, 新建及现存烧结机的烟气排放均须满足新形势下 NO_x 的排放要求。我国钢铁企业烧结烟气排放特点为烟气量大、含湿量高(10%~14%)、含氧量高(10%~18%)、烟气温度低(100~180℃)且波动范围大、烟气成分复杂等^[3]。目前, 烟气脱硝以火电行业成熟的选择性催化还原技术(SCR)为代表, 采用钒钛或钒钨钛催化剂, 反应温度为 300~400℃。因此, 烧结烟气须经过预热才能应用成熟的火电烟气 SCR 脱硝技术, 显然违背了节能减排的初衷。而活性炭(焦)低温时能同时脱硫脱硝, 还可以吸附其他污染气体和细颗粒物, 从而实现低温烧结烟气的净化排放。但目前国内烧结机应用活性炭脱硝技术

较少, 主要原因为受烟气中 SO_2 和 H_2O 的影响而降低了活性炭的脱硝性能。

为深入探究活性炭脱硝机制, 推动活性炭低温烧结烟气脱硝技术的工业应用, 本工作从活性炭烟气脱硝机理, 影响活性炭脱硝的因素, 提高活性炭脱硝性能的物理、化学改性方法等方面对前人的工作进行了总结, 对烧结烟气活性炭脱硝技术的研究工作进行了展望。

2 烧结烟气低温活性炭脱硝技术

在我国现有烧结机 NO_x 排放限值要求不高的情况下, 通过燃料及烧结过程控制可满足排放要求, 如应用较多的烧结烟气再循环即属于烧结过程污染物减排技术。将部分烧结烟气再循环返回至烧结料层, 使烧结烟气中的污染物, 如粉尘、 SO_2 、 NO_x 等被烧结料所吸附、分解转化, 从而减少污染物的排放, 同时可以回收烧结烟气排放的余热。烟气循环烧结技术主要有 EOS (Emission Optimized Sintering) 工艺、LEEP (Low Emission and Energy Optimised Sintering Process) 工艺、EPOSINT (Environmentally Process Optimized Sintering) 工艺、区域性废气循环技术等^[4,5]。

2.1 活性炭吸附

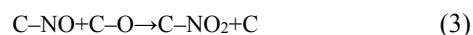
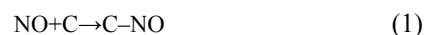
烧结工艺中采用烟气再循环方式实现污染物减排将不能满足更加严格的污染物排放标准, 但可实现能量回收及部分污染物的减排, 从而减小后序污染物减排装置的负荷。若要实现达标排放, 必须采用高效污染物脱除装置, 烧结烟气活性炭(焦)同时脱硫脱硝技术因此获得应用。吸附剂活性炭(焦)是一种非极性物质, 具有巨大的比表面积, 易吸附有机气体、非极性气体和极性较低的气体。活性炭(焦)作为烧结烟气中高效吸附剂脱硫脱硝的同时, 还能有效吸附烟气中的二噁英、重金属及粉尘, 有利于钢铁行业的清洁生产。

活性炭(焦)烟气污染物吸附技术来源于德国, 日本于 20 世纪 60 年代将其进一步研发并推广应用, 如日本的住友、J-POWER 公司等^[6]。工程上一般采用移动(错流、对流)床吸附反应塔与解吸(再生)塔实现 SO_2 和 NO_x 的吸附与热再生^[7]。国内太钢(集团)公司是较早引入活性炭烧结烟气低温脱硝技术的企业, 采用日本住友 (Sumitomo Heavy Industry) 的活性炭干法联合脱硫脱硝技术^[8], 净化烧结烟气中的 SO_2 和 NO_x , 可实现高于 95% 的脱硫率和高于 33% 的脱硝率^[9]。为提高脱硝效果, 河北邯钢将脱硫和脱硝分为两个仓室进行, 先脱硫再脱硝, 脱硝率高于 85%^[10]; 而宝钢宝山基地采用 2 级吸附塔串联, 脱硝率提高至 87% 以上^[11]。但活性炭烧结烟气

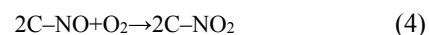
脱硝的工业应用中也存在一些问题, 如受烟气中 SO_2 和 H_2O 的影响导致活性炭脱硝率并不高; 另外, 吸附塔底部柱状成型活性炭由于进塔气流的扰动或气流分布不均易引起吸附塔底层活性炭碰撞、摩擦, 导致吸附塔底层活性炭粉化现象, 粉状废炭只能作为燃料处理, 活性炭利用率降低, 成本增加; 此外, 烧结烟气温度波动较大, 而活性炭燃点低, 容易出现烧塔的风险等。

2.1.1 活性炭 NO 吸附机理

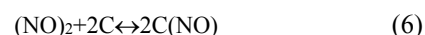
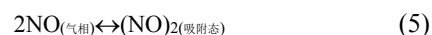
一般认为活性炭对 NO 的吸附存在三种路径, 其一是活性炭表面具有活性位, NO 和 O_2 均被吸附于活性位, 吸附态的 NO 被 O_2 氧化生成吸附态的 NO_2 ^[12], 也即 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 反应机理, 反应过程如式(1)~(3):



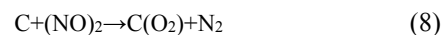
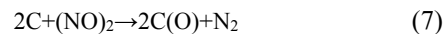
Li 等^[13]和 Guo 等^[14]认为活性炭 NO 吸附初始阶段, NO 主要转变为活性炭表面的 C-O-NO 产物, 温度升高后, NO 释放, C=O 基团增加, 更有利于 SO_2 的吸附。另外 NO(或 O_2) 被吸附于活性炭表面, 如 Lewis 或 Brønsted 酸性位, 然后被吸附的 NO(或 O_2) 与气态的 O_2 (或 NO) 反应生成 C- NO_2 ^[15], 即 Eley-Rideal (E-R) 反应机理, 反应过程为式(1)和(4):



这两种反应机理认为气态的 NO 被氧化成为 NO_2 后被吸附于活性炭表面及孔隙内, 但 Teng 等^[16]认为 NO 的吸附可分为两个独立的过程, 一是可逆的, 即在活性炭表面生成 NO 二聚物形式, 如式(5)和(6):



二是不可逆的, 即被活性炭转化为 N_2 , C(O) 和 C(O_2) 形式^[17], 如式(7)和(8):



另外一种活性炭吸附 NO 路径认为活性炭表面具有一定氧化能力的含氧官能团, 可将吸附态的 NO 氧化为 - NO_2 基团^[18,19]。Samojeden 等^[20]对活性炭表面官能团的作用及反应机理进行了较详细的总结, 活性炭表面含氧官能团主要有酸性基团, 如羧酸和硬石膏、内酯、乳酸和酚类; 中性基团, 如羰基、醚类; 醌、苯并吡喃或吡喃酮基团。这些表面含氧官能团的存在可提高活性, 但

提高效果有限, 只有 10% 或更小, 当反应温度高于 453 K 时, 含氧官能团的促进作用会降低。酸性官能团对活性炭脱硝起主要作用, 普遍认为 NO 及 NH₃ 吸附的位点是酸性基团。NO 会吸附于活性炭表面含氧基团 C-O 上^[20], 见图 1(a); 如果烟气中存在 NO 和 NH₃, 则 NH₃ 和 NO 的吸附位点分别是羧基的酸性部分 -OH 和 C=O, 见图 1(b); 有氧时 NH₃ 吸附于吡喃酮类基团的 -OH 上, 而 NO 吸附于羰基上 C=O, 形成的复合物相互接触生成 N₂ 和 H₂O^[21], 见图 1(c)。

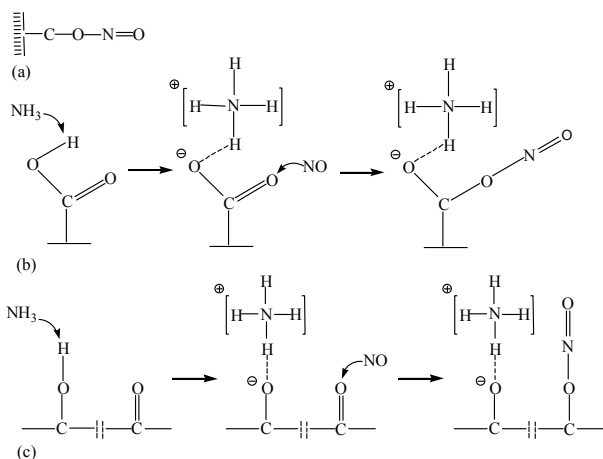


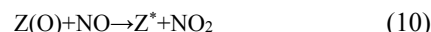
图 1 活性炭含氧基团化学吸附 NO 机理^[21]

Fig.1 Mechanism of NO chemisorption by oxygen-containing groups of activated carbon^[21]

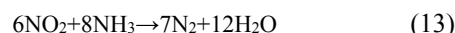
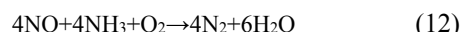
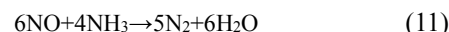
为了提高活性炭对 NO 的吸附能力, 通过物理改性增加活性炭表面的化学基团, 可改善 NO 的化学吸附效果。主要是增加含氧基团的数量, 如利用低浓度的 O₂^[22] 或 H₂O₂, H₂SO₄, HNO₃ 等^[23,24] 对活性炭进行氧化处理。微波辐照活性炭改性对活性炭的孔隙结构有较大影响, 大孔减少, 微孔数量增多; 同时可以改变活性炭的表面化学性质, 酸性基团减少, 碱性基团增加, 有利于酸性气体的吸收^[25]。但活性炭经微波辐照处理后, 含氧基团 C-O, C=O, O=C-O 减少, 并以 CO, CO₂ 的形式部分脱离^[26], 不利于 NO 的吸附, 但可通过酸液或氧化改性提高含氧基团的数量。

另外, 增加活性炭表面含氮官能团, 如采用 NH₃、尿素或氮苯对活性炭进行处理^[27,28], 可增加活性炭含氮表面官能团的数量, 有利于氧在活性炭的化学吸附。通常认为含氮官能团会改变活性炭表面电子密度^[20], Huang 等^[29] 认为来自芳环中取代的氮原子的电子会变为非定域形态, 很容易迁移形成活性表面基团, 因此, 反应温度低于 413 K 时含氮基团是 NO 的吸附及催化活性位。有 O₂ 时反应机理如式(9)和(10)(式中 Z* 为活性炭

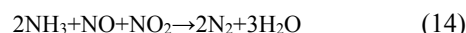
表面含氮基团)^[30]。



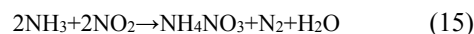
活性炭吸附 NO 的第三种路径为活性炭 SCR 法脱硝, 为进一步提高活性炭对 NO 的吸附效果, 加入还原性气体将 NO 还原为 N₂ 是应用最多的方法, 其中 NH₃ 是最常用的还原性气体。NO 及 NH₃ 被吸附于酸性基团位点, 并发生反应生成 N₂ 和 H₂O。为提高脱硝率通常以活性炭为载体负载过渡(稀土)金属氧化物, 提高活性炭表面活性位点及含氧基团的量。有 NH₃ 时 SCR 综合反应过程如式(11)~(13)^[31]。



式(11)发生在无氧的条件下, 反应速率较慢, 而式(12)中 NH₃ 与 NO 的当量摩尔比为 1:1 时, 被称为“Standard SCR”。式(13)为纯 NO₂ 与 NH₃ 发生的反应, 反应速率最慢。然而, 研究发现当 NO 与 NO₂ 的当量摩尔比为 1:1 时, 反应速率最快, 被称为“Fast SCR”^[32], 如式(14)。



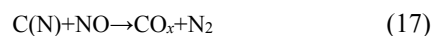
当温度比较低时, 如低于 200 °C, NO₂ 作为氧化剂, 会产生固相 NH₄NO₃ 中间产物的反应过程, 如式(15)。



然而 NH₄NO₃ 是非常不稳定的化合物, 当温度高于 60 °C 时会发生分解反应, 生成不稳定的 NH₂-NO₂ 二聚物, 并最终分解为 N₂ 和 H₂O^[32]。

2.1.2 O₂ 的影响

在 O₂ 气氛下利用活性炭吸附 NO 能显著提高吸附效率, O₂ 的促进作用存在两方面的作用机理, 一是含氧官能团的氧化作用, 即氧气的存在促使活性炭活性位生成炭表面的 C-O 复合物, NO 被吸附到活性炭表面活性位上, 与 C-O 复合物反应生成 C-NO₂, 即反应式(2)和(3); 也会生成 C-NO-NO₃ 和 C-NO₃^[33], 在生成 C-O 复合物的同时, 也生成不稳定的 C(O)^[20,34], 随后发生如式(16)和(17)的反应^[20]。



二是 NO 被吸附在活性炭表面的活性位上生成 C-NO, 而 C-NO 直接与气态的 O₂ 反应生成 C-NO₂。

Yang 等^[18]认为在 O_2/N_2 气氛下, C-O 的氧化能力远小于气态氧, 因此, NO 先是被吸附于活性炭活性位上, 再与气态的氧反应是主要的反应机理。而以前认为 NO 在炭表面直接被氧气氧化为 NO_2 , 即 $NO + 1/2O_2 \rightarrow NO_2$, NO_2 在活性炭表面孔隙内凝聚^[35]的观点逐渐被以上两种机理所代替认可。当利用 NH_3 作为还原剂时, “Standard SCR”, 即有氧存在时的反应速率要比无氧时快得多; 而 “Fast SCR” 反应的发生, 也需要 O_2 的存在将 NO 部分氧化为 NO_2 才能提高 NO 的还原速率^[36]。当烟气中有 SO_2 存在时, O_2 的存在有利于 NO 和 SO_2 的共同吸附, 生成中间产物 $[(NO_2)(SO_3)]^*$, 有水存在时进一步生成 HNO_3 和 H_2SO_4 ^[37]。杨超等^[31]研究了在 $[NH_3]/[NO_x]$ 为 1.2、温度为 25 °C、空速为 1833 h^{-1} 的条件下, O_2 含量对 NO 去除率的影响, 见图 2。实验发现无氧时 NO 去除率较低, 仅约 50%, 而 NO_2 的去除率却在 75% 以上。由此可知活性炭对 NO_2 有更高的催化还原活性。当 O_2 达到 2.5% 时, NO 和 NO_2 的去除率都在 90% 以上, 随 O_2 含量增加, NO 去除率趋于稳定。

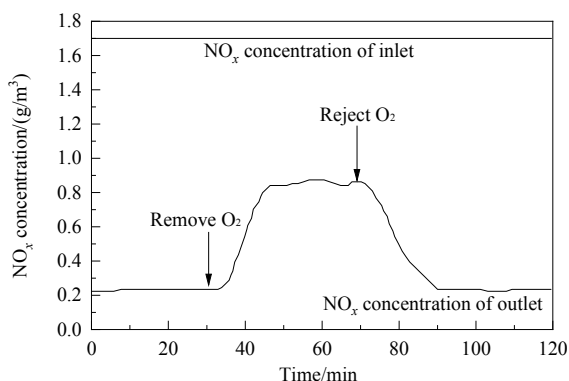


图2 活性炭 O_2 暂态响应^[31]

Fig.2 O_2 transient response over activated carbon^[31]

2.1.3 SO_2 的影响

烟气成分复杂, 除 NO 外, 还有 SO_2 , H_2O , CO_2 等, 活性炭同时吸附烟气中的污染物时, SO_2 和 H_2O 会对 NO 的吸附产生较大影响。 SO_2 的极性很强, 沸点远高于 NO, SO_2 的 Henry 常数为 NO 的 20 倍, 所以 SO_2 本身易于被活性炭吸附。 SO_2 的吸附占用了 NO 转化为 NO_2 的活性位, 会减少活性炭对 NO 的吸附, 研究^[38]表明 SO_2 的吸附占用了活性炭的 C-O 和 C=O 活性基团。然而 NO 却能提高活性炭对 SO_2 的吸附量, 当 NO 浓度在 0.02% 以下时, 进一步提高 NO 浓度, 可增加 SO_2 的活性炭化学吸附量。而 SO_2 浓度在 0.03% 以下, SO_2 对活性炭吸附 NO 的影响较弱。随 SO_2 浓度升高, SO_2 对活性炭吸

附 NO 的抑制作用逐渐加大, 当 SO_2 浓度为 0.07% 以上时, NO 很难被活性炭所吸附, 见图 3, 活性炭同时吸附 SO_2 和 NO 如式(18)~(22)^[37,39]。

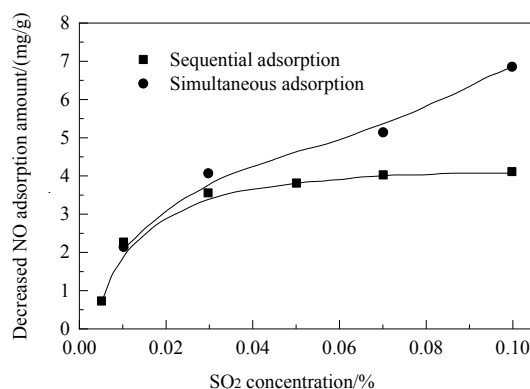
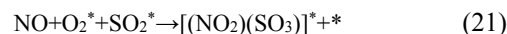
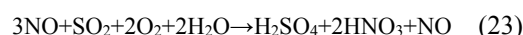


图3 SO_2 浓度对活性炭吸附 NO 的影响^[38]

Fig.3 Inhibitive effects of SO_2 on the NO adsorption with increasing SO_2 concentrations^[38]



式中, * 为活性炭的活性位, 若有 H_2O 存在, 中间产物 $[(NO_2)(SO_3)]^*$ 会生成 HNO_3 和 H_2SO_4 , 并释放出 NO, 反应为式(23)^[37]。



中间产物 $[(NO_2)(SO_3)]^*$ 遇水分解生成 SO_2 , 并被 O_2 氧化为 SO_3 生成 H_2SO_4 后, 被 SO_2 占用的化学吸附位重新变为自由活性位, 可再次吸附 SO_2 , 从而提高了活性炭的 SO_2 吸附量。烟气中 SO_2 浓度增加可提高活性炭表面活性位上 SO_2^* 的量, 并将活性位上的 NO 解吸释放, 活性位被 SO_2 占用从而抑制 NO 的活性炭化学吸附。若喷入 NH_3 作为还原剂, SO_2 会与 NH_3 反应生成 NH_4HSO_4 或 $(NH_4)_2SO_4$, 而 NH_4HSO_4 的黏性很强且具有腐蚀性, 其黏附于活性炭表面因堵塞活性炭孔隙从而削弱了活性炭的吸附性能。脱硝过程中如何控制 NH_4HSO_4 的生成与促进 NH_4HSO_4 的分解, 稳定脱硫脱硝效率是当前的研究热点。除了采用热再生法分解外, 部分学者^[40-42]研究了活性炭(焦)负载 V_2O_5 的脱硝性能及 NH_4HSO_4 分解行为。Li 等^[40]通过 TG-MS 研究了沉积于活性焦的 NH_4HSO_4 分解行为, 认为 NH_4HSO_4 的分解分为两步, 即反应温度为 170~223 °C 时 NH_4HSO_4 首先分解为 NH_3

和 H_2SO_4 ; 反应温度高于 223°C , 则在含氧、氮官能团促进下 H_2SO_4 被活性焦还原为 SO_2 并释放出来。Zhu 等^[41,42]发现 V_2O_5 的负载量小于 5wt% 时, 在 $180\sim 250^\circ\text{C}$ 温度范围活性炭表面沉积的硫酸盐成为吸附 NH_3 的酸性位, 铵离子和 NO 能持续的发生反应, 从而避免了硫酸盐类物质的形成和过度沉积。而 Yang 等^[43]也发现对于钒改性的 Fe/AC 催化剂, 少量钒的负载有利于提高铁在活性炭表面的分散度及抗硫能力, 而硫酸盐类物质的生成提高了活性炭的表面酸性位, 有利于 NH_3 的吸附。但活性炭使用寿命结束后一般作为燃料处理, 因此, 负载金属的环境友好性是必须要考虑的重要因素。而添加 Fe_2O_3 可起到固定硫酸根离子的作用, 促进了 NH_4HSO_4 在低温区间的分解, 一定程度上抑制了 NH_4HSO_4 在催化剂表面的沉积, 从而提高了催化剂的低温抗硫抗水性能^[44]。而钒钛 SCR 催化剂负载 SiO_2 后, 即使 NH_4HSO_4 生成, SO_4^{2-} 易与 $\text{Si}-\text{OH}$ 基团稳固的结合, 削弱了硫酸盐和 NH_4^+ 之间的联系, NH_4^+ 更易分解^[45]。因此, 具有环境友好的 Fe_2O_3 和 SiO_2 为活性炭低温烧结烟气脱硝提高抗硫能力及脱硝效果提供了活性炭改性新思路。

2.1.4 H_2O 的影响

烧结烟气中水蒸汽含量为 10%~14%, 活性炭烧结烟气脱硫脱硝过程中水蒸汽的存在会使活性炭吸附的 SO_2 和 NO 生成 H_2SO_4 和 HNO_3 , 凝结于活性炭孔隙内。同时 H_2SO_4 和 HNO_3 也会与活性炭中的活性组分发生反应生成相应的硫酸盐或硝酸盐类物质, 并沉积在活性炭表面及孔隙内。水的存在会抑制 NO 的吸附, 但和 SO_2 相比并不显著。水与 NO , NH_3 存在竞争吸附, 从而在一定程度上降低了活性炭的性能, 若无水时, 活性炭还会部分恢复原有催化功能^[31,46], 降低了催化效果, 如图 4 所示。

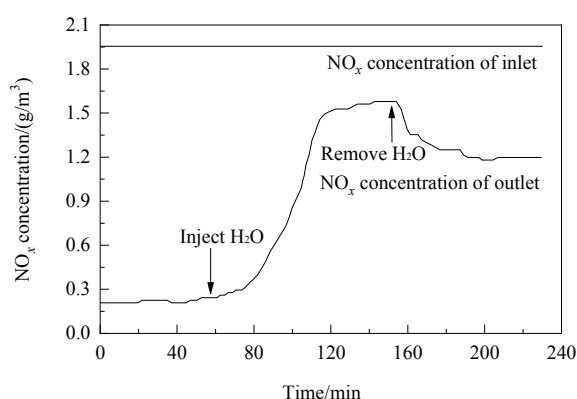


图 4 H_2O 对对活性炭脱硝的影响^[31]

Fig.4 Effect of H_2O on denitration of activated carbon^[31]

然而, Samojeden 等^[46]发现经氮化物预处理的活性炭采用 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 浸渍法处理为 $\text{Fe}/\text{N-AC}$, 烟气中存在水时 NO 转化率降低的程度和反应温度有关, 温度越低, 降低程度越大。若烟气中无水, 则 $\text{Fe}/\text{N-AC}$ 催化活性基本会恢复为原来状态, 具有一定的可逆性, denatation 见图 5。

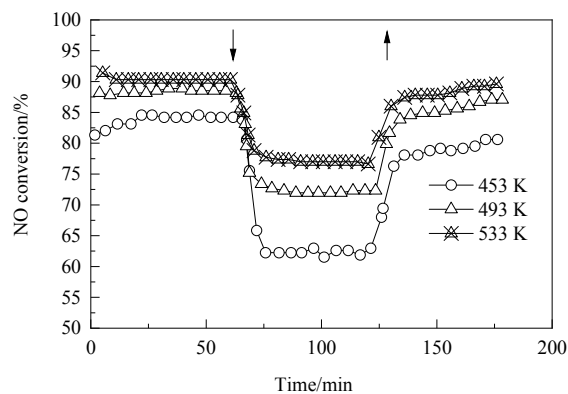


图 5 H_2O 对 $\text{Fe}/\text{N-AC}$ 催化性能的影响^[46]

Fig.5 Effect of H_2O on catalytic activity of the support $\text{Fe}/\text{N-AC}$ ^[46]

2.2 活性炭化学改性

除了采用活性炭物理改性提高 NO 的吸附能力, 活性炭负载金属氧化物或其他活性物质对 NO 进行催化还原协同活性炭对 NO 的吸附是应用较多的方法。活性炭负载的活性物质多为过渡金属及稀土等金属氧化物。过渡金属中以 V_2O_5 ^[47-50], CuO ^[51-53], MnO_x ^[54-57] 被负载于活性炭的实验研究较多并表现出较高的催化活性。

2.2.1 钒的负载

部分学者研究了活性炭负载钒的催化性能^[47-50], Huang 等^[47]认为当钒负载于活性炭时, NH_3 被吸附于 Lewis 酸性位, 并与气态 NO 及被吸附于活性炭上的 NO_2 发生还原反应生成 N_2 和 H_2O 。因此, Lewis 酸性位是活性炭负载钒催化剂催化还原 NO 的活性位, 并遵循 E-R 反应机理。也有部分研究者^[48,49]认为, 活性炭负载钒催化剂存在 Lewis 和 Brønsted 两种酸性位。而 Sun 等^[48]认为活性炭负载钒催化剂遵循 L-H 反应机理; Wang 等^[49]则认为存在两种反应路径, NH_3 被吸附于 Lewis 酸性位和气相的氧发生反应, 即 E-R 反应机理; 活性位吸附的 NO_2 和 NH_3 反应, 即 L-H 反应机理, 并认为若提高活性炭的氧化能力则会有效促进 L-H 反应机理, 相应的会提高催化剂的低温催化性能。而 Zhu 等^[50]则认为在较低的 V_2O_5 负载量下, SO_2 的存在会促进 NO 的转化; 相反, 过高的 V_2O_5 负载量则会起相反作用, V_2O_5 负载量在

1wt%~5wt%时烟气中0.04% SO₂的存在仍可保持活性炭对NO的吸附稳定,如图6所示。虽然活性炭负载V₂O₅具有较高的NO转化率并具有一定的抗硫能力,但V₂O₅具有一定的毒性,催化剂失活后作为危险废弃物处理则需要较高的成本。

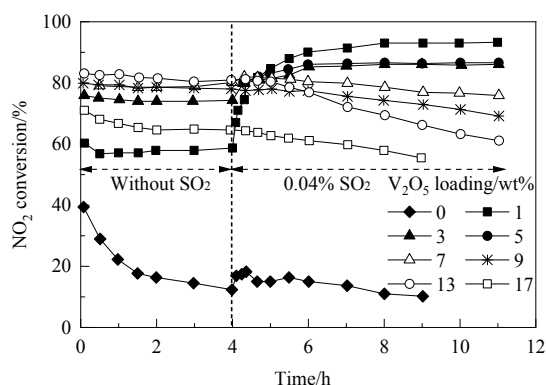


图6 SO₂对负载V₂O₅的活性炭脱硝性能的影响^[50]

Fig.6 Effect of SO₂ on the activity of V₂O₅/AC catalyst with V₂O₅ loading^[50]

(Reaction conditions: [NO]=0.05%, [NH₃]=0.056%, [O₂]=3.3vol%, [SO₂]=0.04%, equilibrium gas: Ar, GHSV: 90000 h⁻¹, temperature: 250℃)

2.2.2 铜的负载

活性炭负载铜催化剂,是由于CuO的生成对NO具有催化还原作用^[51-53],铜的负载提高了活性炭表面含氧活性基团的数量,如果对负载铜的活性炭催化剂进行HNO₃预处理,可使活性炭表面增加更多的活性基团。另外, HNO₃能溶解活性炭表面的铜氧化物团聚体,使铜离子在活性炭表面分布得更均匀,提高了活性位铜的分散度^[52,53]。但如果存在SO₂,负载铜的活性炭对NO的转化率显著降低,主要是由于CuSO₄的生成,其在低温时没有活性。另外,负载铜的活性炭在中温范围内才具有较高的NO转化率,当温度在180℃以下时会很快失活^[52]。

2.2.3 Mn的负载

活性炭具有巨大的比表面积、丰富的孔隙结构及含氧基团,有利于MnO_x分散在活性炭表面,而MnO_x分散度的大小影响了其催化性能。活性炭负载Mn可提高其对NO的低温催化活性,是由于活性炭强大的吸附作用将气态的NO吸附于活性炭表面,被氧化为NO₂,然后被NH₃还原为N₂和H₂O。活性炭负载MnO_x的作用是提供更多的化学吸附氧,从而促进了活性炭高SCR活性^[54]。在Mn的几种氧化物形式中,MnO₂具有最高的低温催化活性,Mn₂O₃具有最高的N₂选择性^[55]。Mn的

负载量对脱硝率影响较大,吴海苗等^[56]认为8wt% Mn的负载量SCR催化活性最高,负载量过多时,载体表面活性位达饱和后会覆盖催化剂表面,反而降低了催化活性,如图7所示。活性炭负载MnO_x催化剂在存在SO₂时,会削弱其催化性能,然而将CeO₂与MnO_x共同负载于活性炭时,两种金属产生交互作用,Ce有利于Mn在活性炭表面的分散^[57],从而提高催化剂的抗硫性能。

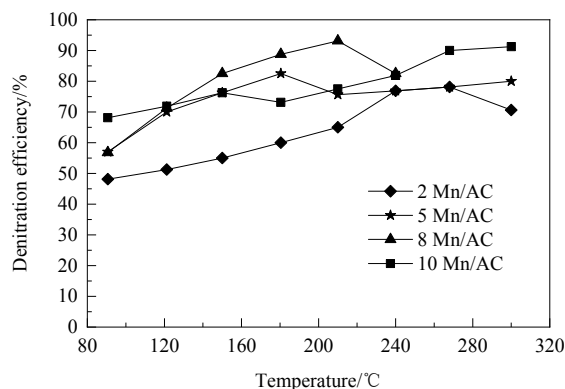


图7 Mn负载量对活性炭脱硝的影响^[56]

Fig.7 Effect of Mn loading on denitration of activated carbon^[56]

2.2.4 稀土金属的负载

CeO₂和La₂O₃等是被广泛应用于活性炭负载的稀土金属氧化物^[58-60],实验证明,负载10wt% CeO₂的活性炭具有最高的NO转化率,反应温度可低至150~180℃。Ce具有强大的氧化性能,能在活性炭表面生成C-O, C=O, COOH等含氧官能团,Ce的负载也能使活性炭产生高浓度的氧空位,有利于吸附氧将NO氧化为NO₂,对NO还原反应有促进作用,但烟气中的H₂O及SO₂会抑制NO的转化^[58,59]。而La₂O₃则需要较高的负载量,活性炭负载20wt%的La₂O₃可表现出稳定的高催化活性^[59],当采用尿素处理时,可减少La₂O₃的负载量,10%尿素-5% La₂O₃/ACF在常温下NO转化率可达95%^[60]。

2.2.5 其他金属氧化物的负载

氧化铁常被作为活性成分负载于活性炭,其中γ-Fe₂O₃的催化活性远高于Fe₃O₄,但Xiao等^[61]认为负载氧化铁的活性炭在高温时才有助于提高NO的转化率。而Yao等^[62]实验发现反应温度250℃时,脱硝率最高达90%,同时,在0.0015 T磁场作用下能促进NO的转化,此时能提高5%的效率,但温度继续升高,NO转化率反而下降。氧化铁多与其他金属氧化物共同负载于活性炭,如Mn-Fe^[63], Cu-Fe^[64]等,能充分发挥两种金属氧化物的协同作用提高低温时的催化活性及NO转化率。

Mn-Fe 甚至在室温时即能有效脱除环境空气中低浓度的 NO^[65]。而 Co-Fe/AC 的实验研究表明, NO 和 CO 气氛下低温时(<200 °C), Fe_{0.8}Co_{0.2}/ASC 具有达 100% 的脱硝活性, 这是因其存在大量的 Brønsted 酸性位、氧空位, 及拥有强大的氧化还原性能^[66]。其中钴离子是 NO 的催化活性位, 铁离子是 CO 的催化活性位。当加入 10wt% 的 H₂O 时, NO 转化率降低 20%, 在反应过程中恢复无水状态时, NO 转化率能恢复至 95%~98%。

2.2.6 多元金属的负载

其他过渡金属或金属氧化物负载于活性炭作为催化剂对 NO 催化活性的实验研究^[67-69]也较多, 探寻金属或其氧化物作为活性物质对 NO 的催化性能, 及 SO₂, H₂O 等因素的影响, 以希望能获得同时脱硫、脱硝高效催化剂的金属活性成分合理配比。单组分金属负载于活性炭往往具有单一因素下的 NO 催化活性, 如锰, 相较于其他金属具有较高的低温 SCR 催化活性, 但却不耐水、硫; 而铁的 SCR 反应温度相比锰高, 一般中温时才具有较高的 SCR 催化活性, 但在 H₂O 及 SO₂ 存在时却具有较高的稳定性。Ce, Cr, Co 等也具有一定的抗硫性能, 因此, 二元金属负载活性炭催化剂, 如 CeMn/AC, CuFe/AC, FeCo/AC 等, 甚至多元金属催化剂均被实验研究^[70-72], 以期望研究开发出低温高效的同时脱硫、脱硝催化剂。

2.2.7 活性炭高级氧化技术

活性炭高级氧化技术 (Advanced Oxidation Processes, AOPs) 是通过产生高活性、强氧化性的羟基自由基, 有选择性的和难降解的有机物反应, 使之氧化, 直至分解转化为无害的无机物。主要包括 Fenton 法、光催化、UV-H₂O₂、臭氧、臭氧-UV、电化学、等离子体法等^[73,74]。活性炭高级氧化技术主要应用于废水的处理, 而李重玖^[75]利用活性炭高级氧化技术进行了烟气脱硝的尝试, 分别采用了 TiO₂/CuO 复合光催化改性活性炭纤维(ACF)、光助 Fenton 改性 ACF、新型硫酸根自由基改性竹炭(BC)以及高温热处理改性 BC, 实验测试了反应温度为 40 °C 时不同烟气气氛的脱硝率, NO 转化率最高为 62.5%, 但联合脱硫、脱硝时效果不明显。作者认为活性炭表面主要是含氮、氧的官能团促进了 NO 的化学吸附, 而活性炭高级氧化技术产生的主要是羟基自由基(-OH), 对于液相大分子有机污染物具有优异的氧化降解性能。

3 结语与展望

烧结烟气活性炭脱硝尽管在我国已经开始商业化

应用, 但受烟气中 SO₂, H₂O 的抑制作用较严重, 导致并没有广泛的推广应用。活性炭比表面积大、微孔丰富, 但活性炭吸附 NO 或发生催化还原作用的面积仅是成型活性炭外表面积及外表面相连通的孔隙内表面, 活性炭内部微孔及其内表面积并没有全部参与 NO 吸附。作者认为提高活性炭 NO 吸附性能的途径之一是改进活性炭孔隙结构, 增大活性炭 NO 吸附的有效表面积, 提高气体在活性炭内部孔隙结构的吸附作用。活性炭物理、化学吸附及 NH₃ 气氛催化还原 NO 是目前活性炭脱硝的主要吸附、催化还原作用机理, 而活性炭通过负载具有环境友好性的过渡(稀土)金属氧化物可以提高对 NO 的催化还原性能及抗水、抗硫能力, 还有利于提高催化还原反应的稳定性, 作为燃料处理后有利于资源的回收利用又不污染环境, 因此, 作者认为环境友好的过渡(稀土)金属氧化物的负载及活性炭失活后的处理是其他要解决的问题。

活性炭在脱硫、脱硝的同时还可实现净化细颗粒物, 二噁英等有毒有害气体, 随着活性炭抗水、抗硫能力的深入研究与再生、后处理方案的合理解决, 烧结烟气活性炭低温烟气脱硝技术将会得到广泛的应用。

参考文献

- [1] 中华人民共和国环境保护部. 2016 中国环境统计年报 [M]. 北京: 中国环境出版社, 2016: 62-68.
Ministry of environmental protection of People's Republic of China. China environmental statistics yearbook 2016 [M]. Beijing: China Environmental Press, 2016: 62-68.
- [2] 郇俊懋, 张春霞, 王海风, 等. 铁矿烧结烟气污染物治理趋势及协同治理工艺分析 [J]. 环境工程, 2016, 10: 80-86.
Qie J M, Zhang C X, Wang H F, et al. Treatment tendency and synergetic treatment process analysis of iron ore sintering flue gas pollutants [J]. Environmental Engineering, 2016, (10): 80-86.
- [3] 于勇, 朱廷钰, 刘霄龙. 中国钢铁行业重点工序烟气超低排放技术进展 [J]. 钢铁, 2019, 54(9): 1-11.
Yu Y, Zhu T Y, Liu X L. Progress of ultra-low emission technology for key processes of iron and steel industry in China [J]. Iron & Steel, 2019, 54(9): 1-11.
- [4] 张洪亮, 施琦, 龙红明, 等. 烧结烟气中氮氧化物脱除工艺分析 [J]. 钢铁, 2017, 52(5): 100-106.
Zhang H L, Shi Q, Long H M, et al. Analysis of NO_x removal process in sintering flue gas [J]. Iron & Steel, 2017, 52(5): 100-106.
- [5] 于恒, 王海风, 张春霞. 铁矿烧结烟气循环工艺优缺点分析 [J]. 烧结球团, 2014, 39(1): 51-55.
Yu H, Wang H F, Zhang C X. Analysis on advantages and disadvantages of sintering waste gas recirculation process [J]. Sintering and Pelletizing, 2014, 39(1): 51-55.
- [6] 高继贤, 刘静, 曾艳, 等. 活性焦(炭)干法烧结烟气净化技术在钢铁行业的应用与分析-工艺与技术经济分析 [J]. 烧结球团, 2012, 37(1): 65-69.
Gao J X, Liu J, Zeng Y, et al. Application and analysis of dry

- activated coke (carbon) sintering flue gas purification technology in iron and steel industry—process and technical and economical analysis [J]. *Sintering and Pelletizing*, 2012, 37(1): 65–69.
- [7] 程仕勇, 郑丽丽, 王超. 钢铁企业烧结烟气脱硝工艺选型探讨 [J]. *山东冶金*, 2019, 41(6): 48–50.
- Cheng S Y, Zheng L L, Wang C. Discussion on the selection of denitration process of sintering smoke in iron enterprises [J]. *Shandong Metallurgy*, 2019, 41(6): 48–50.
- [8] 杨雅娟, 杨景玲, 孙健, 等. 烧结烟气活性炭吸附脱硫脱硝技术应用现状 [J]. *环境工程*, 2018, 36(增刊): 546–550.
- Yang Y J, Yang J L, Sun J, et al. Technology of sintering flue gas desulphurization and denitrification by activated carbon adsorption [J]. *Environmental Engineering*, 2018, 36(S): 546–550.
- [9] 史夏逸, 董艳苹, 崔岩. 烧结烟气脱硝技术分析比较 [J]. *中国冶金*, 2017, 27(8): 56–59.
- Shi X Y, Dong Y P, Cui Y. Analysis and comparison of sintering gas denitrification technology [J]. *China Metallurgy*, 2017, 27(8): 56–59.
- [10] 卢建光, 阎占海, 邵久刚, 等. 逆流式活性炭净化烟气工艺在邯钢烧结机的应用 [J]. *中国钢铁业*, 2019, (3): 52–54.
- Lu J G, Yan Z H, Shao J G, et al. Application of countercurrent flue gas purification process with activated carbon in sintering machine of Hansteel [J]. *China Steel*, 2019, (3): 52–54.
- [11] 赵利明. 活性炭烟气净化技术在宝钢股份宝山基地 3[#]烧结机的应用 [J]. *烧结球团*, 2017, 42(6): 5–10.
- Zhao L M. Application of activated carbon flue gas purification technology in 3[#] sintering machine of Baoshan base of Baosteel [J]. *Sintering and Pelletizing*, 2017, 42(6): 5–10.
- [12] Hong Z, Wang Z, Li X B. Catalytic oxidation of nitric oxide (NO) over different catalysts: an overview [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2017, 7: 3440–3452.
- [13] Li Y R, Guo Y Y, Zhu T Y, et al. Adsorption and desorption of SO₂, NO and chlorobenzene on activated carbon [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 43(5): 128–135.
- [14] Guo Y Y, Li Y R, Zhu T Y, et al. Investigation of SO₂ and NO adsorption species on activated carbon and the mechanism of NO promotion effect on SO₂ [J]. *Fuel*, 2015, 143: 536–542.
- [15] Liu K J, Yu Q B, Liu J L, et al. Selection of catalytically active elements for removing NO and CO from flue gas at low temperatures [J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41: 13993–13999.
- [16] Teng H, Suuberg E M. Chemisorption of nitric oxide on char. 1. reversible nitric oxide sorption [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1993, 97(2): 478–483.
- [17] Teng H, Suuberg E M. Chemisorption of nitric oxide on char. 2. irreversible carbon oxide formation [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1993, 97(2): 478–483.
- [18] Yang H, Liu H, Zhou K, et al. Oxidation path analysis of NO in the adsorption and removal process using activated carbon fibers [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2012, 40(8): 1002–1008.
- [19] Zhang K, He Y, Wang Z H, et al. Multi-stage semi-coke activation for the removal of SO₂ and NO [J]. *Fuel*, 2017, 210: 738–747.
- [20] Samojeden B, Motak M, Grzybek T. The influence of the modification of carbonaceous materials on their catalytic properties in SCR-NH₃: a short review [J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2015, 18: 1049–1073.
- [21] 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: 575–582.
- [22] Sousa J P S, Pereira M F R, Figueiredo J L. Modified activated carbon as catalyst for NO oxidation [J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 106: 727–733.
- [23] Guo Q Q, Jing W, Cheng S Z, et al. Promoting role of sulfur groups in selective catalytic reduction of NO with NH₃ over H₂SO₄ modified activated carbons [J]. *The Korean Institute of Chemical Engineers*, 2015, 32(11): 2257–2263.
- [24] You F T, Yu G W, Xing Z J, et al. Enhancement of NO catalytic oxidation on activated carbon at room temperature by nitric acid hydrothermal treatment [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 471: 633–644.
- [25] 樊向黎. 微波放电对脱硫脱硝活性焦循环再生性能影响的实验研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2019: 18–22.
- Fan X L. Experimental study on the effect of microwave discharge on the regeneration performance of desulfurization and denitrification activated coke [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2019: 18–22.
- [26] Gao J M, Li X M, Wei Z Z, et al. Effect of microwave treatment on the reactivity of synthetic coal char for NO reduction [J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30: 10679–10685.
- [27] Wang M X, Guo Z Y, Huang Z H, et al. NH₃-activated carbon nanofibers for low-concentration NO removal at room temperature [J]. *Catalysis Communications*, 2015, 62: 83–88.
- [28] Lin Y T, Li Y R, Xu Z C, et al. Transformation of functional groups in the reduction of NO with NH₃ over nitrogen-enriched activated carbons [J]. *Fuel*, 2018, 223: 312–323.
- [29] 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.
- [30] Muñoz J, Marbán G, Fuertes AB. Low temperature selective catalytic reduction of NO over polyarylamide-based carbon fibres [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999, 23(1): 5–35.
- [31] 杨超, 张俊丰, 童志权, 等. 活性炭低温催化还原 NO_x 影响因素及反应机理分析 [J]. *环境科学研究*, 2006, 19(4): 86–90.
- Yang C, Zhang J F, Tong Z Q, et al. Analysis of affecting factors and reaction mechanism of low temperature selective catalytic reduction of NO_x over activated carbon [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2006, 19(4): 86–90.
- [32] Salazar M, Hoffmann S, Singer V, et al. Hybrid catalysts for the selective catalytic reduction (SCR) of NO by NH₃ on the role of fast SCR in the reaction network [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 199: 433–438.
- [33] 杨辉, 刘豪, 朱德力, 等. 活性炭纤维联合脱硫脱硝的机理分析 [J]. *中国电机工程学报*, 2015, 35(10): 2495–2503.
- Yang H, Liu H, Zhu D L, et al. Mechanism of combined removal of SO₂ and NO over activated carbon fibers [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2015, 35(10): 2495–2503.
- [34] You F T, Yu G W, Xing Z J, et al. Enhancement of NO catalytic oxidation on activated carbon at room temperature by nitric acid hydrothermal treatment [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 471: 633–644.
- [35] Rubel A M, Stencel J M. The effect of low-concentration SO₂ on the adsorption of NO from gas over activated carbon [J]. *Fuel*, 1997, 76(6): 521–526.
- [36] Fu Y L, Zhang Y F, Li G Q, et al. NO removal activity and surface characterization of activated carbon with oxidation modification [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2017, 90: 813–823.

- [37] 彭健, 姚雯. 负载金属氧化物对活性炭脱硫脱硝影响研究进展 [J]. 化学工业与工程, 2020, 37(3): 10–16.
Peng J, Yao W. Process of the influence on desulfurization and denitration with activated carbon supported metal oxides [J]. Chemical Industry and Engineering, 2020, 37(3): 10–16.
- [38] Guo Y Y, Li Y R, Zhu T Y, et al. Effects of concentration and adsorption product on the adsorption of SO_2 and NO on activated carbon [J]. Energy & Fuels, 2013, 27: 360–366.
- [39] Kiman S, Karim G W A W A, Yaw C T S, et al. Breakthrough studies of Co_3O_4 supported activated carbon monolith for simultaneous SO_2/NO_x removal from flue gas [J]. Fuel Processing Technology, 2018, 180: 155–165.
- [40] Li P, Liu Q Y, Liu Z Y. Behaviors of NH_4HSO_4 in SCR of NO by NH_3 over different cokes [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 181/182: 169–173.
- [41] Zhu Z P, Niu H X, Liu Z Y, et al. Decomposition and reactivity of NH_4HSO_4 on $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ catalysts used for NO reduction with ammonia [J]. Journal of Catalysis, 2000, 195(2): 268–278.
- [42] Zhu Z P, Liu Z Y, Niu H X, et al. Mechanism of SO_2 promotion for NO reduction with NH_3 over activated carbon-supported vanadium oxide catalyst [J]. Journal of Catalysis, 2001, 197(1): 6–16.
- [43] Yang W W, Liu F D, Xie L J, et al. Effect of V_2O_5 additive on the SO_2 resistance of a $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ catalyst for NH_3 -SCR of NO_x at low temperatures [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(10): 2677–2685.
- [44] 叶栋, 曲瑞阳, 翁卫国, 等. Fe_2O_3 添加对钛基 SCR 催化剂表面硫酸氢铵分解行为的影响规律 [J]. 环境科学学报, 2018, 38(5): 1774–1782.
Ye D, Qu R Y, Weng W G, et al. Investigation of the effect of Fe_2O_3 addition on the decomposition behavior of NH_4HSO_4 on the TiO_2 -based SCR catalyst surfaces [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, 38(5): 1774–1782.
- [45] Ye D, Qu R Y, Liu S J, et al. New insights into the decomposition behavior of NH_4HSO_4 on the SiO_2 -decorated SCR catalyst and its enhanced SO_2 -resistant ability [J]. ACS Omega, 2019, 4(3): 4927–4935.
- [46] Samojeden B, Grzybek T. The influence of the promotion of N-modified activated carbon with iron on NO removal by NH_3 -SCR (selective catalytic reduction) [J]. Energy, 2016, 116: 1484–1491.
- [47] Huang B C, Huang R, Jin D J, et al. Low temperature SCR of NO with NH_3 over carbon nanotubes supported vanadium oxides [J]. Catalysis Today, 2007, 126: 279–283.
- [48] Sun D K, Liu Q Y, Liu Z Y, et al. An *in situ* DRIFTS study on SCR of NO with NH_3 over $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ surface [J]. Catalysis Letters, 2009, 132: 122–126.
- [49] Wang J P, Yan Z, Liu L L, et al. *In situ* DRIFTS investigation on the SCR of NO with NH_3 over V_2O_5 catalyst supported by activated semi-coke [J]. Applied Surface Science, 2014, 313: 660–669.
- [50] Zhu Z P, Liu Z Y, Niu H X, et al. Promoting effect of SO_2 on activated carbon-supported vanadia catalyst for NO reduction by NH_3 at low temperatures [J]. Journal of Catalysis, 1999, 187: 245–248.
- [51] 权文斌. 活性炭负载金属氧化物 HC-SCR 脱硝催化剂性能研究 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2019: 23–25.
Quan W B. Investigation of activated carbon supported metal oxides catalysts for HC-SCR of NO [D]. Xuzhou: China University of Mining & Technology, 2019: 23–25.
- [52] Kim M J, Lee S M, Lee K M, et al. Effect of CuO introduced on activated carbon fibers formed by electroless plating on the NO gas sensing [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018, 60: 341–347.
- [53] Chuang K H, Lu C Y, Wey M Y, et al. NO removal by activated carbon-supported copper catalysts prepared by impregnation, polyol, and microwave heated polyol processes [J]. Applied Catalysis A: General, 2011, 397: 234–240.
- [54] Fang N J, Guo J X, Shu S, et al. Influence of textures, oxygen-containing functional groups and metal species on SO_2 and NO removal over Ce-Mn/NAC [J]. Fuel, 2017, 202: 328–337.
- [55] Xu H M, Yan N Q, Qu Z, et al. Gaseous heterogeneous catalytic reactions over Mn-based oxides for environmental applications: a critical review [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51: 8879–8892.
- [56] 吴海苗, 王晓波, 归柯庭. 以活性炭为载体的负载型催化剂的 SCR 脱硝性能 [J]. 东南大学学报(自然科学版), 2013, 43(4): 814–818.
Wu H M, Wang X B, Gui K T. Performance of SCR denitration of using activated carbon impregnated catalysts as support [J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2013, 43(4): 814–818.
- [57] Wang Y L, Ge C Z, Zhan L, et al. MnO_x - CeO_2 /activated carbon honeycomb catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH_3 at low temperatures [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51: 11667–11673.
- [58] Sumathi S, Bhatia S, Lee K T, et al. Cerium impregnated palm shell activated carbon (Ce/PSAC) sorbent for simultaneous removal of SO_2 and NO process study [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 162: 51–57.
- [59] Gao L, Li C T, Lu P, et al. Simultaneous removal of Hg^0 and NO from simulated flue gas over columnar activated coke granules loaded with La_2O_3 - CeO_2 at low temperature [J]. Fuel, 2018, 215: 30–39.
- [60] Lu P, Zeng Z, Li C T, et al. Room temperature removal of NO by activated carbon fibres loaded with urea and La_2O_3 [J]. Environmental Technology, 2012, 33(9): 1029–1036.
- [61] Xiao J A, Xu Q X, Xu Q, et al. Promotion effect of Fe on NO reduction by activated carbon loaded with Fe species [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2016, 95: 216–230.
- [62] Yao G H, Gui K T, Wang F. Low-temperature de- NO_x by selective catalytic reduction based on iron-based catalysts [J]. Chemical Engineering Technology, 2010, 33(7): 1093–1098.
- [63] Yan L J, Liu Y Y, Zha K W, et al. Scale-activity relationship of MnO_x - FeO_x nanocage catalysts derived from prussian blue analogues for low-temperature NO reduction: experimental and DFT studies [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9: 2581–2593.
- [64] Zhang Q L, Wang H M, Ning P, et al. *In situ* DRIFTS studies on CuO - Fe_2O_3 catalysts for low temperature selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen [J]. Applied Surface Science, 2017, 419: 733–743.
- [65] Shu Z, Chen Y, Huang W M, et al. Room-temperature catalytic removal of low-concentration NO over mesoporous Fe-Mn binary oxide synthesized using a template-free approach [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 140/141: 42–50.
- [66] Wang L Y, Cheng X X, Wang Z Q, et al. Investigation on Fe-Co binary metal oxides supported on activated semi-coke for NO

- reduction by CO [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 201: 636–651.
- [67] Jiang L J, Liu Q C, Zhao Q, et al. Promotional effect of Ce on the SCR of NO with NH₃ at low temperature over MnO_x supported by nitric acid-modified activated carbon [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2018, 44: 1729–1744.
- [68] Meng H, Yuan L P, Gao J J, et al. Reductive removal of gaseous nitrous oxide by activated carbon with metal oxide catalysts [J]. *RSC Advances*, 2017, 7: 10407–10414.
- [69] Shu Y, Zhang F, Wang F, et al. Catalytic reduction of NO_x by biomass-derived activated carbon supported metals [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2018, 26: 2077–2083.
- [70] Gao F Y, Tang X L, Yi H H, et al. NiO-modified coconut shell based activated carbon pretreated with KOH for the high-efficiency adsorption of NO at ambient temperature [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57: 16593–16603.
- [71] Yang J, Ren S, Zhang T S, et al. Iron doped effects on active sites formation over activated carbon supported Mn–Ce oxide catalysts for low-temperature SCR of NO [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379: 1–11.
- [72] Zuo Y R, Yi H H, Tang X L. Metal-modified active coke for simultaneous removal of SO₂ and NO_x from sintering flue gas [J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29: 377–383.
- [73] Vega E, ValdÉS H. New evidence of the effect of the chemical structure of activated carbon on the activity to promote radical generation in an advanced oxidation process using hydrogen peroxide [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 259: 1–8.
- [74] Bocos E, Alfaya E, Iglesias O, et al. Application of a new sandwich of granular activated and fiber carbon as cathode in the electrochemical advanced oxidation treatment of pharmaceutical effluents [J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 151: 243–250.
- [75] 李重玖. 新型高级氧化技术改性活性炭材料脱硝的机理研究 [D]. 武汉: 武汉纺织大学, 2017: 48–49.
- Li C J. Mechanism study on denitration of modified activated carbon by advanced oxidation processes [D]. Wuhan: Wuhan Textile University, 2017: 48–49.