

# 炭材料的配煤制备及低温脱硝性能

解 炜<sup>1,2,3</sup>, 曲思建<sup>1,2,3</sup>, 王 鹏<sup>2,3</sup>, 梁大明<sup>2,3</sup>, 李小亮<sup>2,3</sup>, 吴 倩<sup>2,3</sup>

(1. 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 煤炭科学技术研究院有限公司煤化工分院, 北京 100013;

3. 煤基节能环保炭材料北京市重点实验室, 北京 100013)

**摘要:**为了研究配煤对脱硝用炭材料孔结构及表面化学性质的影响,利用烟煤和无烟煤配煤制备炭材料,通过密度函数理论解析  $N_2$  在 77 K 条件下对炭材料样品的吸附/解吸等温线,得出其孔容参数和 BET 比表面积,并通过酸碱滴定及 XPS 表征炭材料的表面化学性质。利用固定床反应装置在 150 °C、NO 体积分数为  $1\ 000 \times 10^{-6}$  条件下模拟烟气脱硝过程。结果表明:通过配煤制备的炭材料孔结构的发育兼具了 2 种煤的特点,而其表面化学性质比单种煤制备的炭材料更为丰富。炭材料表面酸性位含量与其脱硝性能具有较好的相关性,相关系数  $R^2 = 0.969$ ; 烟气中  $O_2$  的存在可以促进 NO 转化率提高。而  $H_2O$  的极性高于  $NH_3$ , 在亲水性酸性含氧官能团的吸附中占据优势,因此随着烟气中含水量的增加可显著降低炭材料的脱硝效率。

**关键词:** 配煤; 炭材料; 脱硝; 低温; 官能团

中图分类号: TQ424. 1; X701

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2018)02-0102-06

## Low temperature flue gas denitrification performance of carbon materials prepared by blending coal method

XIE Wei<sup>1,2,3</sup>, QU Sijian<sup>1,2,3</sup>, WANG Peng<sup>2,3</sup>, LIANG Daming<sup>2,3</sup>, LI Xiaoliang<sup>2,3</sup>, WU Qian<sup>2,3</sup>

(1. School of Chemistry and Environment Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China; 2. Coal Chemistry Branch of China Coal Research Institute, Beijing 100013, China; 3. Beijing Key Laboratory of Coal Based Carbon Materials, Beijing 100013, China)

**Abstract:** In order to study the coal blending affected to the pore structure and surface chemistry properties of carbon material for denitrification from flue gas, carbon material samples were prepared by blending coal from bituminous and anthracite. Pore structures of samples were calculated  $N_2$  adsorption/desorption at 77 K by density functional theory. Surface chemistry of these carbons had been characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and acid-base titration. Denitrification experiments from simulated flue gas of  $1\ 000 \times 10^{-6}$  NO concentration by carbon material samples were conducted on a fixed bed reactor at temperature 150 °C. The results show that pore structure development of carbon material prepared by blending bituminous and anthracite both have two raw material coal feature, whereas its surface chemical more rich than carbon material prepared from single coal. An ideal correlation between SCR catalytic activity and acidic sites content is observed and correlation coefficient  $R^2$  reaches 0.969. The NO conversion seems to be promoted by presence of oxygen in flue gas. Increasing the gas-phase  $H_2O$  concentration decreases catalytic activity of carbon material. It can be concluded that the  $H_2O$  molecules compete with  $NH_3$  for the same hydrophilic acid oxygen containing functional groups because molecular of  $H_2O$  has more polarity than  $NH_3$ .

**Key words:** blending coal; carbon material; denitrification; low temperature; functional group

## 0 引 言

随着我国工业的发展,使用了大量的化石原料

应用于发电、金属冶炼及化工生产,随之排放了大量的  $(SO_2)$  和氮氧化物  $(NO_x)$ , 这是大气中最主要的污染物,不仅会导致酸雨和温室效应,而且  $SO_2$  和

收稿日期: 2017-07-31; 责任编辑: 张晓宁 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2018.02.019

基金项目: 国家重点研发计划重点专项资助项目(2016YFC0204104)

作者简介: 解 炜(1985—),男,安徽淮南人,助理研究员,博士研究生,从事煤基炭材料方面的工作。E-mail: 331xiewei@163.com

引用格式: 解炜,曲思建,王鹏,等. 炭材料的配煤制备及低温脱硝性能[J]. 洁净煤技术, 2018, 24(2): 102-107.

XIE Wei, QU Sijian, WANG Peng, et al. Low temperature flue gas denitrification performance of carbon materials prepared by blending coal method [J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(2): 102-107.

$\text{NO}_x$  与其他有害物质结合形成的二次无机气溶胶是导致国内严重雾霾的主要原因<sup>[1-2]</sup>。

国家相关部门颁布的《锅炉大气污染物排放标准》(GB 13271—2014)及《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171—2012)严格限制了  $\text{SO}_2$  及  $\text{NO}_x$  的排放,国内燃煤锅炉、焦化烟气及烧结烟气等必须经过脱硫和脱硝处理。目前烟气脱硫通常采用湿法或半干法技术,脱硫效率最高可达 98% 以上<sup>[3]</sup>,完全可以满足国家环保的要求。按照相关标准,焦炉和燃煤锅炉烟道气  $\text{NO}_x$  排放量分别要求低于  $150 \text{ mg}/\text{Nm}^3$  和  $100 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ 。然而,经过脱硫后的烟气温度会降至  $120 \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$  的中低温,而目前常用的  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  或  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  等催化剂的脱硝窗口温度一般为  $300 \sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ,使用常规脱硝催化剂需要将经过脱硫降低的烟气温度重新加热使用,造成了热量的损失。

炭材料产品由于炭基质的存在并具有一定的比表面积,使其作为催化剂时在中低温下仍可保持较理想的脱硝效果,除了欧洲一些企业将炭材料用于烟气净化<sup>[4]</sup>外,日本、韩国的电厂、金属冶炼企业也具有较为广泛的应用<sup>[3,5-6]</sup>。我国煤炭储量丰富,种类齐全,以煤为原料制备具有特殊吸附、催化性能的炭材料产品,可以用来脱除煤炭使用过程中产生的污染物,实际上也是煤炭清洁利用的一种重要方式<sup>[7]</sup>。原料煤的选择及制备工艺,脱硝的烟气条件都可能影响炭材料的脱硝性能。本文以国内典型烟煤和无烟煤制备炭材料产品,同时在脱硝过程中改变模拟烟气的工况条件,研究影响炭材料低温脱硝性能的关键因素。

## 1 试 验

### 1.1 原料煤样品

选取变质程度不同的 2 个典型煤种(山西烟煤和宁夏无烟煤)作为制备炭材料样品的原料,原料煤的镜质组平均最大反射率及工业分析见表 1。

由表 1 可知,2 种原料煤的挥发分分别为 8.30% 和 30.92%,  $R_{o,\max}$  分别为 2.750% 和 0.611%,呈现出典型的烟煤及无烟煤特征。

### 1.2 炭材料的制备

分别利用 100% 烟煤、100% 无烟煤及烟煤与无烟煤配比为 1:1 的条件下,通过混磨—捏合成型—炭化—活化工序制备炭材料样品。用球磨机将原料煤磨粉,煤粉粒度控制在 90% 能够通过  $0.074 \text{ mm}$

表 1 煤样的镜质组平均最大反射率及工业分析

Table 1 Mean maximum reflectance of vitrinite and proximate analysis of coal sample %

样品	$R_{o,\max}$	工业分析			
		$M_{\text{ad}}$	$A_{\text{d}}$	$V_{\text{daf}}$	$FC_{\text{daf}}$
无烟煤	2.750	0.30	5.72	8.30	91.70
烟煤	0.611	5.12	3.60	30.92	69.08

标准筛,配煤是将烟煤及无烟煤在此过程混磨使其混合均匀。在捏合机中同时加入煤粉和焦油捏合 30 min,形成混合均匀的膏状,焦油起到黏结剂的作用,煤粉和焦油的质量比为 100:30。利用四柱液压机将捏合后的膏状物料通过模具压制成条( $\phi = 9 \text{ mm}$ ),并切至  $10 \sim 12 \text{ cm}$  的料条。

料条的炭化和活化均采用回转炉装置,如图 1 所示。将料条装入回转炉内,以  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率升至  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ ,保温 70 min 后取出放入充氮容器内自然冷却,制成炭化料。以  $0.8 \text{ mL}/(\text{g} \cdot \text{h})$  通入水蒸汽,炭化料在回转炉内以  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率升至  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ,保温 30 min 后取出,置于充氮容器内自然冷却,制成活性炭材料样品。将 100% 烟煤、100% 无烟煤及烟煤与无烟煤配煤制得的样品分别标记为 S1、S2 和 S3。将 S3 置于管式炉中,在  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  通入  $5 \text{ mL}/(\text{g} \cdot \text{h})$  的空气 1 h,制得改性样品 S4。

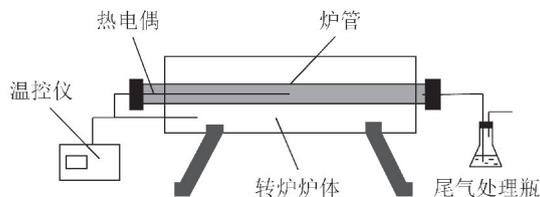


图 1 回转炉试验装置

Fig. 1 Rotary furnace experimental facility

### 1.3 样品表征

将 4 种炭材料样品置于  $77 \text{ K}$  的液氮中,得到其对  $\text{N}_2$  的吸附/解吸等温线,并分别利用 BET 方程及密度函数理论(density functional theory, DFT)解析得到样品的 BET 比表面积及孔结构参数。

酸/碱液滴定是分析炭材料表面化学性质的经典方法,取炭材料样品磨粉、筛分制成  $0.053 \sim 0.074 \text{ mm}$  煤粉,分别放入  $0.05 \text{ mol/L}$  的 NaOH 或  $0.10 \text{ mol/L}$  的 HCl 溶液中,在室温下振荡 48 h 后取上层溶液,过滤得到澄清溶液,利用 HCl 或 NaOH 进行反滴定计算得到炭材料酸/碱官能团含量。

利用美国 Thermo ESCALAB 250 型光电子能谱

仪(XPS)表征炭材料样品的表面元素,其中能谱仪射线源为单色 Al Ka,光电子能量为 1 486.6 hv。以污染碳(C1s,结合能为 284.6 eV)校正结合能值,以峰面积计算表面各元素含量。

#### 1.4 脱硝性能评价

利用自行搭建的反应装置评价炭材料样品的脱硝性能,如图 2 所示。

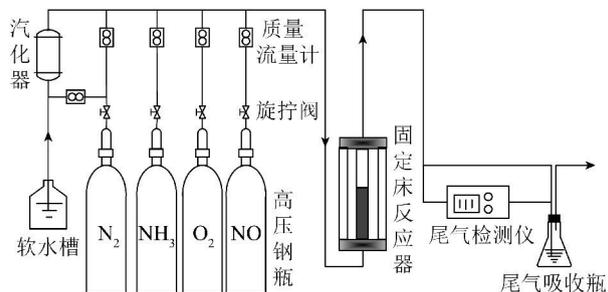


图 2 炭材料脱硝评价装置

Fig. 2 Evaluation device for denitrification of carbon materials

整个装置分为配气系统、固定床反应器及尾气评价及处理系统,其中配气系统由高压钢瓶气提供  $N_2$ 、 $O_2$ 、 $NO$ 、 $NH_3$  气体, $NH_3$  作为还原剂,通过平流泵将液态  $H_2O$  送至汽化器产生水蒸汽。所有气体通入装有样品的固定床( $\phi=50\text{ mm}$ , $L=600\text{ mm}$ )反应器进行脱硝反应,固定床反应器通过电加热、控温。固定床反应器升温至  $150\text{ }^\circ\text{C}$  后通入混制的气体( $6\% O_2+10\% H_2O(g)+12\% CO_2+1\ 000\times 10^{-6}NO$ )进行脱硝评价反应,平衡气体为  $N_2$ 。反应后的气体通过尾气分析仪(FGA-4100)进行检测,尾气吸收瓶处理后排空。

采用  $NO$  转化率表征催化剂的脱硝效率, $NO$  转化率  $\eta$  的计算公式为

$$\eta = (V_{in} - V_{out}) \times 100\% / V_{in} \quad (1)$$

式中, $V_{in}$  为  $NO$  入口体积分数,%; $V_{out}$  为  $NO$  出口体积分数,%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 炭材料样品的孔结构和表面化学性质

#### 2.1.1 炭材料样品的孔结构

试验制备的炭材料样品的孔结构参数见表 2。S1 的 BET 比表面积最高,为  $471.8\text{ m}^2/\text{g}$ ,其总孔容和微孔分别达到了  $0.201\text{ cm}^3/\text{g}$  和  $0.178\text{ cm}^3/\text{g}$ ,以微孔孔容为主;S2 的 BET 比表面积为  $355.6\text{ m}^2/\text{g}$ ,总孔容为  $0.163\text{ cm}^3/\text{g}$ 。S3 比表面积为  $389.6\text{ m}^2/\text{g}$ ,总孔容为  $0.165\text{ m}^2/\text{g}$ ,介于 S1 和 S2 之

间,说明在炭化及活化工艺条件不变的情况下,配煤是调节炭材料的孔结构参数的重要手段。S4 的 BET 比表面积和总孔容分别为  $421.9\text{ m}^2/\text{g}$  和  $0.178\text{ cm}^3/\text{g}$ ,比 S3 略高。

表 2 炭材料样品的孔隙结构参数

Table 2 Pore structure parameters of the carbon material samples

样品	BET 比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$		孔容/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	
	总孔	微孔( $\leq 2\text{ nm}$ )	总孔	微孔( $\leq 2\text{ nm}$ )
S1	471.8	459.3	0.201	0.178
S2	355.6	346.2	0.163	0.135
S3	389.6	376.3	0.165	0.139
S4	421.9	399.5	0.178	0.152

制备活性炭的炭化过程控制理论已经非常成熟<sup>[8]</sup>,通过升温速率及炭化终温的控制就可制得石墨化程度较低、具有一定初孔隙的炭化料。本文制得的炭材料样品比表面积较低,孔隙并不十分发达,说明是通过炭化料的浅度活化制成。由表 1 可知,烟煤的变质程度低于无烟煤,反应活性较高,在水蒸汽对炭化料烧蚀的过程中易发育出丰富的微孔;无烟煤固定碳含量高,煤化程度高于烟煤,浅度活化的条件使得水蒸汽未能与炭化料反应充分,因此其孔隙不如 S1 发达。S3 由配煤制备,在相同的活化工艺条件下其孔结构的发育兼具了 2 种原料煤的特点,其 BET 比表面积和孔容介于 S1 和 S2 相关参数之间。S4 的比表面积和孔容比 S3 略高,说明空气中的  $O_2$  起到了一定的活化作用,在  $300\text{ }^\circ\text{C}$  下与炭材料烧蚀可产生一定数量的微孔或者原有孔隙进行扩大。比较 S3 和 S4 的孔结构可知,通入空气促进炭材料孔结构的发育方式并不如配煤对炭材料产品的孔结构改善作用显著。

#### 2.1.2 炭材料样品的表面化学性质

采用酸碱滴定测定炭材料样品的表面酸性位及碱性位含量。S1 和 S2 表面碱性位含量分别为  $0.41\text{ mmol/g}$  和  $0.45\text{ mmol/g}$ ,S1 的表面碱性略低于 S2;S1 和 S2 的表面酸性位含量分别是  $1.09\text{ mmol/g}$  和  $1.05\text{ mmol/g}$ ,S1 表面酸性略高于 S2。S3 表面酸性位和碱性位含量分别为  $1.21\text{ mmol/g}$  和  $0.73\text{ mmol/g}$ ,明显高于 S1 和 S2。S4 的酸性位较 S3 丰富,达到  $1.45\text{ mmol/g}$ ,而碱性位的含量略有降低,为  $0.69\text{ mmol/g}$ 。说明在  $300\text{ }^\circ\text{C}$  下通入空气可产生更多的酸性含氧官能团。

由 XPS 分析炭材料样品的表面元素,结果见表 3。炭材料样品表面主要由 C、O 和 N 三种元素组成,其中 C 最多,O 次之,而仅有少量的 N 元素。炭材料表面 O 和 N 的含量表明其表面含氧官能团和含氮官能团的丰富程度。

表 3 样品 XPS 表面元素分析结果

Table 3 Results of surface element of samples

样品	含量/%		
	C	O	N
S1	89.25	10.33	0.42
S2	89.29	10.08	0.63
S3	85.63	13.72	0.67
S4	84.32	15.06	0.62

S3 表面 O 和 N 元素的含量分别为 13.72% 和 0.67%,其中 O 元素的含量显著高于 S1 和 S2 的 10.33% 和 10.08%。而 S4 表面 O 元素含量增加至 15.06%,N 元素的含量降低至 0.62%。炭材料表面 O 元素的含量与其表面酸/碱性呈一定的相关性,Boehm<sup>[9]</sup>认为,炭材料表面 O 元素含量越高,其酸性就越强。对比可知,O 元素含量变化趋势和酸碱滴定的结果可以相互契合。

## 2.2 炭材料性质对其脱硝效率的影响

由式(1)计算炭材料作为脱硝催化剂的 NO 转化率如图 3 所示。在 4 个炭材料样品中,S4 的 NO 转化率显著高于其他样品,达到 59.6%;S3 的 NO 转化率次之,达到 51.5%;S1 和 S2 的 NO 转化率分别为 49.8% 和 47.5%,S1 的脱硝效率要高于 S2。

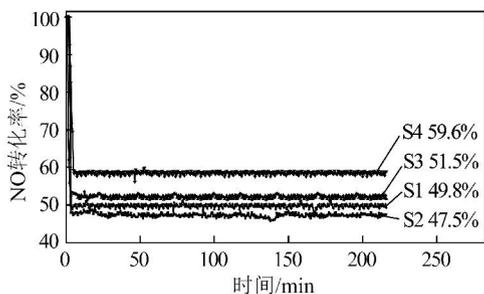
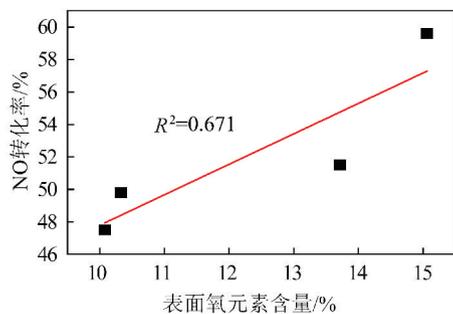


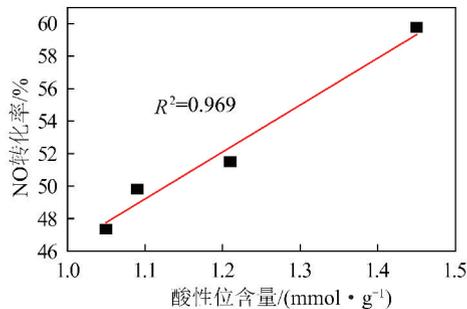
图 3 样品的 NO 转化率

Fig. 3 NO conversion of samples

将 NO 转化率和炭材料的孔结构及表面化学性质相关联,可以确定炭材料的孔结构特征与其 NO 转化率无关,而表面化学性质与 NO 转化率具有较好的相关性。将炭材料表面酸性位含量及 O 元素含量分别与 NO 转化率相互关联,如图 4 所示。



(a) 表面氧元素含量与 NO 转化率相关性



(b) 酸性位含量与 NO 转化率相关性

图 4 表面 O 元素含量、酸性位含量与 NO 转化率相关性

Fig. 4 Relationship of surface oxygen element content and acidic sites content with NO conversion

由图 4 可知,NO 转化率和炭材料表面 O 元素含量或酸性位含量具有极好的相关性,表面 O 元素含量或酸性位含量越高,NO 转化率越高。根据 SCR 脱硝机理可知,NH<sub>3</sub> 在催化剂表面的吸附是选择性催化脱硝的关键步骤<sup>[10-12]</sup>,催化剂表面酸性位越多,对碱性气体 NH<sub>3</sub> 就有更多的吸附点,有利于脱硝。配煤制备炭材料的表面酸性位含量更加丰富,经过氧化改性后也显著增加了酸性位的含量,因此这 2 个样品的脱硝效率较高。

由图 4(b)可知,其酸性位含量与 NO 转化率的线性相关度  $R^2 = 0.969$ ,远超过表面 O 元素含量和 NO 转化率的线性相关度。炭材料的表面 O 元素多少意味着含氧官能团的丰富程度,含氧官能团分为酸性含氧官能团和碱性含氧官能团,表面碱性含氧官能团对 NH<sub>3</sub> 的吸附并不起作用。因此,利用酸碱滴定方法测定的表面酸性位含量更能精确反映炭材料对 NH<sub>3</sub> 的吸附能力。

## 2.3 烟气组成对炭材料脱硝效率的影响

在炭材料脱硝的工业应用过程中存在烟气组分差异较大的问题,如烟气中 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 和 O<sub>2</sub> 都会有显著的差异,文献[13-14]通过暂态响应试验得出 CO<sub>2</sub> 含量实际上对炭材料的 SCR 脱硝效率没有影响,O<sub>2</sub> 可以促进脱硝效率的提高,而烟气中 H<sub>2</sub>O 的

存在不利于 NO 的转化。改变烟气中  $O_2$  和  $H_2O$  含量,研究其浓度变化对炭材料脱硝活性的影响程度,不仅可以为实际应用提供参考,还可以促进炭材料作为催化剂的脱硝机制的完善。

### 2.3.1 $O_2$ 对炭材料脱硝效率的影响

烟气中  $O_2$  含量对 NO 转化率的影响如图 5 所示,以 4 个炭材料样品中脱硝活性最好的 S4 为研究对象,调节  $O_2$  体积分数,在  $150\text{ }^\circ\text{C}$  下研究其对炭材料脱硝效率的影响。

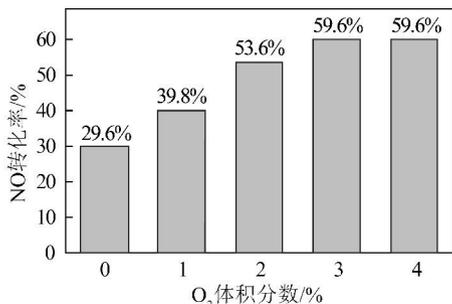


图 5 烟气中  $O_2$  含量对 NO 转化率的影响

Fig. 5 Effect of  $O_2$  concentrations from flue gas on NO conversion

$O_2$  含量为 0 时,NO 转化率仅为 29.6%,随着模拟烟气中  $O_2$  含量不断升高,其 NO 转化率增加,直至  $O_2$  体积分数由 3% 升至 4% 时,其 NO 转化率基本不变,说明烟气中  $O_2$  的存在对 SCR 脱硝反应具有明显的促进作用。大量文献<sup>[15-18]</sup>已经证实炭材料在低温和高温条件下存在不同的脱硝机理,NO 在炭材料表面的吸附使其在中低温条件下仍能保持较高脱硝效率,且 NO 被氧化成  $NO_2$  以及与吸附态的  $NH_3$  反应生成  $N_2$  而被脱除<sup>[16-17]</sup>,主要是因为  $NO_2$  作为极性分子( $1.054 \times 10^{-30}\text{ C} \cdot \text{m}$ ),相较于 NO( $5.84 \times 10^{-31}\text{ C} \cdot \text{m}$ )具有较高的极性<sup>[17]</sup>,形成吸附态的  $NO_2$  更加稳定。NO 转化为  $NO_2$ ,一部分可能来自炭材料表面的含氧官能团,而大部分应由烟气中的  $O_2$  氧化产生。随着烟气中  $O_2$  体积分数的提高直至饱和,NO 的转化率也随之增加直至达到最高值。

### 2.3.2 $H_2O$ 对炭材料脱硝效率的影响

烟气中  $H_2O$  含量与 NO 转化率的关系如图 6 所示。可知,调节模拟烟气中  $H_2O$  含量以 5% 的梯度由 0 增加至 20%,其中  $H_2O$  含量为 10% 时,NO 转化率为 59.6%,减少  $H_2O$  含量可提升 NO 转化率;增加  $H_2O$  含量导致 NO 转化率逐渐降低,在  $H_2O$  含量为 20% 时,NO 转化率仅为 20.5%。NO

转化率由最高的 77.1% 降低至 20.5%,降幅高达 73.4%,说明烟气中  $H_2O$  的存在显著影响了炭材料的脱硝效率。

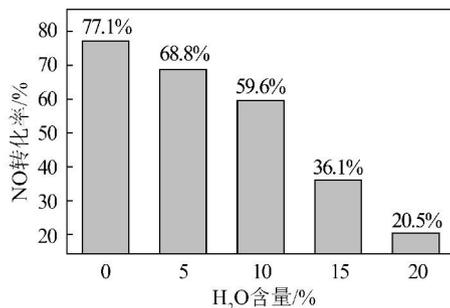


图 6 烟气中  $H_2O$  含量与 NO 转化率的关系

Fig. 6 Relationship between  $H_2O$  concentrations from flue gas and NO conversion

根据炭材料的脱硝机理可知,炭材料表面酸性含氧官能团对  $NH_3$  的吸附是脱硝的关键步骤<sup>[10,12]</sup>。炭材料表面酸性官能团中的羧基、羟基等都是亲水性基团,不会抑制  $H_2O$  的吸附。另外,若以吸附质分子的极性作为影响其吸附效果的关键因素考虑, $H_2O$  的偶极矩( $6.003 \times 10^{-30}\text{ C} \cdot \text{m}$ )高于  $NH_3$  的偶极矩( $5.002 \times 10^{-30}\text{ C} \cdot \text{m}$ )<sup>[19]</sup>,使  $H_2O$  在与  $NH_3$  的竞争吸附中有优势。

## 3 结 论

1) 利用烟煤和无烟煤通过配煤制备炭材料,其孔结构的发育兼具了 2 种原料煤的特点,BET 比表面积和孔容参数介于利用单煤种制备的炭材料相关参数之间;配煤制备炭材料的表面化学性质更加丰富,酸/碱性位含量及含氧官能团高于单煤种所制备的炭材料产品。

2)  $300\text{ }^\circ\text{C}$  的条件下通入  $5\text{ mL}/(\text{g} \cdot \text{h})$  空气 1 h 改性活性炭样品,可以促进炭材料孔隙发育,增加 BET 比表面积和孔容,同时提高了炭材料表面酸性含氧官能团的含量。

3) 炭材料的表面酸性含氧官能团对 SCR 脱硝性能具有促进作用,利用酸碱滴定法测得的表面酸性位含量与脱硝效率具有较强的相关性。

4) 烟气中  $O_2$  的存在可以促进烟气中 NO 转化为  $NO_2$ ,使其易于吸附在炭材料的表面,有效地提升了炭材料脱硝性能;烟气中  $H_2O$  的存在显著降低了炭材料的脱硝效率, $H_2O$  的极性高于  $NH_3$ ,因此在亲水性酸性含氧官能团的吸附中占据优势。

## 参考文献(References):

- [1] LONG Shilei, ZENG Jianrong, LI Yan, et al. Characteristics of secondary inorganic aerosol and sulfate species in size fractionated aerosol particles in Shanghai [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26(5):1040-1051.
- [2] TAN Jihua, DUAN Jingchun, CHEN Duohong, et al. Chemical characteristics of haze during summer and winter in Guangzhou [J]. *Atmospheric Research*, 2009, 94(2):238-245.
- [3] 解炜, 梁大明, 孙仲超, 等. 活性焦联合脱硫脱硝技术及其在我国的适用性分析 [J]. *煤炭加工与综合利用*, 2010(3):34-37.  
XIE Wei, LIANG Daming, SUN Zhongchao, et al. Analysis of the adaptability in China of the technology of compound removals of sulfur & nitrogen oxides by activated coke [J]. *Coal Processing & Comprehensive Utilization*, 2010(3):34-37.
- [4] JULIANA P S Sousa, MANUEL F R Pereira, JOSE L Figueiredo. Modified activated carbon as catalyst for NO oxidation [J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 106:727-733.
- [5] 王鹏, 解炜, 李兰廷, 等. 循环脱硫再生过程中活性焦表面性质和孔结构的演变规律 [J]. *煤炭学报*, 2016, 41(3):751-759.  
WANG Peng, XIE Wei, LI Lanting, et al. Evolution of pore structure and surface characteristics of activated coke during circulations of desulfurization and regeneration [J]. *Journal of China Coal Society*, 2016, 41(3):751-759.
- [6] 梁大明. 活性焦干法烟气脱硫技术 [J]. *煤质技术*, 2008(6):48-51.  
LIANG Daming. Dry process flue gas desulfurization technology with activated coke [J]. *Coal Quality Technology*, 2008(6):48-51.
- [7] 解炜, 孙仲超, 顾杰. 太西煤基活性焦生产装备发展及应用分析 [J]. *煤炭加工与综合利用*, 2014(8):24-27.  
XIE Wei, SUN Zhongchao, GU Jie. Current application and development of Taixi coal-based activated coke production equipment [J]. *Coal Processing & Comprehensive Utilization*, 2014(8):24-27.
- [8] 解强, 边炳鑫. 煤的炭化过程控制理论及其在煤基活性炭制备中的应用 [M]. 徐州:中国矿业大学出版社, 2002.
- [9] BOEHM H P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons [J]. *Carbon*, 1994, 32(5):759-769.
- [10] XIE Wei, SUN Zhongchao, XIONG Yinwu, et al. Effects of surface chemical properties of activated coke on selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over commercial coal-based activated coke [J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2014, 24(4):471-475.
- [11] LYDIA Singoredjo, FREEK Kapteijn, JACOB A Moulijn, et al. Modified activated carbons for the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> [J]. *Carbon*, 1993, 31(1):213-222.
- [12] ISAO Mochida, YOZO Korai, MASUAKI Shirahama, et al. Removal of SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> over activated carbon fibers [J]. *Carbon*, 2000, 38(2):227-239.
- [13] 吴涛. 活性焦联合脱除烟气中 SO<sub>2</sub> 和 NO 机理研究 [D]. 北京:煤炭科学研究总院, 2010.
- [14] 王坤. 褐煤基吸附催化剂的制备及脱硝应用 [D]. 北京:中国矿业大学(北京), 2013.
- [15] MARTIN-MARTINEZ J M, SINGOREDJO L, MITTELMEIJER-HAZELEGER M. Selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over activated carbons. I: Effect of origin and activation procedure on activity [J]. *Carbon*, 1994, 32(5):897-904.
- [16] AHMED S N, STENDEL J M, DERBYSHIRE F J, et al. Activated carbons for the removal of nitric oxide [J]. *Fuel Processing Technology*, 1993, 34(2):123-136.
- [17] AHMED S N, BALDWIN R, DERBYSHIRE F, et al. Catalytic reduction of nitric oxide over activated carbons [J]. *Fuel*, 1993, 72(3):287-292.
- [18] MUNIZ J, MARBAN G, FUERTES A B. Low temperature selective catalytic reduction of NO over modified activated carbon fibres [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2000, 27(1):27-36.
- [19] BRUCE E Poling, JOHN M Prasuniltz, JOHN P O Connell. The properties of gases and liquids [M]. New York: MacGraw Hill, 2001.