



移动阅读

解炜,曲思建,王鹏,等. 活性焦催化氧化脱除低温烟气中 NO 的性能及机理[J]. 煤炭学报,2019,44(11):3578-3588. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2019.0033

XIE Wei, QU Sijian, WANG Peng, et al. Removal of NO from low temperature flue gas by catalytic oxidation over activated coke: Performance and mechanism [J]. Journal of China Coal Society, 2019, 44(11): 3578-3588. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2019.0033

## 活性焦催化氧化脱除低温烟气中 NO 的性能及机理

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>, 吴 倩<sup>2,3</sup>, 张 媛<sup>4</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; 4. 煤炭科学技术研究院有限公司 节能工程技术研究分院, 北京 100013)

**摘 要:**随着国家环保标准越来越严格, 针对典型燃煤工业锅炉排烟温度低, 烟气量小特点, 为了满足烟气 NO<sub>x</sub> 超低排放要求, 催化氧化脱硝是理想的技术。为了研究活性焦催化氧化脱除低温烟气中 NO 的性能及机理, 利用固定床反应装置研究 70~110 °C 低温烟气活性焦催化氧化脱硝过程, 考察温度、烟气中 O<sub>2</sub> 对脱硝的影响。此外, 通过解析活性焦 77 K 条件下 N<sub>2</sub> 吸/脱附等温线获得其孔径分布及比表面积, 利用 XPS 表征活性焦炭基质及表面化学特性, 应用 TPD 获取反应前后活性焦升温脱附曲线, 研究活性焦催化氧化脱硝及活性焦热再生机制。结果表明: 70~110 °C 内, 温度越低活性焦催化氧化脱硝的性能越好; 活性焦催化氧化脱硝初始阶段, 逸出的少量 NO<sub>2</sub> 来自于 NO 和活性焦表面多聚芳环边缘的碱性含氧官能团 C=O 反应; 活性焦表面酸性含氧官能团抑制 NO 的吸附, 而炭基质多聚芳环是构成炭基质的主要物质, 其 π 键提供电子促进催化脱硝; 无 O<sub>2</sub> 条件下 NO 作为电子受体占据吸附位, O<sub>2</sub> 存在时由于 O<sub>2</sub> 获得 π 键提供的电子形成反应中间体, 与 NO 生成 NO<sub>2</sub>。活性焦催化氧化 NO 最终可达到低温烟气脱硝的目的, 然而, 由于活性焦中碳的还原作用, 热再生并不能将活性焦催化氧化生成的 NO<sub>2</sub> 脱附, 而是以 NO 的形态伴随着 CO<sub>2</sub> 脱附下来。

**关键词:**工业锅炉; 低温烟气; 活性焦; 催化氧化; 脱硝

中图分类号: TQ534.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-9993(2019)11-3578-11

## Removal of NO from low temperature flue gas by catalytic oxidation over activated coke: Performance and mechanism

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>, WU Qian<sup>2,3</sup>, ZHANG Yuan<sup>4</sup>

(1. School of Chemistry and Environment Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China; 2. Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China; 3. State Key Laboratory of Coal Mining and Environmental Protection, Beijing 100013, China; 4. Conservation and Engineering Technology Research Institute, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China)

**Abstract:** With the China's increasingly stringent environmental standards, catalytic oxidation denitrification is an ideal technology aiming at the characteristics of low exhaust temperature and small amount of flue gas in typical coal-fired industrial boilers for meeting the requirement of ultra-low NO<sub>x</sub> emission in flue gas. In order to study the performance and mechanism of catalytic oxidation of activated coke for removing NO in low-temperature flue gas and provide some theoretical basis for the development of related technologies, the process of removal of NO from low temperature flue gas in the range of 70~110 °C by catalytic oxidation over activated cokes was studied with a fixed bed reactor, and the effects of temperature and presence of O<sub>2</sub> in flue gas were investigated. Besides, the pore size distribution (PSD)

收稿日期: 2019-01-06 修回日期: 2019-02-14 责任编辑: 常明然

基金项目: 国家重点研发计划重点专项资助项目(2016YFC0204100)

作者简介: 解 炜(1985—), 男, 安徽淮南人, 副研究员, 博士研究生。Tel: 010-84262964; Email: 15010461768@163.com

and BET specific surface area of activated coke were obtained by the data analysis of  $N_2$  adsorption/desorption isotherm at 77 K, and the carbon matrix and surface chemistry of virgin or/and spent activated coke samples were characterized by XPS and temperature program desorption (TPD) with the aim to elucidate the mechanism of catalytic oxidation and thermal regeneration of activated coke for denitrification. The results show that with the decrease of temperature between 70–110 °C, the catalytic activity of activated coke for catalytic oxidation NO is enhanced. In the initial stage of catalytic oxidation denitrification of activated coke, a small amount of  $NO_2$  comes from the reaction of NO and basic ox-ygen-containing functional group  $C=O$  at the edge of polycyclic aromatic rings on the surface of activated coke. Acidic oxygen functional groups on surface of activated coke will inhabit NO chemisorptions while the  $\pi$  bond electron of polycyclic aromatic rings as main substance constituting the carbon matrix can be easily transferred to the adsorbed species which will promote catalytic denitrification. Being electron acceptor, NO will occupy adsorption site in absence of  $O_2$ , meanwhile,  $O_2$  will form intermediate by accepting electron from  $\pi$  bond that will react with NO and generate  $NO_2$  in the presence of  $O_2$ . Catalytic oxidation of NO by activated coke can achieve the goal of denitrification of flue gas at low temperature. However, during the thermal regeneration it is the NO coupled with  $CO_2$  rather than  $NO_2$  that desorbs from activated cokes due to the reduction effect of carbon element in activated coke.

**Key words:** industrial boiler; low temperature flue gas; activated coke; catalytic oxidation; denitrification

近年来的研究已经证实,  $SO_2$  及  $NO_x$  所形成的二次气溶胶与雾霾的生成有着密切的关系<sup>[1-2]</sup>, 随着国家环保法规的日渐严格, 在能源利用上出现了弃煤改气的政策倾向。这不仅与我国资源赋存的客观条件不符, 造成了局地的天然气荒现象, 同时又提高了全社会的能源使用成本。

目前, 国内火力发电厂燃煤机组所产生的烟气经过成熟的脱硫和 SCR 脱硝工艺处理, 完全可以达到超低排放的要求。然而, 除了火力发电厂, 分布于供热、冶金、建材和化工等行业的、约 50 万台燃煤工业锅炉消耗了国内煤炭总消费量的 1/3。现有工业燃煤锅炉排放的烟气需要达到《锅炉大气污染物排放标准》(GB13271—2014), 新增项目还需要满足更为苛刻的超低排放要求。燃煤工业锅炉排放的烟气具有排放量较小、为保证锅炉运行的热效率排烟温度低的特点, 尤其是湿法或半干法脱硫工序又进一步降低了烟气温度; 国内普遍运用、技术成熟且可与煤粉工业锅炉无缝对接的高倍率灰钙循环脱硫技术 (No Gap Desulfurization, NGD), 在脱硫和除尘后排烟温度通常在 70 ~ 110 °C<sup>[3-4]</sup>。尽管采用了改进燃烧方式等炉内脱硝手段, 工业燃煤锅炉仍然无法达到  $NO_x$  超低排放要求。

包括活性焦在内的炭材料有着理想的低温脱硝性能, 在烟气温度 120 ~ 200 °C 内 SCR 脱硝机制已经较为清晰<sup>[5-6]</sup>, 相关脱硝技术已经在德国、日本、韩国开展了成功的工业化运行, 国内也已经建设了 50 余套装置。活性焦烟气净化装置为移动床, 可在 1 套装置内将烟气中的  $SO_2$  和  $NO_x$  联合脱除, 并且活性焦可以重复利用<sup>[7]</sup>。但是, 将活性焦联合脱硫脱硝工

艺简单套用于燃煤锅炉烟气净化系统, 会出现移动床工程量较大、排烟温度不匹配等一系列问题, 还原剂  $NH_3$  逸出、泄露也会造成整个系统的运行不安全及环保不达标等难题。

低温催化氧化技术是在略高于室温条件下使用催化剂将 NO 转化为  $NO_2$  的技术<sup>[8-9]</sup>, 生成的  $NO_2$  富集与水反应就可以制成硝酸, 或进一步制成硝酸盐或肥料等有价值的产品。炭材料具有独特的吸附、催化性能, 近些年来利用炭材料催化氧化脱除低温烟气中 NO 的技术逐渐成为研究热点。ZHANG 等认为 NO 在活性炭上的氧化是在填充微孔的过程中完成的, 也就是说微孔起到了纳米反应器的作用, 平均孔径 0.7 nm 的活性炭有着最好的催化氧化脱硝效果<sup>[10]</sup>; MOCHIDA 利用活性炭纤维催化氧化脱硝, 得出 NO 先形成多分子层的二聚物中间体  $(NO)_2$ , 然后再被氧化<sup>[11]</sup>。SOUSA 等利用三聚氰胺或硝酸改性活性炭显著提高了其催化氧化脱硝性能, 因此认为含氮官能团是促进催化脱硝的关键因素<sup>[12-13]</sup>; YANG Hui 等利用  $H_2O_2$  改性活性炭纤维催化氧化脱硝, 发现  $C-O$  官能团能将 NO 转化为  $NO_2$ <sup>[14]</sup>。这些研究尝试阐明炭材料低温催化氧化脱硝机制, 并且将炭材料的孔结构特性、表面化学性质与其催化脱硝性能相关联, 但是所得到的结论并不一致。究其原因, 可能是研究中选用的炭材料前驱体的差异较大, 同时对构成炭材料物质基础的炭基质 (Carbon Matrix) 的关注较少, 尤其是通过化学改性引入的含氧或含氮官能团可能会扭转脱硝反应的路径。

活性焦以煤为主要原料制成, 是一种非常成熟的炭材料产品, 与沥青基活性炭纤维或木质活性炭相

比,活性焦的成本要低并且已经广泛应用到烟气净化领域,然而活性焦催化氧化脱除工业锅炉低温烟气中 NO 的研究鲜见报道。

笔者采制国内 2 种不同原料煤生产的典型商用活性焦样品,在自行设计的固定床反应装置上匹配燃煤锅炉烟气工况条件进行低温烟气催化氧化脱硝实验,考察反应温度、烟气中的  $O_2$  对其脱硝性能的影响,并采用多种近现代分析手段探索活性焦催化氧化脱硝机制,以期为低温烟气活性焦催化氧化脱硝技术的开发提供一定的理论依据。

## 1 实 验

### 1.1 活性焦样品

采用国内 2 种典型煤种制备的商用活性焦( $\phi 9$  mm,长 15 ~ 25 mm)作为实验样品,分别标记为 S1 和 S2。活性焦的基本性能指标见表 1,表 2 给出其工业分析结果。

表 1 活性焦样品基本指标

Table 1 Specification of activated coke samples

样品	碘值/ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	堆积重/ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	耐磨强 度/%	耐压强 度/N
S1	361	601	99.26	400.6
S2	298	615	97.11	358.7

表 2 活性焦样品的工业分析

Table 2 Proximate analysis of activated coke samples

样品	$M_{ad}$	$A_d$	$V_{daf}$	$FC_{daf}$
S1	2.30	7.73	3.46	96.54
S2	1.19	9.98	5.16	94.84

由表 1 可知,2 种活性焦样品的堆重都高于 600 mg/L,且耐磨强度和耐压强度均达到 GB/T 30201—2013《脱硫脱硝用煤质颗粒活性炭》合格品的要求,可以满足固定床或移动床反应器的应用。

结合表 1 和表 2 分析,2 种活性焦样品仍含有一定量的挥发分,同时碘值分别为 361,298 mg/g,微孔并不发达,说明活性焦样品都是通过浅度活化制备,孔隙并没有发育完全。

### 1.2 活性焦的表征

#### 1.2.1 活性焦孔结构特征

对新鲜的活性焦取样,利用美国 QuantaChrome 公司 AutoSorb-IQ 吸附仪,经 300 °C 脱气 3 h 后,以  $N_2$ (纯度 99.99%)作为介质,在温度 77 K 条件下得到样品的吸附/解吸曲线,利用密度函数理论(Densi-

ty Functional Theory, DFT) 解析得到活性焦的孔结构参数及孔径分布图;利用 BET(Brunauer Emmett Teller)方程式计算得出活性焦的比表面积。

#### 1.2.2 X 光电子能谱分析

利用美国 ESCALA250Xi 型 X 光电子能谱(XPS, X-ray photoelectron spectroscopy)对新鲜活性焦样品进行表征,分析室真空度优于  $1 \times 10^{-7}$  Pa,以单色 Al-Ka( $h\nu = 1486.6$  eV)作为射线源,其中扫描全谱的通过能为 200 eV,高分辨率扫描的通过能为 50 eV。

#### 1.2.3 程序升温脱附分析

利用美国 Micromeritics 公司 AutoChemII2920 型设备对反应前后活性焦样品做程序升温脱附(TPD, Temperature Program Desorption),并利用德国 IPI 公司质谱仪对脱附尾气成分及相对含量进行分析。利用玛瑙研钵将活性焦样品碾磨完全通过 200 目网筛,每次实验取样 100 mg,利用 He 作为载气从室温以 10 °C/min 均速升温速率升至 700 °C。

### 1.3 活性焦催化氧化脱硝实验

活性焦低温烟气催化氧化脱硝实验在自行搭建的固定床实验台架上进行,整个装置系统如图 1 所示,由配/混气系统、固定床反应器及尾气分析/处理 3 个部分组成,其中气体混合器和固定床反应器浸没在油浴中以精确控制温度。

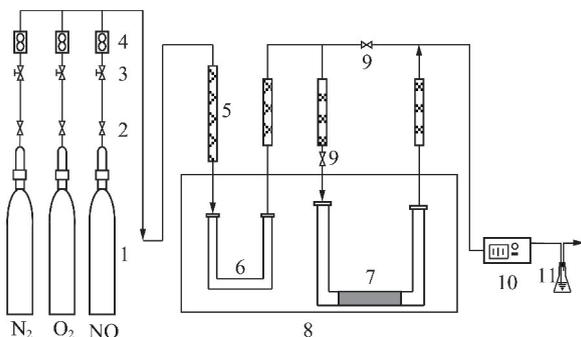


图 1 活性焦催化氧化脱硝实验系统

Fig. 1 Schematic diagram of experimental system for catalytic oxidation of  $NO_x$  over activated coke

1—高压钢瓶;2—减压阀;3—微量调节阀;4—质量流量计;5—电加热保温带;6—气体混合器;7—固定床反应管;8—恒温油浴锅;  
9—截止阀;10—烟气分析仪;11—尾气吸收瓶

由高压钢瓶提供气源,通过质量流量计控制气体流量,配制成  $500 \times 10^{-6}$  NO、6%  $O_2$ 、平衡气为  $N_2$  的模拟烟气,经过气体混合器预加热并混合均匀后进入固定床反应器进行脱硝。固定床反应器为  $\phi 80$  mm 的 U 型不锈钢管,将活性焦样品破碎至 2 ~ 5 mm 颗粒,并取样 100 mL 置于反应器水平段,通过电加热可精准调节油浴温度从而控制反应温度。实验研究按照煤粉锅炉烟气的排烟温度,分别在 70, 80, 90, 100,

110 ℃ 条件下开展脱硝实验,实验空速为 500 h<sup>-1</sup>,每组实验运行时间为 10 h。反应后的气体采用 VIRIO-Plus 烟气分析仪(德国 MRU 公司)对 NO、NO<sub>2</sub> 及 O<sub>2</sub> 含量进行在线监测,尾气通过碱液处理后排入大气。

在脱硝过程中出口 NO 体积分数会随着反应时间的推移而不断增加,形成穿透曲线,利用反应时间内单位体积(100 mL)活性焦脱除 NO 的容量  $G$  体现脱硝性能:

$$G = (C_0 t_b - \int_0^{t_b} C dt) \quad (1)$$

其中, $C_0$  为 NO 体积分数; $C$  为 NO 出口体积分数; $t_b$  为从模拟烟气进入反应器达到出口体积分数  $C$  所经历的时间,实验研究中  $t_b$  即为 10 h。脱硝量  $G$  越大说明活性焦催化氧化脱硝性能越好。

## 2 结果与讨论

### 2.1 活性焦样品的表征

活性焦以煤为主要原料与焦油和水通过适当配比混捏成型,再经过炭化、浅度活化制备而成。在终温 450 ~ 650 ℃ 的炭化过程中煤的多环芳香骨架不断缩聚芳构化<sup>[15]</sup>,足够高的温度下部分转变为类似石墨的微晶结构。炭化料已经形成部分初孔隙,炭化过程中一些中间相物质沉积在孔隙中造成孔隙被堵塞,并且表面含氧官能团的数量较少<sup>[16]</sup>。浅度活化过程可以清除堵塞孔隙的物质,微晶表面部分暴露在水蒸汽等活化剂中并与其发生反应,从而发育出新的孔隙及扩大原有孔隙。在活化过程中以水蒸汽为主的活化剂主要多环芳香骨架构成的炭基质体上形成含氧官能团,这些含氧官能团随着孔隙结构的发展暴露在外界。除了活性焦的孔结构和表面化学官能团之外,炭基质体作为发育出孔结构和形成表面含氧官能团的物质基础,也可能会影响其催化氧化性能。

#### 2.1.1 活性焦样品的孔结构参数

密度函数理论(Density Functional Theory, DFT)采用了分子动力学的方法,可解析多孔材料的孔径及孔径分布<sup>[17]</sup>。图 2 是由 DFT 理论解析得到新鲜活性焦样品孔径分布图,由图 2 可看出 2 组活性焦样品孔隙集中分布在孔径 2 nm 以下的微孔,其中 S1 样品的微孔明显要比 S2 样品发达。

2 个活性焦样品的出孔结构参数见表 3,其中微孔的孔径是基于孔径分布图将孔径 2 nm 范围内的孔径/孔径对孔径作积分得出,中孔孔径由总孔径差减微孔容得出。由孔结构参数可知,S1 和 S2 样品的总孔径分别为 0.155, 0.139 cm<sup>3</sup>/g, BET 比表面积分别为 306.3, 237.1 m<sup>2</sup>/g,说明 S1 样品的孔隙确实较 S2

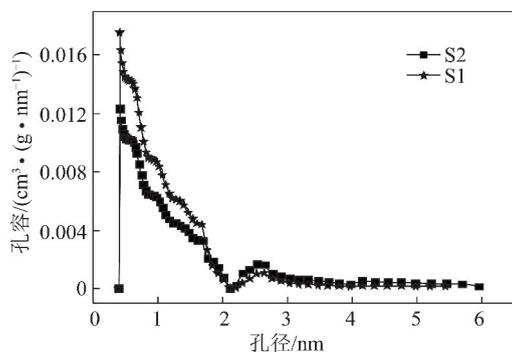


图 2 活性焦样品孔径分布

Fig. 2 Pore size distribution of activated coke samples

发达。S1 样品的微孔孔径为 0.120 cm<sup>3</sup>/g,微孔率达到了 77.42%,相关参数均高于 S2。

表 3 活性焦样品的孔结构参数

Table 3 Pore structural parameter of activated coke samples

样品	孔径/(cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> )			微孔率/%	BET 比表面积/(m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )
	总孔	微孔	中孔		
S1	0.155	0.120	0.035	77.42	306.3
S2	0.139	0.088	0.051	63.31	237.1

#### 2.1.2 XPS 分析结果

X 光电子能谱(XPS)可探测物质表面约 5 ~ 10 nm 的深度<sup>[12]</sup>,因此可用于表征活性焦的炭基质体和表面官能团。图 3 为活性焦样品的全谱扫描图,由图可以看出活性焦样品表面主要含有 C 元素和 O 元素,及少量的 N 元素。说明活性焦炭基质体表面以含 O 官能团为主,还有少量的含 N 官能团。炭材料表面 O 元素的含量可在一定程度上反映其表面酸碱性的强弱,含氧官能团多分布在石墨炭层的边缘<sup>[18]</sup>,XPS 所检测到的 O 元素相对越多意味着酸性越强<sup>[19]</sup>。以活性焦样品自身 C 元素作为内标,得到 S1 和 S2 样品的 O/C 比分别为 49.0% 和 38.9%,说明样品 S1 的酸性要显著强于 S2。

对高分辨率的 C1s 进行分峰拟合,可解析活性焦样品的炭基质体特性及与之相关联的表面官能团相对含量。参考炭材料经典分峰方法,可将活性焦样品的高分辨率 C1s 能谱分为 5 个峰<sup>[20-21]</sup>,即:石墨碳由能谱峰 C1s1(284.0 ~ 285.1 eV)所代表;醚类、醇类、酚类可由 C1s2(285.3 ~ 286.3 eV)能谱峰所代表;能谱 C1s3 峰(285.3 ~ 286.3 eV)归于羰基、酮基官能团;能谱峰 C1s4(286.8 ~ 288.1 eV)可代表羧基和酸酐;能谱峰 C1s5(290.2 ~ 292.1 eV)可归于多聚芳环系统  $\pi$  键。

按照图 4 中分类结果对峰面积进行积分计算,得到活性焦 C1s 高分辨率图谱拟合结果见表 4。

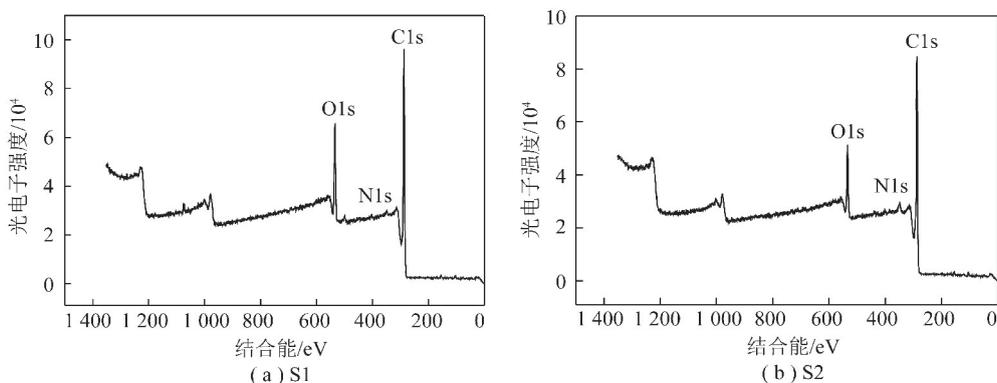


图3 活性焦样品的XPS全谱

Fig. 3 XPS survey spectra of activated coke samples

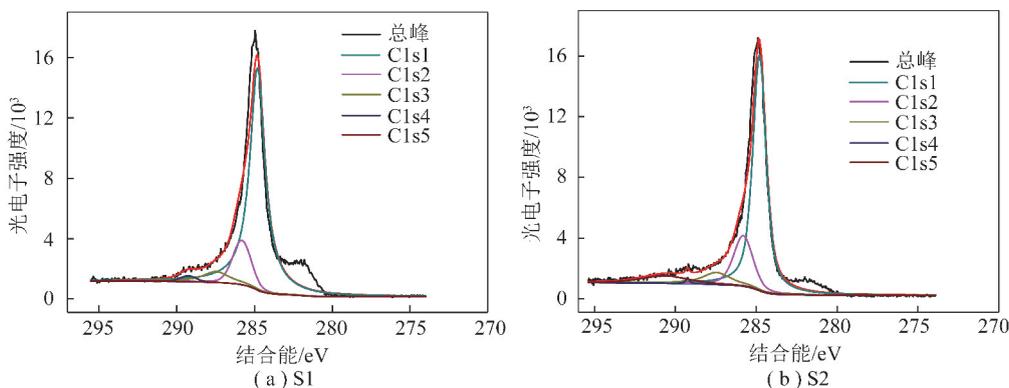


图4 活性焦样品C1s的高分辨率图谱

Fig. 4 High resolution C1s XPS spectrum of activated coke samples

表4 活性焦C1s高分辨率图谱拟合结果

Table 4 Curve-fitting results of high resolution C1s spectra for activated coke samples

样品	石墨碳	醚类、醇类、酚类	羰基、醌基	羧基、酸酐	多聚芳环系统 $\pi$ 键
S1	77.93	14.12	6.46	1.47	0.20
S2	66.75	18.79	7.62	0.52	6.52

S1样品的石墨碳含量为77.93%，显著高于S2样品的66.75%；羧基和酸酐类被证明典型的酸性含氧官能团，S1样品的羧基和酸酐含量达到了1.49%，高于S2样品的0.52%。活性焦表面的多聚芳环平面层上 $\pi$ 键具有将游离电子给出的能力，为典型的Lewis碱性官能团。在利用活性焦脱除 $\text{SO}_2$ 的研究中发现，多聚芳环系统 $\pi$ 键所具有的碱性有促进脱硫的作用<sup>[22]</sup>。C1s拟合结果显示S1样品多聚芳环系统 $\pi$ 键含量极少，仅仅为0.2%，而其S2样品的含量达到了6.52%。

## 2.2 温度对于活性焦催化氧化脱硝性能的影响

$\text{NO}$ 通入体积分数为 $500 \times 10^{-6}$ ， $\text{O}_2$ 含量为6%，以 $\text{N}_2$ 为平衡气，分别在70, 80, 90, 100和110℃利用活性焦进行催化氧化脱硝研究。在不同温度条件下

经S1和S2两个样品催化氧化脱硝后的 $\text{NO}$ 出口体积分数曲线分别如图5和图6所示。

如图5所示， $\text{NO}$ 出口体积分数随着反应的进行逐渐上升，在600 min的反应时间内 $\text{NO}$ 出口体积分数均没有超过 $300 \times 10^{-6}$ ，其中在70℃条件下最终出口体积分数最低，尚未超过 $250 \times 10^{-6}$ 。也就是说在70~110℃范围内，反应温度越高，在反应终点的出口体积分数越高，脱硝效率就越差。同时在低温反应条件下， $\text{NO}$ 出口体积分数曲线较为平缓，而随着反应温度的升高， $\text{NO}$ 出口体积分数“上翘”现象愈发明显。

图6展示了利用S2样品催化氧化脱硝过程中 $\text{NO}$ 出口体积分数曲线，在70℃反应温度下，600 min的反应结束后 $\text{NO}$ 出口体积分数尚未超过 $200 \times 10^{-6}$ ，在110℃的反应条件下，反应结束前的体积分数为 $267 \times 10^{-6}$ 。随着反应温度的提升， $\text{NO}$ 穿出体积分数更高。为了定量样品在不同温度条件下的脱硝性能，按照式(1)计算填充每单位体积(100 mL)的活性焦脱硝容量，计算结果如图7所示。

由图7可以明显看出，S1和S2样品的100 mL的脱硝容量随着反应温度的提高而不断降低，S1样品单位脱硝量由70℃条件下的262.8 mg降低至

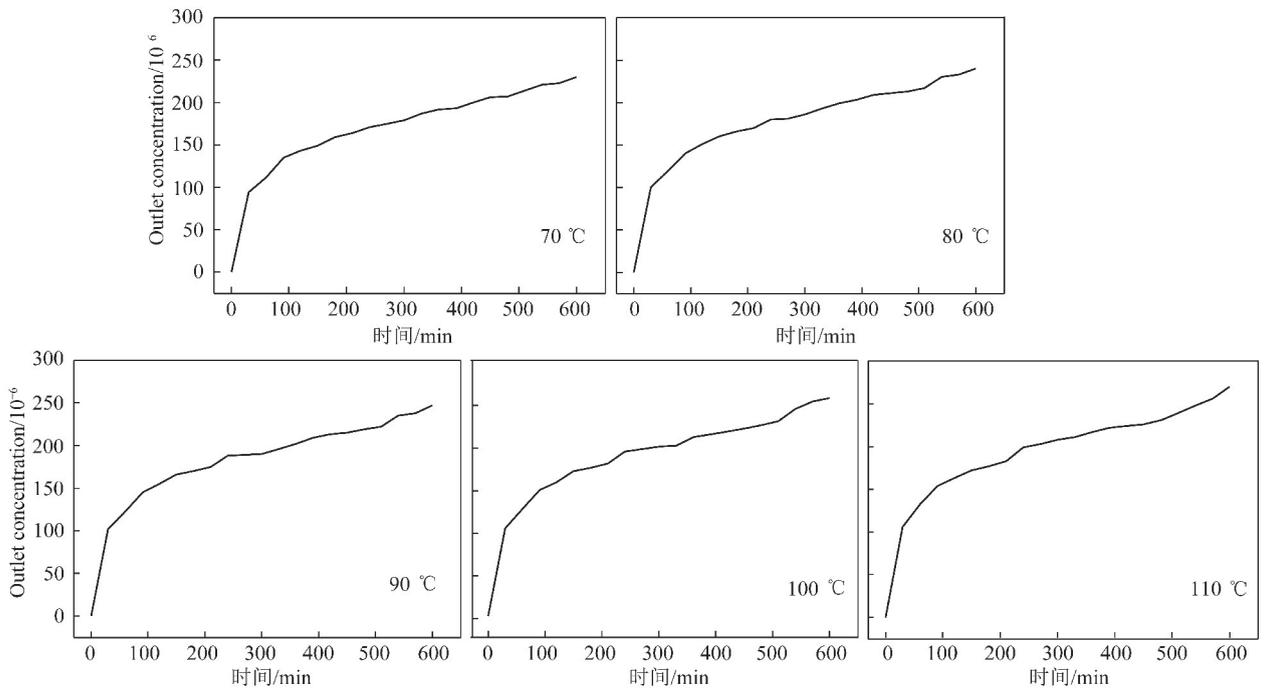


图 5 S1 样品在 70 ~ 110 °C 条件催化氧化脱硝过程 NO 的出口体积分数

Fig. 5 NO outlet concentration between 70–110 °C over S1 for catalytic oxidation denitrification

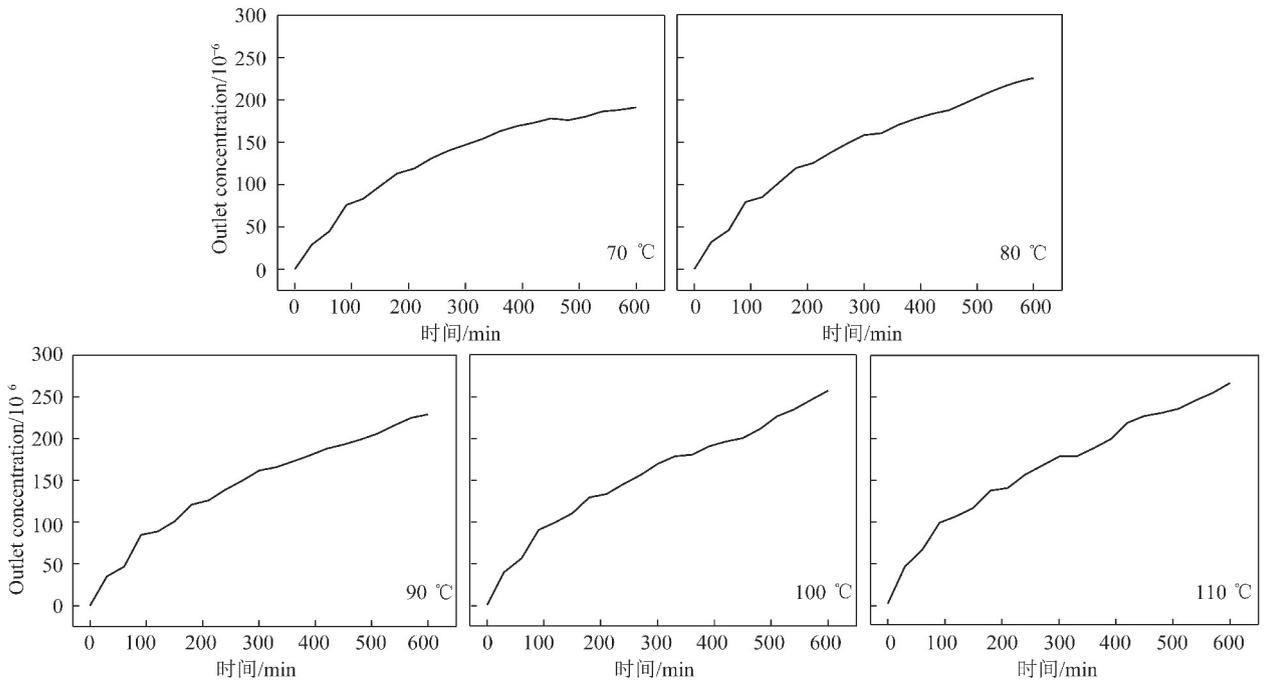


图 6 S2 样品在 70 ~ 110 °C 条件催化氧化脱硝过程 NO 的出口体积分数

Fig. 6 NO outlet concentration between 70–110 °C over S2 for catalytic oxidation denitrification

110 °C 的 244.9 mg; S2 样品由最高的 295.1 mg 降低至 268.5 mg。同时可以明显的看出, S1 样品的脱硝容量在不同的反应温度条件下均低于 S2 样品的脱硝容量。NO 的在低温条件下会有更多的转化成 NO<sub>2</sub> 已经被证实<sup>[8]</sup>, FU Yali 在利用 N<sub>2</sub> 分别吹扫 30 °C 和 140 °C 的 SCR 脱硝后的活性焦时发现这 2 种活性焦均有 NO<sub>2</sub> 逸出, 30 °C 脱硝后的活性焦 NO<sub>2</sub> 逸出量更

大, 间接证明了低温有助于 NO 在炭材料上的氧化生成了 NO<sub>2</sub><sup>[23]</sup>。

影响炭材料吸附、催化活性的关键指标包括孔结构特征和表面化学特性, S1 样品的微孔发育程度较深, 孔隙较为发达, 比表面积也是高于 S2 样品, 然而其催化氧化脱硝性能确实显著低于 S2。炭材料表面 O 元素可形成酸性和碱性含氧官能团, 其中已经证明

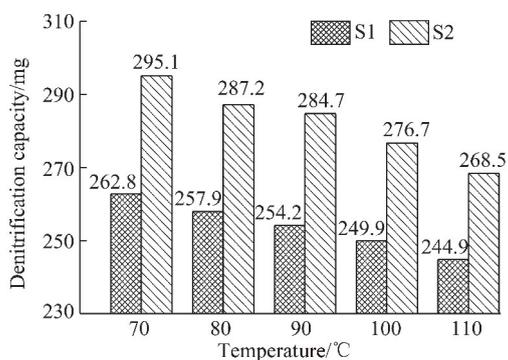


图7 活性焦样品在不同温度条件下脱硝容量

Fig. 7 Denitrification capacity of activated coke samples at variable temperature

具有酸性、容易被仪器探测出的羧基、羰基、酸酐和酚类等多分布在炭基质多聚芳环的边缘或空位上<sup>[18]</sup>。碱性含氧官能团种类至今尚未能明确,通常认为是色烯、吡喃酮或类吡喃酮<sup>[18,24]</sup>。在炭材料的烟气净化研究中,KISAMORI认为表面上不含任何O原子的炭材料具有最好的脱硫效果<sup>[25]</sup>,表面的酸性含氧官能团有给出质子的能力,对得电子能力较强的SO<sub>2</sub>和NO气体具有排斥性,从而阻碍炭材料对其的吸附<sup>[19,26-27]</sup>。

除了碱性含氧官能团之外,多聚芳环系统π键所具有的给电子能力可以促进O<sub>2</sub>和NO的吸附和反应<sup>[28]</sup>。由表4可知,S1样品多聚芳环系统π键含量为0.2%,而S2样品相对含量达到6.52%。综合来看,表面酸性含氧官能团的相对含量低,对NO吸附的阻碍作用就小,高含量的影响活性焦表面碱性的π键可显著促进NO的吸附。因此,S2样品的脱硝活性要优于S1样品。

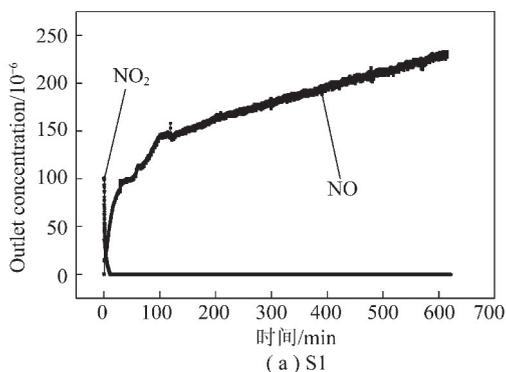
### 2.3 活性焦催化氧化脱硝机制

#### 2.3.1 O<sub>2</sub>对活性焦脱硝过程的影响

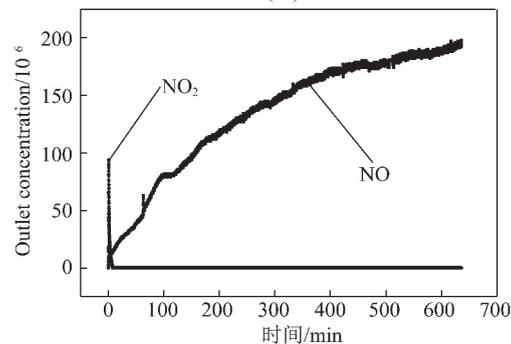
图8和图9分别为2个活性焦样品在反应温度为70℃时有/无O<sub>2</sub>存在条件下活性焦脱硝过程中NO和NO<sub>2</sub>出口体积分数曲线。如图8所示,NO出口体积分数在反应长达600min时均没有超过250×10<sup>-6</sup>,在反应的初始阶段有少量NO<sub>2</sub>出现,体积分数不超过100×10<sup>-6</sup>。

图9为无O<sub>2</sub>条件下2个活性焦样品脱硝过程中NO和NO<sub>2</sub>出口体积分数曲线,其中NO在25min内就已经完全穿透S1样品的活性焦层;使用S2样品脱硝,NO出口体积分数在70min内达到500×10<sup>-6</sup>,也是较短时间内达到完全穿透状态。相比较有O<sub>2</sub>条件下活性焦在长达600min时间内仍然保持了一定的脱硝效果,表明O<sub>2</sub>的存在有助于脱硝。

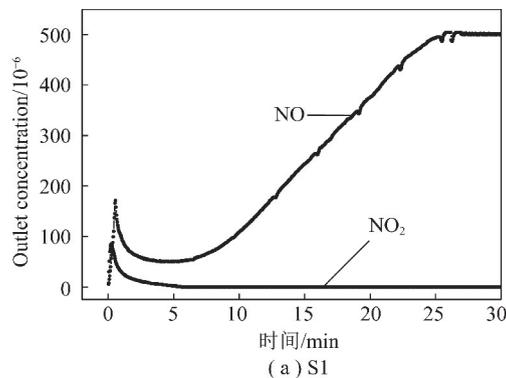
通过对比图8和图9可知,无论气相中是否存在



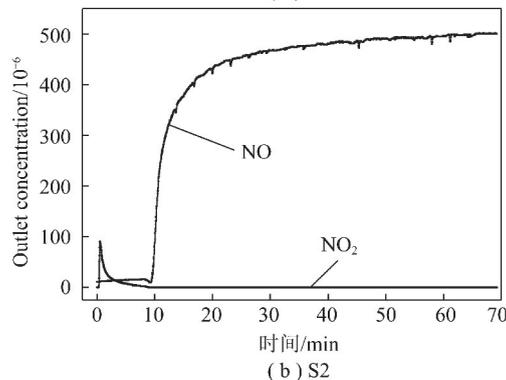
(a) S1



(b) S2

图8 含O<sub>2</sub>条件下活性焦脱硝过程中NO/NO<sub>2</sub>出口体积分数Fig. 8 NO/NO<sub>2</sub> outlet concentration curves over activated cokes for denitrification in the presence of O<sub>2</sub>

(a) S1



(b) S2

图9 无O<sub>2</sub>条件下活性焦脱硝过程中NO/NO<sub>2</sub>出口体积分数Fig. 9 NO/NO<sub>2</sub> outlet concentration curves over activated cokes for denitrification in the absence of O<sub>2</sub>

O<sub>2</sub>活性焦脱硝的初始阶段都会出现几乎相同峰值、几乎等量的NO<sub>2</sub>,这说明反应初始阶段产生的NO<sub>2</sub>

中 O 原子并不是来自气相中的 O<sub>2</sub>。YANG Hui 等在研究活性炭纤维催化氧化脱硝过程中也发现了同样的现象<sup>[14]</sup>,认为这些 NO<sub>2</sub> 由表面碱性含氧官能团对 NO 氧化产生,因为表面碱性含氧官能团总量有限,所以这种氧化过程不可持续,只能在反应初期生成少量 NO<sub>2</sub>。结合相关研究分析认为多聚芳环系统中类吡喃酮等碱性(O=C)键突出于多聚芳环系统,有较强的反应活性,双键容易断裂,将 O 原子提供给 NO, NO 获得 O 原子从而生成 NO<sub>2</sub>。

将图 9 中 S1 和 S2 的 NO 穿透曲线对比,在 S1 样品脱硝的初始阶段,NO 出口体积分数逐渐上升,在反应进行到 0.5 min 左右就已经达到了 173×10<sup>-6</sup>,接着逐渐下降,在第 5 min 降低至 50×10<sup>-6</sup>,经过这样一个拐点后,NO 出口体积分数又逐渐上升随后完全穿透。S2 样品脱硝的初始 9 min 内 NO 出口体积分数都是接近于 0,接着 NO 很快穿出并且呈现出 I 类吸附等温线,属于典型吸附质占据活性位的 Langmuir 单分子层吸附<sup>[29]</sup>。

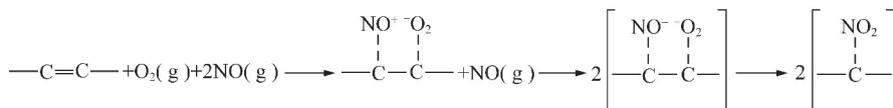


图 10 O<sub>2</sub> 存在下活性焦催化氧化 NO 的反应机制

Fig. 10 Proposed mechanism for NO catalytic oxidation in presence of O<sub>2</sub>

综上所述,活性焦有 2 种脱硝方式。第 1 种脱硝方式是 NO 与活性焦表面的碱性含氧官能团发生反应,反应过程中 O<sub>2</sub> 是否存在不会影响其脱硝行为。尽管 NO<sub>2</sub> 的极性要强于 NO<sup>[31]</sup>,但碱性(O=C)键多处于炭基质多聚芳环结构的边缘,NO 尚未进入微孔就可发生反应。氧碳双键断裂不仅给出电子并且可以提供 O 原子,O 原子与气态的 NO 反应生成气态的 NO<sub>2</sub>,NO<sub>2</sub> 从活性焦中逸出。第 2 种脱硝方式与活性焦多聚芳环系统 π 键有关,多环芳香骨架是构成炭基质的主要物质,O<sub>2</sub> 不存在条件下其 π 键提供电子给 NO 并且将其吸附;O<sub>2</sub> 存在条件下其脱硝机制有所改变,是由 O<sub>2</sub> 接受 π 键的电子并且转变为吸附态然后 NO 反应生成 NO<sub>2</sub>。NO<sub>2</sub> 由于沸点高、极性大,可以在活性焦的微孔中进行有效的填充<sup>[29]</sup>。

### 2.3.2 活性焦脱硝/再生机制

图 11 展示了 O<sub>2</sub> 存在条件下活性焦脱硝反应前后 CO<sub>2</sub> 及 NO 的程序升温脱附曲线。由图可知,2 种活性焦原样品都有 2 个 CO<sub>2</sub> 解吸峰出现,尤其是在 100 °C 左右 2 个样品均出现 CO<sub>2</sub> 强度不高的解吸峰。S1 样品的另外 1 个 CO<sub>2</sub> 解吸峰值在 650 °C, S2 样品另 1 个 CO<sub>2</sub> 解吸峰值在 375 °C 左右,属于 CO<sub>2</sub>

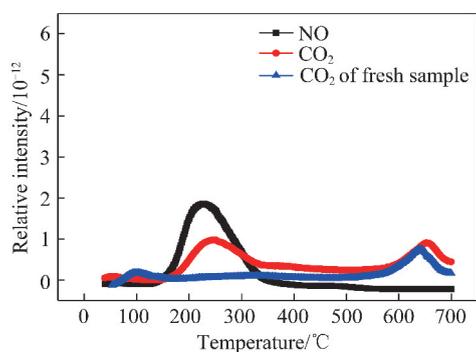
2 种活性焦样品在反应的最初阶段应该都存在 NO 对表面碱性含氧官能团的消耗。S1 样品脱硝过程中,当其表面碱性消耗殆尽后,NO 出口体积分数在 0.5 min 左右达到了 1 个峰值,原因可能是 S1 样品表面酸性含氧官能团较多,对 NO 的吸附造成了一定的排斥和阻碍,形成了一定的聚集。S2 样品由于表面酸性较弱,并且多聚芳环系统 π 键含量高于 S1,在 O<sub>2</sub> 不存在的情况下可提供电子给 NO 并且将其吸附。

化学吸附的种类会受到气氛条件的影响<sup>[30]</sup>,无 O<sub>2</sub> 存在活性焦脱硝,NO 无其它气体竞争情况下势必作为电子的受体得到电子并且占据吸附位。O 原子的 Pauling 相对电负性为 3.44,高于 N 原子 3.04 的相对电负性,O<sub>2</sub> 得电子能力要强于 NO。O<sub>2</sub> 存在条件下活性焦脱硝过程中应是 O<sub>2</sub> 获得了多聚芳环系统 π 键所提供的电子形成表面反应中间体,NO 在其邻位吸附并且反应生成 NO<sub>2</sub>,催化氧化脱硝反应机制如图 10 所示。

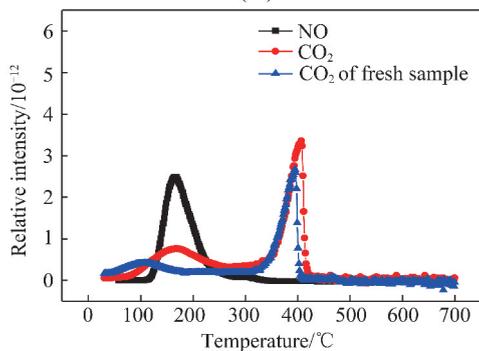
的高温解吸峰。反应后 2 个样品的 100 °C 左右的 CO<sub>2</sub> 低温解吸峰均消失,而高温区出现的 CO<sub>2</sub> 峰强度和出峰位置基本没有变化。反应后 S1 样品的 NO 解吸峰值在 232 °C 出现, S2 样品的 NO 解吸峰在 166 °C 出现,并且 NO 出峰均伴随着新出现的 CO<sub>2</sub> 解吸峰。

Beohm 认为包括炭黑、多孔炭材料会同时包含有碱性和酸性官能团,但是暴露在空气中的炭会显示出其碱性<sup>[18]</sup>。空气中含有少量 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O,因此环境中的气氛条件是偏酸性的,曾暴露空气中的炭材料由于碱性官能团的存在会吸附外在环境中的少量水分和 CO<sub>2</sub>。活性焦有一定程度的微孔发育并且存在碱性官能团,不可避免的会与气相中的 CO<sub>2</sub> 结合,当升温过程中,随着吸附水的脱除,CO<sub>2</sub> 也随之脱附出来。结合上文中的讨论可知,在活性焦的脱硝反应过程中,NO 首先会与活性焦表面碱性官能团发生反应,消耗了碱性官能团以至于反应后的活性焦升温脱附过程中在 100 °C 并没有 CO<sub>2</sub> 的出现。

由图 11 所示,随着温度的上升反应后的活性焦样品 NO 的解吸均伴随有 CO<sub>2</sub> 出现, S1 样品 NO 和 CO<sub>2</sub> 在 250 °C 达到峰值; S2 样品相关峰值在 175 °C 左右。SHIRAHAMA 等利用原位红外光谱研究沥青



(a) S1



(b) S2

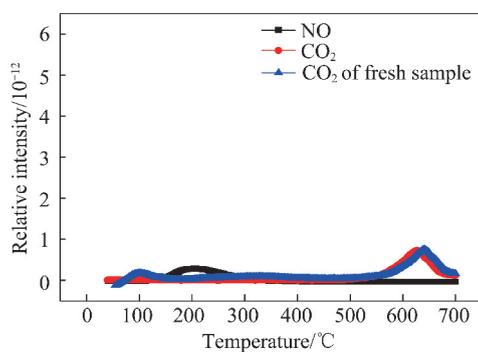
图 11  $O_2$  存在条件下脱硝反应前后活性焦样品  $CO_2/NO$  升温脱附曲线

Fig. 11  $CO_2/NO$  TPD profiles of virgin activated cokes and spent samples after denitrification reaction in the absence of  $O_2$

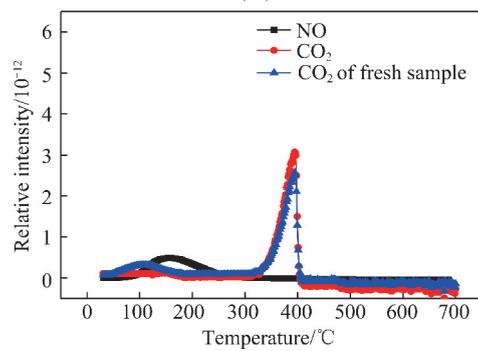
基活性炭纤维催化氧化脱除  $NO_2$  研究认为, 活性炭纤维表面因为“裸碳”的存在而呈现还原性<sup>[32]</sup>。根据升温脱附中  $CO_2$  伴随着  $NO$  析出现象, 据此推测是  $NO$  和  $O_2$  在催化氧化作用下与炭基质层结合成  $C-NO_2$ , 在升温过程中发生氧化还原反应, 碳元素被  $NO_2$  氧化生成了  $CO_2$  逸出。

图 12 为无  $O_2$  条件下吸附有  $NO$  的活性焦程序升温脱附曲线, 与图 11 脱附曲线相比, 无  $O_2$  条件下吸附的  $NO$  解吸并没有伴随着  $CO_2$  的出现, S1 样品  $NO$  解吸峰值在  $215^\circ C$  左右, S2 样品的  $NO$  解吸峰为  $163^\circ C$ 。  $NO$  解吸温度低、脱附量更少意味着  $NO_2/NO$  的氧化吸附位和  $NO$  在活性焦的吸附位并不相同<sup>[30]</sup>, 说明在无氧气条件下  $NO$  在活性焦上是一种可逆的吸附, 并没有在  $O_2$  存在条件下被催化氧化形成极性更强的  $NO_2$  与炭基质相结合。反应后活性焦在  $100^\circ C$  左右同样没有  $CO_2$  析出, 说明无  $O_2$  存在活性焦表面碱性官能团确实是被  $NO$  所占据。

Eaymundo-Pinero 等研究认为活性炭纤维在反应温度  $40^\circ C$  时有  $O_2$  存在条件下吸附氧化  $SO_2$  生成了  $SO_3$ , 将吸附有  $SO_3$  的碳纤维以  $20^\circ C/min$  程序升温脱附, 发现是  $SO_2$  伴随着  $CO_2$  析出, 并推测出脱附机制<sup>[33]</sup> 如下:



(a) S1



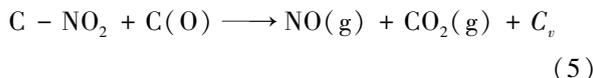
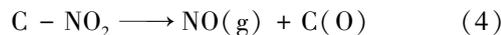
(b) S2

图 12 无  $O_2$  条件下脱硝反应前后活性焦样品  $CO_2/NO$  升温脱附曲线

Fig. 12  $CO_2/NO$  TPD profiles of virgin activated coke samples and spent samples after denitrification reaction in the absence of  $O_2$



升温脱附过程中只有  $SO_2$  和  $CO_2$ , 如式 (2), (3) 所示,  $SO_3$  实际上是被炭材料中的碳元素所还原生成了  $SO_2$ , 碳元素被氧化成  $CO_2$  并且随着  $SO_2$  一起解吸出来。活性焦在  $O_2$  存在下脱硝生成的  $NO_2$  吸附在活性焦的孔隙中, 当温度升高  $NO_2$  被碳元素还原生成极性要弱一些的  $NO$ , 并且伴随着  $CO_2$  同时脱附出来。具体反应式如下:



其中,  $C_v$  为  $NO$  脱附后在炭基质上的空位, 如式 (4), (5) 所示, 每有 2 体积的  $NO$  脱附出来就会产生 1 体积的  $CO_2$ , 这与图 10 中的  $CO_2$  和  $NO$  面积比例关系较为接近。通过升温脱附结果可知, 对催化氧化脱硝的活性焦热再生并不能直接将  $NO_2$  脱附出来, 活性焦中具有还原作用的碳元素把  $NO_2$  转化成  $NO$ , 从而脱附出  $NO$ 。

### 3 结 论

(1) 在  $70 \sim 110^\circ C$  的催化氧化脱硝过程中, 温度

越低活性焦脱硝活性越好。活性焦表面含氧酸性官能团会抑制 NO 的吸附,炭基质多聚芳环系统  $\pi$  键能够提供电子促进催化脱硝。

(2)活性焦催化氧化脱硝初始阶段,逸出的少量  $\text{NO}_2$  来自于 NO 和活性焦表面多聚芳环边缘的碱性含氧官能团  $\text{C}=\text{O}$  反应。

(3)多环芳香系统作为骨架是构成炭基质的主要物质, $\text{O}_2$  不存在条件下其  $\pi$  键提供电子给 NO 并且将其吸附; $\text{O}_2$  存在情况下  $\text{O}_2$  得到  $\pi$  键提供的电子并且转变为吸附态然后与 NO 反应生成  $\text{NO}_2$ 。

(4)氧存在下活性焦催化氧化 NO 最终可达到低温烟气脱硝的目的。然而,由于活性焦中碳元素的还原作用,热再生并不能将活性焦吸附的  $\text{NO}_2$  脱附出,而是以 NO 的形式伴随着  $\text{CO}_2$  脱附下来,因此, $\text{NO}_2$  直接利用的目的难以通过热再生工艺达到。

## 参考文献 (Reference):

- [1] YUAN Qi, LI Weijun, ZHOU Shengzhen, et al. Integrated evaluation of aerosols during haze-fog episodes at one regional background site in North China Plain [J]. Atmospheric Research, 2015, 156: 102-110.
- [2] ZHANG Rui, SUN Xuesong, SHI Aijun, et al. Secondary inorganic aerosols formation during haze episodes at an urban site in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2018, 177: 275-282.
- [3] 李婷, 张鑫. 高倍率灰钙循环烟气脱硫除尘一体化技术 [J]. 洁净煤技术, 2015, 21(2): 69-71.  
LI Ting, ZHANG Xin. Integrated technology of circulating flue gas desulfurization and dust removal by active calcium in fly ash [J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(2): 69-71.
- [4] 于清航, 徐振刚, 纪任山, 等. 灰钙循环烟气脱硫技术机理分析及工业试验 [J]. 中国煤炭, 2018, 44(3): 147-152.  
YU Qinghang, XU Zhengang, JI Renshan, et al. Mechanism analyzing and industrialization experiment on technology of ash calcium circulating flue gas desulfurization [J]. China Coal, 2018, 44(3): 147-152.
- [5] TENG Hsisheng, TU Yingsung, LAI Yuchung, et al. Reduction of NO with  $\text{NH}_3$  over carbon catalysts: The effects of treating carbon with  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{HNO}_3$  [J]. Carbon, 2001, 39(4): 575-582.
- [6] XIE Wei, SUN Zhongchao, XIONG Yinwu, et al. Effects of surface chemical properties of activated coke on selective catalytic reduction of NO with  $\text{NH}_3$  over commercial coal-based activated coke [J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2014, 24(4): 471-475.
- [7] 高继贤, 刘静, 翟尚鹏, 等. 活性焦(炭)干法烟气净化技术的应用进展 [J]. 化工进展, 2011, 30(5): 1097-1105.  
GAO Jixian, LIU Jing, ZHAI Shangpeng, et al. Application progress of flue gas dry purification technology by activated coke (carbon) [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 30(5): 1097-1105.
- [8] 高健, 李春虎, 卞俊杰. 活性半焦低温催化氧化 NO 的研究 [J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2011, 41(3): 61-68.  
GAO Jian, LI Chunhu, BIAN Junjie. Catalytic oxidation of NO by activated semi-coke at low temperature [J]. Periodical of Ocean University of China, 2011, 41(3): 61-68.
- [9] 王亮, 高健, 李春虎, 等. CuO/SC 低温催化氧化脱除烟气中的 NO [J]. 燃料化学学报, 2014, 42(11): 1372-1377.  
WANG Liang, GAO Jian, LI Chunhu, et al. Catalytic oxidation and removal of NO in flue gas at low temperature by CuO/SC [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2014, 42(11): 1372-1377.
- [10] ZHANG W J, RABIEI S, BAGREEV A, et al. Study of NO adsorption on activated carbons [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 83(1): 63-71.
- [11] MOCHIDA I, SHIRAHAMA N, KAWANO S, et al. NO oxidation over activated carbon fiber (ACF). Part I. Extended kinetics over a pitch based ACF of very large surface area [J]. Fuel, 2000, 79(14): 1713-1723.
- [12] SOUSA Juliana P S, PEREIRA Manuel F R, FIGUEIREDO J L. Modified activated carbon as catalyst for NO oxidation [J]. Fuel Processing Technology, 2013, 106: 727-733.
- [13] SOUSA Juliana P S, PEREIRA Manuel F R, FIGUEIREDO J L. Catalytic oxidation of NO to  $\text{NO}_2$  on N-doped activated carbons [J]. Catalysis Today, 2011, 176(1): 383-387.
- [14] YANG Hui, LIU Hao, ZHOU Kang, 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.
- [15] 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: 25.
- [16] 张守玉, 吕俊复, 岳光溪, 等. 煤种及炭化条件对活性焦表面化学性质的影响 [J]. 煤炭学报, 2003, 28(2): 167-172.  
ZHANG Shouyu, LÜ Junfu, YUE Guangxi, et al. The effects of coal type and carbonization condition on the porous texture of activated char derived [J]. Journal of China Coal Society, 2003, 28(2): 167-172.
- [17] 杨全红, 郑经堂, 李开喜, 等. 用密度函数理论和杜比宁方程研究活性炭纤维多段充填机理 [J]. 离子交换与吸附, 1998(5): 397-404.  
YANG Quanhong, ZHENG Jingtang, LI Kaixi, et al. Investigation of multi-stage filling mechanism on ACFs by means of DFT and Dubinin equation [J]. Ion Exchange and Adsorption, 1998(5): 397-404.
- [18] BOEHM H P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons [J]. Carbon, 1994, 32(5): 759-769.
- [19] 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 pores structure and surface characteristics of activated coke during circulations if desulfurization and regeneration [J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(3): 751-759.
- [20] SHANGGUAN Ju, LI C, MIAO M, et al. Surface characterization and  $\text{SO}_2$  removal activity of activated semi-coke with heat treatment [J]. New Carbon Materials, 2008, 23(1): 37-43.
- [21] BOUDOU J P, CHEHIMI M, BRONIEK E, et al. Adsorption of  $\text{H}_2\text{S}$

- or SO<sub>2</sub> on an activated carbon cloth modified by ammonia treatment [J]. *Carbon*, 2003, 41(10): 1999–2007.
- [22] 解炜, 梁大明, 孙仲超, 等. 烟气联合脱硫脱硝过程中活性焦表面化学的变化及影响[J]. *中国矿业大学学报*, 2011, 40(3): 448–452.  
XIE Wei, LIANG Daming, SUN Zhongchao, et al. Evolution and effects of surface chemistry of activated coke during combined SO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> removal process[J]. *Journal of China University & Technology*, 2011, 40(3): 448–453.
- [23] FU Yali, ZHANG Yongfa, LI Guoqiang, et al. NO removal activity and surface characterization of activated carbon with oxidation modification[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2017, 90(5): 813–823.
- [24] 张守玉, 王洋, 吕俊复, 等. 活化条件对彬县煤活性焦表面性质的影响[J]. *煤炭学报*, 2003, 28(5): 531–536.  
ZHANG Shouyu, WANG Yang, LÜ Junfu, et al. The effect of activation conditions on the surface properties of activated char derived from Binxian coal[J]. *Journal of China Coal Society*, 2003, 28(5): 531–536.
- [25] KISAMORI S, KURODA K, KAWANO S, et al. Oxidative removal of SO<sub>2</sub> and recovery of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> over poly(acrylonitrile)-based active carbon Fiber[J]. *Energy & Fuels*, 1994, 8(6): 1337–1340.
- [26] TSUJI K, SHIRAISHI I. Combined desulfurization, denitrification and reduction of air toxics using activated coke[J]. *Fuel*, 1997, 76(6): 555–560.
- [27] LI Kaixi, LING Licheng, LU Chunxia, et al. Influence of CO-evolving groups on the activity of activated carbon fiber for SO<sub>2</sub> removal [J]. *Fuel Processing Technology*, 2001, 70(3): 151–158.
- [28] STÖHR B, BOEHM H P, SCHLÖGL R. Enhancement of the catalytic activity of activated carbons in oxidation reactions by thermal treatment with ammonia or hydrogen cyanide and observation of a superoxide species as a possible intermediate[J]. *Carbon*, 1991, 29(6): 707–720.
- [29] NEATHERY J K, RUBEL A M, STENCEL J M. Uptake of NO<sub>x</sub> by activated carbons: Bench-scale and pilot-plant testing[J]. *Carbon*, 1997, 35(9): 1321–1327.
- [30] ZHU Zhenping, LIU Zhenyu, LIU Shoujun, et al. Adsorption and m reduction of NO over activated coke at low temperature[J]. *Fuel*, 2000, 79(6): 651–658.
- [31] 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.
- [32] SHIRAHAMA N, MOON S H, CHOI K H, et al. Mechanistic study on adsorption and reduction of NO<sub>2</sub> over activated carbon fibers [J]. *Carbon*, 2002, 40(14): 2605–2611.
- [33] RAYMUNDO Piñero E, CAZORLA Amorós D, LINARES Solano A. Temperature programmed desorption study on the mechanism of SO<sub>2</sub> oxidation by activated carbon and activated carbon fibres [J]. *Carbon*, 2001, 39(2): 231–242.