

燃煤烟气中 NO 催化氧化脱除的研究进展^{*}

樊孝华¹ 张晓光^{1#} 李涛² 丁宁¹

(1.河北冀研能源科学技术研究院有限公司,河北 石家庄 050000;

2.河北建投能源投资股份有限公司,河北 石家庄 050000)

摘要 选择性催化氧化法作为一种新型脱硝技术凭借其工艺简单、能同时脱硫脱硝等特点成为热点。综述了活性炭类、分子筛、贵金属和过渡性金属氧化物等不同类型催化剂催化氧化 NO 的研究进展。从催化机理、催化活性、抗水汽性和抗硫性等角度对比分析了各种催化剂的优缺点,并对选择性催化氧化脱硝技术的未来进行了展望。

关键词 氮氧化物 催化剂 催化氧化法 烟气脱硝

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2021.03.020

Research progress on catalytic oxidation removal of NO from coal-fired flue gas FAN Xiaohua¹, ZHANG Xiaoguang¹, LI Tao², DING Ning¹. (1. Hebei Ji-Yan Energy Science and Technology Research Institute Co., Ltd., Shijiazhuang Hebei 050000; 2. Hebei Jointo Energy Investment Co., Ltd., Shijiazhuang Hebei 050000)

Abstract: Selective catalytic oxidation as a new denitration technology has become a hot topic due to its simple process, simultaneous desulfurization and denitration. In this paper, the research progress of catalytic oxidation of NO was reviewed by activated carbon, molecular sieves, noble metals and transition metal oxides. The advantages and disadvantages of various catalysts were compared and analyzed from the aspects of catalytic mechanism, catalytic activity, water vapor resistance and sulfur resistance, and the future of selective catalytic oxidation denitration technology was prospected.

Keywords: nitrogen oxides; catalyst; catalytic oxidation method; flue gas denitration

氮氧化物(NO_x)是导致酸雨、光化学烟雾、臭氧层破坏等一系列环境问题的主要大气污染物之一^[1-2],给生态环境和人类健康带来了极大危害^[3]。随着大气污染物排放标准的日趋严格,烟气脱硝技术也越来越受重视。

大气中的 NO_x 主要来源于化石燃料的燃烧,其中燃煤烟气产生的 NO_x 中 90% 以上是 NO^[4-5]。NO 的溶解度很低,难以被水或碱性溶液吸收^[6]。加速 NO 的氧化使其成为水溶性较好的 NO₂ 则成为氧化法脱硝的关键步骤^[7]。常用的方法有直接氧化法和选择性催化氧化(SCO)法。直接氧化法是指利用强氧化剂(O₃^[8]、ClO₂^[9]、KMnO₄^[10]、H₂O₂^[11]、NaClO₂^[12]等)将 NO 直接氧化,再用液体进行吸收,但此法运行成本高,氧化剂会导致烟道及脱硝设备腐蚀,易造成二次污染。SCO 法是指在特定催化剂的作用下,利用烟气中的 O₂ 将 NO 氧化为 NO₂,然后再利用湿法脱硫的吸收剂吸收,实现一体化脱硫脱硝的方法。该法工艺简单、能同时脱硫脱

硝且不存在二次污染物,是具有广阔应用前景的烟气脱硝技术之一^[13-14]。

1 SCO 脱硝技术的机理分析

SCO 脱硝技术主要分为气相氧化和液相吸收两部分。NO 的气相氧化有两种机理。机理 1 可用式(1)和式(2)描述,机理 2 可用式(3)和式(4)描述。



两种机理相互竞争。低温时,机理 2 占优势,NO 的二聚反应(见式(3))是一个放热反应,且反应速率随着反应温度的升高而降低;当温度超过 327℃时,机理 1 占优势。

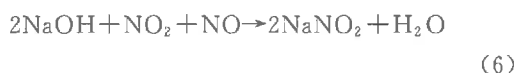
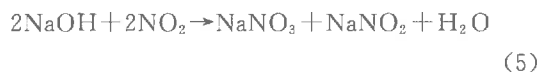
液相吸收过程是一种典型的气液两相化学反应,脱除效率受到气液传质速率和化学反应速率的影响。NO 的亨利系数较大,液膜阻力控制整个吸

第一作者:樊孝华,男,1985年生,硕士,高级工程师,主要从事大气污染防治研究。* 通讯作者。

* 河北省重点研发计划项目(No.18273709D)。

收过程的传质速率。对于溶解度适中的 NO_2 而言,气膜与液膜阻力相当,传质速率由双膜阻力联合控制,传质速率较快,表现为较高的脱除效率。

以 NaOH 吸收液为例,整个过程可简述为式(5)与式(6)。



2 烟气中 NO 催化氧化催化剂

对近年来国内外 SCO 催化剂催化氧化 NO 的研究成果进行了归类总结及分析,重点介绍了活性炭类催化剂、分子筛催化剂、贵金属催化剂及过渡性金属氧化物催化剂催化氧化 NO 的研究进展,以期成为 SCO 脱硝技术的发展与改进提供参考。

2.1 活性炭类催化剂

活性炭与活性炭纤维具有比表面积大、孔隙结构发达、吸附能力强、表面氧化性基团丰富等特点,常被用作吸附剂和催化剂^[15-17]。

李兵等^[18]研究了流态化活性炭低温吸附氧化 NO 过程,发现在稳定阶段被消耗的 NO 完全被氧化成 NO_2 ;NO 转化率随活性炭表面碱性官能团数量的增加而增加,表明表面化学性质是影响活性炭吸附氧化 NO 的主要因素。

为了增加活性炭表面含氧官能团,提高催化剂的氧化能力,杜茜娅等^[19]采用氧化剂 KMnO_4 、 HNO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 H_2O_2 分别对活性炭进行氧化改性,得到不同的氧化改性活性炭催化剂。实验发现氧化改性后催化剂的活性均有所提高,其活性由高到低依次为 KMnO_4 改性活性炭、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 改性活性炭、 HNO_3 改性活性炭、 H_2O_2 改性活性炭、未改性活性炭,其中 KMnO_4 改性活性炭的催化活性明显高于其他催化剂,40 min 内的 NO 脱除率可保持在 90% 以上。姚瑞^[20]采用 HNO_3 浸渍法对椰壳活性炭进行改性处理,在反应温度为 40 °C,空速为 $20\,000\text{ h}^{-1}$,NO 为 $1\,000\text{ }\mu\text{L/L}$, O_2 体积分数为 4%,其余气体为 N_2 时,发现该催化剂催化氧化 NO 的转化率高达 68.5%,但催化剂的抗水汽、抗硫性能并不理想,水蒸气会使其发生可逆失活, SO_2 会使其发生不可逆失活。

不同基体的活性炭催化剂对催化氧化 NO 也有较大差别。GUO 等^[21]对比了聚丙烯腈基活性炭纤维、沥青基活性炭纤维和椰壳基活性炭的 NO 氧化

活性。在 NO 为 $400\text{ }\mu\text{L/L}$,温度为 30 °C,空速为 $1\,500\text{ h}^{-1}$, O_2 体积分数为 2%~20%,干气(无水蒸气)条件下,椰壳基活性炭的 NO 转化率为 81%~94%,沥青基活性炭纤维的 NO 转化率为 44%~75%,聚丙烯腈基活性炭纤维的 NO 转化率仅为 25%~68%。湿气(有水蒸气)条件下,水蒸气和 NO 会在催化剂表面的活性位发生竞争吸附,极大降低了 NO 转化率。ADAPA 等^[22]考察了黏胶基活性炭纤维、酚醛树脂基活性炭纤维和沥青基活性炭纤维对 NO 的催化氧化活性,发现 3 种不同基体的活性炭纤维对 NO 的催化氧化性能存在较大差异,且催化活性受到比表面积、微孔体积和含氧官能团的综合影响。

刘鹤年等^[23]研究了 3 种不同比表面积的沥青基活性炭纤维在常温下对 NO 的催化氧化性能,发现 3 种催化剂中,较低比表面积的活性炭纤维因其较窄的孔径分布和较大的类石墨微晶而有利于对 NO 的催化氧化。王晓明等^[24]和许绿丝等^[25]研究了聚丙烯腈基活性炭纤维对单独和同时吸附脱除 SO_2 和 NO 的性能。发现单独吸附 SO_2 和 NO 时, SO_2 和 NO 的吸附效率最高分别能达到 85.8% 和 65.9%; SO_2 和 NO 同时存在时, SO_2 和 NO 的吸附效率分别为 89.0% 和 19.0%,表明 NO 促进了 SO_2 的吸附,而 SO_2 对 NO 的吸附起抑制作用。

目前,活性炭类催化剂催化氧化 NO 的主要问题是:在温度 < 100 °C 时具有较好的催化活性,但 NO 的去除效率随着温度的上升而明显降低。活性炭类催化剂的抗水汽、抗硫性能普遍较差。

2.2 分子筛催化剂

分子筛具有比表面积大、微孔均匀、热稳定性好、吸附容量大等特点而被广泛应用于催化领域^[26]。

ARAI 等^[27]研究了过渡性金属离子交换的 Y 型分子筛和 X 型分子筛对 NO 的催化氧化活性,发现当温度在 200 °C 以下时,分子筛几乎没有活性,在 325 °C 时的活性顺序为 $\text{Cu} > \text{Cr} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Ni}$,其中,Cu 交换的分子筛的催化活性最好,NO 转化率可达 60%。陈忠伟等^[28]考察了 Y 型分子筛对 NO 的催化氧化活性,发现 Y 型分子筛无论在低温还是在高温下都没有氧化活性;负载 NiO 后,催化剂表面活性位增加,对 NO_2 、 SO_2 吸附增强。

刘华彦等^[29]研究了高硅 Na-ZSM-5 分子筛对 NO、 NO_2 的吸附性能,研究表明,高硅 Na-ZSM-5 分子筛表面前期的物理吸附与其氧化活性并没有直接

关系,表面强吸附的 NO_3 中间体在 NO 催化氧化中起到重要作用。

针对催化剂低温氧化 NO 的抗水汽性差的问题,李玉芳等^[30-31]采用疏水型高硅 H-ZSM-5 分子筛催化氧化 NO ,发现在干气条件下, NO 氧化率几乎不受硅铝比(以摩尔比计)的影响;湿气条件下,硅铝比由 50 提高至 300 时, NO 氧化率由 20% 升至 56%,说明分子筛硅铝比越高,疏水性能越好,提高硅铝比有利于增强催化剂的抗水汽性能。许钰娟等^[32]采用疏水型全硅 β 分子筛为催化剂,在温度为 30 $^{\circ}\text{C}$,进口 NO 为 500 $\mu\text{L/L}$, O_2 体积分数为 20.7%,空速为 7 200 h^{-1} 时,干气和饱和水汽下的 NO 氧化率分别能维持在 67% 和 56%,说明全硅 β 分子筛对 NO 氧化具有良好的低温催化活性和抗水汽性。周飞翔等^[33]通过离子交换法得到 Co-ZSM-5 分子筛,在温度为 30 $^{\circ}\text{C}$,进口 NO 为 600 $\mu\text{L/L}$,进口 SO_2 为 100 $\mu\text{L/L}$,空速为 18 000 h^{-1} ,饱和水汽条件下,Co-ZSM-5 分子筛对 NO 的氧化率可稳定维持在 40% 左右,故 Co-ZSM-5 分子筛具有稳定的 NO 氧化活性、抗水汽性和一定的抗硫性。

分子筛催化剂大多在高温条件下催化活性较好,部分分子筛催化剂具有一定的抗硫性和抗水汽性,但是离工业应用还有较大的距离。

2.3 贵金属催化剂

贵金属催化剂以其催化活性高、热稳定性强、反应温度低等优点,得到了广泛的研究。

20 世纪 70 年代,贵金属催化剂就应用于 NO 的氧化反应,常用的贵金属有 Pt、Ru、Rh、Pd 等,其中研究最为广泛的是 Pt。DESPRES 等^[34]研究了 Pt/ SiO_2 催化剂对 NO 的催化活性,该催化剂在 NO 为 500 $\mu\text{L/L}$,水蒸气体积分数为 5%, O_2 体积分数为 10%,反应温度为 300 $^{\circ}\text{C}$ 时, NO 最大转化率为 88%;研究还发现,反应过程中产生的 NO_2 能够抑制催化剂的活性。XUE 等^[35]考察了 Pt 负载到不同的载体时催化剂的活性,在气体流量为 400 mL/min , NO 为 500 $\mu\text{L/L}$, SO_2 为 50 $\mu\text{L/L}$, O_2 体积分数为 10%,其余为 N_2 的情况下,3 种催化剂的活性顺序为 $\text{Pt/SiO}_2 > \text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Pt/ZrO}_2$;在 300 $^{\circ}\text{C}$ 时,Pt/ SiO_2 的最高 NO 转化率达到 75%,表明载体的种类对 Pt 催化剂的催化活性起到了重要作用。SCHMITZ 等^[36]研究了前驱体、载体、负载量和处理方法等因素对 Pt 催化剂活性的影响,发现载体种类对 Pt 催化剂活性影响最大。

关于其他贵金属催化氧化 NO 的相关报道较

少。KANEEDA 等^[37]研究了 Pt/ Al_2O_3 和 Pd/ Al_2O_3 催化剂的催化活性,发现 Pt/ Al_2O_3 的催化活性优于 Pd/ Al_2O_3 ;同时还发现,将一定量的 Pd 掺杂到催化剂 Pt/ Al_2O_3 中,可提升 NO 的氧化率。曲玲玲等^[38]采用浸渍法制备了一系列负载 Ru 的催化剂,并将其应用于 NO 催化氧化反应,发现 Ru/ ZrO_2 催化剂具有很好的催化活性,在空速为 180 000 h^{-1} ,反应温度为 275 $^{\circ}\text{C}$ 时, NO 转化率可达 93%;高温焙烧会导致 Ru/ ZrO_2 催化活性明显下降。阳鹏飞等^[39]制备了负载型 Au/TS-1 催化剂,考察了该催化剂对 NO 的催化氧化活性,结果表明,该催化剂对 NO 具有较好的低温催化氧化活性,在 NO 为 1 000 $\mu\text{L/L}$, O_2 体积分数为 10%,空速为 5 000 h^{-1} ,Au 负载量(以质量分数计)为 1%,温度为 180 $^{\circ}\text{C}$ 时, NO 氧化率高于 55%;温度调为 260 $^{\circ}\text{C}$ 时,氧化率可达到 78%。

燃煤烟气中含有大量的 SO_2 和水蒸气,因此需要提高催化剂的抗硫性和抗水汽性。DAWODY 等^[40]制备了 $\text{WO}_3/\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_3/\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂并考察了各催化剂的催化氧化活性和抗硫性。发现在无 SO_2 时,改性后的 Pt/ Al_2O_3 催化剂催化活性均有所提高,其中 $\text{WO}_3/\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{MoO}_3/\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的效果最好;通入 SO_2 后,催化剂的活性均明显下降,仅 $\text{MoO}_3/\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表现出一定的抗硫性。LI 等^[41]研究了浸渍法制备的 TiO_2 负载型催化剂对 NO 的催化氧化反应。发现催化剂的活性与载体、负载量、预处理条件和反应条件有关。其中 Ru/ TiO_2 催化剂是活性最强的催化剂, NO 的转化率最高达到 94%;反应体系中水蒸气和 SO_2 的存在会对催化剂的活性产生明显的抑制作用。

总的来说,贵金属催化剂具有较高的 NO 催化氧化活性,但存在价格昂贵、易中毒等缺点,限制了其在工业上的大规模应用。

2.4 过渡性金属氧化物催化剂

与贵金属催化剂相比,过渡性金属氧化物催化剂来源更加广泛,价格低廉,并且有较高的催化活性,成为 NO 氧化催化剂研究的热点。目前过渡性金属氧化物催化剂载体主要包括 Al_2O_3 、 SiO_2 和 TiO_2 。3 种载体的理化性质见表 1。

20 世纪 70 年代,高安正躬等^[42]将不同金属氧化物负载在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上,考察了各催化剂的催化活性,发现 250 $^{\circ}\text{C}$ 时的活性顺序为 $\text{Mn} > \text{Cr} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Fe} > \text{V} > \text{Zn} > \text{Mo}$ 。鲁文质等^[43]采用等体

表 1 载体 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 的理化性质
Table 1 Physicochemical properties of carriers Al_2O_3 , TiO_2 and SiO_2

性质	Al_2O_3	TiO_2	SiO_2
形态	γ	锐钛矿	硅胶
热稳定性	1 100~1 200 °C 发生 $\gamma \rightarrow \alpha$ 的转变	700~800 °C 发生锐钛矿 $\rightarrow$ 金红石的转变	600~700 °C 发生烧结
密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	3.6	3.9	1.5
比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	100~300	50~120	300~1 000

积浸渍法制备催化剂,考察了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载金属氧化物对 NO 的催化氧化活性,发现在空速为 3 000 h^{-1} ,NO 为 540 $\mu\text{L/L}$, O_2 体积分数为 4%,其余气体为 N_2 ,氧化物负载量均为 15%,温度为 300 °C 条件下,催化活性顺序为: $\text{Mn} > \text{Cr} > \text{Co} > \text{Cu} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{Zn}$,其中负载 Mn 的催化剂的 NO 转化率为最高,可达 74%;空速、负载量、预处理等对催化剂的活性有一定的影响。

有研究表明 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载型催化剂抗硫性能普遍较差。李平等^[44]研究了 SO_2 对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂催化氧化 NO 过程的影响,发现 SO_2 与 NO 在催化剂表面结合形成活性吸附物种可提升催化剂的活性,但当 SO_2 覆盖了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体表面时,会导致催化剂活性衰退。赵秀阁等^[45]研究了 SO_2 对 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化氧化 NO 反应过程的影响机制。发现在低温下 SO_2 能够抑制反应产物 NO_2 在催化剂表面生成 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$,提升催化剂的氧化活性,但同时 SO_2 也可在 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面形成硫酸盐,造成催化剂中毒。因此增强催化剂抗硫中毒能力的关键是抑制催化剂的活性组分转化为硫酸盐。

黄明等^[46]考察了 $\text{Cu-Mn}/\text{SiO}_2$ 催化活性以及抗硫、抗水汽性能,在 NO 为 1 000 $\mu\text{L/L}$, O_2 体积分数为 10%,空速为 5 000 h^{-1} ,温度为 300 °C 时,NO 转化率高达 70%; $\text{Cu-Mn}/\text{SiO}_2$ 催化剂具有良好的单独抗水汽性和抗硫性,但反应器中同时加入水蒸气和 SO_2 后,可造成催化剂迅速失活。

不同载体的过渡性金属氧化物催化剂的氧化活性也有所不同。郑足红等^[47]采用浸渍法制备 NO 氧化催化剂 $\text{Mn-V-Ce}/\text{TiO}_2$,NO 为 500 $\mu\text{L/L}$, O_2 体积分数为 10% 不变,若空速为 8 000 h^{-1} ,温度为

200 °C 或空速为 5 000 h^{-1} 、温度为 175 °C,NO 氧化率为 50%~60%;温度为 250 °C,空速为 8 000 h^{-1} ,NO 氧化率为 74%;温度为 250 °C、空速为 5 000 h^{-1} ,氧化率达 86.6%。当以 Mn、V 和 Ce 的氧化物为活性组分时,用 TiO_2 为载体所制催化剂的活性明显高于以 SiO_2 和 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 载体所制催化剂。AN 等^[48]采用浸润法将 MnO_x 负载于锐钛矿、金红石和 P25 这 3 种不同晶相的 TiO_2 (分别记为 $\text{TiO}_2(\text{A})$ 、 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 和 $\text{TiO}_2(\text{P})$) 载体上,研究了催化剂对 NO 的氧化性能,发现 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2(\text{P})$ 活性最高, $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2(\text{A})$ 次之, $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2(\text{R})$ 最差,其中 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2(\text{P})$ 在 300 °C 时的 NO 转化率可达 85%,主要是因为与锐钛矿和金红石相比,P25 能够抑制催化剂颗粒的团聚,使 MnO_x 在载体表面的分散性更好。

综上可知,过渡性金属氧化物催化剂具有较好的 NO 氧化活性,但反应多需要在 300 °C 以上的高温下进行,其中 Mn 基催化剂的催化活性要明显高于其他过渡性金属氧化物催化剂。过渡性金属氧化物催化剂也存在抗硫和抗水汽性能较差的问题。

2.5 SCO 催化剂催化氧化 NO 的优缺点

活性炭类催化剂、分子筛催化剂、贵金属催化剂及过渡性金属氧化物催化剂等 4 类 SCO 催化剂催化氧化 NO 的优缺点见表 2。

3 展 望

(1) 过渡性金属氧化物催化剂价格较为低廉,而且能够通过多种过渡性金属氧化物的复合和选择不同的载体等方法改善催化剂的性能,相比其他催化剂具有更好的研究价值及工业应用潜力。

表 2 SCO 催化剂催化氧化 NO 的优缺点
Table 2 Advantages and disadvantages of catalytic oxidation of NO by SCO catalyst

SCO 催化剂	优点	缺点
活性炭类催化剂	比表面积大,孔隙结构发达,吸附能力强,表面氧化性基团丰富	随着温度的上升催化活性明显降低,催化剂的抗水汽、抗硫性能普遍较差
分子筛催化剂	比表面积大,微孔均匀,热稳定性好,吸附容量大,有一定的抗硫性和抗水汽性	仅在高温下具有较好的催化活性
贵金属催化剂	催化活性高,热稳定性强,反应温度低	贵金属价格昂贵,易中毒
过渡性金属氧化物催化剂	来源广泛,价格低廉,催化活性好	存在抗硫和抗水汽性能较差的问题

(2) 载体的种类对催化剂的活性、抗硫性和抗水汽性也有较大的影响,应重点关注抗硫性和抗水汽性较好的载体,其中 TiO_2 和 SiO_2 等载体表面不易形成硫酸盐而具备较强的抗硫能力, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 虽然也具有较大的比表面积,但抗硫性能较差。

(3) 保证稳定 NO 氧化率的前提下,提高催化剂的抗硫性、抗水汽性和降低催化反应温度是 SCO 催化剂研究的关键。

参考文献:

- [1] 张楚莹,王书肖,邢佳,等.中国能源相关的氮氧化物排放现状与发展趋势分析[J].环境科学学报,2008,28(12):2470-2479.
- [2] HONG Z, WANG Z, LI X B. Catalytic oxidation of nitric oxide (NO) over different catalysts: an overview[J]. Catalysis Science & Technology, 2017, 7(16): 3440-3452.
- [3] 李晓东,杨卓如.国外氮氧化物气体治理的研究进展[J].环境工程,1996,14(2):34-39.
- [4] 刘孜,易斌,高晓晶,等.我国火电行业氮氧化物排放现状及减排建议[J].环境保护,2008(16):7-10.
- [5] 莫建红,童志权,张俊丰. Mn/Co-Ba-Al-O 催化氧化 NO 性能研究[J].环境科学学报,2007,27(11):1793-1798.
- [6] 袁从慧,刘华彦,卢峰,等.催化氧化-还原吸收法脱除工业含湿废气中 NO_x [J].环境工程学报,2008,2(9):1207-1212.
- [7] 童志权,莫建红.催化氧化法去除烟气中 NO_x 的研究进展[J].化工环保,2007,27(3):193-199.
- [8] MOK Y S, LEE H J. Removal of sulfur dioxide and nitrogen oxides by using ozone injection and absorption-reduction technique[J]. Fuel Processing Technology, 2006, 87(7): 591-597.
- [9] JIN D S, DESHWAL B R, PARK Y S, et al. Simultaneous removal of SO_2 and NO by wet scrubbing using aqueous chlorine dioxide solution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 135(1/2/3): 412-417.
- [10] FANG P, CEN C P, WANG X M, et al. Simultaneous removal of SO_2 , NO and Hg^0 by wet scrubbing using urea + KMnO_4 solution[J]. Fuel Processing Technology, 2013, 106: 645-653.
- [11] CHENG G, BAI B, ZHANG Q, et al. Hg^0 removal from flue gas by ionic liquid/ H_2O_2 [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 280: 767-773.
- [12] PARK H W, CHOI S, PARK D W. Simultaneous treatment of NO and SO_2 with aqueous NaClO_2 solution in a wet scrubber combined with a plasma electrostatic precipitator[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 285: 117-126.
- [13] 赵峰.含锰复合氧化物的制备及其 NO 催化氧化性能[D].上海:上海交通大学,2010.
- [14] 张瑞元,李凯,宁平,等.催化氧化法去除烟气中 NO_x 的研究现状与展望[J].材料导报,2015,29(15):123-129.
- [15] 赵婷雯,姚明宇,付康丽,等.烟气中 NO 选择性催化氧化催化剂研究进展[J].热力发电,2017,46(4):1-9.
- [16] LU P, LI C T, ZENG G M, et al. Low temperature selective catalytic reduction of NO by activated carbon fiber loading lanthanum oxide and ceria[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 96(1/2): 157-161.
- [17] 黄华存,叶代启,黄碧纯. ACF 表面改性及其脱除氮氧化物的研究进展[J].合成纤维工业,2006,29(6):40-43.
- [18] 李兵,张立强,蒋海,等.活性炭孔隙结构和表面化学性质对

- 吸附氧化 NO 的影响[J].煤炭学报,2011,36(11):1906-1910.
- [19] 杜茜娅,陈鑫洲,杨彬,等.氧化改性活性炭催化脱除 NO 的性能[J].化工环保,2018,38(1):95-100.
- [20] 姚瑞.改性活性炭低温催化氧化 NO 的研究[D].上海:华东理工大学,2015.
- [21] GUO Z C, XIE Y S, HONG I, et al. Catalytic oxidation of NO to NO_2 on activated carbon[J]. Energy Conversion and Management, 2001, 42(15/16/17): 2005-2018.
- [22] ADAPA S, GAUR V, VERMA N. Catalytic oxidation of NO by activated carbon fiber (ACF) [J]. Chemical Engineering Journal, 2006, 116(1): 25-37.
- [23] 刘鹤年,黄正宏,王明望,等.常温下沥青基活性炭纤维对 NO 的催化氧化性能[J].化工学报,2011,62(2):369-373.
- [24] 王小明,许绿丝,舒展.改性 ACF 低温吸附脱除烟气中 NO 的研究[J].环境工程,2008,26(2):39-41.
- [25] 许绿丝,岑泽文,曹汉才,等.活性炭纤维吸附 NO 和 SO_2 的实验研究[J].华中科技大学学报(自然科学版),2006,34(2):105-107.
- [26] ZHANG J F, HUANG Y, CHEN X, et al. Selective catalytic oxidation of NO over iron and manganese oxides supported on mesoporous silica [J]. Journal of Natural Gas Chemistry, 2008, 17(3): 273-277.
- [27] ARAI H, TOMINAGA H, TSUCHIYA J. Oxidation of nitrogen monoxide over transition metal ion exchanged zeolites [R]. Letchworth: Chemical Society, 1977.
- [28] 陈忠伟,余爱萍,饶薇薇. SO_2 对 Y 型分子筛选择性催化氧化 NO 的影响[J].河南化工,2002(3):13-15.
- [29] 刘华彦,李玉芳,徐媛媛,等.高硅 ZSM-5 分子筛表面 NO 常温氧化过程中的吸附与催化[J].高校化学工程学报,2011,25(4):615-621.
- [30] 李玉芳,刘华彦,黄海凤,等.疏水型 H-ZSM-5 分子筛上 NO 氧化反应的研究[J].中国环境科学,2009,29(5):469-473.
- [31] 李玉芳,刘华彦,黄海凤,等. NO 在分子筛 ZSM-5 催化剂上催化氧化动力学研究[J].中国环境科学,2010,30(2):161-166.
- [32] 许钰娟,刘华彦,张泽凯,等.全硅 β 分子筛催化氧化 NO 性能研究[J].环境工程学报,2010,4(7):1605-1608.
- [33] 周飞翔,汪俊,钱定利,等.金属阳离子对高硅分子筛催化氧化 NO 的影响[J].中国环境科学,2018,38(4):1287-1294.
- [34] DESPRES J, ELSENER M, KOEBEL M, et al. Catalytic oxidation of nitrogen monoxide over Pt/ SiO_2 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 50(2): 73-82.
- [35] XUE E, SESHAN K, ROSS J R H. Roles of supports, Pt loading and Pt dispersion in the oxidation of NO to NO_2 and of SO_2 to SO_3 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1996, 11(1): 65-79.
- [36] SCHMITZ P J, KUDLA R J, DREWS A R, et al. NO oxidation over supported Pt: impact of precursor, support, loading, and processing conditions evaluated via high throughput experimentation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 67(3/4): 246-256.
- [37] KANEEDA M, LIZUKA H, HITATSUKA T, et al. Improvement of thermal stability of NO oxidation Pt/ Al_2O_3 catalyst by addition of Pd [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 90(3/4): 564-569.
- [38] 曲玲玲,周铁桥,解强,等. Ru/ZrO₂ 催化剂高温焙烧对 NO 催化氧化反应性能的影响[J].环境科学学报,2009,29(9):1891-1896.

(下转第 404 页)