

# 超声波协同硝酸改性后活性炭结构和性能研究

田 芳<sup>1</sup>, 侯安鑫<sup>2</sup>, 张彩凤<sup>1</sup>, 杨兴樑<sup>1</sup>, 张永发<sup>3</sup>, 付亚利<sup>3</sup>

(1. 太原师范学院 化学系, 山西 晋中 030619;

2. 吕梁市环境保护局 环境保护监测站, 山西 吕梁 033000;

3. 太原理工大学, 山西 太原 030024)



扫码移动阅读

**摘 要:** 为了制备以活性炭为载体的高效脱硝剂, 采用超声波协同硝酸改性普通活性炭的方法, 系统研究了改性时间、温度、硝酸浓度和超声功率对活性炭结构和比表面性能的影响, 同时进行了孔径分布、比表面积、孔容、碘吸附值、表面含氧官能团以及脱硝性能的测定, 分析了孔结构的可控调控改性机理。结果表明: 低温 313 K 时, 硝酸超声酸化主要定向增加了微孔(0.4~0.6 nm)数量和比表面积; 升温到 343 K, 短时间 25 min 活化时, 微孔和中孔(2~10 nm)数量增加; 增加到 75 min 时, 主要定向发展中孔数量; 中孔数量更利于  $N_2$  和  $I_3^-$  吸附容量(孔容)的增加; 随硝酸改性时间、温度、浓度和超声功率增加, 表面碱性基团减少, 酸性含氧官能团总量增加,  $I_3^-$  的吸附量先增后减, 在 75 min、343 K、硝酸浓度为 7.0 mol/L、功率为 80 W 时改性活性炭,  $I_3^-$  吸附最佳。改性活性炭负载了偏钒酸铵( $NH_4VO_3$ )制成催化剂, 选择性催化还原(SCR)烟道气中的 NO, 脱硝率稳定在 55%, 是未改性活性炭脱硝率的 2.5 倍。

**关键词:** 脱硝剂; 活性炭; 超声波; 硝酸

中图分类号: TQ424.11

文献标志码: A

文章编号: 0253-2336(2018)12-0217-06

## Study on structure and properties of activated carbon modified by ultrasonic and nitric acid

TIAN Fang<sup>1</sup>, HOU Anxin<sup>2</sup>, ZHANG Caifeng<sup>1</sup>, YANG Xingliang<sup>1</sup>, ZHANG Yongfa<sup>3</sup>, FU Yali<sup>3</sup>

(1. Department of Chemistry, Taiyuan Normal University, Taiyuan 030619, China; 2. Environmental Protection Monitoring Station, Lyuliang

City Environmental Protection Bureau, Lyuliang 033000, China; 3. Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** In order to prepare high-efficiency denitrification agent with activated carbon as carrier, activated carbon was modified by ultrasonic in cooperation with  $HNO_3$ , the influence of modification time, temperature, acid concentration, and ultrasonic power on the structure and surface properties of activated carbon had been investigated systematically. By ultrasonic acidization at low temperature of 313 K, the number and surface area of the micropores (0.4~0.5 nm) were oriented to increase. Differently, the micropores and mesopores (2~10 nm) were developed by treating 25 minutes at 343 K. However, when the treating time was increased to 75 minutes at 343 K, the mesoporous structure was oriented development. When the number of mesopores (2~10 nm) was increased, it was more advantageous to increase the adsorption capacity of molecules such as  $N_2$  and  $I_3^-$ . With the increase of nitric acid modification time, temperature, concentration and ultrasonic power, the adsorption amount of  $I_3^-$  increased first and then decreased. Under the modified conditions of 75 min, 343 K, acid concentration of 7.0 mol/L and power of 80 W,  $I_3^-$  adsorption was the best. The denitration catalyst for removing NO in flue gas was prepared by loaded with  $NH_4VO_3$  on the modified activated carbon, and the denitrification rate stabilized at 55%, which was 2.5 times than that of the origina.

**Key words:** denitrification agent; activated carbon; ultrasonic; nitric acid

收稿日期: 2018-06-08; 责任编辑: 代艳玲 DOI: 10.13199/j.cnki.est.2018.12.035

基金项目: 山西省自然科学基金资助项目(2014011014-8); 山西省“1331 工程”协同创新中心建设计划资助项目(1-170230)

作者简介: 田 芳(1963—), 女, 山西太原人, 副教授, 硕士。Tel: 0351-2506779, E-mail: 1124748722@qq.com

引用格式: 田 芳, 侯安鑫, 张彩凤, 等. 超声波协同硝酸改性后活性炭结构和性能研究[J]. 煤炭科学技术, 2018, 46(12): 217-222.

TIAN Fang, HOU Anxin, ZHANG Caifeng, et al. Study on structure and properties of activated carbon modified by ultrasonic and nitric acid[J].

Coal Science and Technology, 2018, 46(12): 217-222.

## 0 引言

活性炭具有丰富的孔结构,机械强度大,常用作吸附剂或催化剂载体。活性炭的吸附能力受活性炭表面性质、孔径分布以及吸附分子的性质影响。经过物理或化学改性,活性炭的孔径分布、比表面积、表面含氧官能团等会发生改变,其表面吸附性能也随之改变。闵敏等<sup>[1]</sup>采用硝酸处理活性炭后,活性炭中孔孔容扩大。高伟等<sup>[2-3]</sup>研究发现硝酸氧化能力强,可以增加氧原子浓度。酚基、醇基、羟基、羧基官能团随着硝酸浓度增大而增多,酚基和醇基随着浸渍时间的延长而减少,羟基随着浸渍时间的延长而显著增多。史文悦等<sup>[4]</sup>采用硝酸氧化改性和热处理联合作用活性炭后,Cr(VI)的吸附饱和容量比未改性增加了 10.77 mg/g。李欣等<sup>[5]</sup>进行了活性炭的硝酸改性工艺研究,活性炭的焦糖脱色率和亚甲基蓝吸附值分别提高了 400% 和 31.94%,改性活性炭的苯酚吸附值提高了 46.99%。有学者分别研究了硝酸改性活性炭后对亚甲蓝和苯酚<sup>[6]</sup>、肌酐<sup>[7]</sup>及 1,2-二氯乙烷<sup>[8]</sup>的吸附性能。文献[9]进行了催化氧化活性炭的研究,文献[10-11]分别进行了硝酸活化活性炭作非对称电容去离子阴极的研究。有学者<sup>[12-14]</sup>采用 N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 对活性炭进行改性后,比表面积,表面化学吸附能力和孔容均得到发展。分子在活性炭表面的吸附,非极性分子吸附是由于分子色散力,极性分子通过表面的化学特性和长距离力产生的附加力保持在表面<sup>[15]</sup>。而多孔的活性炭吸附能力和其孔径分布、比表面积、表面官能团等密切相关。为了获得吸附剂或催化剂载体的良好吸附性能,研究对活性炭的特殊改性是必要的。超声波<sup>[16]</sup>指振动频率高于 20 kHz 的波,它加速液体颗粒运动的机械动作并具有一些空化功能。当超声波在液体介质中传播时,某些区域会在液体中产生空穴或气泡,因为气泡迅速膨胀和收缩,会引起局部高压和高温,冲击波强,会在水溶液中产生 OH 自由基。超声波技术应用于碳材料改性,影响改性剂传质、吸附、解吸和化学反应<sup>[17-19]</sup>。目前还鲜见系统研究和报道关于超声波协助酸改性活性炭其性能和孔隙结构变化的文献。基于此,笔者在低温环境下,通过改变超声波功率、时间、温度、酸浓度、活性炭大小等,系统研究了劣质活性炭改性后的比表面积、孔径、孔容、碘吸附值、表面酸性官能团含量的变化规律,并以改性后的活性炭为载体制备了脱除烟

道气中 NO 的脱硝催化剂<sup>[20]</sup>,旨在建立碳材料可调控改性技术,制备节能、高效的碳材料脱硝催化剂。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 超声波协助硝酸改性活性炭样品制备

采用直径 6 mm,灰分 23.95% 的山西太原新华柱状活性炭 SA 为原料,硝酸为改性剂。通过频率为 50 kHz,功率和温度可调的超声波发生器协同硝酸改性活性炭。称取 25 份各 30 g 的活性炭样品分成 5 组,进行试验。

1) 改变超声时间 25、50、75、100、125 min,超声酸化后样品编号记为 St<sub>1</sub>、St<sub>2</sub>、St<sub>3</sub>、St<sub>4</sub>、St<sub>5</sub>。

2) 改变超声温度 313、323、333、343、353 K,超声酸化后样品编号记为 ST<sub>1</sub>、ST<sub>2</sub>、ST<sub>3</sub>、ST<sub>4</sub>、ST<sub>5</sub>。

3) 改变硝酸浓度 4.2、5.6、7.0、8.4、9.8 mol/L,超声酸化后样品编号记为 SC<sub>1</sub>、SC<sub>2</sub>、SC<sub>3</sub>、SC<sub>4</sub>、SC<sub>5</sub>。

4) 改变超声功率 60、70、80、90、100 W,其他条件不变,超声酸化后样品编号记为 SP<sub>1</sub>、SP<sub>2</sub>、SP<sub>3</sub>、SP<sub>4</sub>、SP<sub>5</sub>。

5) 改变柱状活性炭长度为 9、4.5、2.25、1.125、0.562 mm,超声酸化后样品编号记为 SQ<sub>1</sub>、SQ<sub>2</sub>、SQ<sub>3</sub>、SQ<sub>4</sub>、SQ<sub>5</sub>。

其他固定试验条件:功率 80 W,浓度 7 mol/L 的硝酸 150 mL,温度 343 K,时间 75 min,柱状活性炭长度 2.5 mm。所得样品都各用 300 mL 蒸馏水洗涤 2 次,在红外烘箱中烘干待用。

### 1.2 脱硝催化剂的制备

称取 60 g,长度为 2.5 mm 的柱状活性炭,超声功率为 80 W,7 mol/L 的硝酸 300 mL,在温度为 313 K 和 343 K 分别活化 30 min,蒸馏水洗涤 3 次后,再用 1%250 mL 的偏矾酸铵浸泡 24 h 后,在 483 K 下烘 6 h 制得脱硝催化剂。

### 1.3 样品物化性能表征

1) 表面酸碱官能团含量的测定。①酸性官能团含量测定:称取 0.2 g 147~177 μm(80~100 目)的样品,用 0.01 mol/L 二苯胍溶液 20 mL 浸泡 72 h,取上层清液 10 mL,放入锥形瓶中,甲基橙为指示剂,用 0.01 mol/L 盐酸溶液滴定。②碱性官能团含量测定:与酸性官能团含量的测定方法类似,用苯甲酸代替二苯胍溶液浸泡活性炭样品,取上层清液 10 mL,放入锥形瓶中,酚酞为指示剂,用 0.01 mol/L 的氢氧化钠溶液滴定。③含氧官能团含量由 Boehm 法滴定。碳酸氢钠中和反应羧基(—COOH),碳酸

钠中和反应羧基和内酯基( $-\text{COOR}$ ),氢氧化钠中和反应羧基、内酯基和酚羟基( $-\text{COH}$ )。

2) 碘吸附值按煤质颗粒活性炭试验方法 GB/T 7702.7—2008《活性炭碘值的标准测试方法》测定。

3) 比表面积和孔隙结构采用 ASAP2020V4.01 孔隙分布仪测定分析。

4) 脱硝性能采用选择性催化还原 SCR 法,使用固定床反应器,模拟烟道气组成进行测试,负载催化剂的活性炭脱硝装置如图 1 所示。固定床反应器内径 15 mm,长 600 mm,采用 OPTIMA7 型烟气分析仪测 NO。加工脱硝剂成粒径为 2 mm 的样品,用量量取 30 mL,质量 16 g。检测条件:固定床温度 100  $^{\circ}\text{C}$ ,空速 3 200  $\text{h}^{-1}$ ,烟气流量为 1 600 mL/min,  $\text{O}_2$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NH}_3$ 浓度分别为 7.8%、400  $\text{mg}/\text{m}^3$ 、450  $\text{mg}/\text{m}^3$ ,  $\text{N}_2$ 为平衡气体, $\text{NH}_3$ 用来还原  $\text{NO}$ 。

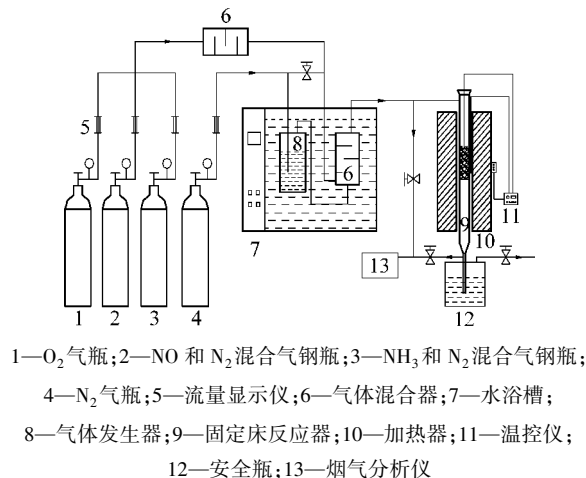


图1 负载催化剂的活性炭脱硝装置

Fig.1 Denitration device of activated carbon with loading catalyst

## 2 结果与讨论

### 2.1 比表面积和孔隙结构分析

图2是在 77 K,采用  $\text{N}_2$ 作为吸附质,选取典型改性样品  $\text{St}_1$ 、 $\text{St}_3$ 、 $\text{ST}_1$ 和原样活性炭 SA,测得活性炭的吸附等温线。根据国际理论(化学)与应用化学联合会(IUPAC)定义的 4 类吸附等温线的类型,样品均为有 H1 迟滞环的 IV 型的中孔毛细凝聚类型。当相对压力  $P/P_0 < 0.1$  时,低压端的吸附曲线偏向 Y 轴,微孔对  $\text{N}_2$ 有较强的吸附。当  $0.3 < P/P_0 < 0.8$  时,中压区间的吸附和脱附曲线有迟滞环,是  $\text{N}_2$ 的脱附滞后。 $\text{N}_2$ 吸附在中孔(孔径 2~50 nm)产生毛细凝聚现象,即氮气开始在微晶孔隙中发生凝聚。

基于 BET 法和 Horvath-Kawazoe (HK) 法表征

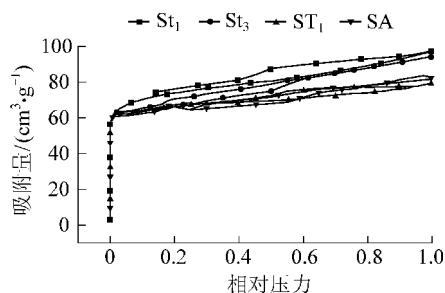


图2 温度 77 K 时  $\text{N}_2$ 在活性炭上的吸附和脱附曲线

Fig.2  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms with activated carbon at 77 K

的活性炭比表面积、孔容随活性炭孔径变化规律见表 1 和图 3。由表 1 和图 3 可知: $\text{N}_2$ 的有效吸附主要在孔径 0.4~90 nm。新华活性炭的孔径分布:0.4~0.6 nm 的微孔,2~10 nm 的中孔以及 50~75 nm 的大孔。微孔比表面积占 76.74%,大中孔比表面积占 23.26%。微孔孔容占 57.19%,中孔占 23.26%。在改性的温度和时间范围内,343 K 高温,短时活化的样品  $\text{St}_1$ ,其微孔、中孔的数量得到提高。高温,长时活化的样品  $\text{St}_3$ ,定向提高孔径在 2~10 nm 中孔的数量和比表面积。低温 313 K 活化的样品是  $\text{ST}_1$ ,主要定向提高了孔径 0.4~0.6 nm 的微孔数量。313 K 低温  $\text{ST}_1$ 的微孔容量比 SA 提高了 10.31%。高温长时间活化样品  $\text{St}_3$ 中孔容量比 SA 提高了 9.62%。对比  $\text{St}_3$ 和  $\text{ST}_1$ 可以分析出,在比表面积相近时,中孔数量的增加更有利于  $\text{N}_2$ 吸附量的提高。HK 法分析出,活性炭最大吸附量在孔径 0.44~0.46 nm 处。 $\text{N}_2$ 的分子直径是 0.365 nm,活性炭孔径 0.44~0.46 nm 的超微孔有利于小分子  $\text{N}_2$ 吸附,但是对比  $\text{St}_3$ 和  $\text{ST}_1$ 可以看出,在比表面积相近时,2~10 nm 中孔数量的增加更有利于  $\text{N}_2$ 吸附量的提高。从图 3b 也证实中孔更有利于吸附气分子在微晶孔隙中的凝聚。低温 313 K 时,酸主要脱灰打开堵塞的微孔的孔道,提高微孔的表面积和孔容。当改性温度升高时,酸除了脱除灰分外,还氧化活性炭微晶间的无序炭和微晶边缘的不饱和炭。温度越高,时间越长,氧化作用也越强,微孔数量增加,同时有一部分微孔扩孔变成中孔。

### 2.2 碘吸附值分析

采用  $\text{I}_2$ 为吸附质,测定改性活性炭的碘吸附值。测定结果如图 4 所示。碘吸附值随时间、温度、浓度、功率增加先增加后减少,当时间为 75 min、温度为 343 K、硝酸浓度为 7 mol/L、时间 75 min,功率 70~80 W、长度为 2.5 mm 时碘吸附值最佳。

表 1 活性炭的 BET 比表面积、孔容及孔径分布

Table 1 BET surface area, pore volume and pore size distribution of activated carbon

样品	时间/min	温度/K	总比表面 积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	微孔比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	总孔容/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	微孔孔容/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	微孔平均 孔径/nm	中孔孔容/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	中孔平均 孔径/nm
St <sub>1</sub>	25	343	275.91	201.33	0.150 1	0.081 14	0.446 0	0.063 35	4.256 1
St <sub>3</sub>	75	343	250.61	168.04	0.147 7	0.068 09	0.445 4	0.074 84	4.330 7
ST <sub>1</sub>	75	313	252.58	210.62	0.122 8	0.084 12	0.442 4	0.033 60	4.588 9
SA	—	—	239.75	183.99	0.129 0	0.073 77	0.454 8	0.051 05	4.603 0

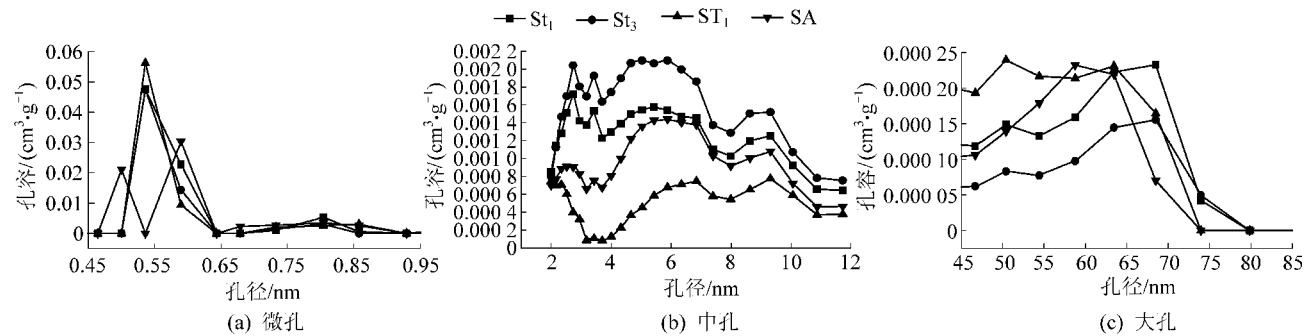


Fig.3 Distribution of pore volume of activated carbon with pore diameter

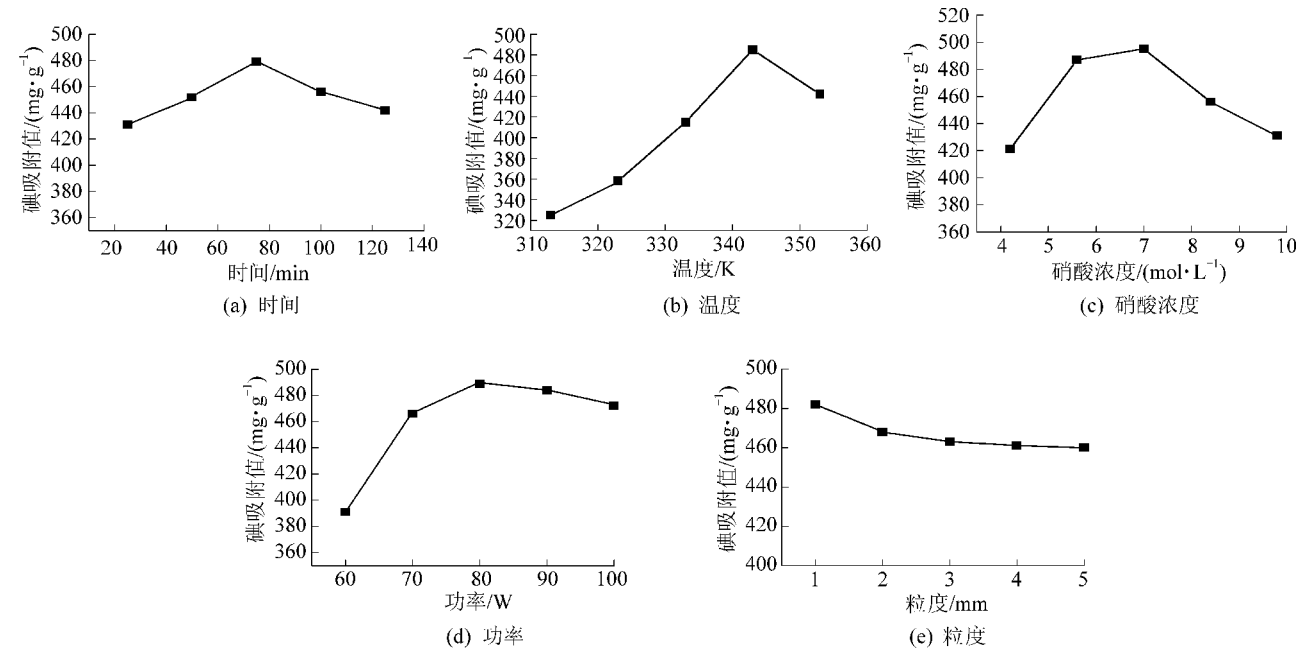


图 4 活性炭碘吸附值随时间、温度、浓度、功率及粒度的变化

Fig.4 Variation of Iodine adsorption value of activated carbon with time, temperature, concentration, power and particle size

碘溶液是碘单质和碘化钾混合配制而成,  $\text{I}_3$  易溶于水, 是溶解碘的主要形式。  $\text{I}_2$  分子直径为 0.56 nm,  $\text{I}_3$  的直径会更大, 所以活性炭中孔更有利于  $\text{I}_3$  的吸收和碘吸附值提高。

随改性时间增加, 温度、浓度和功率的提高, 硝酸的脱灰和氧化活性炭的程度提高, 扩孔能力增强,

产生新的微孔的同时也使部分微孔转化成中孔, 有利于  $\text{I}_3$  的吸附。颗粒粒度对碘吸附的影响不大, 超声波可以加速传质速度, 可以使酸快速渗入到活性炭内部。

2.3 表面酸碱官能团和含氧官能团分析

活性炭 80%~90% 以上由碳元素组成。除了碳



元素外,还含有一些杂原子,其中含量最多的是氧和氢,它们大部分是以化学键和碳原子结合形成有机官能团,是活性炭组成的有机部分。其中羧基、酚羟基及内酯基是主要的酸性含氧官能团。采用酸解滴定法测定官能团含量,结果见表2。

表2 改性活性炭表面官能团含量

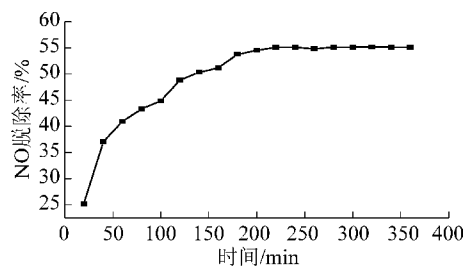
Table 2 Content of functional groups on surface of modified activated carbon

样品	酸碱性官能团含量/ (mmol · g <sup>-1</sup> )		含氧官能团含量/ (mmol · g <sup>-1</sup> )			
	酸性	碱性	羧基	酚羟基	内酯基	总量
SA	0.148 4	0.103 8	0.294 7	0.026 7	0.089 0	0.410 4
St <sub>1</sub>	0.130 7	0.024 1	0.100 9	0.603 8	0.005 6	0.710 3
St <sub>2</sub>	0.142 0	0.019 4	0.776 2	0.615 4	0.218 6	1.610 2
St <sub>3</sub>	0.152 0	0.046 7	0.647 7	0.389 2	0.182 6	1.219 5
St <sub>4</sub>	0.161 9	0.028 2	0.799 7	0.130 4	0.187 6	1.117 7
St <sub>5</sub>	0.136 3	0.019 7	0.501 7	0.031 7	0.296 6	0.830 4
ST <sub>1</sub>	0.152 5	0.019 9	0.161 0	0.439 4	1.333 0	1.930 4
ST <sub>2</sub>	0.144 8	0.019 4	0.794 4	0.371 9	0.295 8	1.462 1
ST <sub>3</sub>	0.133 1	0.020 1	0.379 0	0.341 8	0.663 6	1.384 4
ST <sub>4</sub>	0.110 9	0.002 2	0.353 8	0.295 2	0.619 4	1.268 4
ST <sub>5</sub>	0.107 8	0.002 1	0.097 0	0.038 8	0.803 6	0.939 4
SC <sub>1</sub>	0.061 3	0.011 3	0.525 5	0.122 2	0.151 1	0.798 8
SC <sub>2</sub>	0.116 5	0.016 4	0.901 1	0.101 2	0.024 7	1.027 0
SC <sub>3</sub>	0.140 2	0.030 5	0.924 8	0.127 4	0.211 7	1.263 9
SC <sub>4</sub>	0.118 9	0.007 3	0.654 0	0.427 5	0.273 2	1.354 7
SC <sub>5</sub>	0.086 6	0.002 6	0.577 8	0.417 0	0.506 9	1.561 7
SP <sub>1</sub>	0.148 0	0.050 3	0.950 7	1.684 8	0.154 7	2.790 2
SP <sub>2</sub>	0.159 7	0.007 0	1.015 7	1.100 2	0.129 4	2.245 3
SP <sub>3</sub>	0.172 0	0.125 7	0.773 3	0.696 2	0.129 4	1.598 9
SP <sub>4</sub>	0.126 1	0.106 9	0.742 1	0.085 3	0.429 4	1.256 8
SP <sub>5</sub>	0.084 2	0.123 1	0.326 0	0.245 4	0.235 4	0.806 7
SQ <sub>1</sub>	0.071 6	0.025 8	0.473 1	0.184 8	0.257 6	0.915 5
SQ <sub>2</sub>	0.112 3	0.028 8	0.481 7	0.414 2	0.350 5	1.246 4
SQ <sub>3</sub>	0.1510	0.024 8	0.268 1	0.222 4	0.327 4	0.817 9
SQ <sub>4</sub>	0.1356	0.015 2	0.152 5	0.447 4	0.347 6	0.947 5
SQ <sub>5</sub>	0.1255	0.014 9	0.038 0	0.746 1	0.073 7	0.857 8

## 2.4 脱硝性能测试

通过上面的试验研究,找到了能够充分发展活性炭孔径结构和表面含氧官能团及影响活性炭表面吸附性能的时间、温度、浓度、功率和颗粒大小等因素的最佳条件或范围,温度313~353 K,时间50~75 min,浓度7 mol/L,超声功率60~80 W,长度为2.25 mm等条件比较合适。在最佳条件范围内,采用分段改性活性炭,313 K低温活化充分扩展活性炭微孔结构,343 K温度升高时再继续活化,增强硝酸氧

化性,扩展活性炭中孔和含氧官能团的数量。分段活化后的活性炭再负载偏矾酸铵催化剂,制成脱硝催化剂。模拟烟道气组成,在固定床反应器上进行NH<sub>3</sub>还原NO成N<sub>2</sub>的脱硝试验,脱硝率最终稳定在55%,原活性炭脱硝率是22%,改性后脱硝率是原样的2.5倍,测试结果如图5所示。

图5 负载NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>后活性炭脱除NO的效率Fig.5 Efficiency of removing NO from activated carbon after loading NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>

催化剂脱硝率明显提高的原因是超声波加快了硝酸的传质速度,加速硝酸在活性炭中的扩散,促进了表面反应产生的副产物的移除和孔道畅通,在保持活性炭微晶结构的基础上,协同硝酸脱灰和氧化,发展了活性炭的微孔和中孔的结构,并使表面酸性含氧官能团总量增加。活性炭中孔数量的提高不仅有利于负载催化剂,同时提高了NH<sub>3</sub>和NO的吸附容量,酸性含氧官能团的增加有利于碱性NH<sub>3</sub>分子的化学吸附,偏矾酸铵催化剂促进了NH<sub>3</sub>还原NO的过程。

## 3 结 论

1) 低温313 K超声酸化主要定向增加了微孔(0.4~0.6 nm)的数量,微孔容增加15%;升温到343 K,通过短时间25 min的活化,微孔和中孔(2~10 nm)都得到发展;但时间增加到75 min时,主要定向发展中孔结构,中孔孔容增加了45%。

2) 中孔数量增加更有利N<sub>2</sub>和I<sub>3</sub>吸附量(孔容)的增加。随硝酸改性时间、温度、浓度和超声功率增加,I<sub>3</sub>的吸附量先增后减,在75 min、343 K、硝酸浓度为7 mol/L、功率为70~80 W时,改性活性炭I<sub>3</sub>吸附最佳。

3) 改性活性炭负载了偏矾酸铵(NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>)制备而成的催化剂,选择性催化还原(SCR)烟道气中的NO,脱硝率稳定在55%,是原样的2.5倍。超声波加快了硝酸的传质速度,促进了表面反应产生的副产物的移除和孔道畅通,硝酸的脱灰和氧化。

## 参考文献(References):

- [1] 闵敏.超声波对硝酸改性活性炭吸附 Cr(VI) 的影响[J].化学与生物工程,2012,29(1):81-84.  
MIN Min.Effect of ultrasound on adsorption of Cr(VI) by nitric acid modified activated carbon[J].Chemical and Bioengineering, 2012,29(1):81-84.
- [2] 高伟,赵广杰.硝酸表面氧化改性木质活性炭纤维[J].材料导报,2018,32(10):1688-1694.  
GAO Wei, ZHAO Guangjie. Oxidation - modified wood activated carbon fiber by nitric acid surface[J].Materials Review, 2018,32(10):1688-1694.
- [3] 高伟,赵广杰.硝酸和硝酸铈铵协同氧化改性木质活性炭纤维[J].材料导报,2018,32(9):1507-1512.  
GAO Wei, ZHAO Guangjie. Synergistic oxidation of wood activated carbon fiber by nitric acid and ammonium cerium nitrate[J].Materials Review, 2018,32(9):1507-1512.
- [4] 史文悦,游翰章,丁一梅,等.氧化改性和热处理联合作用后活性炭吸附六价铬的研究[J].浙江化工,2018,49(3):25-31.  
SHI Wenyue, YOU Hanzhang, DING Yimei, et al. Study on adsorption of hexavalent chromium by activated carbon after combined oxidation and heat treatment[J].Zhejiang Chemical Industry, 2018,49(3):25-31.
- [5] 李欣,彭涛,崔鹏,等.活性炭的硝酸改性工艺研究[J].应用化工,2013,42(6):992-995.  
LI Xin, PENG Tao, CUI Peng, et al. Study on the modification process of nitric acid by activated carbon[J].Applied Chemical Industry, 2013,42(6):992-995.
- [6] YAVUZ G, ZEKI A. Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol[J].Applied Surface Science, 2014,313:352-359.
- [7] CAO Y, GU Y, WANG K L, et al. Adsorption of creatinine on active carbons with nitric acid hydrothermal modification[J].Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016,66:347-356.
- [8] FH Y L, ZHANG Y F, LI G Q, et al. Investigation of adsorption performance on 1, 2 - dichloroethane by heat and acid modified activated carbon[J].Journal of the Energy Institute, 2017,90:813-823.
- [9] HUANG W, ZHANG Y M, BAO S X, et al. Desalination by capacitive deionization process using nitric acid - modified activated carbon as the electrodes[J].Desalination, 2014,340:67-72.
- [10] WU T T, WANG G, DONG Q, et al. Asymmetric capacitive deionization utilizing nitric acid treated activated carbon fiber as the cathode[J].Electrochimica Acta, 2015,176:426-433.
- [11] YOU F T, YU G W, WANG Y, et al. Study of nitric oxide catalytic oxidation on manganese oxides - loaded activated carbon at low temperature[J].Applied Surface Science, 2017,413:387-397.
- [12] FANG Ruimei, HUANG Haibao, HUANG Wenjun, et al. Influence of peracetic acid modification on the physicochemical properties of activated carbon and its performance in the ozone - catalytic oxidation of gaseous benzene research article[J].Applied Surface Science, 2017,420:905-910.
- [13] ALVAREZ S Torrellas, MARTIN M Martinez, GOMES H T, et al. Enhancement of p - nitrophenol adsorption capacity through N<sub>2</sub> - thermal - based treatment of activated carbons[J].Applied Surface Science, 2017,414:424-434.
- [14] YANG Lin, TIAN Huang, XIA Jiang, et al. Activated carbon pyrolysis steam activation CO<sub>2</sub> activation desulfurization [J].Adsorption, 2016,22(8):1099-1107.
- [15] SHAN Xiaomei, ZHU Shuquan, ZHANG Wenhui. Effect of surface modification of activated carbon on its adsorption capacity for NH<sub>3</sub> [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2008,18:261-265.
- [16] 沈耀亚,赵德智,许凤军.功率超声在化工领域中的应用现状和发展趋势[J].现代化工,2000,20(10):14-18.  
SHEN Yaoya, ZHAO Dezhi, XU Fengjun. Application status and development trend of power ultrasound in chemical industry [J]. Modern Chemicals, 2000,20(10):14-18.
- [17] JAUANG Ruey Shin, LIN Su Hsia, CHENG C'hing Hsien. Liquid - phase adsorption and desorption of phenol onto activated carbons with ultrasound [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2006,13(3):251-260.
- [18] ORIL Lacin, BAHAR Bayrak, OZLEM Korkut, et al. Modeling of adsorption and ultrasonic desorption of cadmium(II) and zinc(II) on local bentonite [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005,292(2):330-335.
- [19] GAO Shuai, BYRON S Villacorta, LEI Ge, et al. Effect of sonication and hydrogen peroxide oxidation of carbon nanotube modifiers on the microstructure of pitch - derived activated carbon foam discs [J]. Carbon, 2017,124:142-151.
- [20] 田芳.一种烟道气脱硫脱硝剂及其超声波活化制备方法:中国, ZL201310262275.8[P]. 2016-08-10.