

# 催化氧化-还原吸收法脱除 工业含湿废气中 $\text{NO}_x$

袁从慧 刘华彦 卢晗锋 李玉芳 陈银飞\*

(浙江工业大学化学工程与材料学院,绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地,杭州 310032)

**摘要** 基于精细化工、制药行业排出  $\text{NO}_x$  废气氧化度低、氧气含量高的特点,提出以改性活性炭(MAC)为催化剂的催化氧化-还原吸收脱除  $\text{NO}_x$  的方法。考察了相对湿度、氧化温度、氧化时间对  $\text{NO}$  催化氧化以及还原液种类对  $\text{NO}_x$  吸收的影响。结果表明,随着相对湿度的增加  $\text{NO}$  转化率急剧下降,但随着氧化时间的延长有所提高;干气条件下,随着温度升高,  $\text{NO}$  转化率下降;湿气条件下,  $\text{NO}$  氧化反应最佳反应温度范围为  $50\sim 70^\circ\text{C}$ , 实验条件下的  $\text{NO}$  最高转化率可达  $51\%$ ;还原液种类中以尿素-碱液对  $\text{NO}_x$  和  $\text{NO}$  的吸收效果最好,亚硫酸铵-碱液对  $\text{NO}_2$  的吸收效果最好。通过催化氧化-还原吸收的多级组合可实现  $\text{NO}_x$  的有效脱除与达标排放。

**关键词** 工业湿气  $\text{NO}$  催化氧化 还原吸收  $\text{NO}_x$  脱除 氮氧化物

**中图分类号** X701; TQ111.26<sup>+</sup>9 **文献标识码** A **文章编号** 1673-9108(2008)09-1207-06

## Catalytic oxidation-reductive absorption process for $\text{NO}_x$ removal in humid waste gas

Yuan Conghui Liu Huayan Lu Hanfeng Li Yufang Chen Yinfei

(State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry Synthesis Technology, College of  
Chemical Engineering and Materials Zhejiang University of Technology Hangzhou 310032)

**Abstract** Catalytic oxidation-reductive absorption process for  $\text{NO}_x$  removal is proposed according to the feature of low oxidation degree and high content of oxygen of  $\text{NO}_x$  waste gas from fine chemical and pharmaceutical industries. The effects of relative humidity, temperature and reaction time over modified activated carbon on  $\text{NO}$  oxidation were investigated, and the  $\text{NO}_x$  removal efficiency in different reductive solutions was also discussed. The results showed that the  $\text{NO}$  conversion in the oxidation process decreased sharply with an increase in relative humidity, but rose with rising reaction time. The maximum  $\text{NO}$  conversion  $51\%$  could be obtained at  $50\sim 70^\circ\text{C}$  in humid gas, which differ from the descent trend with increasing temperature in dry gas. The reductive absorption experiments indicated that urea was more efficient in absorption of  $\text{NO}_x$  and  $\text{NO}$ , but ammonium sulfite solution was the best one to  $\text{NO}_2$  absorption. The multi-stage process of catalytic oxidation-reductive absorption in series is practical and effective to  $\text{NO}_x$  removal.

**Key words** humid industrial waste gas  $\text{NO}$  catalytic oxidation; reductive absorption;  $\text{NO}_x$  removal; nitride oxides

目前,工业上主要采用干法还原法、生物法、等离子体活化法、吸附法、络合吸收法和液相还原吸收法等方法脱除废气中  $\text{NO}_x$ <sup>[1,2]</sup>。这些方法都有一定的适用范围。相比较而言,尿素和亚硫酸铵等液相还原吸收法具有工艺及设备简单和操作费用低廉等优点。但是,  $\text{NO}$  在水和碱液等吸收液中的溶解度极低,使得还原剂与  $\text{NO}$  反应速度较慢,因此,必须先将  $\text{NO}$  氧化为  $\text{NO}_2$ , 提高  $\text{NO}_x$  氧化度,增加还原吸收率。 $\text{O}_3$  及光催化氧化  $\text{NO}$ <sup>[3~6]</sup> 的效率虽高,但是

需要额外加入氧化剂或能量使得成本增加。因此,直接利用废气中的  $\text{O}_2$  作氧化剂,采用廉价的活性炭材料作催化剂进行  $\text{NO}$  的氧化,无论从工艺还是从

**基金项目:** 浙江省科技厅资助项目(2007C23034)

**收稿日期:** 2008-01-28; **修订日期:** 2008-03-30

**作者简介:** 袁从慧(1981~),女,硕士研究生,主要从事  $\text{NO}_x$  催化氧化去除研究工作。E-mail: yuanyuan298@126.com

\* 通讯联系人, E-mail: yfcher@zjut.edu.cn

成本考虑都是不错的选择。Mochida等<sup>[7~11]</sup>选用处理过的活性炭纤维和活性炭为催化剂,对NO进行催化氧化取得了较好的效果,但是也发现废气中高含量水汽对催化氧化NO具有较强的抑制作用。因此,研究富含水汽、低氧化度NO<sub>x</sub>废气中的NO催化氧化及其吸收工艺具有较高的工业应用价值。

根据作者对多个精细化工厂和制药厂等排放的NO<sub>x</sub>废气的现场实地监测结果表明,这类废气主要有以下特点:(1)氧气含量高,可达到~20%,几乎与空气相同;(2)水汽含量高,可达到饱和湿含量;(3)NO<sub>x</sub>氧化度低,部分企业的排放废气中NO<sub>x</sub>氧化度<10%;(4)常温常压排放。很明显,这类废气完全不同于燃煤烟气,在选择NO<sub>x</sub>脱除工艺时必须充分考虑到这些差异。首先,由于排放温度低、氧气

含量高,此类废气不适合应用SCR法处理,而NO在水和碱液等吸收液中的溶解度极低,使得常规的液体吸收法对NO<sub>x</sub>的脱除率较低,难以达到排放要求。因此,本文提出了采用改性活性炭(modified activated carbon, MAC)为催化剂,以废气本身所含O<sub>2</sub>为氧化剂,催化氧化NO,提高NO<sub>x</sub>的氧化度,再以液相还原吸收脱除NO<sub>x</sub>的新工艺。主要考察了NO催化氧化反应的影响因素,探讨了还原剂种类和浓度对NO<sub>x</sub>脱除率的影响,并论证了该组合工艺工业化的可行性。

## 1 实验方法与流程

### 1.1 实验试剂

实验中所用试剂纯度及厂家如表1所示。

表1 实验试剂纯度及来源

Table 1 Main reagents of experiments

名称	分子式	等级	生产厂家
氢氧化钾	KOH	AR	杭州萧山化学试剂厂
氢氧化钠	NaOH	AR	杭州萧山化学试剂厂
脲(尿素)	H <sub>2</sub> NCONH <sub>2</sub>	AR	宁波市化学试剂有限公司
硫代硫酸钠	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	AR	杭州萧山化学试剂厂
无水亚硫酸钠	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	AR	浙江省永嘉县化工试剂厂
硫化钠	Na <sub>2</sub> S	AR	浙江中星化工试剂有限公司
亚硫酸铵溶液	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	CP	上海试四赫维化工有限公司

### 1.2 实验流程

针对化工行业排放的NO<sub>x</sub>废气特点,本实验提出了气相催化氧化-液相还原吸收的工艺:利用改性活性炭(MAC)将工业含湿废气中的NO<sub>x</sub>氧化至一定氧化度后,采用含还原剂的碱液进行吸收,以达到有效脱除氮氧化物的目的。

实验流程如图1所示。由质量流量计控制的NO在N<sub>2</sub>保护下,与饱和增湿装置来的空气混合形成模拟废气。模拟废气由氧化反应器顶部进入催化剂床层,在改性活性炭作用下进行NO氧化,达到一定氧化度的NO<sub>x</sub>废气由鼓泡吸收塔底部进入并与还原吸收液作用后从塔顶排空。

### 1.3 NO催化氧化研究

实验用活性炭为上海活性炭厂有限公司生产的椰壳炭,其改性方法是:将一定质量活性炭经2 mol/L KOH浸泡24 h后,用去离子水洗至中性,干燥后在还原气氛中于800℃下焙烧1 h,升温速率10 K/min。改性活性炭基础数据如表2所示。

主要考察了相对湿度(RH)、氧化温度和氧化

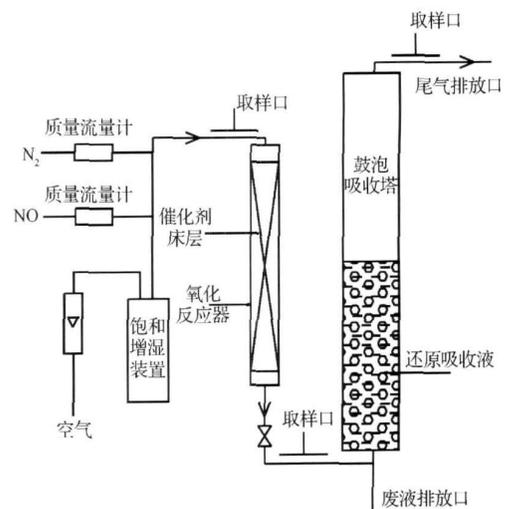


图1 NO<sub>x</sub>催化氧化-还原吸收实验装置图

Fig 1 Experimental apparatus for NO<sub>x</sub> catalytic oxidation-reductive absorption process

时间3个因素对改性活性炭上NO氧化的影响。氧化

反应器装填20~30目的改性活性炭4 g,实验中

控制 NO 进口浓度 C<sub>in</sub> 为 270 和 870 mg/m<sup>3</sup>; N<sub>2</sub> 和模拟废气流量根据所需进口 NO 浓度及反应时间控制, 废气中 O<sub>2</sub> 来源于空气, 其含量基本与空气相同。每隔一段时间利用烟气分析仪 (Testo 350-XL) 检测反应器出口处 NO<sub>x</sub> 浓度 (C<sub>out</sub>), 直至出口 NO<sub>x</sub> 浓度

达到稳定。NO 转化率 η 由 C<sub>in</sub> 和 C<sub>out</sub> 计算得到, 计算公式如下:

$$\eta = \left[ 1 - \frac{C_{out}}{C_{in}} \right] \times 100\% \quad (1)$$

表 2 改性活性炭孔结构参数

Table 2 Porous structure parameters of MAC

S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>por</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>meso</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	S <sub>micro</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>meso</sub> (m <sup>2</sup> /g)	D <sub>pores</sub> (Å)
865.135	0.4448	0.3431	0.1017	701.286	163.85	20.167

### 1.4 NO<sub>x</sub> 的还原吸收研究

本部分的研究首先考察了尿素、亚硫酸铵、硫化钠、硫代硫酸钠和亚硫酸钠 5 种常见的还原剂和氢氧化钠组成的碱性吸收液对 NO<sub>x</sub> 脱除率的影响, 在此基础上考察了尿素 碱溶液和亚硫酸铵 碱溶液中, 进口 NO<sub>x</sub> 浓度对其脱除率的影响。实验中控制吸收温度 10℃, 反应时间 0.15 s 进口 NO<sub>x</sub> 浓度 270 ~ 1 640 mg/m<sup>3</sup>, 氧化度 40% ~ 44%, 吸收液中碱液质量浓度为 1%。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 相对湿度对 NO 催化氧化的影响

实验分别考察了 30℃ 下相对湿度为 30%、55%、75% 和 100% 时 MAC 催化氧化 NO 的效果, NO 进口浓度 C<sub>in</sub> 为 870 mg/m<sup>3</sup>, 氧化时间为 0.23 s 实验结果如图 2 所示。

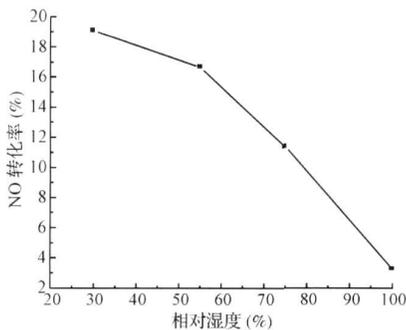


图 2 MAC 上相对湿度对 NO 转化率的影响

Fig 2 Effect of relative humidity on NO conversion in MAC catalyst (C<sub>NO</sub>: 870 mg/m<sup>3</sup>, t: 0.23 s, T: 30℃)

由图 2 可知, 当相对湿度由 30% 增加至 100% 时, NO 转化率下降至原来的 1/6, 说明水汽的存在对 NO 氧化反应有强烈的抑制作用。其原因是水汽与 NO 和 O<sub>2</sub> 竞争吸附, 使得 MAC 对于 NO 和 O<sub>2</sub> 特

别是 NO 的吸附量下降。同时, MAC 对极性分子 H<sub>2</sub>O 的吸附能力大于对 NO 的吸附, H<sub>2</sub>O 被大量吸附聚集在炭表面的微孔和活性位上, 阻碍了 NO 的吸附氧化。而水汽与 NO<sub>x</sub> 形成的酸类也会阻塞吸附位<sup>[11]</sup>。

### 2.2 氧化温度对 NO 催化氧化的影响

图 3 为湿空气 (20℃ 饱和水汽) 条件下氧化温度分别为 30℃、50℃、70℃ 和 90℃ 时, MAC 对 NO 的转化率的影响, 此时的 NO 进口浓度 C<sub>in</sub> 为 870 mg/m<sup>3</sup>, 氧化时间为 0.23 s

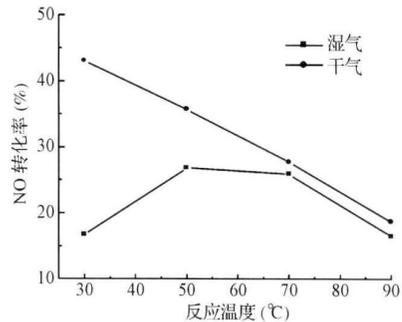


图 3 MAC 上氧化温度对 NO 转化率的影响

Fig 3 Effect of temperature on NO conversion in MAC catalyst (C<sub>NO</sub>: 870 mg/m<sup>3</sup>, t: 0.23 s, RH: 20% (50℃), 湿气)

由图 3 可知, 干气条件下, 随着氧化温度的升高, NO 转化率下降, 主要原因在于: NO 的氧化反应是一个三级放热反应, 具有负的表观活化能<sup>[12]</sup>, 这可从以下机理得到解释:



根据平衡态原理, 将 NO 氧化的反应速率方程取对数后对 T 求导数, 并将 Arrhenius 方程和化学平衡的范特霍夫方程代入, 整理可得 (4) 式:

$$E_a = E_{a1} + \Delta U \quad (4)$$

式中反应活化能  $E_{a1}$  虽为正值, 但生成  $N_2O_2$  为较大的放热反应, 即  $\Delta U$  为较大的负值, 故表观活化能为负值。因此, 低温对于干气条件下的 NO 催化氧化有利。

而在湿气条件下, 温度对 NO 氧化影响较为复杂。NO 转化率随着氧化温度的升高先增大后减小, 在  $50\sim 70^\circ\text{C}$  转化率较高, 且在整个温度范围内, 湿气条件下的 NO 转化率均低于干气条件。产生此现象的原因是: 在湿气环境中, 水汽以物理吸附形式吸附于 MAC 表面, 与 NO 和  $O_2$  形成竞争吸附, 占据了较多的活性位, 使 NO 转化率低于干气条件下的 NO 转化率; 随着温度的增加, 水分子热运动加快导致水分子脱附, 释放部分活性位, 从而使得 NO 转化率迅速上升; 而当温度继续升高时, 水汽影响继续减弱, NO 氧化反应速率的负温度系数影响加强, 使得 NO 转化率降低, 这一点也可从氧化温度升高时干、湿气条件下的 NO 转化率曲线差距逐渐减小得到验证。因此导致在一定湿度下, NO 转化率存在最佳反应温度区间  $50\sim 70^\circ\text{C}$ 。这与 Mochida 等<sup>[7]</sup> 和 Guo 等<sup>[10]</sup> 报道的活性炭纤维上 NO 氧化存在最佳反应温度是不一致的, 这可能是由于实验材料 (ACF) 和实验条件不同造成的。

### 2.3 氧化时间对 NO 催化氧化的影响

实验在氧化温度为  $50^\circ\text{C}$ ,  $20^\circ\text{C}$  饱和和水汽下考察了 MAC 上氧化时间对 NO 转化率的影响 (图 4)。由图 4 可以看出, NO 浓度在  $270$  和  $870\text{ mg/m}^3$  时, 湿气下 MAC 上 NO 转化率随氧化时间的增加而增大。这是由于氧化时间增加时, NO 和  $O_2$  与 MAC 表面接触时间增长, MAC 内部微孔和活性位利用率提高, NO 和  $O_2$  吸附速率增加, 使得 NO 转化率增大。当 NO 在  $270\text{ mg/m}^3$  时, 转化率仍可达  $43\%$ , 可满足液体吸收需要。

### 2.4 吸收液种类和还原剂浓度对 $NO_x$ 脱除率的影响

实验比较了 5 种常见还原剂的碱性溶液对  $NO_x$  的吸收效果, 具体结果如图 5~图 7 所示。

由图 5 可知, 不同吸收液对  $NO_x$  的脱除优劣顺序为:  $CO(NH_2)_2 > Na_2S_2O_3 > Na_2S > (NH_4)_2SO_3$ , 而  $NO_x$  脱除率对  $Na_2SO_3$  浓度变化比较敏感, 在质量浓度为  $1\%$  和  $2\%$  时, 脱除率介于  $Na_2S_2O_3$  和  $Na_2S$  之间, 浓度  $5\%$  及以上时, 脱除率低于  $(NH_4)_2SO_3$ 。而从图 6 和图 7 可以看出, 不同吸收液对  $NO_2$  的脱除

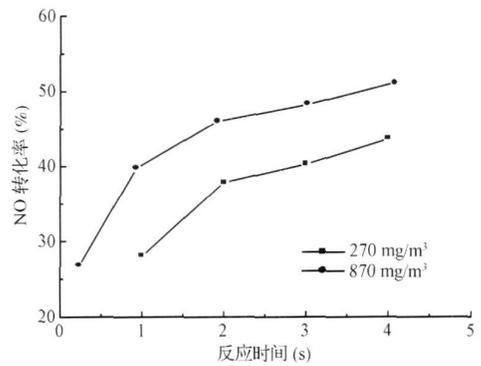


图 4 MAC 上氧化时间对 NO 转化率的影响

Fig. 4 Effects of reaction time on NO conversion in MAC catalyst in humid gas ( $T: 50^\circ\text{C}$ , RH: 20%)

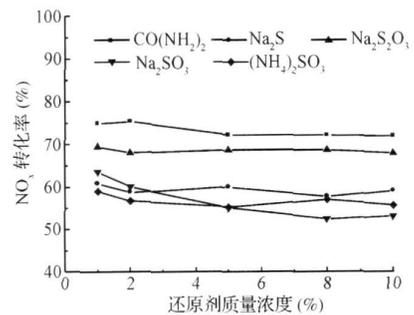


图 5 不同还原吸收液及浓度对  $NO_x$  脱除率的影响

Fig. 5 Effects of different reductive solution on  $NO_x$  removal rate

( $T: 10^\circ\text{C}$ ,  $C_{NO_x}: 1475 \sim 1640\text{ mg/m}^3$ ,  $t: 0.15\text{ s}$ , OD: 40% ~ 44%, 碱液质量浓度 1%)

率有一定的差异, 但彼此差距不大,  $(NH_4)_2SO_3$  有最高的  $NO_2$  脱除率, 可达  $95\%$  以上, 其余均在  $90\% \sim 95\%$ , 脱除效果依次为:  $(NH_4)_2SO_3 > Na_2S_2O_3 > Na_2S > CO(NH_2)_2 > Na_2SO_3$ ; 相对于  $NO_2$  的高脱除率, 5 种还原液对 NO 的脱除率要低得多, 且不同吸收液吸收效果差距较大, 依次为:  $CO(NH_2)_2 > Na_2S_2O_3 > Na_2SO_3 > Na_2S > (NH_4)_2SO_3$ 。由上述结果可知, 液体还原吸收法对高氧化度  $NO_x$  废气的处理是十分有效的, 吸收液对  $NO_x$  的脱除率高低主要取决于对 NO 的脱除率,  $CO(NH_2)_2$  的吸收效果最好; 而  $(NH_4)_2SO_3$  虽然对 NO 的脱除效果较差, 但对  $NO_2$  的脱除效果最好, 即当  $NO_x$  氧化度较高时, 利用  $(NH_4)_2SO_3$  吸收效果会更好。

由图 5~图 7 可以看出, 除了  $Na_2SO_3$  对  $NO_x$  脱除率随浓度变化明显外, 其他还原液对  $NO_x$  脱除率随还原剂浓度增大呈下降趋势, 而  $(NH_4)_2SO_3$  对

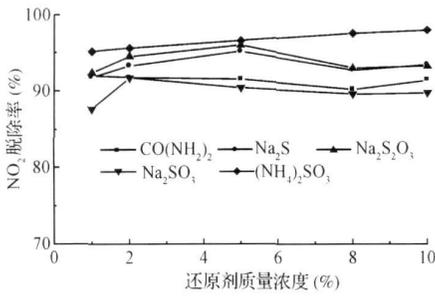


图 6 不同还原吸收液浓度对 NO<sub>2</sub> 脱除率的影响

Fig. 6 Effect of different reductive solution on NO<sub>2</sub> removal rate

(*T*: 10℃, *C*<sub>NO<sub>x</sub></sub>: 1 475 ~ 1 640 mg/m<sup>3</sup>, *t*: 0.15 s, OD: 40% ~ 44%, 碱液质量浓度 1%)

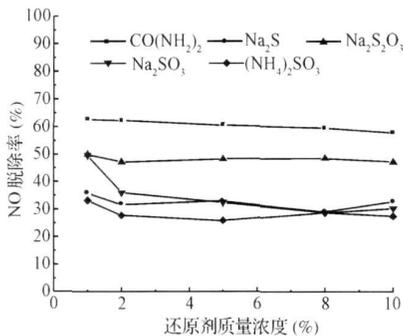


图 7 不同还原吸收液浓度对 NO 脱除率的影响

Fig. 7 Effect of different reductive solution on NO removal rate

(*T*: 10℃, *C*<sub>NO<sub>x</sub></sub>: 1 470 ~ 1 640 mg/m<sup>3</sup>, *t*: 0.15 s, OD: 40% ~ 44%, 碱液质量浓度 1%)

NO<sub>2</sub> 的脱除率随其质量浓度的增加逐渐上升。可见碱性还原液中, 不同还原剂与碱液的相互作用关系及两者的最佳配比值得进一步探讨。

### 3 工业化前景讨论

通常, 进口 NO<sub>x</sub> 浓度越高, 气液相推动力越大, 越有利于 NO<sub>x</sub> 的脱除。因此, NO<sub>x</sub> 废气是否能达标排放取决于低浓度条件下的 NO<sub>x</sub> 脱除效果。为此, 考察了进口浓度为 270 mg/m<sup>3</sup>、氧化度为 40% 时 CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 碱溶液对 NO<sub>x</sub> 的脱除效果 (图 8 和图 9), 实验中还原剂与碱液的质量浓度均为 1%。

从图中可以看出, 随着 NO<sub>x</sub> 浓度增加, CO

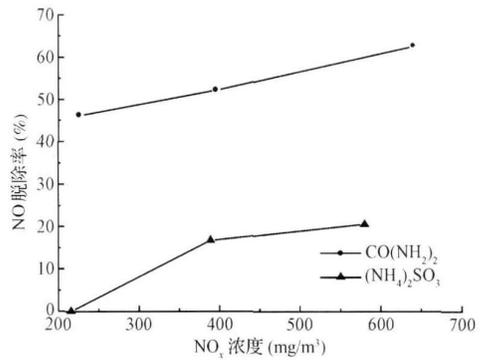


图 8 进口 NO<sub>x</sub> 浓度对 NO 脱除率的影响

Fig. 8 Effect of NO<sub>x</sub> concentration on NO removal rate

(*T*: 10℃, OD: 40%, *t*: 0.15 s, 碱液质量浓度 1%, 还原剂质量浓度 1%)

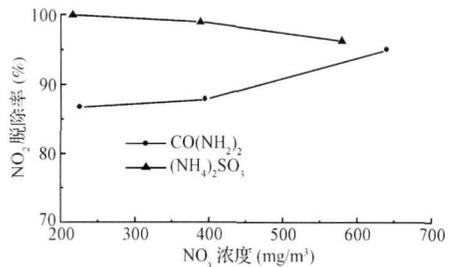


图 9 进口 NO<sub>x</sub> 浓度对 NO<sub>2</sub> 脱除率的影响

Fig. 9 Effect of NO<sub>x</sub> concentration on NO<sub>2</sub> removal rate

(*T*: 10℃, OD: 40%, *t*: 0.15 s, 碱液质量浓度 1%, 还原剂质量浓度 1%)

(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 对 NO 和 NO<sub>2</sub> 的脱除率呈上升趋势, 即使在 270 mg/m<sup>3</sup> 左右, NO<sub>x</sub> 的总脱除率仍然有 60%; 同样 NO<sub>x</sub> 浓度高利于 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 对 NO 的脱除, 而对 NO<sub>2</sub> 脱除率仍然保持在 95% 以上, 在 270 mg/m<sup>3</sup> 时 NO<sub>2</sub> 脱除率可达 100%, 尽管 NO 已不再被吸收, 但 NO<sub>x</sub> 脱除率仍在 40% 以上, 出口 NO<sub>x</sub> 浓度将降至 150 mg/m<sup>3</sup> 以下。

由上述讨论可知, 以 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 为还原剂的液相还原吸收法对 NO<sub>2</sub> 的脱除非常有效, 可达 95% 以上 (图 6 和图 9), 而在废气含饱和水汽的情况下, 以低成本的 AC 材料为催化剂时, 采用较长的氧化时间 (如 4 s 以上) 可将不低于 40% 的 NO 氧化 (图 4)。因此, 以改性活性炭为催化剂的气相催化氧化-液相还原吸收工艺工业化时应采用多级串联的组合模式, 此时完全可实现 NO<sub>x</sub> 的达标排放, 实现富含水汽、低氧化度 NO<sub>x</sub> 工业废气的处理。

## 4 结论

根据低温排放、低氧化度和含湿  $\text{NO}_x$  废气特点,提出了气相催化氧化-液相还原吸收脱除工艺,并对该工艺中的各种影响因素进行了较系统的研究。结果表明:

(1)随着相对湿度的增加,NO转化率下降,水汽对NO氧化反应有强的抑制作用;

(2)干气条件下,随着氧化温度的升高,NO转化率下降,低温更有利于NO氧化;

(3)湿气条件下NO转化率随着氧化温度升高先增大后减小,在 $50\sim 70^\circ\text{C}$ 出现最大值,且在整个温度范围内湿气条件下的NO转化率均低于干气条件;

(4)湿气条件下MAC对NO转化率随氧化时间的增加而增加;

(5)还原吸收工艺中 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 对 $\text{NO}_x$ 和NO的吸收效果最好, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 对 $\text{NO}_2$ 的吸收效果最好。

以上研究表明,含湿、低氧化度 $\text{NO}_x$ 废气的处理工艺中NO的催化氧化是关键,氧化度越高,越有利于 $\text{NO}_x$ 的脱除。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 碱液还原吸收高达95%以上的 $\text{NO}_2$ 脱除率说明多级串联的气相催化氧化-液相还原吸收工艺完全可实现 $\text{NO}_x$ 的有效脱除与达标排放。

## 参考文献

- [1] 童志权. 工业废气净化与利用. 北京: 化学工业出版社, 2001. 287~319
- [2] 易红宏, 宁平, 陈亚雄. 氮氧化物废气的治理技术. 环境科学动态, 1998, (4): 17~20

- [3] Mok Y. S. Absorption-reduction technique assisted by ozone injection and sodium sulfide for  $\text{NO}_x$  removal from exhaust gas. *Chem. Eng. J.*, 2006, 118(1~2): 63~67
- [4] 胡双启, 晋日亚. 含氮氧化物废气的处理方法及装置. 中国专利 CN101036851A, 2007
- [5] Baman S., Philip L. Integrated system for the treatment of oxides of nitrogen from flue gases. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40(3): 1035~1041
- [6] Nakamura I., Negishi N., Kutsuna S., et al. Role of oxygen vacancy in the plasma-treated  $\text{TiO}_2$  photocatalyst with visible light activity for NO removal. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2000, 161(1~2): 205~212
- [7] Mochida I., Kisanori S., Hironaka M., et al. Oxidation of NO into  $\text{NO}_2$  over active carbon fibers. *Energy Fuels* 1994, 8(6): 1341~1344
- [8] Mochida I., Kawabuchi Y., Kawano S., et al. High catalytic activity of pitch-based activated carbon fibers of moderate surface area for oxidation of NO to  $\text{NO}_2$  at room temperature. *Fuel* 1997, 76(6): 543~548
- [9] Mochida I., Shirahama N., Kawano S., et al. NO oxidation over activated carbon fiber (ACF). Part 1. Extended kinetics over a pitch based ACF of very large surface area. *Fuel* 2000, 79(14): 1713~1723
- [10] Guo Z., Xie Y., Hong I., et al. Catalytic oxidation of NO to  $\text{NO}_2$  on activated carbon. *Energy Conversion Management* 2001, 42(15~17): 2005~2018
- [11] 张鹏宇, 杨巧云, 许绿丝, 等. 活性炭纤维低温吸附氧化NO的试验研究. 电力环境保护, 2004, 20(2): 25~28
- [12] 韩德刚, 高盘良. 化学动力学基础(北京大学物理化学丛书). 北京: 北京大学出版社, 2001. 93~96, 156~157