

文章编号:0253-9993(2013)07-1242-06

# 化学性质对活性炭脱硫的影响

刘少俊<sup>1,2</sup>,高翔<sup>2</sup>,曹飞飞<sup>2</sup>

(1. 江苏科技大学 能源与动力工程学院,江苏 镇江 212003;2. 浙江大学 能源清洁利用国家重点实验室,浙江 杭州 310027)

**摘要:**运用工业与元素分析、能谱分析(EDS)及CO/CO<sub>2</sub>程序升温脱附(CO/CO<sub>2</sub>-TPD)等多种表征手段,结合SO<sub>2</sub>的吸附脱附测试,研究化学性质对活性炭脱硫的影响。从CO,CO<sub>2</sub>的析出曲线可以发现,对于生物质原料(椰壳)制成的活性炭,表面形成的含氧官能团以羧酸、酚、羰基、醌为主;对于煤质活性炭,表面含氧官能团以内酯、酚、羰基、醌为主。这些官能团对SO<sub>2</sub>吸附的影响各不相同,炭表面分解产物为CO<sub>2</sub>的官能团(羧酸、内酯)对SO<sub>2</sub>吸附量的增加有抑制作用,而分解产物为CO的官能团(酚、羰基、醌)的作用并不明显。脱附实验结果表明,活性炭吸附的SO<sub>2</sub>很难完全脱附,SO<sub>2</sub>的残留量与样品的灰分含量有关,灰分中的成分会与SO<sub>2</sub>发生相互作用,导致部分SO<sub>2</sub>在脱附时无法析出而残留在活性炭中。

**关键词:**化学性质;脱硫;活性炭;含氧官能团

**中图分类号:**TQ424.1;X701.3 **文献标志码:**A

## Effect of chemical properties on SO<sub>2</sub> removal by activated carbons

LIU Shao-jun<sup>1,2</sup>, GAO Xiang<sup>2</sup>, CAO Fei-fei<sup>2</sup>

(1. School of Energy and Power Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China; 2. State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** This paper investigated the effect of chemical properties of activated carbons (ACs) on SO<sub>2</sub> removal activity. Carbons were characterized by various techniques including proximate and ultimate analysis, energy dispersive spectrometer (EDS) and CO/CO<sub>2</sub> temperature programmed desorption (CO/CO<sub>2</sub>-TPD). Results show that the different chemical properties of ACs are derived from the different precursors. ACs produced from biomass precursors contain more carboxylic, phenol, carbonyl and quinone functional groups, while ACs from coal precursors mainly include ester, phenol, carbonyl and quinone groups. On the other hand, the different chemical properties have different impacts on SO<sub>2</sub> removal activities. The CO<sub>2</sub>-forming groups such as carboxylic and ester over the surface suppress the SO<sub>2</sub> adsorption capacity, while the effect of the CO-forming groups such as phenol, carbonyl and quinone is not obvious. The ash content of ACs also shows a correlation with the desulfurizing property of ACs, which results in some SO<sub>2</sub> retained on the carbon surface after the desorption.

**Key words:** chemical property; SO<sub>2</sub> removal; activated carbon; oxygen-containing functional groups

活性炭(AC)作为催化剂和吸附剂,在工业领域广泛使用,近年来以活性炭(焦)为基础的SO<sub>2</sub>,NO<sub>x</sub>控制技术引起了研究者的持续关注<sup>[1-3]</sup>,一方面是由于日益严格的排放法规,另一方面活性炭可以富集SO<sub>2</sub>来实现硫资源的有效回收。此外,干法脱除的优

点,使其非常适用于缺水地区的电厂,因而发展适合于中国国情的活性炭SO<sub>2</sub>,NO<sub>x</sub>脱除技术显得尤为紧迫。

这一技术的核心是活性炭对污染物的吸附性能,而活性炭的吸附性能与活性炭的化学性质密切相关。

收稿日期:2012-06-04 责任编辑:张晓宁

基金项目:国家杰出青年科学基金资助项目(51125025);江苏省高校自然科学研究面上资助项目(12KJB470005);国家科技支撑计划资助项目(2011BAA04B08)

作者简介:刘少俊(1981—),男,河南洛阳人,讲师,博士。Tel:0511-84411906, E-mail: liushaojun205@163.com。通讯作者:高翔(1968—),男,浙江杭州人,教授,博士。Tel:0571-87951335, E-mail: xgao@zju.edu.cn

Lizzio 等<sup>[4]</sup>采用伊利诺斯的高挥发分烟煤制备了脱硫用活性炭,研究表明,活性炭的脱硫能力与表面稳定的 C—O 复合体成反比,即 C—O 复合体含量越高,脱硫能力越差。Lizzio 研究进一步指出,脱硫的活性位是碳原子上的空位,而不是表面氧化物<sup>[5]</sup>。然而 Lisovskii 等的研究却表明 SO<sub>2</sub> 吸附的增加源于 SO<sub>2</sub> 与表面氧化物的相互作用<sup>[6]</sup>,活性炭的碱性减少、酸性增加对 SO<sub>2</sub> 的脱除有促进作用<sup>[7]</sup>。对此很多研究者持有不同的观点,Davini 分别采用石油沥青<sup>[8]</sup>、烟煤<sup>[9]</sup>、燃油飞灰<sup>[10]</sup>、飞灰与沥青混合物<sup>[11]</sup>为原料,用 CO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 活化的方法制备了脱硫用活性炭。这些活性炭在脱硫能力以及再生后活性的保持方面有了提高,Davini 将这种提高归结为高的表面碱性位;Carrascomarin 等以炭化的橄榄石为原料,CO<sub>2</sub> 活化制备了活性炭,研究表明活化增强了表面碱性,增加了 SO<sub>2</sub> 的化学吸附<sup>[12]</sup>;Morenocastilla 等以西班牙褐煤为原料,CO<sub>2</sub> 活化制备了脱硫用活性炭,实验结果与 Davini 及 Carrascomarin 类似,认为表面的总碱性增加了 SO<sub>2</sub> 的吸附容量<sup>[13]</sup>。

上述争议的原因在于对于活性炭表面酸碱性的判断均采用了 Boehm 滴定或类似的方法,这一方法基于官能团的酸性不同,可以被不同的碱中和,采用 NaOH 中和所有的 Brønsted 酸(酚,内酯,羧酸),Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 中和羧酸和内酯,而 NaHCO<sub>3</sub> 中和羧酸,碱消耗量的差值用于鉴别官能团的类型和数量<sup>[14]</sup>。然而,这种化学滴定的方法在活性炭含有较多灰分(>1%)时会严重影响实验结果<sup>[15-16]</sup>,而用于脱硫的活性炭(焦)含灰量很高,因此程序升温脱附(TPD)方法用于研究表面构成。这种方法采用恒定的加热速率(一般 10 °C/min)在真空或惰性气氛下加热样品,析出的 CO,CO<sub>2</sub> 一般采用四极质谱检测,正如 Boehm 所指出的,这是对样品表面性质进行全面描绘的一个非常好的方法<sup>[17]</sup>。

基于以上的分析,本文采用 CO/CO<sub>2</sub>-TPD 方法研究活性炭的含氧官能团,表征其化学结构,构筑其与 SO<sub>2</sub> 吸附性能的关系;由于活性炭一般灰分含量较高,同时也研究了活性炭灰分对脱硫的影响。

## 1 实 验

### 1.1 样 品

选取不同原料制备的 6 种活性炭:以生物质为原料制备的椰壳炭 SH-15,HN-Y19;以煤为原料制备的 GY-15,ZL-50 以及 ZL-50 活化前的样品 ASC;煤与椰壳混合制备的 HN-M42。

### 1.2 样品的表征

活性炭样品的工业分析参照 GB/T 212—2001 进行,样品中的 C,H,N,S 元素采用 LECO CHNS 932 仪器进行分析。

采用荷兰 FEI 公司的 SIRON 场发射扫描电镜,对视场内的样品进行能谱扫描,以确定元素的组成与含量。

CO/CO<sub>2</sub>-TPD 实验在程序升温化学吸附仪 Auto-Chem II 2920 上进行,约 0.1 g 的样品置于石英棉上,采用 50 mL/min 的 Ar 吹扫 30 min 后,以 10 °C/min 的升温速率从室温升至 1 000 °C,采用 Hiden QIC20 质谱检测从活性炭表面脱附的 CO,CO<sub>2</sub> 等气体。由于活性炭表面含氧官能团的热稳定存在差异,通过不同温度下析出气体成分的差异,可以推断活性炭表面官能团的分布情况。

### 1.3 SO<sub>2</sub> 脱除的测试

SO<sub>2</sub> 脱除在如图 1 所示的实验台上进行,它包含 3 部分:① 混气系统,获得需要的烟气成分;② 反应器;③ 在线分析系统,SO<sub>2</sub> 与 O<sub>2</sub> 传感器或吸收瓶。

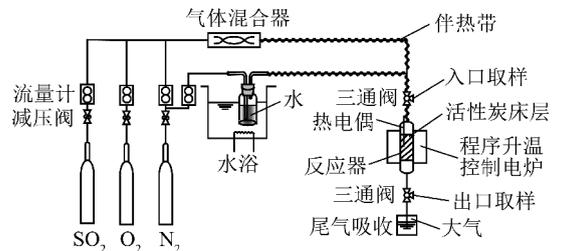


图 1 SO<sub>2</sub> 脱除测试实验流程

Fig. 1 Experimental installation for SO<sub>2</sub> removal tests

烟气条件为 1% SO<sub>2</sub>, 7% O<sub>2</sub>, 12% H<sub>2</sub>O, 其余为 N<sub>2</sub>, 空速 800 h<sup>-1</sup>, 测试温度 120 °C, 测试时间为 1 h。除了测试装填样品的反应器外,对空反应器也按相同的条件进行测试,样品的吸附量根据分别穿过空床与样品床层所逸出的 SO<sub>2</sub> 的差值获得。逸出的 SO<sub>2</sub> 用 5% 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液吸收,在溶液中 SO<sub>2</sub> 被氧化为硫酸,用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液进行滴定,即可获得 SO<sub>2</sub> 的含量,滴定指示剂为 1:2 的甲基红/靛蓝溶液。测试完成后取下吸收瓶,采用 N<sub>2</sub> 吹扫至析出的 SO<sub>2</sub> 在 10<sup>-5</sup> 以下,换上新的吸收瓶,随后将样品升温至 400 °C,在惰性气氛下加热 1 h,检测脱附的 SO<sub>2</sub>。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 样品的化学成分

活性炭的工业分析和元素分析见表 1,所有样品的灰分含量均大于 1%,因而采用 Boehm 化学滴定法研究其表面化学性质有可能产生较大的误差。

表 1 活性炭的工业分析及元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of activated carbons

%

样品	元素分析					工业分析			
	C <sub>ad</sub>	H <sub>ad</sub>	O <sub>ad</sub> *	N <sub>ad</sub>	S <sub>ad</sub>	M <sub>ad</sub>	A <sub>ad</sub>	V <sub>ad</sub>	FC <sub>ad</sub>
HN-M42	73.44	0.76	5.06	0.62	0.37	10.51	9.24	5.12	75.13
ASC	66.09	4.22	5.40	0.84	0.56	6.33	16.56	6.35	70.76
ZL-50	69.07	1.60	3.22	0.40	0.50	9.29	15.92	3.71	71.08
SH-15	85.07	1.49	0.26	0.13	0.01	9.04	4.00	3.09	83.87
HN-Y19	79.02	2.08	0.82	0.22		15.22	2.64	3.55	78.59
GY-15	7.85	0.98	3.71	0.15	0.01	5.50	81.80	9.12	3.58

注: \* 表示采用差值法。

为进一步分析活性炭的灰分组成,对活性炭样品进行了能谱扫描,由于能谱电子束探测深度在几个微米,因此表 2 的结果大致反映了活性炭样品表层的化学构成。

与元素分析的结果类似,椰壳炭 HN-Y19 和 SH-15 具有最高的含碳量,GY-15 的含碳量最低。值得注意的是,GY-15 在能谱分析中的含碳量约是元素分析的 3 倍,造成这样情况的原因:① 由于碳主要分布在样品外围,核心由灰分构成;② 空气中油脂等有机物的存在,易吸附到样品表面造成污染。检测到碳含量的增长有可能是两方面共同作用的结果。以

煤为原料制成的活性炭,其灰分构成为 Mg, Al, Si, Ca, Fe 等元素组成的各种矿物,如石英(SiO<sub>2</sub>),高岭石(Al<sub>4</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>8</sub>),黄铁矿(FeS<sub>2</sub>)以及石膏(CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)<sup>[18]</sup>;而椰壳炭灰分含量较小,构成元素较少,主要为 Si, K, 这些无机物一部分来源于生物质原料,其中 Si 构成了难挥发的化合物,而 K 构成了受限的挥发性化合物,一般而言, Si 含量应高于 K 含量<sup>[19]</sup>,检测到的 K 含量偏高或许证实了其中一部分 K 来源于活性炭制备过程中的添加物(KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)。GY-15 中含有 Ti 元素,或许来源于黏土中的针状金红石<sup>[18]</sup>。

表 2 活性炭能谱(EDS)分析

Table 2 Energy dispersive spectrometer(EDS) analysis of activated carbons

样品	C	O	K	Na	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe	Cu	Ti
HN-M42	88.0	7.0			0.2	1.4	1.4	0.9	0.5	0.6		
ASC	87.3	7.0				1.5	2.0	0.5	0.9	0.8		
ZL-50	83.9	7.8		0.5	0.3	1.7	2.2	0.5	1.9	0.9	0.3	
SH-15	95.3	3.4	0.9				0.3					
HN-Y19	95.8	3.5	0.4				0.3					
GY-15	24.0	39.8	1.3		1.3	8.1	18.5		3.1	3.5		0.4

## 2.2 样品表面的含氧官能团

CO, CO<sub>2</sub>-TPD 作为一种非常有效的手段用于研究炭表面含氧官能团的构成。官能团在惰性气氛下加热,由于稳定性的不同,在不同温度下分解为 CO 或者 CO<sub>2</sub>,官能团的分解温度受炭的物理结构、加热速率以及实验设备的影响,在不同文献中略有不同。主要官能团的分解温度区间与产物如图 2 所示,可以看出,600 °C 可以作为官能团分解产物的一个界限,小于 600 °C,分解产物以 CO<sub>2</sub> 为主,大于 600 °C,以 CO 为主。

图 3 为活性炭样品的 CO 析出曲线,可以看出,所有样品的曲线表现为单峰,CO 在 500 ~ 600 °C 开始析出,在 700 ~ 900 °C 达到最大值,最大峰值所对应的

温度及逸出量见表 3,这与图 2 的结论类似,表明含氧官能团以酚、羰基、醌的形式存在于炭表面。ASC 与 ZL-50 的对比表明,经活化处理后,CO 的析出量减少了 15%,最大峰值对应的温度推迟了约 77 °C,这与活化过程中挥发分进一步减少有关(挥发分由 6.35% 降到了 3.71%)。椰壳炭(SH-15, HN-Y19)与煤质活性炭(ZL-50)的析出峰类似,没有表现出明显的差异,表明活性炭制备原料对酚、醌、羰基官能团的形成影响较小。GY-15 的最大峰值对应的温度最低,这与其含有大量的灰分有关,由 EDS 结果可知,样品中含有 3.5% 的 Fe, Pasel 认为活性炭负载过渡金属氧化物将导致在高温段出现 CO 或 CO<sub>2</sub> 析出峰,此峰源于碳对金属的还原<sup>[25]</sup>。

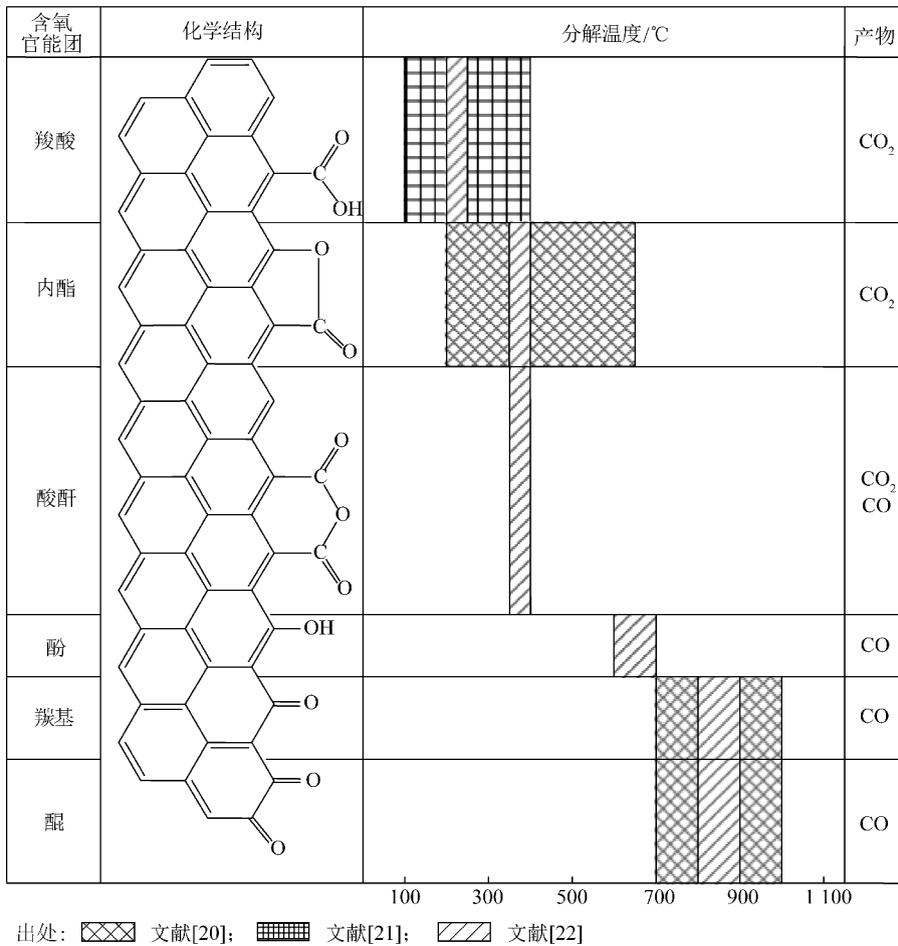


图 2 炭表面含氧官能团及其分解温度<sup>[20-24]</sup>

Fig. 2 Oxygen-containing functional groups of activated carbons and their decomposition temperatures<sup>[20-24]</sup>

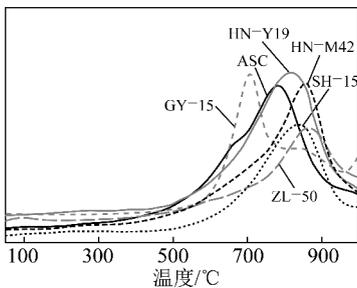


图 3 活性炭样品的 CO-TPD 谱图

Fig. 3 CO-TPD spectrum of activated carbons

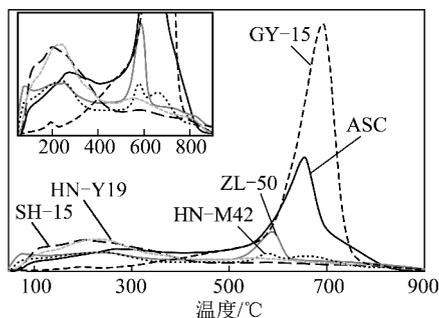
CO<sub>2</sub> 的析出曲线相对较复杂。椰壳炭 HN-Y19 和 SH-15 的曲线类似,析出量近似相等,最高峰位于 200 ~ 250 °C,文献[22]指出 CO<sub>2</sub> 的析出归因于羧酸官能团的分解;煤质炭 ZL-50 在 300 °C 以下有一个很宽的峰,与椰壳炭类似,可以认为是羧酸的分解,其最高峰出现在 600 °C 附近,归因于内酯的分解,GY-15 和 ASC 的 CO<sub>2</sub> 析出峰位于 650 °C 后,对于 GY-15,CO<sub>2</sub> 是由灰分中的过渡金属元素被碳还原形成的,CO 与 CO<sub>2</sub> 析出峰极为接近验证了这一结论,而

表 3 活性炭样品的 CO 与 CO<sub>2</sub> 最大峰值位置及逸出量

Table 3 The highest positions and total quantities of CO and CO<sub>2</sub> for activated carbons

样品	CO		CO <sub>2</sub>	
	峰位 置/°C	逸出量/ (μmol · g <sup>-1</sup> )	峰位 置/°C	逸出量/ (μmol · g <sup>-1</sup> )
HN-M42	853	454	241,583,657	72
ASC	778	497	653	162
ZL-50	855	421	586	90
SH-15	833	319	204	87
HN-Y19	817	585	238	91
GY-15	707	524	689	214

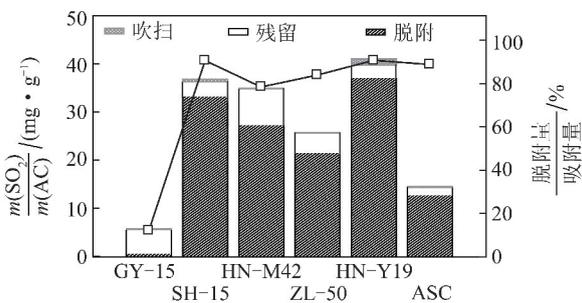
ASC 的析出峰可能源于挥发分形成的 CO<sub>2</sub>,或者是由酸酐形成的,有研究表明某些炭表面酸酐的分解温度在 675 °C 或 740 °C 左右<sup>[24]</sup>;由于 HN-M42 活性炭制备原料的组分较复杂(煤与椰壳混合),在 CO<sub>2</sub> 析出曲线上表现出更多的峰,大体上小于 300 °C 的峰归因于羧酸的分解,300 ~ 700 °C 的峰归因于内酯的分解。

图4 活性炭样品的CO<sub>2</sub>-TPD谱图Fig. 4 CO<sub>2</sub>-TPD spectrum of activated carbons

### 2.3 样品的SO<sub>2</sub>吸附量

各阶段SO<sub>2</sub>的析出量如图5所示,样品的吸附量( $S_a$ )由3部分构成,即脱附阶段析出的SO<sub>2</sub>( $S_d$ )、吹扫阶段析出的SO<sub>2</sub>( $S_p$ )和残留在炭表面的SO<sub>2</sub>( $S_r$ ),其中残留的SO<sub>2</sub>的计算公式为

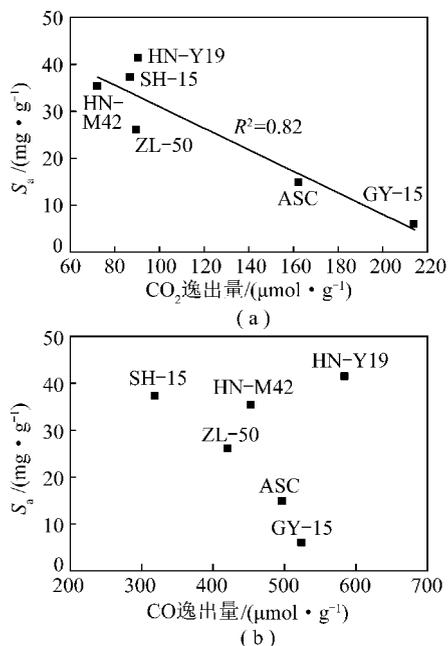
$$S_r = S_a - S_d - S_p \quad (1)$$

图5 样品的SO<sub>2</sub>吸附量Fig. 5 SO<sub>2</sub> adsorption capacity of activated carbons

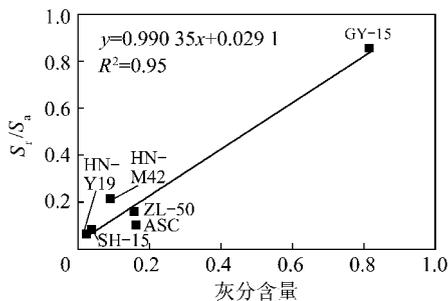
从图5可以看出, $S_p$ 所占饱和吸附量的比例极小,表明大部分SO<sub>2</sub>在炭表面形成了较强吸附的物种, $S_r$ 占一定的比例。椰壳炭SH-15和HN-Y19表现出较高的吸附量,HN-M42次之,而煤质活性炭则较为逊色,尤其是GY-15,吸附量较低,并且从SO<sub>2</sub>脱附量与吸附量的比值可以看出,GY-15吸附的大部分SO<sub>2</sub>在400℃时很难脱附。

SO<sub>2</sub>吸附量大小与活性炭的化学性质有关,图6为官能团对饱和吸附量的影响。由图6(a)可知,随着CO<sub>2</sub>逸出量的增加,样品的吸附量逐渐减少,两者具有一定的线性相关关系;而随着CO逸出量的增加,样品的吸附量呈分散状态(图6(b)),两者没有明显的规律性。形成CO<sub>2</sub>的官能团主要是羧酸和内酯,在化学性质上呈酸性;而形成CO的官能团主要是酚、羰基与醌,在化学性质上呈碱性,这与Lizzio的研究结果<sup>[4]</sup>是一致的,认为形成CO的官能团使得炭表面显碱性,而形成CO<sub>2</sub>的官能团显酸性,因而可以认为后者阻碍了酸性气体SO<sub>2</sub>的吸附,导致吸附量降

低,而呈碱性的形成CO的官能团对SO<sub>2</sub>吸附的促进作用并不明显。

图6 含氧官能团对SO<sub>2</sub>吸附量的影响Fig. 6 Effect of oxygen-containing functional groups on SO<sub>2</sub> adsorption capacity

活性炭在400℃惰性气氛下再生后,仍残留有SO<sub>2</sub>,残留量与活性炭的化学性质,尤其是灰分含量有关。图7为灰分含量对SO<sub>2</sub>残留的影响,主要考虑由原料带入的灰分的影响。

图7 灰分含量对SO<sub>2</sub>残留的影响Fig. 7 Effect of ash content on the amount of residual SO<sub>2</sub>

由图7可以看出,对于煤质炭、椰壳炭,灰分含量和SO<sub>2</sub>残留表现出良好的线性相关,而HN-M42则偏差较大,可以推断,在吸附-脱附过程中,由于活性炭中的灰分与SO<sub>2</sub>发生了某种相互作用,导致部分SO<sub>2</sub>在400℃时无法析出而残留在活性炭中,GY-15的EDS分析(表2)也可以从侧面印证这一推论,大量的Mg,Al,Ca,Fe等元素有可能在吸附过程中与SO<sub>2</sub>的吸附产物硫酸形成相应的盐类,这些盐类或者极其稳定(MgSO<sub>4</sub>,CaSO<sub>4</sub>),或者分解温度在400℃以上(Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>:770℃,Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>:480℃),因而造

成 SO<sub>2</sub> 无法脱附,形成 SO<sub>2</sub> 的残留。

### 3 结 论

(1)从 CO、CO<sub>2</sub> 的析出曲线可以发现,对于生物原料(椰壳)制成的活性炭,表面形成的含氧官能团以羧酸、酚、羰基、醌为主;对于煤质活性炭,表面含氧官能团以内酯、酚、羰基、醌为主。

(2)这些官能团对 SO<sub>2</sub> 吸附的影响各不相同,炭表面分解产物为 CO<sub>2</sub> 的官能团(羧酸、内酯)对吸附量的增加有抑制作用,而分解产物为 CO 的官能团(酚、羰基、醌)的作用并不明显。

(3)脱附实验结果表明活性炭吸附的 SO<sub>2</sub> 很难完全脱附,SO<sub>2</sub> 的残留量与样品的灰分含量有关。灰分中的成分会与 SO<sub>2</sub> 发生相互作用,导致部分 SO<sub>2</sub> 在脱附时无法析出而残留在活性炭中。

### 参考文献:

- [1] 步学朋,徐振刚,李文华,等. 活性焦性质对脱除 SO<sub>2</sub> 性能的影响研究[J]. 煤炭学报,2011,36(5):834-839.  
Bu Xuepeng, Xu Zhengang, Li Wenhua, et al. The effects of activated coke properties on SO<sub>2</sub> removal[J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(5):834-839.
- [2] 马双忱,金鑫,姚娟娟,等. 微波辐照活性炭脱硫脱硝过程中炭损失研究[J]. 煤炭学报,2011,36(7):1184-1188.  
Ma Shuangchen, Jin Xin, Yao Juanjuan, et al. Research on carbon loss in the process of desulfurization and denitrification using activated carbon irradiated by microwave[J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(7):1184-1188.
- [3] 熊银伍,徐振刚,梁大明,等. 烟气联合脱硫脱硝活性焦再生实验研究[J]. 煤炭学报,2011,36(6):1004-1010.  
Xiong Yinwu, Xu Zhengang, Liang Daming, et al. Experimental study on regeneration of activated char after combined removal of SO<sub>2</sub> and NO in flue gas[J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(6):1004-1010.
- [4] Lizzio A A, DeBarr J A. Effect of surface area and chemisorbed oxygen on the SO<sub>2</sub> adsorption capacity of activated char[J]. Fuel, 1996, 75(13):1515-1522.
- [5] Lizzio A A, DeBarr J A. Mechanism of SO<sub>2</sub> removal by carbon[J]. Energy and Fuel, 1997, 11(2):284-291.
- [6] Lisovskii A, Semiat R, et al. Adsorption of sulfur dioxide by active carbon treated by nitric acid; I. Effect of the treatment on adsorption of SO<sub>2</sub> and extractability of the acid formed[J]. Carbon, 1997, 35(10/11):1639-1643.
- [7] Lisovskii A, Shter G E, Semiat R, et al. Adsorption of sulfur dioxide by active carbon treated by nitric acid; II. Effect of preheating on the adsorption properties[J]. Carbon, 1997, 35(10/11):1645-1648.
- [8] Davini P. Desulphurization properties of active carbons obtained from petroleum pitch pyrolysis[J]. Carbon, 1999, 37(9):1363-1371.
- [9] Davini P. SO<sub>2</sub> adsorption by activated carbons with various burnoffs obtained from a bituminous coal[J]. Carbon, 2001, 39(9):1387-1393.
- [10] Davini P. Flue gas treatment by activated carbon obtained from oil-fired fly ash[J]. Carbon, 2002, 40(11):1973-1979.
- [11] Davini P. Behaviour of activated carbons obtained from mixtures of oil-fired fly ash and oil refining pitch[J]. Carbon, 2003, 41(8):1559-1565.
- [12] Carrascomarin F, Utreraidalgo E, Riverautrilla J, et al. Adsorption of SO<sub>2</sub> in flowing air onto activated carbons from olive stones[J]. Fuel, 1992, 71(5):575-578.
- [13] Morenocastilla C, Carrascomarin F, Utreraidalgo E, et al. Activated carbons as adsorbents of SO<sub>2</sub> in flowing air-effect of their pore texture and surface basicity[J]. Langmuir, 1993, 9(5):1378-1383.
- [14] Goertzen S L, Thiault K D, Oickle A M, et al. Standardization of the boehm titration; Part I. CO<sub>2</sub> expulsion and endpoint determination[J]. Carbon, 2010, 48(4):1252-1261.
- [15] Noh J S, Schwarz J A. Effect of HNO<sub>3</sub> treatment on the surface-acidity of activated carbons[J]. Carbon, 1990, 28(5):675-682.
- [16] Davini P. Adsorption and desorption of sulfur-dioxide from simulated flue-gas on active-carbon-the effect of the ash content[J]. Carbon, 1993, 31(1):47-51.
- [17] Boehm H P. Surface oxides on carbon and their analysis; A critical assessment[J]. Carbon, 2002, 40(2):145-149.
- [18] Rubio B, Izquierdo M T. Influence of low-rank coal char properties on their SO<sub>2</sub> removal capacity from flue gases; I. Non-activated chars[J]. Carbon, 1997, 35(7):1005-1011.
- [19] Obernberger I, Brunner T, Barnthaler G. Chemical properties of solid biofuels-significance and impact[J]. Biomass and Bioenergy, 2006, 30(11):973-982.
- [20] Marchon B, Carrazza J, Heinemann H, et al. TPD and XPS studies of O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O adsorption on clean polycrystalline graphite[J]. Carbon, 1988, 26(4):507-514.
- [21] Zhuang Q L, Kyotani T, Tomita A. The change of TPD pattern of O<sub>2</sub>-gasified carbon upon air exposure[J]. Carbon, 1994, 32(3):539-540.
- [22] Zielke U, Htinger K J, Hoffman W P. Surface-oxidized carbon fibers; I. Surface structure and chemistry[J]. Carbon, 1996, 34(8):983-998.
- [23] Figueiredo J L, Pereira M F R, Freitas M M A, et al. Modification of the surface chemistry of activated carbons[J]. Carbon, 1999, 37(9):1379-1389.
- [24] Kante K, Deliyanni E, Bandosz T J. Interactions of NO<sub>2</sub> with activated carbons modified with cerium, lanthanum and sodium chlorides[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 165(1-3):704-713.
- [25] Pasel J, Kassner P, Montanari B, et al. Transition metal oxides supported on active carbons as low temperature catalysts for the selective catalytic reduction(SCR) of NO with NH<sub>3</sub>[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 1998, 18(3/4):199-213.