

# 电石渣制备钙基催化剂及其脱硫脱硝研究

李 慧<sup>1</sup>, 贾丽娟<sup>1</sup>, 高冀芸<sup>1</sup>, 耿 娜<sup>1</sup>, 姜恩柱<sup>1</sup>, 王 访<sup>1,2\*</sup>

(1. 云南民族大学化学与环境学院, 云南 昆明 650504;

2. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 云南 昆明 650500)

**摘要:**以电石渣为原料,通过  $\text{KHCO}_3$  改性开发出一种高效、低成本的脱硫脱硝催化剂。考察了浸渍浓度、超声时间、超声功率等制备条件对脱硫脱硝的影响,并对材料进行了 XRD、SEM、XPS 等表征。结果表明,在最佳条件下二氧化硫( $\text{SO}_2$ )和一氧化氮( $\text{NO}$ )的去除效率可达到 90% 和 60%。 $\text{KHCO}_3$  的浸渍浓度对改性电石渣去除  $\text{NO}$  和  $\text{SO}_2$  的影响较显著,改性后电石渣表面形成了新的物质且微孔和中孔的结构明显增加。改性电石渣表面形成的含氧官能团 C—O、C=O 和表面吸附氧是催化氧化去除  $\text{NO}$  和  $\text{SO}_2$  的关键。

**关键词:**电石渣;  $\text{NO}$ ;  $\text{SO}_2$ ; 资源化利用; 催化氧化

**中图分类号:**X701

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2023)03-0134-06

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.03.025

## Preparation of calcium-based catalyst from calcium carbide slag and study on its application in simultaneous desulfurization and denitrification

LI Hui<sup>1</sup>, JIA Li-juan<sup>1</sup>, GAO Ji-yun<sup>1</sup>, GENG Na<sup>1</sup>, JIANG En-zhu<sup>1</sup>, WANG Fang<sup>1,2\*</sup>

(1. School of Chemistry and Environment, Yunnan Minzu University, Kunming 650504, China; 2. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

**Abstract:** In order to realize the reuse of calcium carbide slag, an efficient and low-cost catalyst for simultaneous desulfurization and denitrification is developed by using calcium carbide slag as raw material and modified by  $\text{KHCO}_3$ . The effects of impregnation concentration, ultrasonic time and ultrasonic power on the desulfurization and denitrification performances of the catalyst are studied, and the prepared catalyst is characterized by means of X-ray diffraction, scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, in situ DRIFTS and so on. It is shown from the study results that the removal efficiencies of sulfur dioxide and nitric oxide can reach 90% and 60%, respectively under the best conditions. The impregnation concentration of  $\text{KHCO}_3$  has a significant impact on the removal of sulfur dioxide and nitric oxide by the modified calcium carbide slag. After modification, new substances are formed on the surface of the modified calcium carbide slag, and the structures of micropores and mesoporous pores are obviously increased. The oxygen-containing functional groups such as C—O and C=O formed on the surface of modified calcium carbide slag and the oxygen adsorbed on the surface are keys to the removal of sulfur dioxide and nitric oxide by catalytic oxidation.

**Key words:** calcium carbide slag;  $\text{NO}$ ;  $\text{SO}_2$ ; re-utilization; catalytic oxidation

煤炭发电厂每年向大气中排放大量的  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  和粉尘,对人类和环境造成严重威胁<sup>[1-3]</sup>。选择性催化还原(SCR)和湿法烟气脱硫(WFGD)技术普遍应用于去除大部分固定排放源的  $\text{NO}$  和  $\text{SO}_2$ <sup>[4]</sup>。然而,SCR 反应器中  $\text{NH}_3$  滑脱后,会与  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_2$  反应生成高黏度的硫酸氢铵(ABS),导致空气预热器严重堵塞<sup>[5]</sup>。此外,SCR-WFGD 采用 2 个独立系统去除  $\text{NO}$  和  $\text{SO}_2$ ,导致这种布置形式运行成本高、系统复杂。因此,开发一种低温适应性强、成本低去除  $\text{NO}$  和  $\text{SO}_2$  的新技术已刻不容缓。

电石渣是电石水化生产乙炔的副产物<sup>[6]</sup>,其主要成分是  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,此外还含有部分  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等金属氧化物、无机物以及少量有机物<sup>[7]</sup>。

因其性质与石灰石相似,因此可用于烟气脱硫。程等<sup>[8]</sup>利用固定床反应器考察了工业废物三钙和钠的脱硫特性(白色石灰泥、电石渣和盐水污泥),发现电石渣具有最高的比表面积和最佳的  $\text{SO}_2$  扩散渠道,但电石渣本身对  $\text{NO}$  的去除效果并不明显,目前的研究大多是将电石渣与另一种材料(稻壳灰、焦炭、甘蔗渣等)作为复合吸收体,探究其对  $\text{NO}$  的去除效果<sup>[7,9]</sup>。然而,该复合吸收体在脱硝方面存在较大的局限性,如反应温度高、脱氮有效时间短、系统复杂等。

如何提高电石渣的脱硫脱硝性能,拓展电石渣的应用,是现在研究的热点。碱金属特别是钾金属,由于其良好的催化活性,被广泛用于催化剂改性<sup>[10-13]</sup>。催化剂的稳定性可以通过加入钾来实现,

收稿日期:2022-03-14;修回日期:2023-01-06

基金项目:国家自然科学基金(51964046,51968075);云南省教育厅科学研究基金项目(2022J0441,2022J0442)

作者简介:李慧(1999-),女,硕士研究生,研究方向为大气污染控制,1165609912@qq.com;王访(1989-),女,硕士,讲师,研究方向为工业废气治理及资源化利用,通讯联系人,wfkm330@163.com。

钾的增加能够提高晶格氧的转移率并促进氧空位的形成,因此催化剂的活性可以由此提高<sup>[14]</sup>。由于钾的电负性低(强金属性质),有利于电子的释放和气态氧在催化剂表面的吸附,从而提高催化剂表面的氧化性能。基于电石渣的性能,笔者利用钾金属并采用超声波浸渍法制备了改性电石渣材料,并对其同时脱硫脱硝性能及影响因素进行系统分析。

## 1 实验设备和方法

### 1.1 实验仪器及流程

同时去除 SO<sub>2</sub> 和 NO 的实验装置如图 1 所示。

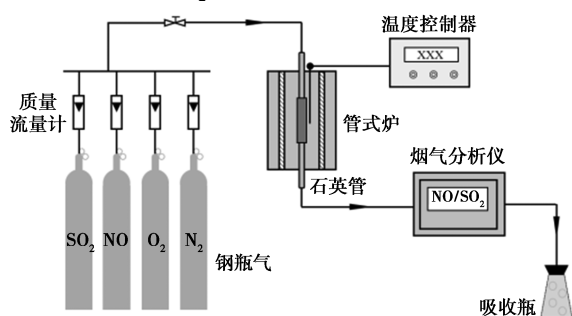


图 1 实验装置图

N<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、NO 置于压缩气瓶中并通过质量流量控制器控制气体流量,并在混合气罐中充分混合形成模拟烟气。催化反应器为石英管(长度为 500 mm;内径为 6 mm),用管式炉加热(高度为 340 mm;内径为 20 mm;外径为 200 mm)。温度控制器用来控制催化反应过程中的反应温度(200℃),热电偶可通过插入催化剂床层测量实时温度。催化剂质量为 1.0 g,模拟烟气流量为 200 mL/min。SO<sub>2</sub> 和 NO 进口质量浓度分别为 1 500 mg/m<sup>3</sup> 和 700 mg/m<sup>3</sup>。尾气由多功能烟气分析仪检测。氢氧化钠溶液吸收瓶处理从氧化过程中逸出的气体后释放在空气中。

### 1.2 催化剂的制备

实验使用不同浓度的 KHCO<sub>3</sub>,在超声波(59 kHz, 800 W, 15 min)的辅助下,采用等体积浸渍法预处理电石渣,在 100℃ 下完全干燥。催化剂的粒径大小为 0.4 mm。所得催化剂记为 KCS-X(KHCO<sub>3</sub> 改性电石渣),其中 X 表示 KHCO<sub>3</sub> 浸渍浓度为 X mol/L。未改性的电石渣称为 RCS(原电石渣)。

### 1.3 数据处理

SO<sub>2</sub> 和 NO 去除率的计算式如下:

$$\text{SO}_2 \text{ 去除率} =$$

$$\left[ \frac{C_{\text{进口SO}_2} - C_{\text{出口SO}_2}}{C_{\text{进口SO}_2}} \right] \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{NO 去除率} =$$

$$\left[ \frac{C_{\text{进口NO}} - C_{\text{出口NO}}}{C_{\text{进口NO}}} \right] \times 100\% \quad (2)$$

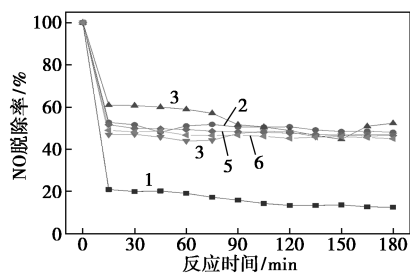
### 1.4 分析方法

利用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪(XRD)对材料进行分析,CuK $\alpha$  辐射(40 kV, 40 mA), 2 $\theta$  范围为 10~90°内,扫描速度为 10°/min,扫描增量为 0.01°。通过 X 射线荧光光谱仪(XRF, EDX-8000, 日本岛津公司生产)进行改性电石渣的元素成分分析。催化剂的微观结构通过 Nova 纳米 Sem450 场发射扫描电镜(SEM)观察。采用 X 射线光电子能谱(XPS, Thermo Scientific K-Alpha)分析样品表面各元素的化学状态。催化剂中的官能团通过傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, NICOLET-IS10)进行分析。材料的比表面积和孔隙性质的数值利用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)方程和 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)方法分别进行计算。原位红外实验在赛默飞 iS50 红外分光光度计上进行,该分光光度计配有 1 个含有 ZnSe 窗口的原位派克红外单元和 1 个液氮冷却的 MCT 探测器。催化剂被磨成粉末,装入电池中。每次实验前,样品在氮气中 60℃ 预处理 0.5 h,去除吸附的杂质。

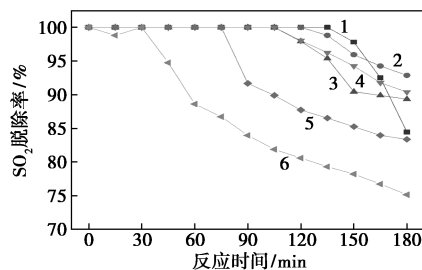
## 2 结果与讨论

### 2.1 KHCO<sub>3</sub> 浓度对 NO 和 SO<sub>2</sub> 去除效果的影响

KHCO<sub>3</sub> 浓度对系统中 KCS 同时脱除 SO<sub>2</sub> 和 NO 的影响如图 2 所示。



(a) 对 NO 脱除率的影响



(b) 对 SO<sub>2</sub> 脱除率的影响

1—RCS; 2—KCS-0.5; 3—KCS-1.0; 4—KCS-1.5;  
5—KCS-2.0; 6—KCS-2.5

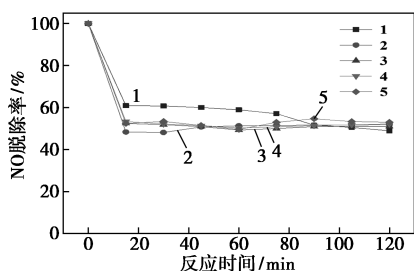
图 2 不同 KHCO<sub>3</sub> 浓度对 KCS 同时去除 NO 和 SO<sub>2</sub> 的影响

注:超声时间为 15 min;超声功率为 800 W。

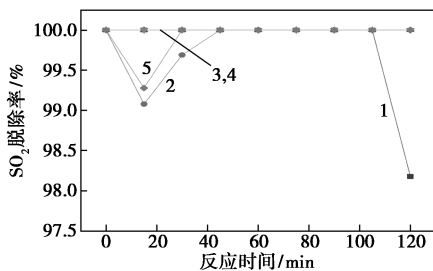
通过  $\text{KHCO}_3$  改性后的电石渣可以提高  $\text{NO}$  和  $\text{SO}_2$  的去除性能和催化剂的吸附能力。从图 2(a) 中可以看出, RCS 对  $\text{NO}$  的去除效率低于 20%, 而经过不同浓度的  $\text{KHCO}_3$  改性后, KCS 对于  $\text{NO}$  的去除效果有明显提高。这是由于电石渣表面含氧官能团的增加<sup>[15]</sup>, 从而促进了  $\text{NO}$  的去除率<sup>[16]</sup>。从图 2(b) 中可以看出, 随着  $\text{KHCO}_3$  浓度的增加, KCS 对  $\text{SO}_2$  的去除效果逐渐降低, 这是由于孔隙的堵塞和表面吸附位点的覆盖所致。结果表明, 钾离子作为电子加速器, 可以引起目标气体的几何结构和电子结构的变化, 导致目标气体活化能的变化<sup>[10,17]</sup>。钾的加入可以提高催化剂的稳定性, 促进晶格氧的转移和氧空位的形成, 因此也提高了催化剂的活性<sup>[11]</sup>。从去除率和稳定性等方面考虑, 最佳浸渍浓度为 1.0 mol/L。采用 1.0 mol/L 的材料在 180 min 内  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}$  的去除率稳定在 90% 和 60%, 吸附能力分别为 70.22 mg/g 和 5.21 mg/g。

### 2.2 超声时间对 $\text{NO}$ 和 $\text{SO}_2$ 去除效果的影响

超声时间对 KCS 同时去除  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}$  的影响如图 3 所示。



(a) 对  $\text{NO}$  脱除率的影响



(b) 对  $\text{SO}_2$  脱除率的影响

1—15 min; 2—30 min; 3—45 min; 4—60 min; 5—90 min

图 3 超声时间对 KCS 同时去除  $\text{NO}$  和  $\text{SO}_2$  的影响

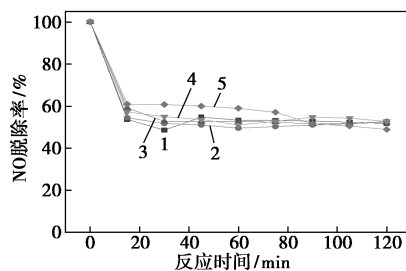
注:  $\text{KHCO}_3$  浓度为 1 mol/L; 超声功率为 800 W。

从图 3 中可以看出, 当超声时间为 15~90 min 时, 120 min 内  $\text{SO}_2$  去除率保持在 98% 以上, 而催化剂对  $\text{NO}$  的去除效果相对显著, 说明催化剂预处理过程中的超声时间对  $\text{SO}_2$  去除率的影响较小。在

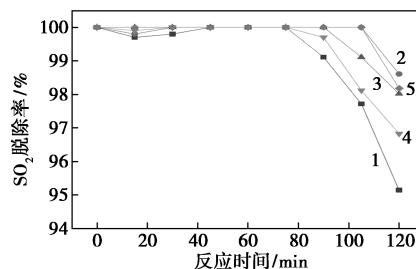
$\text{NO}$  的去除过程中, 超声时间的增加抑制了  $\text{NO}$  的去除。因此, 考虑到  $\text{NO}$  和  $\text{SO}_2$  同时存在, 制样过程中可行的超声时间应为 15 min。

### 2.3 超声功率对 $\text{NO}$ 和 $\text{SO}_2$ 去除效果的影响

超声功率对催化剂体系  $\text{NO}$  和  $\text{SO}_2$  去除率的影响如图 4 所示。



(a) 对  $\text{NO}$  脱除率的影响



(b) 对  $\text{SO}_2$  脱除率的影响

1—240 W; 2—400 W; 3—560 W; 4—720 W; 5—800 W

图 4 不同超声功率对 KCS 同时去除  $\text{NO}$  和  $\text{SO}_2$  的影响

注:  $\text{KHCO}_3$  浓度为 1 mol/L; 超声时间为 15 min。

由图 4(a) 中可以看出, 随着超声功率的增加, 脱硝效率变化范围较小, 说明超声功率对催化剂去除  $\text{NO}$  的影响较小。从图 4(b) 中可以看出, 催化剂对  $\text{SO}_2$  的去除率随着超声功率的增加有明显提升, 说明催化剂制备过程中超声功率的增加能够促进体系中  $\text{SO}_2$  的去除。这是因为超声过程中超声波引发的“空化效应”有充分的能量能够促进活性组分均匀地附着在电石渣孔道内表面<sup>[18-19]</sup>, 并使其向载体孔道更深处负载, 为催化氧化反应提供了更多的活性位点<sup>[20]</sup>。因此, 最佳超声功率为 800 W。

### 2.4 催化剂表征

#### 2.4.1 XRF、XRD 和红外分析

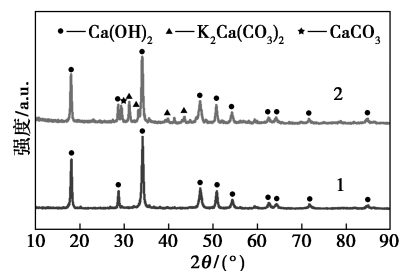
材料的化学组成如表 1 所示。

表 1 材料的化学组成 质量分数/%

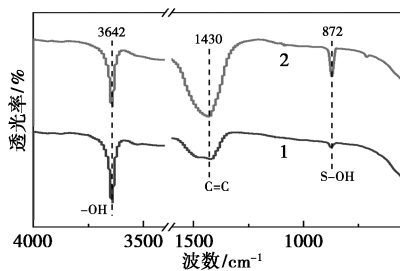
	CaO	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SO}_3$
RCS	94.08	0.124	3.18	1.24	1.06	0.089
KCS-1.0	84.80	12.20	2.11	0	0.66	0.053

从表1中可以看出,RCS的主要成分为CaO(94.08%)、SiO<sub>2</sub>(3.18%)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1.24%)和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1.06%)。原料经过KHCO<sub>3</sub>超声改性后,CaO质量分数降低的同时K<sub>2</sub>O的质量分数增加,而Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和SiO<sub>2</sub>质量分数略有降低。表明超声过程有助于破坏电石渣结构,并促进钾元素的负载。此外,原因是SiO<sub>2</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>都能与Ca(OH)<sub>2</sub>反应。

材料的XRD及FT-IR谱图如图5所示。



(a) XRD 谱图



(b) FT-IR 谱图

1—RCS;2—KCS-1.0

图5 材料的XRD及FT-IR谱图

从图5(a)中可以看出,通过检索标准PDF卡片,RCS中的主要物相为Ca(OH)<sub>2</sub>。与RCS相比,KCS-1.0的Ca(OH)<sub>2</sub>峰强度略有降低,并出现K<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>和CaCO<sub>3</sub>相。表明钾被成功地引入到Ca(OH)<sub>2</sub>的结构中。

从图5(b)中可以看出,RCS在3642 cm<sup>-1</sup>处有1个较强的吸收带,属于O—H的伸缩振动带。1430 cm<sup>-1</sup>处的吸收带属于C=C键。在872 cm<sup>-1</sup>处的吸收被指定为S—OH键。对于KCS-1.0,O—H键强度降低,表明超声处理破坏了电石渣的结构。这一发现与XRD分析相一致。此外,C=C和S—OH峰明显强于RCS中的峰,这为催化提供了活性位点。

#### 2.4.2 SEM和BET分析

材料的SEM图如图6所示。

从图6(a)、图6(c)中可以看出,RCS主要包含2种基本粒子:块状粒子和不规则粒子。块状颗粒表面粗糙,有少量裂纹。从图6(b)和图6(d)中可

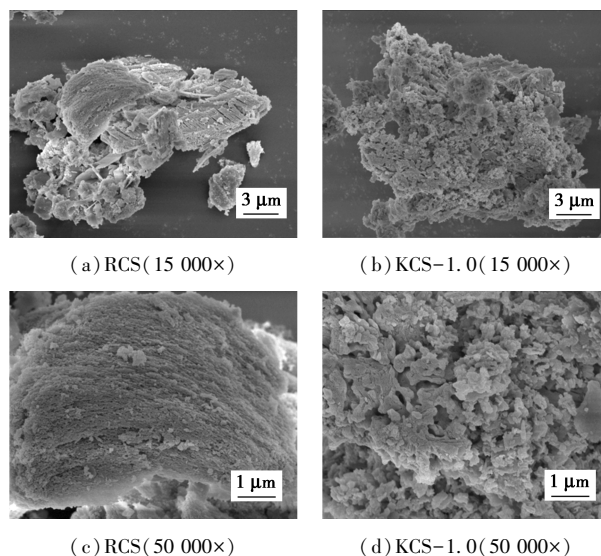


图6 材料的SEM图

以看出,经过超声波处理和钾改性后,KCS-1.0被完全分解成无数不规则、多孔和粗糙的表面成分。

采用N<sub>2</sub>吸附-脱附法计算催化剂的结构参数,结果如表2所示。

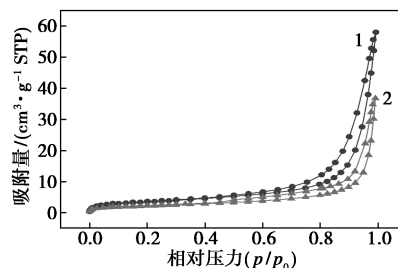
表2 材料的孔隙特征

样品	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔体积/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔径/ nm
RCS	12.506	0.0857	21.321
KCS-1.0	7.915	0.0551	20.426

从表2中可以看出,RCS和KCS-1.0的BET比表面积分别为12.506 m<sup>2</sup>/g和7.915 m<sup>2</sup>/g。显然,KCS-1.0中钾质量分数的加入减少了样品的比表面积。这是因为加入电石渣中钾的化合物与电石渣结合形成了新的物质,产生了团聚现象。

材料的氮气吸附/解吸等温线及孔径分布如图7所示。

从图7(a)中可以看出,等温曲线表现为低压区小幅上升,中压区平缓,高压区快速上升,根据IUPAC分类,属于IV型等温线,滞后环为H3型。结果表明,2种样品均为典型的介孔材料<sup>[21]</sup>。低压下主要是微孔吸附,高压下主要是多层吸附和毛细冷



(a) 催化剂的吸附/解吸等温线

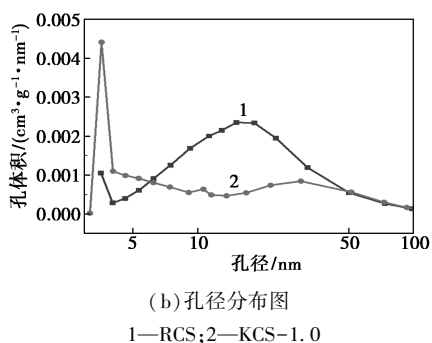
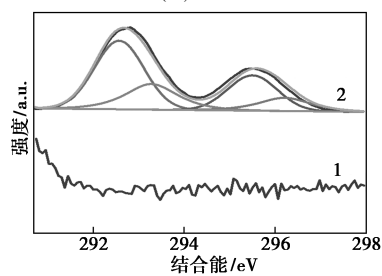
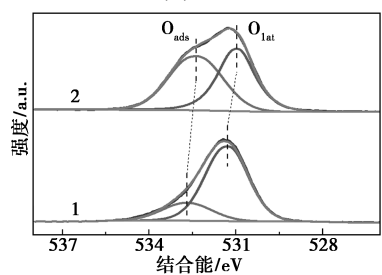
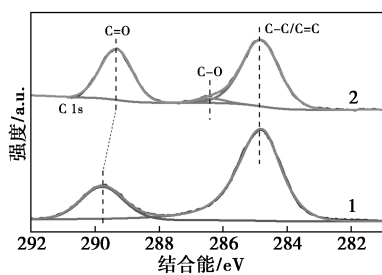


图 7 材料的氮气吸附/解吸等温线及孔径分布

凝。此外, RCS 的吸附体积相对较小, 而 KCS-1.0 的吸附体积急剧增加, 说明与 RCS 相比, 孔隙结构发生了较大的变化。从图 7(b) 中可以看出, RCS 中的孔隙以中孔为主, 并伴有微孔和大孔。而 KCS-1.0 的孔隙结构发展较快。微孔和中孔迅速增加, 孔径分布在 1~4 nm 和 20~50 nm 之间, 表明 KCS-1.0 的孔隙结构进一步发展, 孔径分布峰较大。

### 2.4.3 XPS 分析

催化剂表面性质及其对反应的影响效应通过 XPS 进行表征, 结果如图 8、表 3 所示。



1—RCS; 2—KCS-1.0

图 8 材料的 XPS 谱图

表 3 通过 XPS 分析 C 1s 和 O 1s 的结合能和表面原子质量分数

		参数	RCS	KCS-1.0
C 1s	C—C/C=C	结合能/eV	284.82	284.82
		相对质量分数/%	75.76	59.17
	C—O	结合能/eV	—	286.36
		相对质量分数/%	—	2.96
C=O	结合能/eV	289.75	289.34	
	相对质量分数/%	24.24	37.87	
O 1s	O <sub>lat</sub>	结合能(eV)	531.27	530.94
		相对质量分数/%	78.74	47.64
	O <sub>ads</sub>	结合能/eV	532.69	532.33
		相对质量分数/%	21.26	52.36
O <sub>ads</sub> /(O <sub>ads</sub> +O <sub>lat</sub> )			0.213	0.524

从图 8(a) 中可以看出, 结合能分别为 284.82、286.36 eV 和 289.5 eV 的峰归属于 C—C/C=C、C—O 和 C=O<sup>[22-24]</sup>。从表 3 中可以看出, 相比于 RCS, 经过改性后催化剂 KCS-1.0 的 C—C/C=C 明显减少, 而 C—O 和 C=O 有不同程度的增加。C=O 被认为是吸附酸性气体的典型碱性基团和活性位点<sup>[25]</sup>。因此推测 C=O 作为活性组分参与 NO 和 SO<sub>2</sub> 的催化氧化反应。

从图 8(b) 中可以看出, 531 eV 处附近的峰表示有表面晶格氧(O<sub>lat</sub>)存在, 532 eV 处为表面吸附氧(O<sub>ads</sub>)所对应的峰<sup>[26-28]</sup>。与 RCS 相比, KCS-1.0 中的表面吸附氧含量在经过改性后显著增加。表面吸附氧可以提高反应中的催化活性, 即 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 或—OH 等 O<sub>ads</sub> 物种具有较高的迁移率, 有转化 NO 为 NO<sub>2</sub> 的能力。同时氧化反应速率有明显提升, 能够促进氧化反应的进行<sup>[28-30]</sup>。从表 3 中可以看出, 经过改性后的催化剂, O<sub>ads</sub> 的质量分数从 21.26% 增加到 52.36%, 这是由于改性电石渣表面存在的 KHCO<sub>3</sub> 能够有效促进氧分子的表面吸附<sup>[31]</sup>。同时 O<sub>ads</sub> 的较高迁移效果有益于产生氧空位。因此, 氧空位质量分数与 O<sub>ads</sub>/(O<sub>ads</sub>+O<sub>lat</sub>) 呈正相关<sup>[32-33]</sup>。从表 3 中也可以看出, 经过改性后催化剂中的 O<sub>ads</sub>/(O<sub>ads</sub>+O<sub>lat</sub>) 值从 0.213 增加到 0.524。这间接说明 KHCO<sub>3</sub> 对电石渣的改性作用会促进氧空位的形成。氧空位的形成导致周围原子的重排, 表面氧空位的引入促进了 O<sub>2</sub> 分子的吸附, 从而促进了 SO<sub>2</sub> 和 NO 的协同去除。因此, 催化剂表面吸附氧和氧空位的存在是氧化反应进行的重要部分。从图 8(c) 中可以看出,

经过  $\text{KHCO}_3$  改性后的催化剂表面存在钾的化合物。该物质作为活性组分有效参与改性电石渣和脱硫脱硝的反应。

### 3 结论

(1) 以电石渣为原料,通过超声浸渍  $\text{KHCO}_3$  制备的催化剂对  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}$  均有较好的脱除效果。 $\text{KHCO}_3$  浸渍浓度对脱硫脱硝的活性影响显著。最佳制备条件为: $\text{KHCO}_3$  浸渍浓度为  $1 \text{ mol/L}$ 、超声时间为  $15 \text{ min}$  和超声功率为  $800 \text{ W}$ 。

(2)  $\text{KHCO}_3$  的存在对  $\text{NO}$  和  $\text{SO}_2$  的去除有促进作用,提高超声功率有助于  $\text{NO}$  和  $\text{SO}_2$  的去除,但超声时间的增加抑制电石渣对  $\text{NO}$  的去除。

(3) 通过改性材料表面生成了新的物质  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  和  $\text{CaCO}_3$ ,表面微孔和中孔结构明显增加。改性电石渣表面形成的含氧官能团  $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{O}$  和表面吸附氧是催化氧化脱除  $\text{NO}$  和  $\text{SO}_2$  的关键。

### 参考文献

- [1] Liu Y, Wang Q, Pan J. Novel process of simultaneous removal of nitric oxide and sulfur dioxide using a vacuum ultraviolet (VUV)-Activated  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$  system in a wet VUV-spraying reactor [J]. *Environ Sci Technol*, 2016, 50(23): 12966–12975.
- [2] Zhao Y, Han Y, Chen C. Simultaneous removal of  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}$  from flue gas using multicomposite active absorbent [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 51(11): 480–486.
- [3] 李鹏毅, 张冬冬, 宁平, 等. 磷尾矿脱除二氧化硫的实验研究 [J]. *现代化工*, 2020, 40(8): 93–97.
- [4] Wang H, Yuan B, Hao R, et al. A critical review on the method of simultaneous removal of multi-air-pollutant in flue gas [J]. *Chem Eng J*, 2019, 378: 122155–122221.
- [5] Tong T, Chen J, Xiong S, et al. Vanadium-density-dependent thermal decomposition of  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  on  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  SCR catalysts [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019, 9(14): 3779–3787.
- [6] Xin X, Yingjie L, Changtian L, et al. HCl absorption by  $\text{CaO}/\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  sorbent from  $\text{CO}_2$  capture cycles using calcium looping [J]. *Fuel Process Technol*, 2015, 138: 500–508.
- [7] Wang X, Li Y, Zhang W, et al. Simultaneous  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}$  removal by pellets made of carbide slag and coal char in a bubbling fluidized-bed reactor [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2020, 134: 83–94.
- [8] Cheng J, Zhou J, Liu J, et al. Physicochemical characterizations and desulfurization properties in coal combustion of three calcium and sodium industrial wastes [J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(5): 2506–2516.
- [9] Wang X, Li Y, Shi J, et al. Simultaneous  $\text{SO}_2/\text{NO}$  removal performance of carbide slag pellets by bagasse templating in a bubbling fluidized bed reactor [J]. *Fuel Process Technol*, 2018, 180: 75–86.
- [10] Jiménez R, García X, López T, et al. Catalytic combustion of soot. Effects of added alkali metals on  $\text{CaO-MgO}$  physical mixtures [J]. *Fuel Process Technol*, 2008, 89(11): 1160–1168.
- [11] Yu Q, Li Y, Zou X, et al. Effect of alkali metal promoters on water-gas shift activity over  $\text{Au-Pt/CeO}$  catalyst [J]. *Chinese Journal of Catalysis (Chinese Version)*, 2010, 31(6): 671–676.
- [12] Chen S, Yang R. Mechanism of alkali and alkaline earth catalyzed gasification of graphite by  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  studied by electron microscopy [J]. *Journal of Catalysis*, 1992, 138: 12–23.
- [13] Cerfontain M, Moulijn J. The interaction of  $\text{CO}_2$  and  $\text{CO}$  with an alkali carbonate carbon system studied by in-situ Fourier Transform infrared spectroscopy [J]. *Fuel*, 1986, 65(10): 1349–1355.
- [14] Wang F, Lu G. The effect of K addition on  $\text{Au}/\text{activated carbon}$  for  $\text{CO}$  selective oxidation in hydrogen-rich gas [J]. *Catalysis Letters*, 2007, 115(1–2): 46–51.
- [15] Ding S, Liu Y. Adsorption of  $\text{CO}_2$  from flue gas by novel seaweed-based  $\text{KOH}$ -activated porous biochars [J]. *Fuel*, 2020, 260: 116382–116392.
- [16] Gao F, Tang X, Yi H, et al.  $\text{NiO}$ -modified coconut shell based activated carbon pretreated with  $\text{KOH}$  for the high-efficiency adsorption of  $\text{NO}$  at ambient temperature [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(18): 16593–16603.
- [17] Pecchi G, Cabrera B, Buljan A, et al. Catalytic oxidation of soot over alkaline niobates [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 551: 255–261.
- [18] 邓红, 韦藤幼, 童张法. 超声浸渍法制备吗啉催化剂及其催化性能 [J]. *化工进展*, 2015, 34(2): 425–429.
- [19] 周晓峰, 陈庆龄, 陶跃武, 等. 超声浸渍对费托合成  $\text{Co}/\text{Zr}/\text{SiO}_2$  催化剂性能的影响 [J]. *催化学报*, 2011, 32(7): 1156–1165.
- [20] 范鑫, 林倩, 潘红艳, 等. 超声浸渍制备钒催化剂催化氧化  $\text{SO}_2$  性能的研究 [J]. *应用化工*, 2019, 48(7): 1629–1634.
- [21] Khalfaoui M, Knani S, Hachicha M A, et al. New theoretical expressions for the five adsorption type isotherms classified by BET based on statistical physics treatment [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 263(2): 350–356.
- [22] Alabadi A, Razzaque S, Yang Y, et al. Highly porous activated carbon materials from carbonized biomass with high  $\text{CO}_2$  capturing capacity [J]. *Chem Eng J*, 2015, 281: 606–612.
- [23] Choi E, Choi L, Kim C. Noncovalent functionalization of multi-walled carbon nanotubes with hydroxyl group-containing pyrene derivatives for their composites with polycarbonate [J]. *Carbon*, 2015, 95: 91–99.
- [24] Xiao X, Wang Y, Chen G, et al.  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{activated carbon}$  composites with enhanced electrochemical performances for electrochemical capacitors [J]. *J Alloys Compd*, 2017, 703: 163–173.
- [25] Zhang K, He Y, Wang Z, et al. Multi-stage semi-coke activation for the removal of  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}$  [J]. *Fuel*, 2017, 210: 738–747.
- [26] Wang H, Qu Z, Dong S, et al. Mechanistic investigation into the effect of sulfuration on the  $\text{FeW}$  catalysts for the selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$  [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(8): 7017–7028.

于 MoS<sub>2</sub> 纳米微球在溶液中的良好分散性和光热性能,使得目标凝胶样品可以在近红外光诱导下实现自修复。

### 参考文献

- [1] Wang L L, Xie L B, Zhao W W, *et al.* Oxygen-facilitated dynamic active-site generation on strained MoS<sub>2</sub> during photo-catalytic hydrogen evolution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405: 127028.
- [2] Wang X, Zhang Y W, Si H N, *et al.* Single-atom vacancy defect to trigger high-efficiency hydrogen evolution of MoS<sub>2</sub> [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(9): 4298–4308.
- [3] Jiang K, Luo M, Liu Z X, *et al.* Rational strain engineering of single-atom ruthenium on nanoporous MoS<sub>2</sub> for highly efficient hydrogen evolution [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 1–10.
- [4] Zeng M, Li Y. Recent advances in heterogeneous electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(29): 14942–14962.
- [5] Wang D, Wang Z, Wang C, *et al.* Distorted MoS<sub>2</sub> nanostructures: An efficient catalyst for the electrochemical hydrogen evolution reaction [J]. *Electrochemistry Communications*, 2013, 34: 219–222.
- [6] Liu S, Pan X T, Liu H Y. Two-dimensional nanomaterials for photothermal therapy [J]. *Angewandte Chemie*, 2020, 132(15): 5943–5953.
- [7] Yadav V, Roy S, Singh P, *et al.* 2D MoS<sub>2</sub>-based nanomaterials for therapeutic, bioimaging, and biosensing applications [J]. *Small*, 2019, 15(1): 1803706.
- [8] Xie Z J, Duo Y H, Lin Z T, *et al.* The rise of 2D photothermal materials beyond graphene for clean water production [J]. *Advanced Science*, 2020, 7(5): 1902236.
- [9] Chhowalla M, Shin H S, Eda G, *et al.* The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets [J]. *Nature Chemistry*, 2013, 5(4): 263–275.
- [10] Wang F, Li G, Zheng J, *et al.* Hydrothermal synthesis of flower-like molybdenum disulfide microspheres and their application in electrochemical supercapacitors [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(68): 38945–38954.
- [11] Tenne R. Inorganic nanotubes and fullerene-like nanoparticles [J]. *Nature Nanotechnology*, 2006, 1(2): 103–111.
- [12] Burda C, Chen X, Narayanan R, *et al.* Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes [J]. *Chemical Reviews*, 2005, 105(4): 1025–1102.
- [13] Han L, Dong S J, Wang E K. Transition-metal (Co, Ni, and Fe)-based electrocatalysts for the water oxidation reaction [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(42): 9266–9291.
- [14] Zhou W Y, Liu J Y, Song J Y, *et al.* Surface-electronic-state-modulated, single-crystalline (001) TiO<sub>2</sub> nanosheets for sensitive electrochemical sensing of heavy-metal ions [J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(6): 3386–3394.
- [15] Zhou W, Zou X L, Najmaei S, *et al.* Intrinsic structural defects in monolayer molybdenum disulfide [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(6): 2615–2622.
- [16] Ran C, Wang J, He Y, *et al.* Recent advances in bioinspired hydrogels with environment-responsive characteristics for biomedical applications [J]. *Macromolecular Bioscience*, 2022, 22(6): 2100474.
- [17] Le X X, Lu W, Zhang J W, *et al.* Recent progress in biomimetic anisotropic hydrogel actuators [J]. *Advanced Science*, 2019, 6(5): 1801584.
- [18] Muir V G, Burdick J A. Chemically modified biopolymers for the formation of biomedical hydrogels [J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121(18): 10908–10949.
- [19] Matsuda T, Kawakami R, Namba R, *et al.* Mechanoresponsive self-growing hydrogels inspired by muscle training [J]. *Science*, 2019, 363(6426): 504–508.
- [20] Fu F F, Shang L R, Chen Z Y, *et al.* Bioinspired living structural color hydrogels [J]. *Science Robotics*, 2018, 3(16): eaar8580.
- [21] Zhang X, Huang X, Xue M, *et al.* Hydrothermal synthesis and characterization of 3D flower-like MoS<sub>2</sub> microspheres [J]. *Materials Letters*, 2015, 148: 67–70.
- [22] Ma L, Xu L M, Xu X Y, *et al.* Synthesis and characterization of flower-like MoS<sub>2</sub> microspheres by a facile hydrothermal route [J]. *Materials Letters*, 2009, 63(23): 2022–2024.
- [23] Jaiswal M K, Carrow J K, Gentry J L, *et al.* Vacancy-driven gelation using defect-rich nanoassemblies of 2D transition metal dichalcogenides and polymeric binder for biomedical applications [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(36): 1702037. ■
- [24] Guo M, Liu Q, Zhao P, *et al.* Hydrothermal synthesis and characterization of flower-like MoS<sub>2</sub> microspheres by a facile hydrothermal route [J]. *Materials Letters*, 2009, 63(23): 2022–2024.
- [25] Guo M, Liu Q, Zhao P, *et al.* Hydrothermal synthesis and characterization of flower-like MoS<sub>2</sub> microspheres by a facile hydrothermal route [J]. *Materials Letters*, 2009, 63(23): 2022–2024.
- [26] Guo M, Liu Q, Zhao P, *et al.* Hydrothermal synthesis and characterization of flower-like MoS<sub>2</sub> microspheres by a facile hydrothermal route [J]. *Materials Letters*, 2009, 63(23): 2022–2024.
- [27] Li W, Liu H, Chen Y. Promotional effect of SO<sub>2</sub> on Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the marine NH<sub>3</sub>-SCR reaction [J]. *Chem Eng J*, 2019, 361: 830–838.
- [28] Li S, Wang X, Tan S, *et al.* CrO<sub>3</sub> supported on sargassum-based activated carbon as low temperature catalysts for the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> [J]. *Fuel*, 2017, 191: 511–517.
- [29] Wang C, Wang J, Wang J, *et al.* The effect of sulfate species on the activity of NH<sub>3</sub>-SCR over Cu/SAPO-34 [J]. *Appl Catal, B*, 2017, 204: 239–249.
- [30] Fang N, Guo J, Shu S, *et al.* Enhancement of low-temperature activity and sulfur resistance of Fe<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.2</sub> catalyst for NO removal by NH<sub>3</sub>-SCR [J]. *Chem Eng J*, 2017, 325: 114–123.
- [31] Guo M, Liu Q, Zhao P, *et al.* Promotional effect of SO<sub>2</sub> on Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the marine NH<sub>3</sub>-SCR reaction [J]. *Chem Eng J*, 2019, 361: 830–838.
- [32] Song Z, Wang B, Yang W, *et al.* Simultaneous removal of NO and SO<sub>2</sub> through heterogeneous catalytic oxidation-absorption process using magnetic Fe<sub>2.5</sub>M<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub> (M = Fe, Mn, Ti and Cu) catalysts with vaporized H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [J]. *Chem Eng J*, 2020, 386: 123883–123930.
- [33] Chen L, Xu Z, He C, *et al.* Gas-phase total oxidation of nitric oxide using hydrogen peroxide vapor over Pt/TiO<sub>2</sub> [J]. *Appl Surf Sci*, 2018, 457: 821–830. ■

(上接第 139 页)