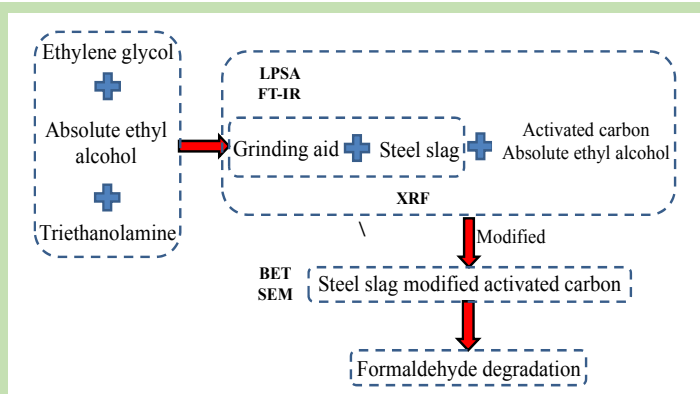


Preparation of steel slag modified activated carbon and its formaldehyde degradation performance

Hao ZHANG^{1,2*}, Yuandi XU¹, Lei ZHANG¹, Xiuyu LIU¹

1. School of Civil Engineering and Architecture, Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui 243032, China
2. Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction and Resources Recycling (Anhui University of Technology), Ministry of Education, Ma'anshan, Anhui 243002, China

Abstract: Steel slag ultrafine powder was prepared with steel slag and grinding aid, it was used to modify activated carbon to obtain steel slag modified activated carbon. The influences of types of steel slag, amount of grinding aid and amount of steel slag ultrafine powder on formaldehyde degradation performance of steel slag modified activated carbon were studied. Chemical composition of steel slag, particle size distribution and structure of steel slag ultrafine powder, and microstructure of steel slag



modified activated carbon were characterized by XRF, LPSA, FT-IR, BET and SEM, respectively. The results showed that the steel slag modified activated carbon prepared under the conditions of steel slag was hot braised slag, amount of grinding aid (ethylene glycol, triethanolamine and absolute ethyl alcohol mixed with volume ratio 1:1:1) was 6 g, amount of steel slag ultrafine powder was 10 g, amount of activated carbon was 30 g and amount of absolute ethyl alcohol was 50 g had good formaldehyde degradation performance, degradation rate of formaldehyde after 12 h was 60.9%. The high contents of Fe₂O₃ and MnO in hot braised slag were conducive to formaldehyde enrichment and catalytic degradation in activated carbon with porous structure. Appropriate amount of grinding aid could significantly reduce the particle size and improve the particle size distribution uniformity of steel slag ultrafine powder, which was beneficial to increase the contact area of steel slag ultrafine powder, activated carbon and formaldehyde. Appropriate amount of steel slag ultrafine powder could offset activated carbon adsorption performance decline due to the decrease of porosity and specific surface area, improve the formaldehyde degradation performance of steel slag modified activated carbon.

Key words: steel slag; activated carbon; modified; formaldehyde; degradation

收稿: 2019-02-13, 修回: 2019-03-31, 网络发表: 2019-04-08, Received: 2019-02-13, Revised: 2019-03-31, Published online: 2019-04-08

基金项目: 中国博士后科学基金资助项目(编号: 2017M612051); 高校优秀青年骨干人才国外访学研修项目(编号: gxgwx2018021); 安徽省博士后研究人员科研活动经费资助项目(编号: 2017B168); 安徽省省级大学生创新创业训练计划项目(编号: 201710360213); 国家级大学生创新创业训练计划项目(编号: 201810360072)

作者简介: 张浩(1982-), 男, 江苏省南京市人, 博士, 副教授, 从事环保型建筑节能材料、冶金固废资源利用研究, Tel: 18755512282, E-mail: fengxu19821018@163.com.

引用格式: 张浩, 徐远迪, 张磊, 等. 钢渣改性活性炭的制备及其降解甲醛性能. 过程工程学报, 2019, 19(6): 1228-1233.

Zhang H, Xu Y D, Zhang L, et al. Preparation of steel slag modified activated carbon and its formaldehyde degradation performance (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2019, 19(6): 1228-1233, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219132.

钢渣改性活性炭的制备及其降解甲醛性能

张浩^{1,2*}, 徐远迪¹, 张磊¹, 刘秀玉¹

1. 安徽工业大学建筑工程学院, 安徽 马鞍山 243032

2. 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室(安徽工业大学), 安徽 马鞍山 243002

摘要: 以钢渣和助磨剂(乙二醇、三乙醇胺和无水乙醇按体积比 1:1:1 混合)制备钢渣超细粉, 用其对活性炭进行改性处理, 获得钢渣改性活性炭, 研究了钢渣种类、助磨剂用量和钢渣超细粉用量对钢渣改性活性炭降解甲醛性能的影响, 分析了钢渣的化学成分、钢渣超细粉的粒度分布及结构、钢渣改性活性炭的微观结构。结果表明, 450 g 热闷渣与 6 g 助磨剂制备的钢渣超细粉用量 10 g、活性炭 30 g、无水乙醇 50 g 制备的钢渣改性活性炭具有良好的降解甲醛性能, 12 h 后甲醛降解率为 60.9%。热闷渣中 Fe_2O_3 和 MnO 含量高, 有利于甲醛在具有孔结构的活性炭中富集与催化降解; 适量的助磨剂可显著减小钢渣超细粉的粒径, 改善其粒度分布均匀程度, 有利于增加钢渣超细粉与活性炭、甲醛的接触面积; 可抵消由于活性炭孔隙率与比表面积降低导致的吸附性能下降, 提高钢渣改性活性炭降解甲醛的性能。

关键词: 钢渣; 活性炭; 改性; 甲醛; 降解

中图分类号: X753

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2019)06-1228-06

1 前言

人大约 80% 的时间是在室内度过的, 室内环境质量直接影响居民的身体健康^[1,2]。随着社会与经济的发展, 人们对建筑保温绝热性能与室内装饰美化的要求越来越高, 造成室内环境通风效果下降、挥发性有机化合物浓度提高、室内空气质量变差^[3,4]。除苯系物外, 甲醛被从挥发性有机化合物中单列出来, 是室内空气中典型的污染物之一, 其具有较高的毒性, 在我国有毒化学品优先控制名单中高居第二位^[5], 已成为研究室内空气品质的焦点。

目前治理室内空气中甲醛的方法主要包括生物方法、吸附法、臭氧氧化法、光催化氧化法等。由于活性炭具有发达的孔结构和丰富的比表面积, 其吸附性能对去除有机化合物有明显优势, 被广泛用于处理室内空气污染物^[6,7]。但活性炭也存在寿命短、易造成室内环境二次污染的问题, 因此需用金属氧化物对活性炭进行改性, 以提高其去除有机化合物的能力, 尤其是降解甲醛的能力。金属氧化物如 V_2O_5 、 MnO_2 、 CuO 和 Fe_2O_3 等均可对活性炭改性, 如 V_2O_5 改性活性炭可发生 Eley-Rideal (E-R) 和 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 反应, 有利于提高活性炭的低温催化性能; MnO_2 改性为活性炭提供了更多化学吸附氧的机会, 有利于提高活性炭的活性; CuO 改性为活性炭提供了更多的氧活性基团, 有利于提高活性炭的催化还原性能; Fe_2O_3 改性为活性炭提供了磁性吸附能力, 有利于提高活性炭的吸附性能^[8-11]。上述研究虽然可提高活性炭降解甲醛的性能, 但也导致制备成本增加, 极大地限制了其应用范围^[12-14]。钢渣是炼钢过程中产生的固体废弃物, 其大量堆

积不仅

占用大量土地, 而且污染环境, 给钢铁企业与社会带来严重的负担^[15,16]。钢渣中主要矿物相为硅酸三钙、硅酸二钙、钙镁橄榄石、铁铝酸钙及硅、镁、铁、锰、磷的氧化物形成的固熔体, 还含有少量游离氧化钙及金属铁等^[17], 利用钢渣中具有催化性能的金属氧化物对活性炭进行改性, 不仅能解决改性活性炭成本高的问题, 而且可以高附加值利用钢渣, 实现以废治危。

本工作用钢渣与助磨剂制备钢渣超细粉, 并用其对活性炭进行改性, 获得钢渣改性活性炭, 研究了钢渣种类、助磨剂用量和钢渣超细粉用量对改性活性炭降解甲醛性能的影响, 对钢渣的化学成分、钢渣超细粉的粒度分布及结构、钢渣改性活性炭的微观结构进行分析, 以揭示钢渣改性活性炭降解甲醛的作用机理, 以期开发一条高附加值利用钢渣的新途径。

2 实验

2.1 材料与试剂

助磨剂自制(乙二醇、三乙醇胺和无水乙醇按体积比 1:1:1 混合), 钢渣为滚筒渣、脱硫渣和热闷渣(宝钢钢铁集团有限公司), 活性炭(成都科霖环保科技有限公司), 盐酸(HCl)、无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)、乙二醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)、三乙醇胺($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$)均为分析纯(国药集团化学试剂有限公司), 甲醛标准溶液(CH_2O , 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂), 实验用水为去离子水。

2.2 实验设备与分析仪器

HJC-1 型环境测试舱(上海步青建筑科技发展有限公司), FA2204B 型分析天平(上海精科实业有限公司),

XQM-4L 型变频行星式球磨机(南京科析实验仪器研究所), JY92-II 型超声波细胞破碎仪(宁波新芝生物科技股份有限公司), PHS-3C 型 pH 计酸度计(上海仪电科学仪器股份有限公司), GD66-1 型鼓风干燥箱(北京实验设备厂), XCSL-16-12Y 型中温实验炉(洛耐院仪器设备制造公司), GDYQ-201MB 型多功能甲醛氮测定仪(精度 0.001 mg/m³, 长春吉大小天鹅仪器有限公司), ARLAdvant'X IntellipowerTW3600 型扫描型 X 射线荧光光谱仪(XRF, 美国赛默飞世尔科技公司), LS-POP(9)型激光粒度仪(LPSA, 珠海欧美克仪器有限公司), Nicolet6700 型傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR, 美国尼高力公司), Autosorb-1 型比表面积及孔径测定仪(BET, 美国康塔仪器公司), NANO SEM430 型场发射扫描电子显微镜(SEM, 美国 FEI 公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 钢渣改性活性炭的制备

钢渣超细粉制备: 称取 450 g 钢渣与一定量助磨剂混合, 用变频行星式球磨机以转速 600 r/min 粉磨 120 min, 获得钢渣超细粉。

钢渣改性活性炭前驱体制备: 称取一定量钢渣超细粉与 100 g 去离子水混合, 用功率 400 W 的超声波细胞破碎仪超声分散 30 min, 得钢渣超细粉溶液; 滴加盐酸调节 pH 值至 5.5, 加入 30 g 活性炭与 50 g 无水乙醇, 用功率 600 W 的超声波细胞破碎仪超声分散 120 min, 获得钢渣改性活性炭前驱体。

钢渣改性活性炭制备: 将钢渣改性活性炭前驱体放入 80 ℃ 的鼓风干燥箱烘干, 用 300 ℃ 的中温实验炉焙烧 15 min, 得钢渣改性活性炭。

2.3.2 钢渣改性活性炭分析

钢渣改性活性炭对甲醛的降解性能根据《室内装饰装修材料人造板及其制品中甲醛释放限量》(GB18580-2017), 采用环境测试舱法^[18,19]进行测试。取 0.5 mg 甲

醛标准溶液滴加在培养皿上, 放入环境测试舱中, 使甲醛充分挥发, 甲醛气体浓度为 0.5 mg/m³; 将 30 g 钢渣改性活性炭分散于直径 150 mm 的培养皿中, 放入环境测试舱底部, 设定环境测试舱温度为(23±1)℃, 相对湿度为 45%±5%, 空气交换率为(0±0.02) times/h, 表面空气流速为 0.1~0.3 m/s, 每 1 h 采样 1 次, 用多功能甲醛氮测定仪分析甲醛浓度, 共 12 h。

用 XRF 分析钢渣超细粉的化学成分, 用 LPSA 分析钢渣超细粉的粒径分布, 用 FT-IR 分析钢渣超细粉的结构, 用 BET 分析钢渣改性活性炭的孔结构, 用 SEM 分析钢渣改性活性炭的微观形貌。

3 结果与讨论

3.1 钢渣种类对降解甲醛性能的影响

未改性活性炭降解甲醛, 12 h 后甲醛降解率仅为 38.1%; 用滚筒渣、脱硫渣和热闷渣改性的活性炭降解甲醛性能大幅提高, 12 h 后甲醛降解率分别为 54.5%, 43.8%和 60.9%。用热闷渣改性的活性炭降解甲醛的性能最优, 而用脱硫渣改性的活性炭降解甲醛的性能最差, 表明钢渣的化学成分对改性活性炭降解甲醛的性能有重要影响。

表 1 为钢渣的化学成分, 可以看出滚筒渣、脱硫渣和热闷渣的主要化学成分均为 CaO, Fe₂O₃, SiO₂, MgO, MnO, P₂O₅ 和 Al₂O₃, 其中 CaO 与 SiO₂ 为胶凝物质^[20], MgO 与 Al₂O₃ 属于耐火物质^[21], P₂O₅ 属于营养物质^[22], Fe₂O₃ 与 MnO 属于催化物质, 因此钢渣的化学成分中只有 Fe₂O₃ 和 MnO 可提高活性炭的性能。热闷渣与滚筒渣中 Fe₂O₃ 和 MnO 含量较高, 用其改性活性炭, 有利于对甲醛吸附降解与催化降解, 这是因为 Fe₂O₃ 可有效提高活性炭的吸附能力, 利于甲醛在具有孔结构的活性炭中富集^[23]; MnO 对富集在活性炭孔内的甲醛有催化降解作用, 可提高降解甲醛的性能^[24]。

表 1 钢渣的化学成分
Table 1 Chemical composition of steel slag

Steel slag	Content/wt%											
	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	MnO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O	S	Others
Roller slag	47.56	22.00	13.45	8.34	2.41	2.30	2.18	0.84	0.28	0.16	0.03	0.45
Desulfurized slag	58.66	14.25	12.82	3.89	1.22	0.50	4.65	0.44	0.19	1.06	1.25	1.07
Hot braised slag	44.08	26.31	10.41	6.02	2.79	2.40	6.38	0.71	0.24	0.14	0.08	0.44

3.2 助磨剂用量对降解甲醛性能的影响

钢渣为热闷渣, 助磨剂用量分别为 0, 3, 6 和 9 g 制备钢渣超细粉。取 10 g 钢渣超细粉改性活性炭, 用其降解甲醛。结果表明, 热闷渣改性活性炭降解甲醛的性能随助磨剂用量增加先大幅增加后趋向稳定, 用助磨剂用量分别为 0, 3, 6 和 9 g 制备的钢渣超细粉改性活性炭降

解甲醛, 12 h 后甲醛降解率分别为 45.3%, 54.6%, 60.9% 和 62.2%。助磨剂用量大于 6 g 所制钢渣超细粉改性的活性炭对甲醛的降解率 12 h 后达 60.0%以上, 表明助磨剂用量影响钢渣超细粉的粒度分布, 从而影响钢渣改性活性炭降解甲醛的性能。

表 2 为不同助磨剂用量下钢渣超细粉的粒度分布,

其中 d_{90}/d_{10} 为粒度分布宽度比系数, $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ 为粒径分布宽度, 粒度分布宽度比系数和粒径分布宽度越大, 钢渣超细粉的粒度分布越均匀。可以看出添加助磨剂能显著减小钢渣超细粉的粒径, 改善钢渣超细粉粒度分布均匀程度, 有利于提高钢渣超细粉的比表面积, 增加钢渣超细粉与活性炭、甲醛的作用面积, 从而提高钢渣改性活性炭对甲醛的吸附降解作用与催化降解作用。助磨剂用量为 6~9 g 时, 钢渣超细粉的粒径及其分布均匀程度无明显变化, 这是因为钢渣主要由钙、铁、硅、镁和少量铝、锰、磷等的氧化物组成, 含少量游离氧化钙及金属铁等, 所以钢渣中存在一定的难磨性物质, 导致助磨剂对钢渣超细粉的助磨效果有限。

表 2 钢渣超细粉的粒度分布

Table 2 Particle size distribution of steel slag ultrafine powder

Grinding aid/g	Particle size/ μm			d_{90}/d_{10}	$(d_{90}-d_{10})/d_{50}$
	d_{90}	d_{50}	d_{10}		
0	51.79	21.78	4.74	10.93	2.16
3	19.15	8.17	1.81	10.58	2.12
6	11.60	4.96	1.13	10.27	2.11
9	9.36	3.97	1.02	9.18	2.10

Note: d_{90} , d_{50} , d_{10} . The particle sizes of cumulative volume fraction are 90%, 50% and 10%, respectively.

图 1 为钢渣超细粉的红外光谱, 可以看出, 与未添加助磨剂相比, 助磨剂用量为 6 g 的钢渣超细粉在 1400 cm^{-1} 处的 C-S-H 凝胶特征吸收峰和 960 cm^{-1} 处的沸石相特征吸收峰均明显增强, 表明以乙二醇、三乙醇胺和无水乙醇配制的助磨剂有利于钢渣中凝胶物质与玻璃体粉磨化, 减小钢渣超细粉的粒径; 3600 cm^{-1} 处新增 N-H 伸缩振动特征吸收峰, 表明助磨剂的官能团已吸附在钢渣表面, 有利于改善钢渣超细粉粒度分布均匀程度。

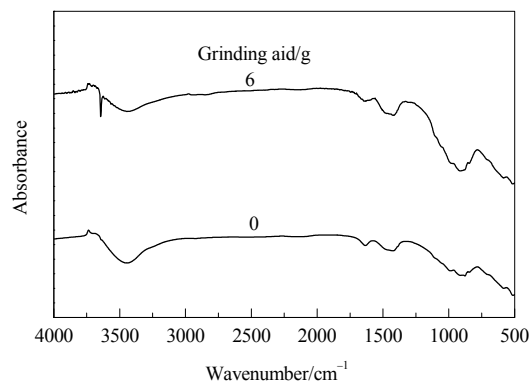


图 1 钢渣超细粉的红外光谱
Fig.1 FT-IR spectra of steel slag ultrafine powder

3.3 钢渣超细粉用量对降解甲醛性能的影响

钢渣为热闷渣、助磨剂用量为 6 g 制备钢渣超细粉。

用 5, 10 和 15 g 钢渣超细粉改性活性炭, 降解甲醛。钢渣改性活性炭降解甲醛的性能随钢渣超细粉用量增加先大幅增加后小幅降低, 12 h 后甲醛降解率分别为 44.6%, 60.9%和 52.3%。钢渣超细粉用量为 10 g 时, 钢渣改性活性炭降解甲醛性能最优, 表明钢渣超细粉用量影响钢渣改性活性炭的结构, 从而影响其降解甲醛的性能。

表 3 为钢渣改性活性炭的孔结构, 可以看出, 随钢渣超细粉用量增加, 钢渣改性活性炭的孔隙率和比表面积降低, 平均孔径小幅增加。这是因为钢渣超细粉平均孔径大于活性炭平均孔径, 钢渣超细粉已被活性炭包裹, 但微米级钢渣超细粉不可能进入活性炭的纳米孔内。钢渣超细粉用量为 10 g 时, 钢渣改性活性炭降解甲醛的性能最优, 这是因为钢渣中含 Fe_2O_3 和 MnO , 对甲醛有良好的吸附降解作用与催化降解作用, 可提高钢渣改性活性炭降解甲醛的性能, 适量钢渣超细粉可抵消活性炭孔隙率和比表面积降低导致的吸附性能下降。进一步增加钢渣超细粉用量, 由于活性炭比表面积固定, 过量的钢渣超细粉团聚, 不仅降低了钢渣超细粉与活性炭、甲醛的接触面积, 且破坏了活性炭特有的微孔结构, 导致钢渣改性活性炭降解甲醛的性能降低。

表 3 钢渣改性活性炭的孔结构

Table 3 Pore structure of steel slag modified activated carbon

Steel slag ultrafine powder/g	Porosity /(cm^3/g)	Specific surface area/(m^2/g)	Average pore size/ μm
5	0.26	359	2.33
10	0.24	317	2.48
15	0.18	236	2.56

图 2 为钢渣改性活性炭的微观形貌, 可以看出未改性活性炭呈较大的块状; 钢渣超细粉用量为 5 g 时, 改性活性炭的粒径与结构未发生显著变化, 钢渣超细粉无散落现象; 钢渣超细粉用量为 10 g 时, 改性活性炭的粒径明显减小, 块体减小, 但钢渣超细粉无散落现象, 表明钢渣超细粉已被活性炭包裹; 钢渣超细粉用量为 15 g 时, 改性活性炭的粒径进一步降低, 块状结构破坏严重, 钢渣超细粉散落且团聚。

3.4 机理分析

根据以上结果综合分析可知, 一方面, 随钢渣超细粉用量增加, 钢渣改性活性炭的孔隙率和比表面积呈降低趋势, 平均孔径较稳定且小幅增加, 为 $2.33\sim2.56\text{ }\mu\text{m}$, 微米级钢渣超细粉不可能进入活性炭的纳米孔, 活性炭利用丰富的孔结构对甲醛进行物理吸附降解; 另一方面, 随钢渣超细粉用量增加, 钢渣改性活性炭的粒径减小, 块状结构被破坏, 活性炭包裹钢渣超细粉。钢渣改性活性炭降解甲醛性能提高的原因是, 一方面钢渣超细

粉中的 Fe_2O_3 可提高活性炭对甲醛的物理吸附；另一方面钢渣超细粉中的 MnO 能促使活性炭对甲醛进行催化

降解，钢渣改性活性炭降解甲醛性能提高是物理吸附与催化降解协同作用的结果。

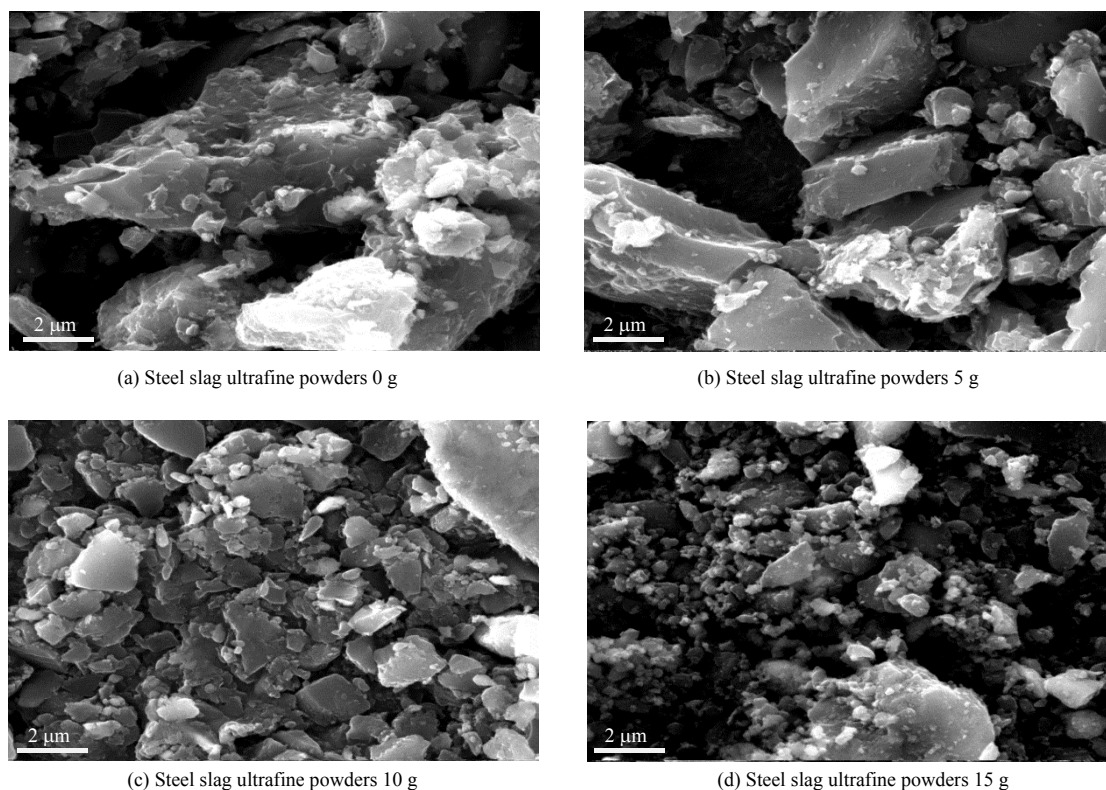


图 2 不同钢渣超细粉用量下钢渣改性活性炭的微观形貌

Fig 2 Microstructure of steel slag modified activated carbon with different amounts of steel slag ultrafine powder

4 结 论

用钢渣与助磨剂(乙二醇、三乙醇胺和无水乙醇按体积比 1:1:1 混合)制备钢渣超细粉, 用其改性活性炭获得钢渣改性活性炭, 研究了钢渣种类、助磨剂用量和钢渣超细粉用量对钢渣改性活性炭降解甲醛性能的影响, 得到如下结论:

(1) 热闷渣 450 g、助磨剂 6 g 制备的钢渣超细粉用量为 10 g、活性炭用量为 30 g、无水乙醇用量为 50 g 时所制钢渣改性活性炭具有良好的降解甲醛性能, 12 h 后甲醛降解率为 60.9%。

(2) 热闷渣中 Fe_2O_3 和 MnO 含量高, Fe_2O_3 可有效提高活性炭的吸附能力, 有利于甲醛在具有孔结构的活性炭中富集, MnO 对富集在活性炭孔内的甲醛具有催化降解作用。

(3) 适量的助磨剂可显著减小钢渣超细粉的粒径, 改善钢渣超细粉粒度分布均匀程度, 有利于提高钢渣超细粉的比表面积, 增加钢渣超细粉与活性炭、甲醛的作用面积。

(4) 钢渣超细粉对甲醛具有吸附降解作用与催化降解作用, 适量的钢渣超细粉可抵消活性炭孔隙率和比表面积降低导致的吸附性能下降, 提高降解甲醛的性能。

参考文献

- [1] Chen L, Yin S F, Luo S L, et al. $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{BiOI}$ photocatalysts with heterojunctions highly efficient for visible-light treatment of dye-containing wastewater [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(19): 6760–6768.
- [2] Jing L Q, Xin B F, Yuan F L, et al. Effects of surface oxygen vacancies on photophysical and photochemical processes of Zn-doped TiO_2 nanoparticles and their relationships [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(36): 17860–17865.
- [3] Tojo S, Tachikawa T, Fujtsuka M, et al. Iodine-doped TiO_2 photocatalysts: correlation between band structure and mechanism [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(38): 14948–14954.
- [4] Zhao D, Peng T Y, Liu M, et al. Fabrication, characterization and photocatalytic activity of Gd^{3+} -doped titania nanoparticles with mesostructure [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 114: 166–174.
- [5] Hsu N Y, Chen P Y, Chang H W, et al. Changes in profiles of airborne fungi in flooded homes in southern Taiwan after Typhoon Morakot [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(9): 1677–1682.
- [6] 张浩, 黄新杰, 宗志芳, 等. 基于吸附性能的生物基活性炭制备方案的响应面法优化 [J]. *材料工程*, 2017, 45(6): 67–72.

- Zhang H, Huang X J, Zong Z F, et al. Optimization of preparation program for biomass based porous active carbon by response surface methodology based on adsorptive property [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2017, 45(6): 67–72.
- [7] 张浩. 基于傅里叶红外光谱的生物质环境协调功能材料制备机理及性能研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(2): 412–415.
- Zhang H. Study on preparation mechanism and property of biomass environmental coordination function material with Fourier transform infrared spectrum [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(2): 412–415.
- [8] Sun D K, Liu Q Y, Liu Z Y, et al. An *in situ* DRIFTS study on SCR of NO with NH₃, over V₂O₅/AC surface [J]. *Catalysis Letters*, 2009, 132(1/2): 122–126.
- [9] Huang B, Huang R, Jin D, et al. Low temperature SCR of NO with NH₃, over carbon nanotubes supported vanadium oxides [J]. *Catalysis Today*, 2007, 126(3/4): 279–283.
- [10] Wang J P, Zheng Y, Liu L L, et al. *In situ* DRIFTS investigation on the SCR of NO with NH₃, over V₂O₅, catalyst supported by activated semi-coke [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 313(13): 660–669.
- [11] Chuang K H, Lu C Y, Wey M Y, et al. NO removal by activated carbon-supported copper catalysts prepared by impregnation, polyol, and microwave heated polyol processes [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2011, 397(1): 234–240.
- [12] Fang N J, Guo J X, Shu S, et al. Influence of textures, oxygen-containing functional groups and metal species on SO₂ and NO removal over Ce–Mn/NAC [J]. *Fuel*, 2017, 202: 328–337.
- [13] Yao G H, Gui K T, Wang F. Low-temperature De-NO_x by selective catalytic reduction based on iron-based catalysts [J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2010, 33(7): 1093–1098.
- [14] Ding J, Zhong Q, Zhang S L. Catalytic efficiency of iron oxides in decomposition of H₂O₂, for simultaneous NO_x, and SO₂, removal: effect of calcination temperature [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014, 393(18): 222–231.
- [15] Kumar S, Kumar R, Bandopadhyay A, et al. Mechanical activation of granulated blast furnace slag and its effect on the properties and structure of portland slag cement [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2008, 30(8): 679–685.
- [16] Ramezani-pour A A, Kazemian A, Moghaddam M A, et al. Studying effects of low-reactivity GGBFS on chloride resistance of conventional and high strength concretes [J]. *Materials & Structures*, 2016, 49(7): 2597–2609.
- [17] Morel F, Bounor-Legaré V, Espuche E, et al. Surface modification of calcium carbonate nanofillers by fluoro- and alkyl-alkoxysilane: consequences on the morphology, thermal stability and gas barrier properties of polyvinylidene fluoride nanocomposites [J]. *European Polymer Journal*, 2012, 48(5): 919–929.
- [18] 张浩. 基于光催化性能的 Cu–Ce/TiO₂ 湿性能 [J]. *材料工程*, 2018, 46(1): 114–118.
- Zhang H. Cu–Ce/TiO₂ moisture performance based on photocatalytic performance [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2018, 46(1): 114–118.
- [19] Zhang H, Fang Y. Temperature dependent photoluminescence of surfactant assisted electrochemically synthesized ZnSe nanostructures [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 781: 201–208.
- [20] 张浩, 王林, 龙红明. 基于 XRD 与 FTIR 的碱钢渣胶凝材料复合激发机理研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2018, 38(7): 2302–2306.
- Zhang H, Wang L, Long H M. Study on composite activating mechanism of alkali steel slag cementations materials by XRD and FTIR [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018, 38(7): 2302–2306.
- [21] 张浩, 王智懿. 纳米材料在钢结构防火涂料中的应用及前景 [J]. *涂料工业*, 2012, 42(6): 76–79.
- Zhang H, Wang Z Y. Applications and prospect of nano materials in fireproofing coatings for steel structures [J]. *Paint & Coatings Industry*, 2012, 42(6): 76–79.
- [22] 张浩, 杨刚, 刘秀玉, 等. 钢渣微粉对牛粪厌氧发酵产沼气的影响 [J]. *非金属矿*, 2016, 39(5): 45–48.
- Zhang H, Yang G, Liu X Y, et al. Influences of steel slag powder on anaerobic fermentation of cattle manure for biogas yield [J]. *Non-Metallic Mines*, 2016, 39(5): 45–48.
- [23] Fu Y L, Zhang Y F, Li G Q, et al. NO removal activity and surface characterization of activated carbon with oxidation modification [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2017, 90(5): 813–823.
- [24] Guo Y Y, Li Y R, Zhu T Y, et al. Investigation of SO₂ and NO adsorption species on activated carbon and the mechanism of NO promotion effect on SO₂ [J]. *Fuel*, 2015, 143: 536–542.