



赵亭嫚,杜佳达,杨旭,等. 猪粪生物质炭低温 SCR 催化剂制备及其性能研究[J].能源环境保护,2022,36(3):56-62.

ZHAO Tingman,DU Jiada,YANG Xu,et al. The preparation of low temperature SCR catalysts from swine manure biochar and its properties[J]. Energy Environmental Protection,2022,36(3):56-62.

移动扫码阅读

猪粪生物质炭低温 SCR 催化剂制备及其性能研究

赵亭嫚¹,杜佳达¹,杨旭²,唐邱锜¹,李文健³,单胜道¹,平立凤¹,施赞^{1,*}

(1.浙江科技学院 环境与资源学院 浙江省废弃生物质循环利用和生态处理重点实验室,浙江 杭州 310000;2.安吉竹墨新材料科技有限公司,浙江 湖州 313399;3.金华生物质产业科技研究院,浙江 金华 321000)

摘要:利用猪粪生物质炭制备了 SM700、SM700A 和 Mn/SM700A 三种催化剂,考察了猪粪生物质炭催化剂的低温 SCR 脱硝性能,分析了硝酸处理和负载 Mn 对催化剂性能的影响,采用多种方法表征了不同催化剂的物理化学特性。结果表明:与 SM700 相比,SM700A 的比表面积和总孔容增加,平均孔径和灰分含量降低;负载 Mn 后,催化剂的比表面积和总孔容进一步增大。Mn/SM700A 的 NH₃-SCR 活性最高,150 ℃ 时的氮氧化物转化率、氮气选择性和氨气消耗率分别为 63%,97% 和 77%。与 SM700A 催化剂相比,Mn/SM700A 催化剂的表面吸附氧的含量明显增多,O_α/O_β显著增加;负载的 Mn 离子在催化剂表面分散均匀,Mn⁴⁺/Mn³⁺具有较强氧化还原能力,从而促使 Mn/SM700A 表现出较高的催化活性。

关键词:猪粪;生物质炭;低温 SCR;催化剂

中图分类号:X705;X701 文献标识码:A 文章编号:1006-8759(2022)03-0056-07

The preparation of low temperature SCR catalysts from swine manure biochar and its properties

ZHAO Tingman¹,DU Jiada¹,YANG Xu²,TANG Qiuqi¹,LI Wenjian³,SHAN Shengdao¹,PIN Lifeng¹,SHI Yun^{1,*}

(1.Recycling and Eco-treatment of Waste Biomass of Zhejiang Province, School of Environmental and Natural Resources, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310000, China; 2. Anji Zhumo New Material Technology Co., Ltd., Huzhou 313399, China; 3. Jinhua Biomass Industry Science and Technology Research Institute, Jinhua 321000, China)

Abstract: Three kinds of catalysts, SM700, SM700A and Mn/SM700A, were prepared from swine manure biochar to study their SCR performance at low temperature. The effects of nitric acid treatment and Mn loading on the performance of the catalysts were analyzed. The physicochemical properties of the catalysts were studied by various characterization methods. The results showed that compared with SM700, the specific surface area and total pore volume of SM700A increased, while its average pore size and ash content decreased. When loaded with Mn, the specific surface area and total pore volume of SM700A increased more obviously. Mn/SM700A had the highest activity for NH₃-SCR with 63% NO_x conversion, 97% N₂ selectivity and 77% NH₃ consumption at 150 ℃. Compared with SM700A, the adsorbed oxygen content on the surface of Mn/SM700A catalyst and O_α/O_β increased significantly.

收稿日期:2021-12-19;责任编辑:金丽丽
基金项目:浙江省重点研发计划项目(2019C02061);浙江省重点研发计划择优委托项目(2020C01017);浙江科技学院青年科学基金项目(2021QN037)
第一作者简介:赵亭嫚(1999-),女,四川绵阳人,硕士,主要研究方向为炭化设备及催化剂开发。E-mail:1365182873@qq.com
通讯作者简介:施赞(1989-),男,云南昆明人,博士,主要研究方向为生物炭制备工艺及设备开发和脱硝催化剂研发和微塑料污染研究。
E-mail:yshi@zust.edu.cn

The Mn ions on the surface of Mn/SM700A catalyst were extremely dispersed, and $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ had strong redox ability. Therefore, Mn/SM700A showed high catalytic activity for $\text{NH}_3\text{-SCR}$.

Key Words: Swine manure; Biochar; Low temperature SCR; Catalysts

0 引言

传统 SCR 催化剂的活性温度一般为 300 ~ 400 °C,为使催化剂在最佳活性温度窗口工作,在工业上 SCR 反应器通常置于除尘器之前,烟气中的粉尘会造成催化剂磨损、失活等一系列后果,因此需要研发适宜放置在除尘器之后的低温 SCR 催化剂(150~300 °C)以减少反应过程中粉尘对催化剂的毒害作用^[1-2]。

目前,在低温 SCR 催化剂的研究中,主要有贵金属、分子筛、炭基材料和过渡金属氧化物这 4 类,其中钒钨钛催化剂已被投入到商用^[3],但是仍具有许多不足,如反应温度过高、寿命短、具有毒性等^[4]。为了改进 SCR 催化剂性能,使其低温活性高、环保、高效,学者们已从制备方法的优化和载体的更换等方面入手对催化剂进行改性研究^[5-6]。研究表明,Mn 基催化剂由于具有良好的氧化还原性能和优异的低温活性,已成为低温 SCR 催化剂的研究热点^[7]。

我国的农业废弃物产出量大,从《第二次全国污染源普查公报》可知,在农业源污染中,畜禽养殖业是主要的污染排放源之一。据统计,2018 年全国畜禽粪便(猪粪、羊粪、牛粪、鸡粪等)产出量约 30 亿 t^[8],占我国农业废弃物总产量一半以上,而在畜禽粪便排放量中,猪粪占了大部分。为了提高企业的经济效益,我国的养猪行业已从传统的散户养殖向集约化转型^[9-10],实行高效率和高密度的养猪场,采用高投入、高产出和高效益的经营方式,导致了猪粪大量产生^[11]。因此,我们需要开发高效、高值的猪粪处理方式,来实现猪粪资源化利用,减少其对环境的不利影响,如肥料化、能源化、原料化、气化等^[12-13]。其中将猪粪转化为生物质炭是一种有效途径^[14],因为热解可以清除抗生素和杀死猪粪中的微生物^[15-16],减少其对环境的不利影响^[18],并且热解产物比表面积增大,碳含量高,孔隙结构好^[17-20]。

现有研究中,猪粪生物质炭大多用于对土壤和水污染的治理研究^[21-24],少有用作 SCR 催化剂

的研究。因此本文研究了猪粪生物质炭作为低温 SCR 催化剂的脱硝性能,并对其进行酸洗和负载 Mn 改性研究,以期拓展猪粪资源化利用途径。

1 材料和方法

1.1 猪粪生物质炭的制备

猪粪原料从浙江杭州的一个养猪场中收集。样品在空气中干燥并粉碎,在 700 °C 下煅烧 2 h 并保持无氧条件,加热速率为 5 °C/min。然后将样品筛选至 80~100 目,记为 SM700。将 SM700 样品用 3 mol/L HNO_3 处理 3 h,再用去离子水洗涤后,在 100 °C 时干燥,记为 SM700A。以醋酸锰为前驱体,将 SM700A 浸渍 1% (质量比) 的 Mn,在 500 °C 下煅烧 2 h,全程通氮气,所得样品记为 Mn/SM700A。

1.2 表征

利用 X 射线衍射仪 (PANalytical X' Pert PRO, Holland) 在 40 kV 和 40 mA 下采集 Cu-K ($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$) 辐射范围为 5°~90° 的 X 射线衍射 (XRD) 光谱,用扫描电镜观察测定了样品的形貌和元素含量 (Phenom Pro, Holland)。样品的比表面积通过 ASAP 2020 进行分析。样品表面元素的化学状态由 X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo Scientific Escalab 250, America) 进行分析。

1.3 SCR 活性试验

在内径为 4 mm 的固定床反应器中测试了样品的 SCR 活性。模拟反应气体中含有 500 ppm (全文 ppm 为体积分数, 1 ppm = 0.000 1%) NH_3 , 500 ppm NO , 5% O_2 和 N_2 载气。气体流量为 250 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 对应气体空速为 50 000 h^{-1} 。在 100~300 °C 的温度范围内进行活性测试,采用配备 2.4 m PIKE 气池的 iS50 FITR 分析混合气体的浓度。

$\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应中 NO_x 的转化率 (η) 和 N_2 的选择性 (S_{N_2}) 分别通过式 (1) 和 (2) 式计算得到^[25-26]:

$$\eta = \frac{[\text{NO}_x]_{\text{in}} - [\text{NO}_x]_{\text{out}}}{[\text{NO}_x]_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$S_{\text{N}_2} = \frac{[\text{NO}_x]_{\text{in}} - [\text{NO}_x]_{\text{out}} + [\text{NO}_3]_{\text{in}} - [\text{NH}_3]_{\text{out}} - 2[\text{N}_2\text{O}]_{\text{out}}}{[\text{NO}_x]_{\text{in}} - [\text{NO}_x]_{\text{out}} + [\text{NH}_3]_{\text{in}} - [\text{NH}_3]_{\text{out}}} \times 100\% \quad (2)$$

2 结果和讨论

2.1 NH₃-SCR 性能

由图 1(a) 可见, SM700 的 NO_x 转化率在 100 ℃ 左右表现出较好的效果, 随后逐渐递减。SM700A, Mn/SM700A 的 NO_x 转化率分别在 200 ℃ 和 150 ℃ 左右达到顶峰。随着对 SM700 的进一步酸洗及负载 Mn 之后, 得到的 SM700A 和 Mn/SM700A 的 NO_x 转化率有明显的提高, 其中 Mn/SM700A 的效果最好, 150 ℃ 时的氮氧化物转化率为 63%, 表 1 为不同生物质炭负载锰 SCR 催化剂活性比较。

表 1 不同生物质炭负载锰 SCR 催化剂活性比较

Table 1 Comparison of the activities of different Mn loaded biochar as SCR catalysts

生物质种类	催化剂	反应温度/℃	NO _x 去除率/%	参考文献
水稻秸秆	MnO _x /RCK	150	56	[27]
棉花秸秆	Mn-CeO _x /COA	150	35	[28]
马尾藻	Mn/SAC	150	62	[29]
椰壳	Mn/BC	150	77	[30]
猪粪	Mn/SM	150	63	本研究

从图 1(b) 中可知, 三种催化剂对 N₂ 的选择性均较高, 均在 90% 以上。SM700 的 N₂ 选择性整体呈下降趋势, 100 ℃ 左右时 N₂ 选择性最高, SM700A 和 Mn/SM700A 的 N₂ 选择性在 100 ~ 150 ℃ 增加, 150 ℃ 之后开始下降, 在 150 ℃ 时效果最好; 在 150 ℃ 时, 三种催化剂对 N₂ 的选择性比较接近。

图 1(c) 反映了氨气消耗率的变化趋势, SM700 对氨气的消耗率在 100 ℃ 左右最大, 之后降低并趋于平缓; SM700A 的氨气消耗率在 100 ~ 200 ℃ 迅速上升, 然后在检测温度范围内随温度升高而平缓下降, Mn/SM700A 的氨气消耗率在 100 ~ 150 ℃ 迅速上升并达到峰值, 对氨气的消耗率达到 75% 以上, 之后随温度升高呈下降趋势, 虽有波动, 但仍未超过 150 ℃ 时的消耗率。

图 2(a) 和图 2(b) 分别呈现了 CO 和 CO₂ 的产生量。SM700 的 CO 和 CO₂ 浓度在 100 ~ 200 ℃ 增长较缓慢, 200 ~ 300 ℃ 急剧增长; SM700A 和 Mn/SM700A 的 CO 和 CO₂ 浓度增长速率比较同步; 在 100 ~ 200 ℃ 温度范围内, 三种催化剂的 CO

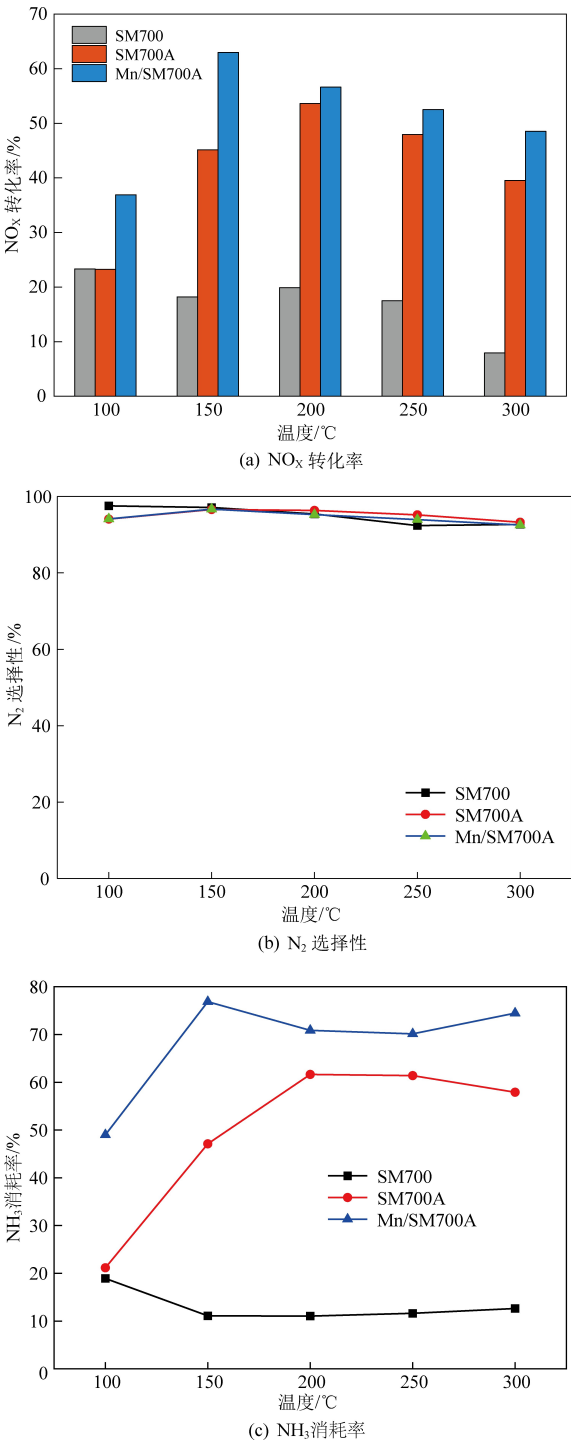


图 1 催化剂氮氧化物转化率、氮气选择性、氨气消耗率
Fig. 1 NO_x conversion, N₂ selectivity and NH₃ consumption of the catalysts

产生量相近。CO₂ 和 CO 产生量增长速率类似, 不同的是, 在 100 ~ 200 ℃ 范围内, Mn/SM700A 的 CO₂ 产生量略高。SM700A 和 Mn/SM700A 的 CO 和 CO₂ 浓度在 200 ~ 300 ℃ 范围内明显低于 SM700。这说明酸洗后的猪粪生物质炭在高温条件下化学性质更加稳定, 因为酸洗能够去除生物

质炭表面的大部分杂质,如灰分、无机矿物、金属氧化物等^[31-32],减缓炭材料在高温条件下被氧气氧化为 CO₂和 CO,从而提高催化剂的稳定性。

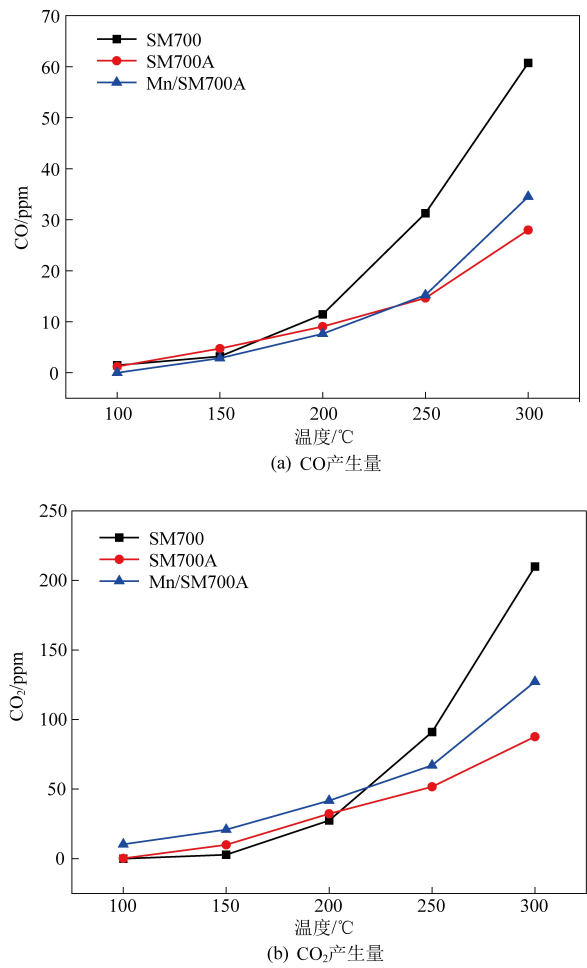


图2 NH₃-SCR性能测试中CO和CO₂的产生量
Fig.2 Production of CO and CO₂ in NH₃-SCR performance test

2.2 表面特征

催化剂的灰分含量、比表面积、总孔容、平均孔径如表2所示。经HNO₃处理后,灰分含量有所减少,从56.5%降低到32.5%。值得注意的是,经HNO₃处理后,SM700的比表面积和总孔体积增加了4倍以上,平均孔径从12.8 nm减小到5.4 nm, SM700A的比表面积和总孔容分别达到52.8 m² · g⁻¹和63.2 × 10⁻³ cm³ · g⁻¹。当负载Mn后,与仅酸处理的样品相比,虽然Mn/SM700A灰分含量增加了2.8%,但平均孔径减少了1 nm,总孔容增加了2.7倍,为171.2 × 10⁻³ cm³ · g⁻¹,比表面积增加了5.1倍,为271.3 m² · g⁻¹。上述结果说明,硝酸处理和负载Mn均能够显著提高猪粪生物质炭的比表面积和孔容,有利于为NH₃-SCR催化反应提供更多的反应界面,从而提高氮氧化物转化率。

表2 催化剂的灰分含量和孔隙结构参数
Table 2 Ash content and pore structure parameters of the catalysts

样品	灰分含量/ %	比表面积/ (m ² · g ⁻¹)	总孔容/ (cm ³ · g ⁻¹)	平均孔 径/nm
SM700	56.5	11.3	15.0 × 10 ⁻³	12.8
SM700A	32.5	52.8	63.2 × 10 ⁻³	5.4
Mn/SM700A	35.3	271.3	171.2 × 10 ⁻³	4.4

2.3 元素含量分析

由表3可知,样品所含元素主要有C、N、O、Si, SM700和SM700A均不含Mn,当负载Mn时才含有Mn元素。经硝酸处理后,C、O、Si的含量变化不大,C含量从62.2%增加到64.5%,O含量从23.4%减少到21%,Si含量无变化,仍为2.3%;Ca、P、Mg、Na的含量由于酸处理减少了2倍及以上,但是N的含量从5.3%增加到8.5%。当经酸处理的SM700负载Mn后,最主要的变化是Mn的含量增加了,其含量为1.1%。碱金属会使催化剂的表面酸性减弱,反应活性大大降低,最终导致催化剂中毒失活^[33-34]。上述结果说明,硝酸处理能够减少猪粪生物质炭中不利于NH₃-SCR催化反应的碱金属含量,有助于提高催化剂的催化活性。

表3 样品的元素含量
Table 3 The element content of the sample %

元素	样品		
	SM700	SM700A	Mn/SM700A
C	62.2	64.5	62.9
O	23.4	21.0	23.6
N	5.3	8.5	8.1
Mn	0	0	1.1
Si	2.3	2.3	2.4
Ca	1.8	0.9	0.8
P	0.8	0.3	0.2
Mg	0.5	0.1	0.1
Na	0.6	0.1	0.1

2.4 氮气吸附脱附曲线分析

SM700、SM700A和Mn/SM700A催化剂的N₂吸附-脱附等温线如图3所示,等温线型比较类似,当相对压强(p/p₀)从0增加到0.4时,催化剂对氮气吸附量的变化速率逐渐减缓。随着相对压力的进一步增加,氮气的吸附能力在相对压强0.45~0.50之间时显著增加并出现了滞后现象,通过对比可知其为H₄型,表明样品中存在介孔结构^[15,35]。

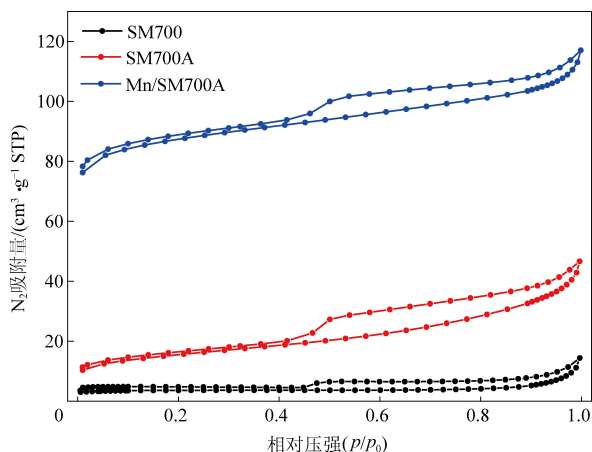


图 3 样品的氮气吸附-脱附曲线

Fig.3 Nitrogen adsorption-desorption curve of the sample

2.5 XRD 分析

样品的 XRD 谱图如图 4 所示,从图中可看出,SM700 的图谱上能观察到的晶体峰有 Heulandite - k、 SiO_2 、 CaCO_3 、 CaSO_4 、Margarite、 K_2SO_4 、 CaSiO_3 、tacharanite。SM700 经过酸处理后,绝大部分的峰明显减弱或消失,仅保留了 SiO_2 的特征峰^[36]。当负载 Mn 后,未观察到关于 Mn 的峰,说明其在催化剂表面处于高度分散的状态,有利于 SCR 反应的进行。

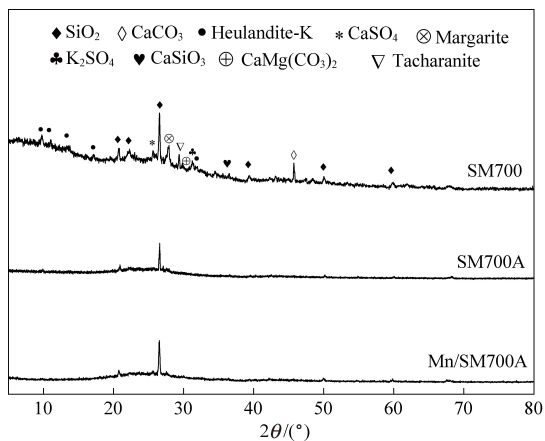


图 4 样品的 XRD 能谱图

Fig.4 XRD spectrum of the sample

2.6 电镜图分析

扫描电镜图显示了 Mn/SM700A 的形貌。图 5 分别展现了在 1 000 倍下和 4 000 倍下催化剂的形貌图。在 1 000 倍下可观察到 Mn/SM700A 的表面粗糙不规则,存在不同尺寸和形状的多孔结构。在 4 000 倍下无法观察到负载的 Mn,说明其负载后均匀分散,因此增强了催化剂的活性。

2.7 XPS 分析

通过 XPS 分析对样品进行定量研究。 $\text{O}1s$ 的

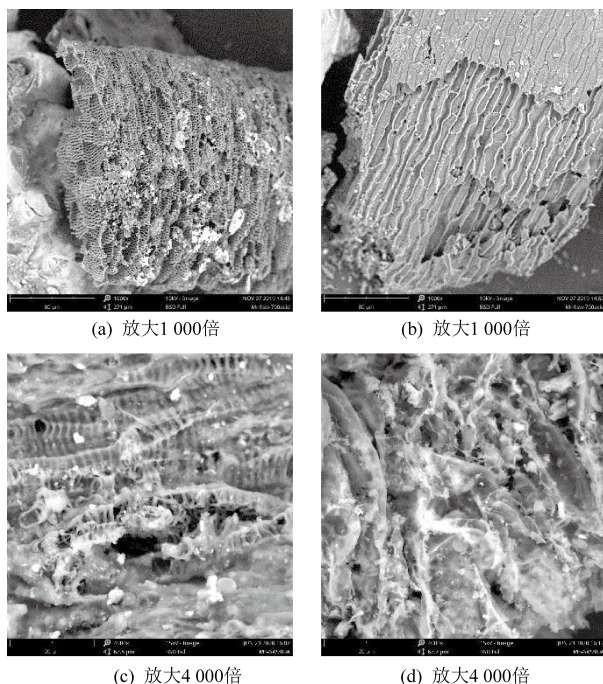


图 5 Mn/SM700A 催化剂的扫描电镜图

Fig.5 SEM of Mn/SM700A catalyst

XPS 谱图如图 6(a) 所示。 $\text{O}1s$ 光谱可分为晶格氧、表面吸附氧和表面—OH 基团 3 个峰,并且在催化反应过程中,表面吸附氧是催化性能最重要的指标之一,因为其活性和迁移率均明显高于其他物质^[37-39]。从图中可看出当 SM700A 负载 Mn 后,表面吸附氧的含量明显增多, O_a/O_b 显著增加,因此 Mn/SM700A 的催化活性大于 SM700A。

$\text{N}1s$ 的 XPS 谱图如图 6(b) 所示。采用 Gaussian Lorentzian 方法将 $\text{N}1s$ 分为 7 个峰,分别是吡啶(N-6),亚胺、酰胺和胺,吡咯(N-5),季氮(N-Q),吡啶-氮氧化物(P-NO),硝基化合物和表面硝酸盐化合物^[40]。由图可知,负载 Mn 后, $\text{N}1s$ 由之前的 3 种峰增加到 5 种,SM700A 的图中显示的峰有 N-6、亚胺、N-Q, Mn/SM700A 的图中增加了硝基和硝酸盐。

图 6(c) 为催化剂 Mn2p 的 XPS 结果。在 636~660 eV 的结合能中,可以观察到 2 个对应 $\text{Mn}2p_{3/2}$ 和 $\text{Mn}2p_{1/2}$ 的峰,而 $\text{Mn}2p_{3/2}$ 的峰又可细分为 Mn^{4+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{2+} 和卫星峰^[41]。研究表明,由于价态高的 MnO_x 具有强氧化性,因此在低温下具有更高的 NH_3 -SCR 性能,能将 NO 氧化成 NO_2 从而促进反应。由此可知,具有较强氧化还原能力的 Mn^{4+} 能表现出较高的催化活性^[42]。从图中可看出,负载 Mn 后出现的峰值中, Mn^{4+} 和 Mn^{3+} 的峰最高,说明负载的 Mn^{4+} 、 Mn^{3+} 含量最多,表明负载 Mn

有助于增大 SCR 催化活性。

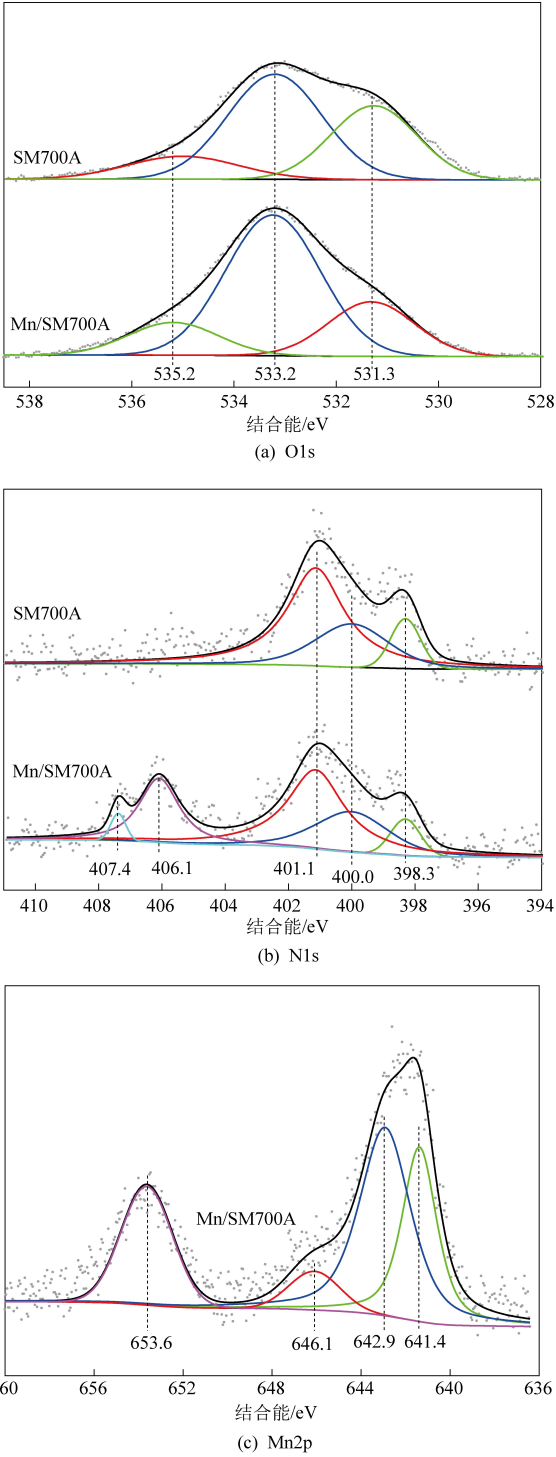


图 6 催化剂表面 O1s、N1s 及 Mn2p 的 XPS 图谱
Fig.6 XPS spectra of O1s, N1s and Mn2p

3 结 论

本实验制备了 SM700、SM700A 和 Mn/SM700A 三种催化剂,分析了硝酸处理和负载 Mn 对催化剂性能的影响。从催化剂的测试性能数据显示,Mn/SM700A 的 NH₃-SCR 催化活性最高,在

150 ℃ 时氮氧化物的转化率为 63%,氮气的选择性为 97%,氨气的消耗率为 77%。Mn/SM700A 比表面积和总孔容最大,平均孔径最小。相比 SM700A,Mn/SM700A 催化剂的表面吸附氧的含量明显增多,O_α/O_β 显著增加,同时负载上的 Mn 离子在催化剂表面均匀分散,Mn⁴⁺/Mn³⁺ 具有较强氧化还原能力,增强了 SCR 活性。

参考文献

[1] 李云涛, 钟秦. 低温 NH₃-SCR 反应机理及动力学研究进展 [J]. 化学进展, 2009, 21 (6): 1094-1100.

[2] 徐家明, 皇甫林, 史玉婷, 等. 低温烟气脱硝催化剂制备工艺及性能探究 [J/OL]. 过程工程学报: 1-10 [2021-12-10]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.4541.tq.20211210.2125.008.html>.

[3] 蒋进, 夏勇军, 胡箭, 等. 低温 NH₃-SCR 催化剂及脱硝机理研究进展 [J]. 能源环境保护, 2021, 35 (5): 7-15.

[4] Lin Chen, Jie Yang, Shan Ren, et al. Effects of Sm modification on biochar supported Mn oxide catalysts for low-temperature NH₃-SCR of NO [J]. Journal of the Energy Institute, 2021, 98: 234-243.

[5] Lijun Jiang, Ya Liang, Weizao Liu, et al. Synergistic effect and mechanism of FeO_x and CeO_x co-doping on the superior catalytic performance and SO₂ tolerance of Mn-Fe-Ce/ACN catalyst in low-temperature NH₃-SCR of NO_x [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9 (6): 106360.

[6] Fengning Yu, Wen Nie, Weiwei Zhou, et al. Performance evaluation of Mn-Ce/cordierite catalyst modified by green surfactant to remove NO_x in underground mines at low temperatures [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9 (6): 106499.

[7] Raja S, Alphin M S, Sivachandiran L, et al. TiO₂-carbon nanotubes composite supported MnO_x-CuO catalyst for low-temperature NH₃-SCR of NO: Investigation of SO₂ and H₂O tolerance [J]. Fuel, 2022, 307: 121886.

[8] 王健, 隋斌, 程红胜, 等. 我国不同区域农业废弃物厌氧消化及资源化技术模式构建及其评价研究 [J]. 中国沼气, 2021, 39 (4): 3-11.

[9] 周丕丕, 王昌伟. 集约化养猪的环境污染及综合治理策略探讨 [J]. 畜牧业环境, 2020 (6): 17.

[10] Xin Liu, Zican Cai, Zengwei Yuan. Environmental burdens of small-scale intensive pig production in China [J]. Science of the Total Environment, 2021, 770: 144720.

[11] 张院萍, 刘源, 王芳, 等. 刘永好: 鼓励和支持规模化、集约化养猪 [J]. 中国畜牧业, 2018 (7): 26.

[12] 周宇, 陈晓娟, 卢开红, 等. 生物质炭的制备、功能改性及去除废水中有机污染物研究进展 [J]. 人工晶体学报, 2021, 50 (12): 2389-2400.

[13] 郝福星, 李欣楠, 苟施, 等. 生猪集约化养殖的环境污染及控制 [J]. 中国畜牧兽医文摘, 2017, 33 (11): 87.

[14] Alicia B Speratti, Mark S Johnson, Heiriane Martins Sousa,

- et al. Biochar feedstock and pyrolysis temperature effects on leachate: DOC characteristics and nitrate losses from a Brazilian Cerrado Arenosol mixed with agricultural waste biochars [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 211: 256–268.
- [15] Lu Liu, Bangda Wang, Xiaojiang Yao, et al. Highly efficient MnOx/biochar catalysts obtained by air oxidation for low-temperature NH_3 -SCR of NO [J]. *Fuel*, 2021, 283: 119336.
- [16] 桂向阳, 刘晨, 许吉宏, 等. 畜禽粪便生物炭的二维红外光谱分析 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40 (11): 3606–3612.
- [17] Mahtab Ahmad, Anushka Upamali Rajapaksha, Jung Eun Lim, et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review [J]. *Chemosphere*, 2014, 99: 19–33.
- [18] Jun Meng, Xiaoli Feng, Zhongmin Dai, et al. Adsorption characteristics of Cu (II) from aqueous solution onto biochar derived from swine manure [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21 (11): 7035–7046.
- [19] 杨陶陶, 王瑶, 谭雪明, 等. 热解温度对猪粪生物炭中 Cu 和 Zn 生物有效性的影响 [J]. *江西农业大学学报*, 2019, 41 (5): 1007–1013.
- [20] Xinyi Zeng, Zhihua Xiao, Guolin Zhang, et al. Speciation and bioavailability of heavy metals in pyrolytic biochar of swine and goat manures [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018, 132: 82–93.
- [21] 邓达行, 陈亭微, 陈雨轩, 等. 磷酸改性水稻秸秆和猪粪生物炭添加对不同土壤吸附四环素的影响 [J]. *四川农业大学学报*, 2021, 39 (3): 331–340.
- [22] 李健华, 杨钧尧, 李铎林, 等. 中国生物炭产业发展与创新调查研究 [J]. *科技资讯*, 2020, 18 (15): 62–64.
- [23] 何莉莉, 黄佳佳, 刘玉学, 等. 猪粪炭对茶园土壤硝化过程及微生物酶活性的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2020, 39 (12): 2824–2832.
- [24] David Laird, Pierce Fleming, Baiqun Wang, et al. Biochar impact on nutrient leaching from a Midwestern agricultural soil [J]. *Geoderma*, 2010, 158 (3): 436–442.
- [25] 王洪友, 邵逊哲, 王丽, 等. SiO_2 改性钒钨钛催化剂的 NH_3 -SCR 反应性能 [J]. *稀有金属*, 2018, 42 (1): 53–58.
- [26] 闫东杰, 郭通, 陈兆辉, 等. Sb 改性对 Mn-Ce/ TiO_2 低温 SCR 催化剂性能的影响 [J/OL]. *中国电机工程学报*: 1–13 [2021–12–10]. DOI: 10.13334/j.0258-8013.psee.210882.
- [27] Jinsun Cha, Jong Cheol Choi, Jeong Huy Ko, et al. The low-temperature SCR of NO over rice straw and sewage sludge derived char [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 156: 321–327.
- [28] Boxiong Shen, Jianhong Chen, Shiji Yue, et al. A comparative study of modified cotton biochar and activated carbon based catalysts in low temperature SCR [J]. *Fuel*, 2015, 156: 47–53.
- [29] Sujing Li, Xiaoxiang Wang, Shan Tan, et al. CrO_3 supported on sargassum-based activated carbon as low temperature catalysts for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. *Fuel*, 2017, 191: 511–517.
- [30] Lin Chen, Shan Ren, Weizao Liu, et al. Low-temperature NH_3 -SCR activity of M (M=Zr, Ni and Co) doped MnOx supported biochar catalysts [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9: 106504.
- [31] 王月瑛, 吕貽忠. 酸洗处理对生物质炭表面吸附特性及光谱特性的影响 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, 36 (10): 3292–3296.
- [32] 王贝贝, 马艳飞, 张胜南, 等. 酸改性生物炭对柴油等温吸附的研究 [J]. *石油化工*, 2018, 47 (10): 1103–1109.
- [33] 时宇. 生物质热解催化剂失活的研究进展 [J]. *工业催化*, 2020, 28 (9): 1–7.
- [34] 杜凯敏, 秦刚华, 祁志福, 等. NH_3 -SCR 脱硝催化剂的中毒及其抗毒策略 [J]. *现代化工*, 2021, 41 (11): 58–62.
- [35] 于艳科, 陈进生, 王金秀, 等. $\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$ 催化剂在氨选择性催化还原氮氧化物反应中的性能 [J]. *催化学报*, 2016, 37 (2): 281–287.
- [36] Kaifeng Wang, Na Peng, Guining Lu, et al. Effects of pyrolysis temperature and holding time on Physicochemical properties of swine-manure-derived biochar [J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2020, 11 (2): 613–624.
- [37] Zheng Gong, Bangda Wang, Wenhua Chen, et al. Waste straw derived Mn-doped carbon/mesoporous silica catalyst for enhanced low-temperature SCR of NO [J]. *Waste Management*, 2021, 136: 28–35.
- [38] 陈乔, 任心豪, 贺飞, 等. 定量分析秸秆和猪粪生物炭对镉的吸附作用 [J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40 (3): 668–676.
- [39] 常化振, 史传宁, 李明冠, 等. 不同阳离子 (NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) 溴化物对商用 SCR 催化剂化学中毒影响机制研究 [J]. *催化学报*, 2018, 39 (4): 710–717.
- [40] Zhicheng Xu, Yuran Li, Junxiang Guo, et al. An efficient and sulfur resistant K-modified activated carbon for SCR denitrification compared with acid- and Cu-modified activated carbon [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 395: 125047.
- [41] Wenjin Xu, Guangxu Zhang, Hanwei Chen, et al. Mn/beta and Mn/ZSM-5 for the low-temperature selective catalytic reduction of NO with ammonia: Effect of manganese precursors [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39 (1): 118–127.
- [42] 郭梓阳, 霍旺晨, 张育新, 等. 锰基低温 NH_3 -SCR 脱硝催化剂的研究概述 [J]. *材料导报*, 2021, 35 (13): 13085–13099.