

doi:10.11835/j.issn.1674-4764.2014.02.021

铜盐改性活性炭去除养殖场中的硫化氢

梁美生, 陈文杰, 郑海涛

(太原理工大学 环境科学与工程学院, 太原 030024)

摘要: 养殖场恶臭气体带来的环境污染日益受到人们的重视, 它的治理已成为亟待解决的问题。通过高温水热化学改性与硫酸铜溶液浸渍联合对活性炭进行改性, 在自制的固定床吸附装置中, 考察了改性活性炭在不同条件下吸附养殖场中硫化氢的效果。结果表明, 低温对物理吸附有利, 但是对化学吸附不利, 温度升高化学吸附增强, 但同时物理吸附减弱, 在 80 °C 时两种吸附达到最佳平衡状态; 随着空速增加, 气体流速也增大, H₂S 分子在固定床中的停留时间缩短, 吸附容量也随之减小。进气浓度在 150~850 mg/m³ 范围内, 改性活性炭对 H₂S 的吸附能力随着浓度增加逐渐降低且穿透时间也缩短。同时, 通过 BET、FTIR(傅里叶变换红外光谱分析)、TPD(程序升温脱附)和 Boehm 滴定酸碱官能团等方法对改性前后活性炭进行表征, 认为活性炭孔隙结构、官能团种类及数量和表面酸碱性对活性炭吸附 H₂S 的能力有重要影响。

关键词: 改性活性炭; 硫化氢; 吸附性能; 养殖场臭气

中图分类号: X512 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-4764(2014)02-0131-06

Removal of H₂S Derived from Livestock Farm on Activated Carbon Modified by Copper Sulfate

Liang Meisheng, Chen Wenjie, Zheng Haitao

(College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China)

Abstract: At present, the malodorous gases as a main environmental problem derived from livestock farm have been taken seriously. Meanwhile, it is urgent to eliminate the odor pollution. The combination of high-pressure hydrothermal method and impregnation CuSO₄ method is used to modify the raw activated carbon. The adsorption performance of H₂S derived from livestock farm on modified activated carbon (MAC) has been investigated at different conditions in self-made fixed bed. The results show that, lower temperature makes for H₂S physical adsorption on MAC, but it against chemical adsorption on it. The ability of H₂S chemical adsorption improves with the increasing temperature, at the same time, the ability of H₂S physical adsorption weakens. The optimal adsorption temperature is 80 °C, which balances the chemical adsorption and physical adsorption on MAC. The gas flow rate goes up with the space velocity increases. The time that H₂S stays in fixed bed is shortened and the H₂S adsorption capacity on MAC declines as well. The H₂S removal efficiency and breakthrough time on MAC decreases along with the increase of the H₂S concentration in the range of 150-850 mg/m³. Moreover, the physical and chemical structures of raw activated carbon and MAC have been characterized by FTIR, TPD, Boehm methods. The results demonstrate that the pore structure of the activated carbon, the types of carbon functional groups and the surface basic of activated carbon have significant influence on the H₂S adsorption ability on activated carbon.

Key words: modified activated carbon, hydrogen sulfide, adsorption properties, livestock farm odor

收稿日期: 2012-12-11

基金项目: 山西省科技攻关项目(20090311077)

作者简介: 梁美生(1968-), 女, 教授, 主要从事气体净化及大气污染控制研究, (E-mail) liangms88888@163.com。

近年来,随着经济快速发展,集约化养殖迅猛扩大,随之产生的环境问题也越来越多,严重影响到人畜健康及养殖业的可持续发展^[1-2]。养殖场排放的臭气更是敏感的环境问题。硫化氢作为养殖场排放的主要恶臭气体之一,其浓度一般在 0.03 ~ 21.5 mg/m³左右,但是在特定的瞬间会高达 500 ~ 800 mg/m³,其毒性强、危害大,在环境中属严格控制的危险气体^[3-4],其去除和治理日益受到重视。目前对养殖场产生的恶臭气体的控制研究多采用除臭剂。但化学除臭剂用量大且处理后的物料不能循环使用,既不经济也不环保;也有人采用生物除臭剂法,这些方法各有利弊。随之兴起了活性炭吸附法,由于活性炭吸附法具有价格便宜、脱除工艺简单、净化效率高、机械性能好、易改性和可再生^[5-8]等优点,加之活性炭具有发达的孔隙结构和各种活性基团,既可单独作为吸附剂,也可通过改性作为载体净化硫化氢等各种污染物^[9-13],因此被广泛用作吸附剂、催化剂或催化剂载体^[14-16]。Meljae 等^[17]用负载 K₂CO₃ 的 ACF 吸附 H₂S 的过程中发现,在改性 K₂CO₃ 的浓度、K₂CO₃ 溶液温度、环境温度、浸渍时间以及烘干时间等众多因素中,K₂CO₃ 的浓度是影响浸渍处理的唯一因素,而且也是影响改性 ACF 吸附 H₂S 的关键因素。周继红等^[18]对活性炭负载氧化锌的脱硫剂脱除 H₂S 进行了研究,其结果表明活性炭与氧化锌混合制得的脱硫剂具有较好的脱硫性能,同时认为脱硫剂表面不仅有物理吸附,还有化学吸附,所生成的硫化锌被吸附在活性炭的空隙内。但是对于活性炭吸附法应用于养殖场中硫化氢的治理研究目前相对较少,这是由于养殖场臭气成分复杂,且硫化氢浓度不稳定,影响了最终的去除效果。

笔者进行了改性活性炭吸附去除养殖场中硫化氢的实验,确定了最佳操作条件,为将来吸附法去除集约化养殖场中的硫化氢提供了理论基础。同时实验还通过 BET、FTIR(傅里叶变换红外光谱分析)、TPD(程序升温脱附)和 Boehm 滴定酸碱官能团等方法对改性前后活性炭进行了表征,从而探讨活性炭吸附硫化氢的机理。

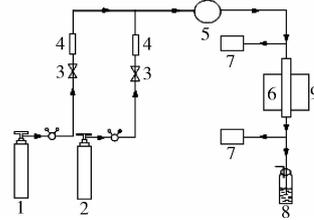
1 实验材料及方法

1.1 改性活性炭的制备

实验选用太原新华化工厂的直径为 3 mm 的工业活性炭为载体,采用高压水热化学法和浸渍法联合改性活性炭。首先将高径比相等的活性炭与蒸馏水按 2 : 3 在 270 °C 的高压釜内保持 3 h,在 85 °C 烘 3 h,然后用 7% 的硫酸铜溶液在 50 °C 浸渍 0.5 h,再在 85 °C 烘 3 h 后备用。(改性活性炭记为 GS270CuSO5007,原料活性炭记为 3#)

1.2 实验装置

实验选用大连光明化工研究设计院的 99.99% 的 H₂S 气体与太原福特特种气体的 N₂ 作为实验用气体。为了模拟养殖场臭气中硫化氢的浓度,需要先将 99.99% 的 H₂S 气体用氮气稀释到一定浓度而制成硫化氢钢瓶气。用中科院山西煤化所生产的智能程序升温控制仪来控制试验温度。模拟养殖场中硫化氢的吸附流程如图 1 所示。



注:1. N₂;2. H₂S 和 N₂;3. 微调阀;4. 转子流量计;5. 混合器;6. 反应管;7. 气体检测装置;8. 尾气吸收液;9. 加热炉

图 1 固定床硫化实验流程图

1.3 分析方法

实验采用碘量法来测定进出口硫化氢的浓度,测量的具体步骤为:1)量取 2% 醋酸锌溶液 50 mL,分别注入 2 个串连的吸收管中。2)仪器连接顺序:反应管→吸收管→流量计→接向室外放空或回收。3)取气样时,取气样速度以第 2 个吸收管内无混浊生成成为适宜。取气样体积根据气样中硫化氢含量决定。4)记下流量计读数。5)拆下吸收管,将全部溶液连同沉淀全部转入 250 mL 锥形瓶中,加入 25 mL 碘标准溶液(0.005 mol/L)和 5 mL 1 : 1 HCl,混匀后,用硫代硫酸钠标准溶液(0.005 mol/L)滴定过剩的碘至溶液退至浅黄色时加入 0.5% 的淀粉液 2 mL,继续滴定至蓝色退去为终点(硫代硫酸钠标准溶液需用 K₂Cr₂O₇ 标准溶液标定其浓度,碘液需用已标定的硫代硫酸钠溶液进行标定)。具体计算硫化氢的浓度公式为

$$C_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{(V_0 - V_1) \times 0.005 \times 0.01704}{V} \times 1000$$

式中: $C_{\text{H}_2\text{S}}$ 为硫化氢浓度, g/m³; V 为取气体积, L; V_1 为消耗掉的 I₂ 标准溶液量, mL; V_0 为滴定消耗的 Na₂S₂O₃ 标准溶液量, mL; 与 1 mmol 碘反应的 H₂S 的质量为 0.017 04 g。

1.4 活性指标评价

1.4.1 活性炭吸附硫化氢的去除率 H₂S 去除率计算式为

$$\eta = \frac{C_{\text{in}} - C_{\text{out}}}{C_{\text{in}}} \times 100\%$$

式中: C_{in} 为进口 H₂S 浓度, mg/m³; C_{out} 为出口 H₂S 浓度, mg/m³。

1.4.2 活性炭吸附硫容 吸附硫容的计算式为

$$S = \sum \eta_i t_i \frac{v_{sp} V_{bj} C_1}{1000G}$$

式中: S 为吸附硫容, mg/g ; v_{sp} 为空速, h^{-1} ; V_{bj} 为活性炭体积, L ; t_i 为吸附时间, h ; η_i 为对应于 t_i 的 H_2S 去除率; G 为活性炭质量, g ; C_1 为进口浓度, mg/m^3 。

2 结果与讨论

2.1 改性活性炭与原料活性炭吸附 H_2S 效果对比图

在对改性活性炭进行操作条件的研究前, 先将原料活性炭和改性活性炭进行活性评价比较。由于集约化养殖场中的硫化氢浓度较低, 但是在极其恶化的条件下有可能瞬间浓度高达 800 mg/m^3 , 若要真实模拟集约化养殖场中的硫化氢气氛, 会造成评价时间过长。为了加快评价过程, 故在本文的活性评价中, 选取了硫化氢进口浓度 $750 \sim 850 \text{ mg/m}^3$ 、吸附温度 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 、空速 900 h^{-1} 的反应条件, 对其吸附性能进行评价, 结果如图 2 所示。

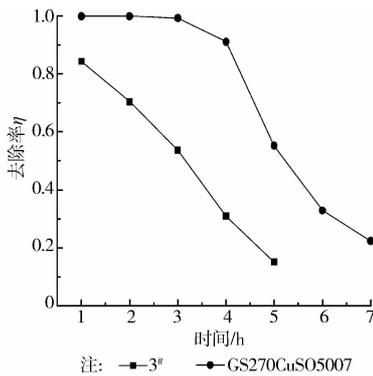


图 2 改性活性炭与原料活性炭吸附硫化氢对比曲线图

从图 2 可以看出, GS270CuSO5007 改性活性炭的穿透时间和硫化氢去除率均高于原料活性炭, 由前面的吸附硫容计算公式可以得出: GS270CuSO5007 改性活性炭的硫容为 51.67 mg/g , 而 3# 原料活性炭的硫容为 17.66 mg/g , 故改性后活性炭的硫容是原料活性炭的 2.93 倍, 改性效果明显。这是因为用过渡金属改性的活性炭在脱除 H_2S 的过程中, 不仅是活性炭微孔对 H_2S 毛细孔凝聚和 H_2S 被活性炭表面的含氧结构氧化, 而且过渡金属与 H_2S 之间发生复杂的氧化还原反应, 形成硫化物, 从而使吸附 H_2S 的能力增强。

2.2 吸附温度对改性活性炭吸附 H_2S 效果的影响

为了考察吸附温度对活性炭吸附 H_2S 的影响, 在空速 900 h^{-1} 、进口 H_2S 浓度 $750 \sim 850 \text{ mg/m}^3$ 条件下, 考察改性活性炭在 $30, 50, 70, 80$ 和 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下脱除 H_2S 的能力, 结果如图 3 所示。

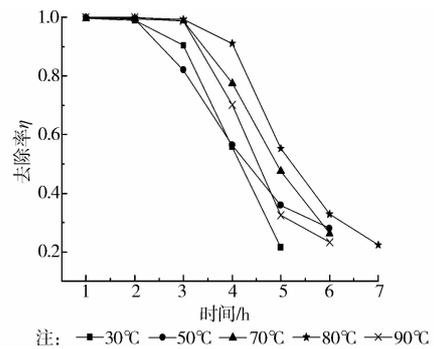


图 3 不同温度下 GS270CuSO5007 的吸附曲线

从图 3 可以看出, 随着吸附的进行, 改性活性炭的吸附曲线在 2 h 前比较平和, 基本无 H_2S 溢出, 改性活性炭的 H_2S 去除率基本达到 100%, 5~6 h 穿透, 但 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 的变化较平缓些。通过计算可知, 在 $30, 50, 70, 80$ 和 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下的硫容分别为 $31.18, 39.20, 44.60, 51.67$ 和 42.01 mg/g , 可以看出, 在考察的温度范围内, $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 比相同实验条件下其他温度更有利于改性活性炭吸附硫化氢。这是因为, 活性炭脱除 H_2S 是物理和化学吸附的共同作用结果。低温时物理吸附作用大于化学吸附作用是吸附 H_2S 的主要机制, 随着温度升高, 化学吸附力逐渐增强, 物理吸附力逐渐减弱, 温度到达 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 物理和化学吸附共同作用的效果更好, 若温度继续升高到 $90 \text{ }^\circ\text{C}$, 物理吸附力大大降低, 导致物理和化学共同吸附作用力下降, 故硫容也下降。

2.3 空速对改性活性炭吸附 H_2S 效果的影响

在吸附温度 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 、进气浓度 $750 \sim 850 \text{ mg/m}^3$ 条件下, 考察不同空速对改性活性炭吸附 H_2S 的影响, 结果如图 4 所示。

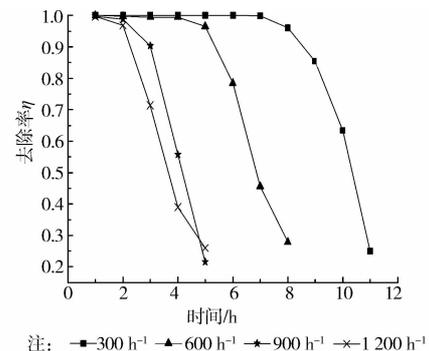


图 4 不同空速下 GS270CuSO5007 的吸附曲线

从图 4 可以看出, 随着空速增大, GS270CuSO5007 对 H_2S 的去除效果明显降低。空速为 1200 h^{-1} 时, 2 h 便有 H_2S 溢出, 5 h 就穿透; 而空速为 300 h^{-1} , 8 h 才开始有 H_2S 溢出, 11 h 才穿透。通过计算可知在 $300 \sim 1200 \text{ h}^{-1}$ 条件下, 硫容从 59.66 mg/g 下降为 38.50 mg/g 。可以看出, 随着空速增加,

GS270CuSO5007 改性活性炭吸附 H_2S 容量减少。这是因为随着空速增加,气体流速也增大, H_2S 分子在固定床中的停留时间缩短,还没有来得及被吸附剂吸附便穿过了床层,吸附容量也随着减小。

2.4 进口硫化氢浓度对改性活性炭吸附 H_2S 效果的影响

为了考察进气浓度对活性炭脱除 H_2S 的影响,在吸附温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、空速 900 h^{-1} 条件下,考察了不同进气浓度对改性活性炭吸附 H_2S 的影响,结果如图 5 所示。

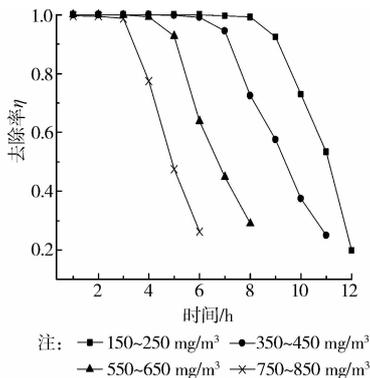


图 5 不同进气浓度下 GS270CuSO5007 的吸附曲线

从图 5 可以看出,随着进口硫化氢浓度增加,GS270CuSO5007 对 H_2S 的脱除率逐渐降低,且穿透时间也在减短。通过计算可知,硫容分别为 708.51、314.90、115.29 和 42.01 mg/g 。可以看出,进气浓度对改性活性炭吸附 H_2S 的穿透硫容影响很大,在其他条件不变的情况下,随着进气浓度增加硫容减小。这与文献^[19]的结果一致。有人认为这是由于活性炭吸附高 H_2S 浓度时和低 H_2S 浓度时反应机理和产物不同, H_2S 浓度较高时主要生成单质硫,低浓度时不仅生成硫,还有硫的氧化物和硫酸生成^[20],故呈现出吸附能力会随进口硫化氢浓度增加其吸附硫容下降的现象。

2.5 改性活性炭脱硫剂的表征

2.5.1 改进的 Boehm 法滴定酸碱官能团 化学酸碱滴定早在 1962 年由德国 Boehm 教授提出,经 Lisovski 等人改良,可用 NaOH 和 HCl 浸泡活性炭,然后用 HCl 和 NaOH 反滴定测定活性炭表面总酸碱基团含量,测定结果见表 1 所示。

表 1 活性炭酸碱官能团含量

活性炭	酸性官能团含量/ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	碱性官能团含量/ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)
3 [#]	0.075 2	0.185 6
GS270CuSO5007	0.079 8	0.750 1

从表 1 中可以看出,改性活性炭中的酸性官能团

变化不大,但是碱性官能团改变较大,比原料活性炭的增加了 3 倍多,改性活性炭的碱性官能团在总官能团中的比例也明显提高,这也使 GS270CuSO5007 改性活性炭吸附 H_2S 能力增强了。

2.5.2 FTIR 傅立叶红外光谱分析 为了考察原料活性炭与改性活性炭的表面官能团种类和数量,本实验将其进行 FTIR 表征,FTIR 谱图见图 6 所示。

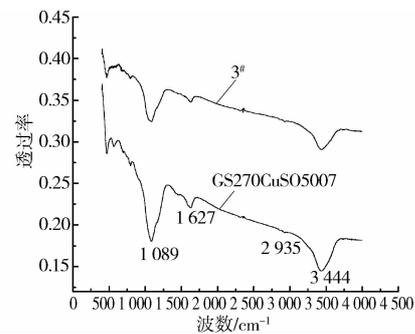


图 6 原料活性炭与改性活性炭的 FTIR 谱图

从图 6 中可以看出,改性活性炭不影响活性炭 FTIR 谱图的出峰位置,即官能团种类不变,只改变峰的强度,即官能团的数量发生变化。改性的活性炭在 1089 cm^{-1} 、 1627 cm^{-1} 和 3444 cm^{-1} 处的峰较原料活性炭的峰强,而 1089 cm^{-1} 归属于 C-O-C-O-C 醚类官能团, 1627 cm^{-1} 归属于羰基中 C=O 的振动伸缩, 3444 cm^{-1} 归属于分子联合羟基,这说明改性活性炭增加了醚类官能团、羰基中 C=O 基团和分子联合羟基基团的含量,从而提高活性炭吸附硫化氢的能力。同时发现 GS270CuSO5007 活性炭在 2935 cm^{-1} 处的峰削减明显,这说明, 2935 cm^{-1} 处的脂族类基团对活性炭吸附硫化氢起到遏制作用,它的衰减会提高活性炭活性,这可能就是 GS270CuSO5007 改性活性炭吸附硫化氢的能力优于原料活性炭的原因。

2.5.3 TPD 程序升温脱附分析与表征 实验选用 FINETEC INSTRUMENTS 生产的 FINESORB-3010 程序升温化学吸附仪对活性炭进行 TPD 表征。在吸附炉中装入 40 目的样品 0.1 g,在载气高纯氮气以 $10\text{ mL}/\text{min}$ 的速度进入的条件下吸附炉以 $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升温到预处理温度 $500\text{ }^\circ\text{C}$,在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温热处理 20 min 后降温到 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 的吸附温度。在吸附温度下将 He 切换为 $15\text{ mL}/\text{min}$ 的吸附气 CO_2 ,稳定 40 min。然后将 CO_2 换成 He 吹扫 30 min,打开桥流,调节基线稳定,在一定的升温速率下升温到设定温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 进行程序升温脱附,脱附的气体通过敏感热导池检测器测量,并记录脱附曲线。具体实验条件如表 2 所示。

表2 TPD表征实验条件

影响实验因素	具体实验条件
载气	He
吸附气	CO ₂
样品颗粒大小	60目
桥流	80 mA
预处理温度	500℃
吸附温度	50℃
脱附温度	室温~250℃
总气量	25 mL/min

实验在上述条件下将3[#]原料活性炭与改性活性炭在5.5℃/min的升温速率下进行脱附,将脱附的TPD曲线做比较,观察活性炭改性前后的TPD曲线变化,分析其表面性质等变化,结果如图7所示。

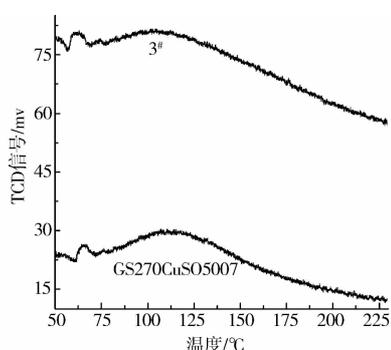
图7 原料活性炭与改性活性炭 TPD (CO₂)脱附图谱

表3 活性炭孔隙结构参数

活性炭型号	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	微孔面积/ (m ² ·g ⁻¹)	总孔容积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	微孔容积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/nm	中孔容积/ (cm ³ ·g ⁻¹)
3 [#]	196.335 2	169.363 0	0.131 482	0.078 160	2.678 7	0.053 322
GS270CuSO5007	281.219 8	242.389 9	0.264 560	0.111 626	3.763 0	0.152 934

从表3中可以看出,改性后活性炭的比表面积、微孔面积、微孔容积和平均孔径分别比3[#]原料活性炭增大了84.88 m²/g、73.03 m²/g、0.0335 cm³/g和1.08 nm,分别增加了原来的43%、43%、43%和40%,同时总孔容积和中孔容积增加较大,分别增加了原来的1倍和1.8倍。这说明,由3[#]原料活性炭改性为GS270CuSO5007的过程中,活性炭孔隙结构发生了变化,微孔和中孔数量都有所增加,使比表面积相应增大;由于中孔数量增加幅度大于微孔,所以平均孔径有所增大。这是因为,高压水热化学改性会对活性炭的孔隙结构造成改变,其不仅会打通原本隔阂不同的微孔,使微孔比表面积和容积增大,而且在高压下会使部分微孔被扩成中孔,导致平均孔径增加。

3 结论

1)对比GS270CuSO5007改性活性炭与3[#]原料

从图7中可以看出,原料活性炭和改性活性炭均在60℃左右和110℃左右出现一个较弱和较强的脱附峰。根据文献可知^[21],这两个峰分别归属于一个较弱和一个较强的碱性位,活性炭在60℃左右的是一个较弱的碱性位,在110℃左右却是一个较强的碱性位。同时发现在较弱碱性位上,GS270CuSO5007改性活性炭的TPD脱附峰最高峰位置较原料活性炭向温度较高处偏移,这说明,GS270CuSO5007改性活性炭表面的吸附强度较原料活性炭强;在较强碱性位上,GS270CuSO5007改性活性炭峰的强度高于原料活性炭,这表明改性后的活性炭其碱性官能团的数目增多,对CO₂的吸附能力增强,活性炭有更高的吸附活性和稳定性。这样的结果证明物理化学改性增强了活性炭的碱性,这与GS270CuSO5007吸附H₂S时硫容高于原料活性炭相互呼应,也与FTIR表征的结果一致。

2.5.4 BET表征 实验对3[#]和GS270CuSO5007活性炭进行BET表征,主要考察活性炭改性前后比表面积、微孔面积及容积、总孔容积、平均孔径和中孔容积的变化,了解活性炭孔隙结构在活性炭脱附中的作用。其具体参数见表3所示。

活性炭,发现高温水热化学改性与硫酸铜溶液浸渍联合对活性炭进行改性后活性炭的硫容是原料活性炭硫容的2.93倍。

2)吸附温度对硫化氢在活性炭上的吸附影响较大。在本实验条件下,吸附温度为80℃时,活性炭吸附H₂S能力最强。随着空速增加,硫化氢在活性炭上的吸附容量减小。进气浓度在150~850 mg/m³范围内,随着浓度增加,改性活性炭对H₂S的去除效率降低,穿透时间缩短。

3)通过BET、FTIR、TPD和Boehm滴定酸碱官能团等几种方法对改性前后活性炭进行表征,充分验证了改性活性炭较原料活性炭吸附H₂S的能力更强。

参考文献:

[1] 罗安程,孙晓华,周焱.规模化畜禽养殖环境治理[C]//

- 中国土壤学会第十次全国会员代表大会暨第五届海峡两岸土壤肥料学术交流研讨会论文集(面向农业与环境的土壤科学综述篇). 沈阳, 2004: 268-276.
- [2] 苏杨. 我国集约化畜禽养殖场污染问题研究[J]. 中国生态农业学报, 2006, 14(2): 15-18.
Su Y. Research of countermeasures on waste treating of intensive livestock and poultry farms in China [J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2006, 14(2): 15-18.
- [3] Randy N. Odor and corrosion problems in wastewater collection systems and treatment plants: two related issues requiring separate control strategies [J]. The Journal of Protective Coatings & Linings, 2010, 27(2): 24-31.
- [4] Raquel L, Lynne B, Richard S, et al. Odor assessment and management in wastewater treatment plants: a review [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2011, 41(10): 915-950.
- [5] 罗锦英, 罗津晶, 黄华伟, 等. 改性活性炭吸附气态汞的试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(35): 77-82.
Luo J Y, Luo J J, Huang H W, et al. Experimental study on modified activated carbons for elemental mercury adsorption [J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(35): 77-82.
- [6] Foo Y, Hameed H. Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2009, 149(1/2): 19-27.
- [7] Liu Q S, Zheng T, Li N, et al. Modification of bamboobased activated carbon using microwave radiation and its effects on the adsorption of methylene blue [J]. Applied Surface Science, 2010, 256(10): 3309-3315.
- [8] 马双忱, 马宵颖, 郭天祥, 等. 微波改性活性炭用于烟气脱硫脱硝的实验研究[J]. 燃料化学学报, 2010, 38(6): 739-744.
Ma S C, Ma X Y, Guo T X, et al. Experimental study on desulfurization and denitrification from flue gas over modified activated carbon using microwave irradiation [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2010, 38(6): 739-744.
- [9] Andrey B, Habibur R, Teresa J B. Study of H₂S adsorption and water regeneration of spent coconut-based activated carbon [J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(21): 4587-4592.
- [10] Adib F, Bagreev A, Bandosz T J. Analysis of the relationship between H₂S removal capacity and surface properties of unimpregnated activated carbons [J]. Environmental Science & Technology, 34: 686-692.
- [11] Huang C C, Chen H M, Chen C H. Hydrogen adsorption on modified activated carbon [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(7): 2777-2780.
- [12] 方惠斌, 赵建涛, 黄戒介, 等. 活性炭负载金属氧化物用于热煤气脱硫[J]. 化学工程, 2010, 38(10): 56-59.
Fang H B, Zhao J T, Huang J J, et al. Activated carbon-supported metal oxides for hot gas desulfurization [J]. Chemical Engineering, 2010, 38(10): 56-59.
- [13] 王春蓉. 改性活性炭脱硫剂脱硫性能的研究[J]. 应用化工, 2010, 39(5): 708-712.
Wang C R. Study on desulfurization performance of modified activated carbon desulfurizers [J]. Applied Chemical Industry, 2010, 39(5): 708-712.
- [14] 尹艳山, 张军, 盛昌栋. NO在活性炭表面的吸附平衡和动力学研究[J]. 中国电机工程学报, 2010, 30(35): 49-54.
Yin Y S, Zhang J, Sheng C D. Adsorption equilibrium and kinetics of no removal on activated carbons [J]. Proceedings of the CSEE, 2010, 30(35): 49-54.
- [15] 赵毅, 韩静, 马天忠. 活性炭纤维负载 TiO₂ 同时脱硫脱硝实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(11): 44-49.
Zhao Y, Han J, Ma T Z. Experimental study on simultaneous desulfurization and denitrification by supporting tio₂ on activated carbon fiber [J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(11): 44-49.
- [16] Bandos T J. On the adsorption/oxidation of hydrogen sulfide on activated carbons at ambient temperatures [J]. Journal of Colloid And Interface Science, 2002, 246: 1-20.
- [17] Meljac L, Perier-Camby L, Thomas G. Creation of active sites by impregnation of carbon fibers: application to the fixation of hydrogen sulfide [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 274: 133-141.
- [18] 周继红, 华玉芝, 史长林, 等. 负载型活性炭脱硫(H₂S)的试验研究[J]. 河北建筑科技学院学报, 2003, 20(1): 88-100.
Zhou J H, Hua Y Z, Shi C L, et al. Experimental research on desulfurization (H₂S) of load activated carbon [J]. Journal of Hebei Institute of Architectural Science And Technology, 2003, 20(1): 88-100.
- [19] Bagreeva A, Katikanenib S, Parabb S, et al. Desulfurization of digester gas; prediction of activated carbon bed performance at low concentrations of hydrogen sulfide [J]. Catalysis Today, 2005, 99(3-4): 329-337.
- [20] 常化振. 活性炭吸附催化氧化法处理低浓度 H₂S 研究[D]. 上海: 中国石油大学, 2008.
- [21] 上官炬. 改性半焦烟气脱硫剂的物理结构和表面化学特性变化机理[D]. 太原: 太原理工大学, 2006.