

固相活化法制备秸秆生物炭及脱臭性能研究

李友婧, 李 芬, 杨 莹, 葛宝财, 孟繁竹

(哈尔滨理工大学 化学与环境工程学院, 哈尔滨 150040)

摘 要: 为解决生物质资源浪费及其热解过程的副产炭堆积问题。以稻草秸秆为原材料, 采用固相活化方式制备秸秆活性炭, 并对活性炭的结构及吸附 H_2S 的性能进行了对比分析。研究结果表明, 以氢氧化钠做活化剂时, 当炭化温度为 450°C , 活化温度为 700°C , 物料比为 1:2, 活化时间为 60 min 时, 制备的秸秆活性炭对 H_2S 吸附时间可达 86 min; 为增强活性炭的吸附性能, 选择尿素利用水热法对秸秆活性炭进行二次活化。结果显示, 活化温度 120°C , 物料比为 1:1 (质量比) 时吸附效果最好, 吸附 H_2S 可达 130 min。分析表明用尿素进行再活化的秸秆活性炭孔结构复杂, 出现掺杂含氮官能团的效果, 而这些因素有利于 H_2S 的吸附。

关键词: 秸秆; 活性炭; 固相活化; 尿素

DOI: 10.15938/j.jhust.2021.03.020

中图分类号: X701.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2683(2021)03-0134-06

Preparation of Straw Biochar by Solid Phase Activation and Its Deodorization Performance Research

LI You-jing, LI Fen, YANG Ying, GE Bao-cai, MENG Fan-zhu

(School of Chemical and Environmental Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China)

Abstract: To solve the waste of biomass resources and the accumulation of by-product charcoal in the process of biomass pyrolysis. Rice straw was used as raw material to prepare straw activated carbon by solid-phase activation, and the structure of activated carbon and the adsorption performance of H_2S were compared and analyzed. The results showed that when sodium hydroxide was used as an activator, when the carbonization temperature was 450°C , the activation temperature was 700°C , the material ratio was 1:2, and the activation time was 60 min, the adsorption time of H_2S on the prepared straw activated carbon could reach 86 min. In order to enhance the adsorption performance of activated carbon, urea was selected to conduct secondary activation of straw activated carbon by hydrothermal method. The results showed that the adsorption effect was best when the activation temperature was 120°C , and the material ratio was 1:1 (mass ratio), and the adsorption of H_2S could reach 130 min. The analysis shows that the straw activated carbon reactivated by urea has a complex pore structure and the effect of doping nitrogen-containing functional groups, and these factors are conducive to the adsorption of H_2S .

Keywords: straw; activated carbon; solid phase activation; urea

收稿日期: 2019-11-29

基金项目: 国家重大研发计划(2017YFD0200104)。

作者简介: 李友婧(1996—), 女, 硕士;

杨 莹(1973—), 女, 副教授。

通信作者: 李 芬(1975—), 女, 博士, 教授, E-mail: hgxyf@126.com.

0 引言

我国是农业大国,每年生物质废弃物的产生量极大。为了有效利用,近些年围绕着生物质高值转化开展了大量研究,其中热解制油气技术应用最为普遍。但该领域的研究一直侧重于目标产物热解条件的优化,副产品炭多会作为废弃物被处理^[1-2]。如能加以利用,会很好的解决生物质资源浪费和副产物炭堆积问题。生物质热解过程副产的炭由于其产量大以及可利用性,在炭的资源化利用和对污染物环境行为影响方面引起了广泛关注。但大多数生物质热解过程中副产的炭不满足商业活性炭的使用要求,故很多研究人员采用改性材料或改性剂对其进行修饰,以改其物理结构、表面酸碱性和官能团等化学性质,使其在吸附容量和成本方面更具优势^[3-4]。如赵瑞方等^[5]以桑木条为原材料制备活性炭用于 SO_2 的去除,其孔容为 0.58 mL/g ,比表面积为 $712.10 \text{ m}^2/\text{g}$,对碘的吸附值为 878.56 mg/g ,脱硫效率可达100%;李英^[6]将竹基炭用不同方法进行改性,用于滴滤塔填料进行微生物挂膜去除 H_2S ,相比于未改性的竹基炭,其碘吸附值增加了30.2%,对 H_2S 的去除效率很稳定达到99%以上。此外,像树枝^[7]、果壳^[8]、藻类^[9]、各种秸秆^[10]等生物质废弃物都已被制备成炭吸附剂且应用于化工、石油、污水处理等实际领域中,但在脱臭领域应用较少。虽然已开发的商品活性炭在工业废气脱臭方面应用较广,但因其吸附性能较差多作为预处理材料。为进一步提高活性炭的脱臭性能,本实验采用稻草秸秆为原材料,利用固相活化方式制备秸秆活性炭,并用尿素对秸秆炭进行再活化,对两次制得的活性炭的结构及吸附 H_2S 的性能进行了比对分析。

1 实验部分

1.1 材料的制备

试验所用稻草秸秆来自于黑龙江省哈尔滨市周边农村,采用 ASTM 法^[11]测定了稻草秸秆的水分、灰分、挥发分^[12]、固定碳含量,其结果如表1。

表1 水稻秸秆工业分析 %
Tab.1 Industrial analysis of rice straw

水分(Mad)	灰分(Aad)	挥发分(Vad)	固定碳(FCad)
6.20	14.11	61.72	17.97

取水稻秸秆,用蒸馏水洗去表面灰尘和杂质,放

入 $100 \pm 5^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘干,用粉碎机粉碎后筛至40目;将处理后的秸秆放在 N_2 保护的管式电阻炉中,设定碳化温度及时间(50 min)进行炭化,待其自然冷却后获得秸秆炭,将炭化后的材料装入封口袋中并放入干燥器中备用,样品标记为AC。

将秸秆炭与氢氧化钠研磨混合后放入坩埚中,在通有 N_2 的管式电阻炉按设定温度时间活化,自然冷却后放入烧杯中,加入 0.2 mol/L 的 HCl 搅拌,再用蒸馏水洗至中性,最后将其放在 $100 \pm 5^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘干,装入封口袋中并放入干燥器中备用,样品标记为NAC。

将秸秆活性炭(NAC)按不同比例与尿素混合(物料比)放入反应釜中,加入50 mL蒸馏水,放入烘箱中一定温度进行再活化。将再活化后的秸秆活性炭用蒸馏水反洗至中性,放入烘箱中 $100 \pm 5^\circ\text{C}$ 烘干,冷却装袋备用,样品标记为CNAC。

1.2 测试和表征

1.2.1 H_2S 气体的检测

H_2S 浓度的检测采用气相色谱仪(GC-9160上海欧华分析仪器厂);称取 $0.10000 \pm 0.0005 \text{ g}$ 的样品置于内径为1 cm的吸收管中,常温常压条件下,调节气速为 20 mL/min (H_2S 初始浓度为 $1000 \pm 5 \times 10^{-6}$),出口用三通管与 H_2S 气相色谱仪和吸收瓶相连接,当出气中 H_2S 质量分数超过 20.0×10^{-6} 时停止吸附,记录开始吸附至吸附结束时的时间,确定为样品对 H_2S 的穿透时间。

1.2.2 样品表征

采用美国生产的TA热重分析仪测试秸秆炭的热解特性,每次取5 mg样品压实于坩埚中,从 25°C 加热到 800°C ,升温速率为 20°C/min ;采用美国NICOLE公司生产的T60SXBFTIR型红外光谱仪测试样品表面官能团;采用ZEISS公司制造的型号为SUPRA55的交互式扫描电子显微镜测试样品的表面形貌,样品测试前需要真空抽滤并且喷金。电子束的工作电压为20 kV,样品室内径为284 mm,分析工作距离为5 mm。

2 结果和讨论

2.1 水稻秸秆的性质

2.1.1 热重分析

图1为水稻秸秆以及秸秆炭与氢氧化钠质量比1:1混合后的TG曲线。

由图1(a)的TG曲线可见,水稻秸秆原材料主裂解温度在 $210 \sim 380^\circ\text{C}$ 之间,裂解分为3大阶段:

第 1 阶段(室温 ~ 210℃) TG 曲线下降缓慢,物质内部水分和部分有机物逐渐挥发导致失重^[3];第 2 阶段(210 ~ 380℃) TG 曲线失重最明显,认为是木质素和纤维素的分解转化为易挥发的组分逸出后所导致失重明显^[4];第 3 阶段(380℃ 以后) 持续缓慢失重,此时为上一阶段剩余的木质素的缓慢分解以及焦炭缓慢气化;当热解温度超过 700℃ 以上时热解产物基本保持恒重,认为稻草秸秆已经热解形成秸秆炭。

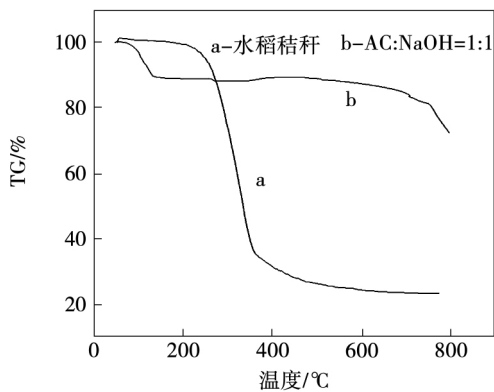


图 1 水稻秸秆炭的 TG 曲线
Fig.1 TG Curve of Rice Straw

由图 1 的 TG 曲线 b 可见,秸秆炭与 NaOH 以质量比 1:1 混合后样品的 TG 曲线明显不同于秸秆的热重曲线。主失重的区间变窄,主裂解的终温差异明显。第一阶段(室温 ~ 140℃) TG 曲线有所下降,这是由于 NaOH 在中和一部分酸性基团的同时也会使含氧官能团发生缩聚反应,炭内部的酯基含量增多,但相比于曲线 a 失重提前,意味着 NaOH 改变了秸秆炭表面的化学性质,导致其稳定性下降^[5-14]。第二阶段(140 ~ 690℃) TG 曲线相对平缓,有失重量考虑是由于加入 NaOH 后使矿物质元素 Na 的含量增大,与 AC 内部有机组分结合成盐;第三阶段(690 ~ 800℃) 以后,此阶段失重是在高温碱性条件下有机分子的缩聚脱氢反应以及二次裂解过程中会释放 H₂。

2.2 秸秆活性炭的制备工艺条件研究

2.2.1 正交试验优化制备秸秆活性炭

为了探究以水稻秸秆为原料制备秸秆活性炭的最佳试验条件,本文设计正交试验,以氢氧化钠为活化剂,选用水稻秸秆的炭化温度、秸秆炭活化温度、活化时间和物料比这 4 个因素为研究对象,通过固体活化法制备活性炭。结合图 1 结果 300 ~ 700℃ 时加入氢氧化钠的炭样失重缓慢,过高的温度容易发生聚合,故其中秸秆炭的活化时间(A) 考虑 30、

60、90 min 3 个水平,活化温度(B) 考虑 500、600、700℃ 3 个水平,水稻秸秆的炭化温度(C) 考虑 350、400、450℃ 3 个水平,秸秆炭与 NaOH 物料比(质量比) (D) 考虑 1:1、1:2、1:3 3 个水平,以 H₂S 为目标污染物,优化秸秆活性炭制备工艺条件。正交实验因素及水平表见表 2,正交实验结果及分析表见表 3。

表 2 正交实验的因素和水平

Tab. 2 Factors and levels of orthogonal experiments				
水平	A: 活化时间 /min	B: 活化温度 /℃	C: 炭化温度 /℃	D: 物料比
1	30	500	350	1:1
2	60	600	400	1:2
3	90	700	450	1:3

表 3 正交实验结果

Tab. 3 Orthogonal experimental results					
影响因素					H ₂ S 吸附时间 /min
序号	A: 活化 时间 /min	B: 活化 温度 /℃	C: 碳化 温度 /℃	D: 物 料 比	
1	30	500	350	1:1	42
2	30	600	400	1:2	68
3	30	700	450	1:3	79
4	60	500	400	1:3	61
5	60	600	450	1:1	76
6	60	700	350	1:2	88
7	90	500	450	1:2	64
8	90	600	350	1:3	65
9	90	700	400	1:1	71
K ₁	63	56	65	63	
K ₂	75	70	67	73	
K ₃	67	79	73	66	
R	12	23	8	10	
最佳 方案	A ₂	B ₃	C ₃	D ₂	

由表 3 可知, R_B > R_A > R_D > R_C, 说明对秸秆活性炭吸附 H₂S 性能影响最大的因素是活化温度。活性炭对 H₂S 的吸附时间随着活化温度的升高而延长,当其达到 700℃ 时,炭吸附剂对 H₂S 的吸附时间最长,吸附效果最好。分析认为在一定温度区间,活化温度越高,炭料的分解越充分,产生大量的孔结构,但如果活化温度进一步升高,也会造成产品炭孔结构的过度侵蚀,引起孔与孔之间的塌陷,进而形成大的孔洞,降低了产品的吸附性能;其次是活化时

间, $KA_1 < KA_2 < KA_3$, 这说明氢氧化钠作为活化剂时, 活化时间过长或过短影响活性炭对 H_2S 的吸附, 使其吸附性能下降。这是因为活化时间短, 氢氧化钠活化反应不足, 孔隙结构形成少, 而活化时间过长, 炭结构的过度侵蚀会导致孔间坍塌, 形成中孔或是进一步塌陷形成通道, 孔结构的破坏会对产品的吸附性能产生不利影响^[7]; 相比较而言物料比和炭化温度等因素对材料的吸附性能影响相对较小。以 NaOH 为活化剂制备秸秆炭的最佳工艺条件为 $A_2B_3C_3D_2$, 即在活化温度 700°C 、活化时间 60 min、物料比 1:2 和炭化温度为 450°C 的条件下, 制备的活性炭对 H_2S 的吸附效果最好, 该样品标记为 NAC。

2.2.2 活化温度对秸秆炭吸附性能的影响

由正交试验结果可知, 各因素对水稻秸秆制备活性炭影响最大的因素为活化温度, 由于 700°C 为正交试验设计的边界条件, 因此对活化温度需进行进一步分析。在物料比为 1:2、活化时间 60 min 和炭化温度 450°C 的条件下, 改变活化温度, 分析不同活化温度对吸附 H_2S 时间的影响, 结果如图 2 所示。

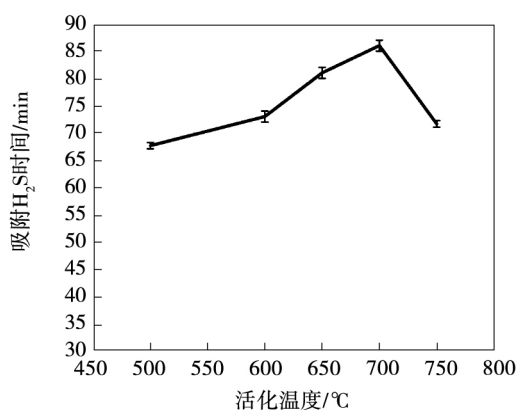


图2 活化温度对 NAC 吸附 H_2S 时间的影响

Fig. 2 Effect of activation temperature on H_2S adsorption time of NAC

由图可见, 活性炭吸附 H_2S 的时间随着活化温度的增加而增加, 在活化温度为 700°C 时吸附 H_2S 时间最长, 为 86 min, 与正交试验优化结果相符。且结合图 1 可知在 700°C 后几乎没有失重, 碳处于一个稳定状态, 吸附性能较好。但活化温度超过 700°C 的时候, 样品出现快速失重, 此时吸附 H_2S 性能开始下降, 这是由于已生成的微孔被灼烧的速度大于新生成微孔的速度, 孔结构受到破坏所导致。

2.3 尿素再活化秸秆活性炭制备工艺条件优化

采用 NaOH 一次活化后, 试图探究使用尿素进行二次活化达到掺杂氮原子的目的。这是由于尿素

是一种既能增加含氮官能团又能起着增碳剂作用的活化剂。一方面尿素热解产生的 CO_2 具有物理活化作用, 另一方面又能进一步与活性炭发生反应, 促进活性炭孔结构的增加。实验采用水热法, 防止杂质引入的同时得到的粉末无团聚分散性好。二次活化时采用单因素实验, 以 H_2S 为目标污染物, 探究物料比和水热温度对 CNAC 吸附性能的影响。

2.3.1 物料比对秸秆活性炭吸附性能的影响

活性炭二次活化过程中, 首先探究同一温度下 (120°C) 尿素与 NAC 的质量比, 设定 NAC 与尿素的质量比分别为 1:1、1:2、1:3, 结果如图 3 所示。从图中可以看出, 在相同温度下物料比为 1:1 时制得活性炭吸附 H_2S 的时间最长, 这是由于在同一温度下, 尿素的水解率与尿素浓度有关, 尿素的浓度越低, 水解率越大^[8], 产生的 NH_3 和 CO_2 越多, 使活性炭孔道结构越复杂, 含氮官能团增加, 吸附效果越好。

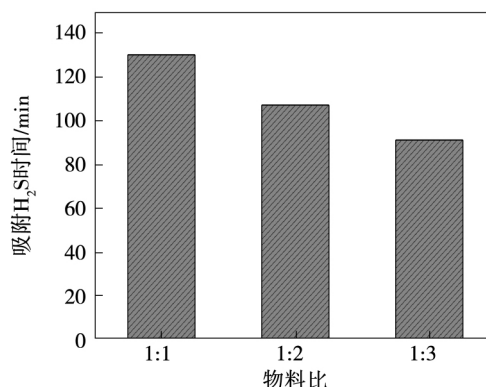


图3 不同物料比的 CNAC 吸附 H_2S 时间柱状图

Fig. 3 H_2S adsorption time histogram of CNAC with different material ratios

2.3.2 水热温度对秸秆活性炭性能的影响

物料比相同时探究不同水热温度 (80 、 100 和 120°C) 对 CNAC 吸附时间的影响, 结果如图 4 所示。

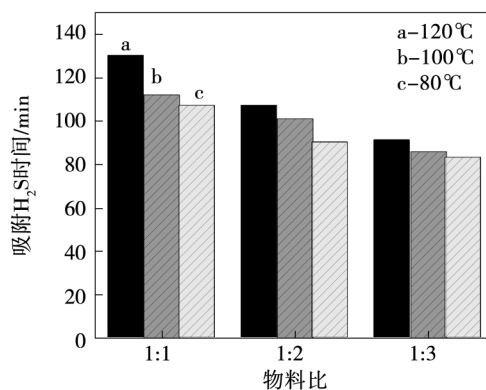


图4 不同水热温度下 CNAC 吸附 H_2S 时间

Fig. 4 H_2S adsorption time of CNAC under different hydrothermal temperature

如图4可知在物料比相同时,120℃条件下处理的CNAC吸附 H_2S 的时间高于100℃和80℃条件下制备的样品。这是由于尿素的水解是吸热反应并且尿素在60℃以上开始水解,其水解程度随温度的升高而增大^[8]。产生的 NH_3 和 CO_2 起到了扩孔作用,使炭材料的孔容、孔径分布和比表面积产生了变化,也导致吸附效果更好。综上分析,采用尿素对NAC进行再活化的最佳制备工艺是尿素与NAC的质量比为1:1,水温温度为120℃,吸附时间为130 min,该工艺条件下制备的样品标记为CNAC。

2.4 结构表征

2.4.1 红外分析

由于用氢氧化钠活化和用尿素进行二次活化两种炭材料对 H_2S 吸附性能有差别,所以本小节对NAC和CNAC进行红外光谱分析,如图5所示。

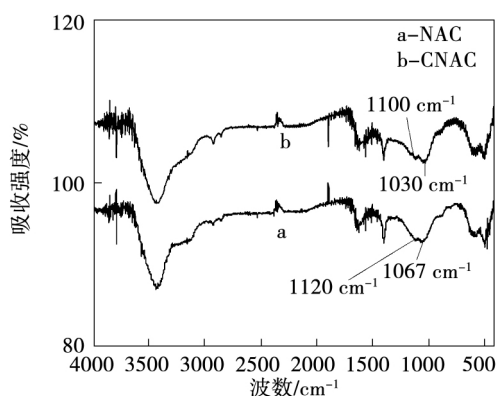


图5 两次活化的FI-IR谱图

Fig. 5 FI-IR spectra of quadratic activation

由图可见,NAC和CNAC秸秆活性炭的振动峰形状变化不大,部分位置存在峰加宽与偏移现象。二者均在 3400 cm^{-1} 、 1600 cm^{-1} 和 1400 cm^{-1} 出峰。在 3400 cm^{-1} 左右有较强的峰属于O-H的伸缩振动峰,其形成原因是炭材料表面存在氢键结合的醇和酚;在 1600 cm^{-1} 左右的吸收峰是醌或苯醌中的C=O伸缩振动,表示在稻草中含有醌类物质并且有N-H的弯曲振动;在 1400 cm^{-1} 左右的吸收峰是由于烯烃双键上C-H键面内弯曲振动产生。

NAC的FI-IR谱图中出现在 1067 cm^{-1} 左右的吸收峰是由于C-N键和C-C键还有醚键C-O-C的伸缩振动产生,与此不同的是CNAC用尿素进行活化后,在 $1030\text{ cm}^{-1} \sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 出现的吸收峰认为是添加尿素后氮原子与炭表面官能团发生反应或者取代导致 1067 cm^{-1} 处的峰加宽,NAC在 1120 cm^{-1} 的峰是由于C-N键和N-H键的伸缩振动,而CNAC中由于尿素引进的氨基与CNAC表

面其他基团之间产生强烈的静电作用而形成氢键,导致向 1100 cm^{-1} 处红移^[19-20]。

两种秸秆活性炭表面氧化产生了不同类型的含氧官能团,如羧基、醛、醇结构等。这些含氧官能团通过与 H_2S 分子形成氢键将 H_2S 分子固定住,这些官能团也具有催化功能,这也对该炭吸附剂可吸附 H_2S 做出了解释。二次活化后出现了明显的C-N伸缩振动峰。有研究表明,含氮官能团能为材料表面提供Lewis碱位,尤其是吡咯型氮可充当酸性气体分子的吸附点^[21-22],因此氮掺杂后样品的脱臭效果得到明显提高。

2.4.2 SEM分析

图6为AC、NAC、CNAC的扫描电镜图。

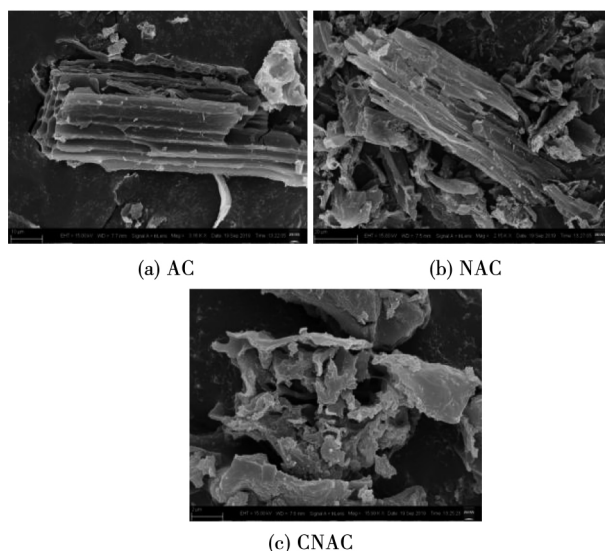


图6 AC、NAC、CNAC的扫描电镜图

Fig. 6 SEM images of AC,NAC,CNAC

由图6(a)可见,未活化的炭样在常规的热解条件下呈片状,外表面光滑,保持了稻草秸秆自身的管状结构,管壁上未见孔出现;而经NaOH活化后的样品NAC(见图6(b)),管状结构明显被破坏,管壁上有孔出现,但孔径大小及孔道分布不均;经尿素再活化的样品CNAC(见图6(c)),孔道大量增多,秸秆自身的管道结构已完全消失,孔形状多为圆孔型并向活性炭内部延伸,呈蜂窝状,孔径大小及孔道分布变得均匀,孔壁棱角分明。

3 结论

本研究以生物质废弃物水稻秸秆为原材料,通过固相活化法制备出秸秆活性炭。实验中以 H_2S 为目标污染物研究了秸秆活性炭的脱臭性能,得出以下结论:

1) 当以氢氧化钠做活化剂,炭化温度为 450℃,活化温度为 650℃,物料比为 1:2,活化时间为 60 min 时,制备的秸秆活性炭对吸附时间可达 86 min;

2) 为增强活性炭的吸附性能,选择尿素作为活化剂利用水热法进行二次活化。研究结果表明水热温度 120℃,物料比为 1:1 时吸附效果最好,对 H₂S 吸附时间可达 130 min;

3) 结构分析显示,用尿素对秸秆活性炭进行二次活化后能够达到掺杂含氮官能团的效果。且尿素再活化后稻草秸秆原有的管状结构被破坏,可见孔数量明显增加,这些均有利于 H₂S 的吸附。

参考文献:

- [1] 田景科. 壳壳制备生物质炭黑及其改性研究 [D]. 河南: 郑州大学, 2018.
- [2] LI Haijie, LI Yanli, et al. Carbon Tube Clusters with Nanometer Walls Thickness, Micrometer Diameter from Biomass, and Its Adsorption Property as Bioadsorbent [J]. Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 1(7): 858.
- [3] 王治, 马梦或. 改性活性炭脱除低浓度 H₂S 研究进展 [J]. 广东化工, 2016; 42(316): 61.
WANG Zhi, MA Mengyu. Research Progress of Low Concentration H₂S Removed by Modified Activated Carbon [J]. Guangdong Chemical Industry, 2016; 42(316): 61.
- [4] TAO Wenmei, DUAN Wenyan, LIU Chunbo, et al. Formation of Persistent Free Radicals in Biochar Derived From Rice Straw Based on a Detailed Analysis of Pyrolysis Kinetics [J]. Science of the Total Environment, 2020: 136575.
- [5] 赵瑞方, 华坚, 尹华强. 桑木活性炭的制备及其脱硫性能研究 [J]. 天然气化工, 2007, 33(1): 20.
ZHAO Ruifang, HUA Jian, YIN Huaqiang. Preparation and Desulfurization Performance of Activated Carbon from Mulberry Wood [J]. Natural Gas Chemical Industry, 2007, 33(1): 20.
- [6] 李英. 竹基活性炭填料改性及其在生物滴滤塔中处理含 H₂S 废气实验研究 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2012.
- [7] SAKADA S, SHARARA M A, ASHWORTH A, et al. Characterization of Biochar from Switchgrass Carbonization [J]. Energies, 2014, 7: 548.
- [8] JIANG Kemao, CHENG Chaoqiong, et al. Preparation of a Biochar with a High Calorific Value from Chestnut Shells [J]. New Carbon Materials, 2018, 33(2): 184.
- [9] BIRD M I, WURSTER C M, PH D S, et al. Algal Biochar-production and Properties [J]. Bioresour Technol, 2011, 102(2): 1886.
- [10] 郑秋生, 李龙, 胡雪玉. 农作物秸秆用于制备活性炭的研究进展 [J]. 纤维素科学与技术, 2010, 18(3): 68.
ZHENG Qiusheng, LI Long, HU Xueyu. Research Progress in Activated Carbon Preparation from Crop Straw [J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2010, 18(3): 68.
- [11] ASTM E1755-01(2015). Standard Test Method for Ash in Biomass [S].
- [12] ASTM E872-82(2006). Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels [S].
- [13] 刘斌, 魏金枝, 雷金明, 孟会闪, 周学博. 秸秆污泥吸附剂的制备及其特性研究 [J]. 哈尔滨理工大学学报, 2019, 24(2): 109.
LIU Bin, WEI Jinzhi, LEI Jinming, et al. Straw Sludge Adsorbent Preparation and Characteristics of Research [J]. Journal of Harbin University of Science and Technology, 2019, 24(2): 109.
- [14] 李梁. 生物质废弃物制备炭吸附剂及脱臭性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2016: 2.
- [15] 陈娟, 闫涛, 刘元, 等. 改性葵花籽皮和型煤的 SEM 与热重分析 [J]. 化学与生物工程, 2019, 36(8): 12.
CHEN Juan, YAN Tao, LIU Yuan, et al. SEM and Thermogravimetric Analysis of Modified Sunflower Seed Skin and Briquette [J]. Chemistry & Bioengineering, 2019, 36(8): 12.
- [16] 余剑刚. 水热改性农业废弃物的制备及其吸附性能的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2018.
- [17] 柏松, 周健齐, 唐芹. 烟草秸秆活性炭的制备及吸附性能研究 [J]. 江苏农业科学, 2018, 46(13): 263.
BO Song, ZHOU Jianqi, TANG Qin, et al. Preparation and Adsorption Properties of Tobacco Straw Activated Carbon [J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2018, 46(13): 263.
- [18] 朱菲菲. 尿素水解制氨用于湿式氨法烟气脱硫研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2016.
- [19] BABARAO R, DAI S, JIANG D E. Nitrogen-doped Mesoporous Carbon for Carbon Capture—A Molecular Simulation Study [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116: 7106.
- [20] 李润卿. 有机结构波谱分析 [M]. 天津: 天津大学出版社, 2002: 55.
- [21] LI Qiang, YANG Jianping, FENG Dan, et al. Facile Synthesis of Porous Carbon Nitride Spheres with Hierarchical Three-dimensional Mesoporous Structures for CO₂ Capture [J]. Nano Research, 2010, 3: 632.
- [22] ANDREY B, MENENDEZ A J, IRINA D, et al. Bituminous Coal-based Activated Carbons Modified with Nitrogen as Adsorbents of Hydrogen Sulfide [J]. Carbon, 2004, 42(3): 469.

(编辑: 王 萍)