

纳米氧化铜的制备及其室温 脱除 H_2S 的性能研究

Preparation of Nano-CuO and Its Removal
Performance of H_2S at Room Temperature

李 芬¹, 雷 涛¹, 杨 莹¹, 张彦平², 魏 进¹, 杨光辉¹
(1 哈尔滨理工大学 化学与环境工程学院, 哈尔滨 150040;
2 河北工业大学 土木工程学院, 天津 300401)
LI Fen¹, LEI Tao¹, YANG Ying¹, ZHANG Yan-ping²,
WEI Jin¹, YANG Guang-hui¹

(1 College of Chemical and Environmental Engineering, Harbin
University of Science and Technology, Harbin 150040, China;
2 School of Civil Engineering, Hebei University of
Technology, Tianjin 300401, China)

摘要: 采用液相沉淀和固相反应法制备纳米氧化铜, 借助 XRD, XPS, TEM 和 BET 等手段分析纳米氧化铜的结构, 并考察结构对 H_2S 脱除性能的影响。结果表明: 改变制备工艺参数可获得不同晶粒尺寸的纳米氧化铜, 随着晶粒尺寸的增大, 材料的脱硫活性明显下降, 其中晶粒尺寸为 9.3 nm 的 CuO 的脱硫性能最好, H_2S 穿透时间可达 270 min; 纳米氧化铜由于晶粒尺寸小导致的少量团聚对脱硫活性未产生明显影响, 但其表面氧空位的出现和铜元素周围电子密度的下降有利于提高脱硫性能; 纳米氧化铜的比表面积相差较小时, 对脱硫活性的影响不显著, 但如果颗粒堆积形成的不规则孔分布较窄, 且同时存在着开放和收缩两种孔结构时, 有利于 H_2S 的脱除。

关键词: 纳米材料; 氧化铜; 结构; 室温脱硫; 硫化氢

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2015.10.001

中图分类号: X701.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2015)10-0001-06

Abstract: Nano-CuO was prepared by methods of liquid-phase precipitation and solid state reaction. The structure of nano-CuO was analyzed by XRD, XPS, TEM and BET techniques, and the effect of the structure of nano-CuO on the removing performance of H_2S was also studied. The results indicate that various crystal size nano-CuO can be prepared by changing preparation process parameters. The desulfurization performance of nano-CuO decreases significantly with the increases of crystal size. The nano-CuO with the crystal size of 9.3 nm exhibits the best desulfurization performance, and the breakthrough time of H_2S can reach 270 min. A small amount cluster caused by small crystal size has a little impact on the desulfurization activity of nano-CuO. However, the appearance of oxygen vacancies on the copper oxide surface and the decrease of electron cloud density around the copper are beneficial to the improving of desulfurization performance of nano-CuO. When the specific surface area is a little different, the effect on the desulfurization activity of nano-CuO is not obvious. But the removal of H_2S can be improved when the irregular pore formed by grain accumulation distribution is narrow, and the open and contraction pore structures exist at the same time.

Key words: nanomaterial; copper oxide; structure; desulfurization at room temperature; hydrogen sulfide

城市和工业污水处理厂运行过程中能产生大量的恶臭气体, 这类物质如不经处理直接排放会严重危害厂区工作人员及周围居民的身体健康^[1]。目前污水处理厂净化低浓度含硫恶臭物质的方法主要是生物法,

而高浓度含硫恶臭物质的去除多使用金属氧化物脱硫剂, 如氧化铁等。从热力学角度考虑, 氧化铜具有最好的脱硫效果^[2]。目前已报道的以氧化铜为主要成分的脱硫剂主要用于化工生产过程的中/高温脱硫领域, 如

Cu-Mn-O, Cu-Cr-O, Cu-Ce-O, Cu-Zn-O, Cu-Ag-O, Zn-Fe-Cu-O, Zn-Ti-Cu-O, Zn-Cu-Mn-O 等多组分脱硫剂^[3-7],以及 Ko 和 Karvan 等研发的 Cu/Al₂O₃, Cu/SBA-15, Cu/SiO₂^[8-10] 和 Cu-ZnO/SiO₂^[11,12] 负载型铜基脱硫剂。而在室温脱硫领域,氧化铜多被选择为助剂协同完成脱硫过程,如 Cui 等^[13]以活性炭(AC)为载体制备出 Cu-Fe/AC 复合脱硫剂;Kim 等^[14]采用均匀沉淀法制备出 Cu-ZnO/Al₂O₃ 用于硫醇和四氢噻吩等有机硫的去除;Bae 等^[15]则探讨了 Cu-ZnO/Al₂O₃ 中不同 Al/Cu 摩尔比对脱硫效果的影响,而氧化铜作为单一组分进行室温脱硫的研究较少。由于室温复合脱硫剂使用废弃后不利于有用材料的回收,而环境保护要求废弃后的材料尽可能回收和利用,因此金属氧化物材料的简单化越来越受到关注,即通过改变材料的显微结构来提高材料的性能,其中纳米脱硫剂能很好体现这一思想。研究者在纳米脱硫剂方面做了大量的研究工作,其中纳米氧化锌脱硫剂的研究较深入^[16],而纳米氧化铜方面仅优化了直接沉淀法制备的工艺条件^[17]。本研究旨在采用工艺简单且成本低的液相沉淀和固相反应法制备纳米氧化铜,探讨不同方法制备的材料微观结构的差异,并以 H₂S 为目标污染物,分析纳米氧化铜的结构对脱除 H₂S 性能的影响,该研究结果可为纳米氧化铜的工业化应用提供理论依据。

1 实验

1.1 样品制备

液相沉淀法具体制备过程如下:称取一定量硝酸铜和氢氧化钠固体,分别溶于适量水中。按无水乙醇与硝酸铜溶液体积比为 1:1 加入无水乙醇。在一定的沉淀温度下匀速地将氢氧化钠溶液缓慢加入到硝酸铜溶液中,搅拌一定时间,陈化、过滤、洗涤,至洗出液的 pH 值接近 7 为止,80℃ 烘干 4h。在马弗炉中 300℃ 焙烧 1h 制得纳米氧化铜。本实验通过控制搅拌时间、原料浓度、沉淀剂用量和沉淀温度等工艺参数,制备出 4 个氧化铜粉体样品,具体制备工艺参数见表 1。

表 1 液相沉淀法的制备工艺参数

Table 1 Preparation parameters of liquid-phase precipitation method

Sample	Agitating time/min	Concentration/ (mol · L ⁻¹)	Cu ²⁺ : OH ⁻	Temperature/ ℃
L1	10	0.1	1 : 1.5	25
L2	20	0.8	1 : 2.5	40
L3	30	0.3	1 : 2.8	60
L4	20	0.8	1 : 2.8	25

固相反应法制备过程如下:首先将硝酸铜固体(7.3g)和氢氧化钠固体(2.8g)分别研磨 5min,随后混合继续研磨 10min 左右,最终将获得的黑色物质洗涤、过滤,至洗出液的 pH 值接近 7 为止,烘干制得纳米氧化铜粉体,样品编号为 S5。购买的分析纯氧化铜样品编号为 A6。

1.2 表征

采用 XRD-6000 的 X 射线衍射仪测试材料的晶型和平均粒径;利用 H-7650 透射电子显微镜观测纳米氧化铜的形貌与颗粒大小;PHI5700 ESCA 型 X 射线光电子能谱仪研究材料的表面组成及化学状态;ASAP2020 比表面积及孔隙分析仪完成材料比表面积和孔结构的测试,样品比表面积采用 BET 法计算,孔体积和孔径分布采用 BJH 法计算。

1.3 脱硫实验

将制备的粉体在 20MPa 下压成片,砸碎,筛出 0.250~0.425mm 的小颗粒。称取小颗粒 0.1000g±0.0050g,装入长 450mm,内径 6mm 的石英反应器中。将 H₂S 标准气体(1425mg/m³±5.0mg/m³,氮气配制)在室温条件下以 25mL/min 的流速从反应器上部进入,利用 PGM-1700 有毒气体检测仪每隔一段时间对反应器出口气体中 H₂S 浓度进行检测,当出气中 H₂S 浓度(C)超过 10.0mg/m³ 时停止实验,这段时间定义为 H₂S 穿透时间。利用 H₂S 穿透时间来评价纳米氧化铜脱除 H₂S 的性能,简称脱硫性能。硫容大小采用燃烧-酸碱滴定法测定^[18]。

2 结果与分析

2.1 纳米氧化铜的晶粒尺寸和脱硫性能分析

研究显示,纳米材料的晶粒大小与吸附性能之间具有明显的相关性,因此将液相沉淀法制备的 L1~L4、固相反应法制备的 S5 和分析纯氧化铜 A6 进行 X 射线衍射分析,探讨纳米氧化铜的晶粒尺寸对脱除 H₂S 性能的影响,结果如图 1 所示。将图 1 的衍射峰与氧化铜的标准谱图对比,发现制备的 L1~L4 和 S5 样品均属于单斜晶系纯氧化铜,但 A6 中除了氧化铜外,还有少量的 Cu₂O 出现。L1~L4 和 S5 样品衍射图中除了($\bar{1}11$), (111)晶面衍射峰的强度较大外,其他晶面衍射峰的强度均较弱,且宽化弥散,结晶度低。利用衍射图中($\bar{1}11$), (111)晶面强衍射峰的半峰宽值,通过 Scherrer 公式计算,得出 L1~L4 和 S5 样品的晶粒尺寸分别为 28.5, 16.5, 20.1, 9.7nm 和 9.3nm,购买的 A6 样品晶粒尺寸为 35.0nm, 6 个样品均为纳米材料,其穿透时间见图

2 所示。

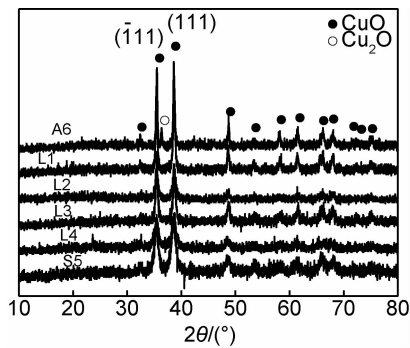


图 1 纳米铜氧化物的 XRD 衍射图
Fig. 1 XRD patterns of nano-copper oxide

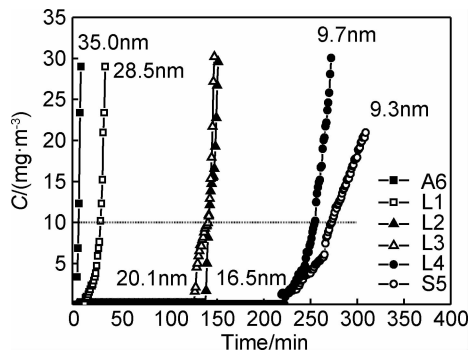


图 2 纳米氧化铜的穿透时间曲线
Fig. 2 The breakthrough time curves of nano-CuO

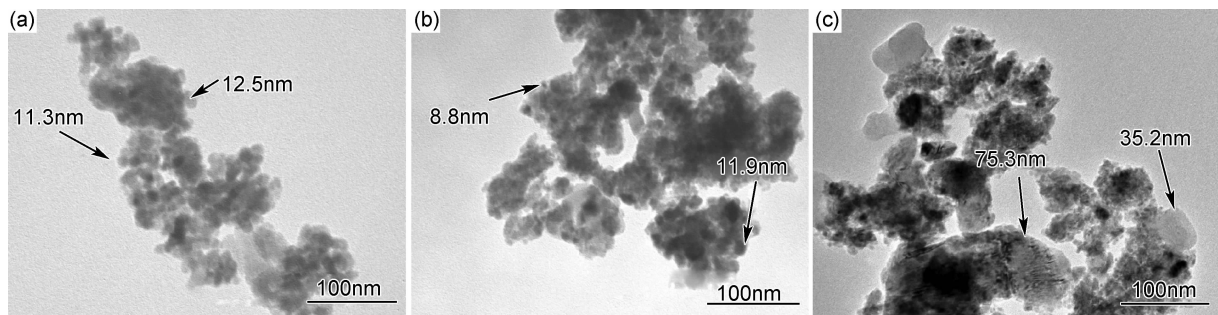


图 3 纳米氧化铜的 TEM 照片 (a)L4;(b)S5;(c)A6
Fig. 3 TEM images of nano-CuO (a)L4;(b)S5;(c)A6

内,有少量团聚。TEM 照片显示的 L4 和 S5 样品的颗粒尺寸与 XRD 测试结果相近。图 3(c)观察到的 A6 样品颗粒大小不等,与 XRD 测试结果相比较,颗粒尺寸偏大,约为 30~100nm,说明团聚现象严重。结合图 2 的数据进一步说明纳米氧化铜的颗粒尺寸小有利于脱硫活性的提高,并且少量团聚不影响其脱除 H₂S 的性能。

2.3 表面性质分析

使用 XPS 分析氧化铜表面元素状态,图 4 为 Cu2p

由图 2 可见,分析纯氧化铜 A6 的晶粒尺寸最大为 35.0nm,该样品的穿透时间最短,只有几分钟;样品 L1 的晶粒尺寸为 28.5nm,脱硫活性略优于 A6,但穿透时间也仅为 24min;与 L1 相比较,晶粒尺寸分别为 16.5、20.1nm 的 L2 和 L3 样品,穿透时间在 140min 左右;晶粒尺寸为 9.7nm 的 L4 和 9.3nm 的 S5,脱硫性能最好,二者的穿透时间分别为 250min 和 270min(硫容分别 6.3%和 6.8%)。说明纳米氧化铜的粒径减小,脱硫性能明显提高。进一步分析发现,样品 L4 和 S5 的晶粒大小接近,可硫容却相差了 7.0%左右,说明纳米氧化铜的其他结构性质会影响其脱硫性能。鉴于此,选择样品的晶粒尺寸接近,脱硫性能较好的 L4 和 S5,以及脱硫性能最差的样品 A6 进行表面性质和孔结构分析,以寻找影响材料脱硫性能的其他结构因素。

2.2 表面形貌分析

制备出的纳米粉体存放过程中容易通过团聚引起颗粒长大导致脱硫性能下降。XRD 测得的材料粒径是一次粒子即原始晶粒的尺寸,而 TEM 测得团聚以后材料的颗粒尺寸。样品 L4,S5 和 A6 的 TEM 照片如图 3 所示。

由图 3 可见,三个样品的颗粒均呈不规则形状,其中样品 L4 的颗粒分散性良好,颗粒尺寸在 10~20nm 范围内。样品 S5 的颗粒尺寸较小,在 5~15nm 范围

谱图,谱图均用 C1s(284.6eV)标准谱图进行了校正。由图 4 可见,样品 L4,S5 和 A6 的 Cu2p 谱图与文献报道的纯氧化铜中 Cu2p 谱图的峰形相似^[16],都存在 Cu²⁺特有的伴峰;三个样品的 Cu2p_{3/2} 结合能在 935.0eV 附近,与文献报道的 Cu(OH)₂ 的 Cu2p_{3/2} 结合能接近^[19],但高于 CuO 的 Cu2p_{3/2} 的结合能(933.8eV)。XRD 测试已表明,样品 L4,S5 和 A6 的体相结构均为 CuO,且 Cu(OH)₂ 的分解温度在 134.5~150.2℃^[19],样品 L4 在 300℃时焙烧 1h,所以材料表面不存在 Cu(OH)₂。分析

Cu2p_{3/2} 结合能偏高的原因,认为制备的纳米氧化铜的晶格未变,但表面吸附了电负性大的非金属元素,导致铜元素周围电子密度的下降,氧化铜的 Cu2p_{3/2} 结合能偏高,铜元素吸引电子趋势加大,而 H₂S 作为电子受体更有利于吸附在纳米氧化铜的表面。全谱测试表明 L4, S5 和 A6 样品表面只有 C 和 O 两种非金属元素,因此对 O 谱图进行拟合分析,拟合结果见表 2。

由表 2 可知,结合能在 528.5~529.7eV,归属于晶格氧;结合能在 530.5~533.8eV 归属于吸附氧,结合能在 531.5eV 附近的归属于羟基氧。三个样品中晶格氧所占的比例最大,其次是羟基氧,比例最小的为

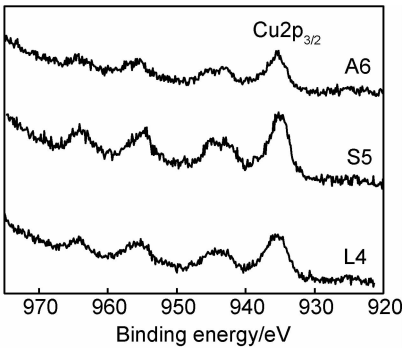


图 4 Cu2p 的 XPS 谱图
Fig. 4 XPS spectra of Cu2p

表 2 纳米氧化铜表面 Cu₂O 的 XPS 拟合数据
Table 2 XPS data of Cu₂O on the surface of nano-CuO

Sample	L4	S5	A6
Cu : O(total oxygen)	0.50	0.76	0.36
Lattice oxygen : hydroxyl oxygen : adsorbed oxygen	63.8 : 26.0 : 10.2	63.1 : 27.8 : 9.1	61.8 : 24.2 : 14.0
Cu : O(lattice oxygen)	0.77	1.22	0.59

吸附氧。经过计算在样品 L4 和 A6 的表面,铜与晶格氧的比例均小于 1,说明样品表面有铜空位,且 A6 的铜空位要多于 L4。氧化铜中的铜是脱除 H₂S 的活性组分,H₂S 必须与铜结合才能形成稳定的硫化产物,即 6CuO+4H₂S=3Cu₂S+SO₂+4H₂O。铜空位的存在使得 H₂S 在氧化铜表面吸附的活性点减少,所以样品 L4 吸附脱除 H₂S 的性能要好于样品 A6。而样品 S5 表面的铜与晶格氧的比例大于 1,说明 S5 的表面有氧空位存在。有研究表明^[20],一般情况下,氧空位优先吸附材料表面的吸附氧,但 Kim 等^[21]研究发现氧化铜与硫化氢反应过程中,具有高还原性的硫化氢可取代材料表面的吸附氧与氧化铜反应,生成 Cu₂S 和 SO₂。且 Wu 等^[22]也认为 H₂S 在多晶材料如 UO₂ 表面可以占据氧空位的位置。因此材料表面氧空位浓度的增加,有利于 H₂S 的脱除,所以纳米氧化铜 S5 的脱

硫性能要好于样品 L4。

2.4 比表面积和孔结构分析

纳米氧化铜本身不具有孔结构,本研究采用氮吸附方法测得的孔结构,实际上是纳米氧化铜粉体经压片后堆积形成的不规则孔,而这些孔是 H₂S 能否进入 0.250~0.425mm 纳米氧化铜颗粒内部的通道,即脱除 H₂S 过程中,氧化铜能否充分利用。图 5 为氧化铜的吸附脱附等温线。根据 Brunauer 的分类,三个样品均属于典型的(Ⅳ)型等温线。由图 5(a)和图 5(b)可见,样品 S5 的吸附量要大于 L4。吸附开始阶段两个样品均随着相对压力的增加吸附量增大,但吸附速率较慢,说明单分子层的吸附量较少;当 P/P₀ 超过 0.7 后,吸附量随着相对压力的增大快速增加,材料开始发生多分子层的吸附,此处吸附脱附等温线不重合,且不平行,脱附曲线较陡,出现滞后回线。根据 Kelvin 方

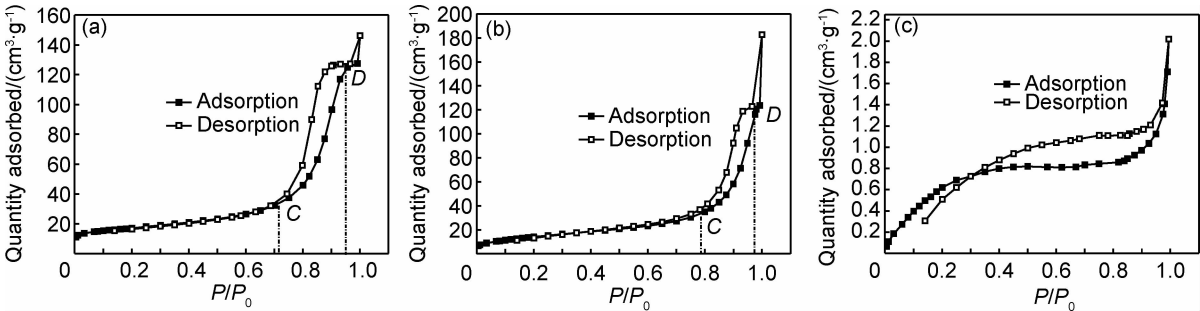


图 5 纳米氧化铜的吸附-脱附等温线 (a)L4;(b)S5;(c)A6
Fig. 5 Adsorption-desorption isotherm of nano-CuO (a)L4;(b)S5;(c)A6

程对Ⅳ型等温线的回线说明,认为图 5(a)和图 5(b)中的等温线回线是 E 类和 A 类两种回线叠加的结果。具有 A 类回线的吸附剂存在两端开口的“圆筒孔”,具有 E 类回线的吸附剂存在“墨水瓶”结构的收缩孔,说明纳米氧化铜颗粒 L4 和 S5 同时具有“圆筒孔”和“墨水瓶”两种孔结构。此外,S5 吸附等温线的 CD 段斜率(见图 5(b))要高于样品 L4 吸附等温线的 CD 段斜率(见图 5(a)),这说明样品 S5 的孔分布比较窄,中孔的大小均一。由图 5(c)可见,样品 A6 的吸附脱附等温线在低压区随着相对压力的增加吸附量增大,在 P/P_0 为 0.3 时,脱附曲线即开始出现滞后现象,且吸附量随相对压力的变化缓慢增加,这说明样品 A6 的孔分布比较宽,中孔的大小不均,在 P/P_0 接近 1 时,吸附量突增,认为样品 A6 中存在层状结构的狭缝孔,但与样品 L4 和 S5 相比较,高压端吸附量较小,验证了样品 A6 的吸附性能较差。

表 3 列出了氧化铜比表面积和孔结构的数据。

表 3 纳米氧化铜比表面积和孔结构数据
Table 3 Specific surface area and pore structure data of nano-CuO

Sample	Specific surface area/ (m ² · g ⁻¹)	Pore volume/ (cm ³ · g ⁻¹)
L4	58.9989	0.197859
S5	52.8222	0.188310
A6	3.1712	0.002509

由表 3 可知,样品 A6 的比表面积和孔体积较小,样品 S5 的比表面积和孔体积略低于样品 L4。表 4 孔径分布数据显示样品 L4 的大部分孔集中在 5~15nm 的范围内,约占总孔体积的 83.8%;而 20~60nm 和 5nm 以下的孔所占比例较小,分别为 1.46% 和 1.11%;样品 S5 在 10~15nm 的孔体积占总孔体积的 25.9%,15~20nm 的孔体积占总孔体积的 24.7%,20~60nm 的孔体积占总孔体积的 30.3%,5~10nm 和 2~5nm 的孔体积所占比例相对较小,分别占总孔体积 12.9% 和 6.18%,这说明 S5 样品在 10~60nm 范围内中孔的大小均一,进一步验证了材料的孔分布比较窄;有研究显示^[23,24],较大的孔为气体进入材料内部的通道,虽然样品 L4 的孔集中分布在 5~15nm 范围内,但 20nm 以上孔体积较小,不利于气体进入到材料内部;而样品 S5 在 20~60nm 范围内的孔分布均匀,含 H₂S 气体能顺利进入 CuO 颗粒内部发生反应,使 20nm 以下的孔能被充分利用,因此样品 S5 吸附 H₂S 的效果要好于 L4;A6 虽然存在 60nm 以上的大孔,但孔体积和表面积均较小,所以不利于 H₂S 的脱

除。综上所述,纳米氧化铜的比表面积和孔体积大小相近时,孔结构中孔径分布的差异是影响其脱硫活性的主要原因。

表 4 纳米氧化铜孔径分布数据(%)
Table 4 Pore size distribution data of nano-CuO(%)

Sample	>60nm	60-20nm	20-15nm	15-10nm	10-5nm	5-2nm
L4	—	1.46	13.60	55.80	28.00	1.11
S5	—	30.30	24.70	25.90	12.90	6.18
A6	40.40	15.90	1.20	2.60	1.80	38.10

3 结论

(1)所制备的纳米氧化铜均为单斜晶系纯氧化铜,其脱硫性能要优于分析纯氧化铜,其中固相反应法制备的 9.3nm 的 CuO(S5)脱硫性能最好,H₂S 穿透时间可达 270min,与液相沉淀法制备的 9.7nm 的 CuO(L4)相比较,脱硫性能提高 7.0% 左右。

(2)纳米氧化铜的晶粒尺寸和比表面积的大小与脱硫活性呈现出负相关性;晶粒尺寸小易使材料出现团聚现象,但少量的团聚不影响其脱硫性能。

(3)当纳米氧化铜的晶粒尺寸接近时,材料的表面性质及孔结构等与其脱硫性能密切相关。当纳米氧化铜表面有铜空位时,则不利于 H₂S 的脱除,但材料表面存在氧空位,且堆积的孔分布比较窄,同时具有开放的“圆筒孔”和收缩的“墨水瓶”结构的孔,则更有利于 CuO 与 H₂S 的反应。

(4)所制备的纳米氧化铜脱硫性能要好于已报道的纳米锌基脱硫剂。两种制备方法相比较,固相反应法制备纳米氧化铜工艺更为简单,且不需要焙烧过程,因此更适合进行工业推广。

参考文献

[1] 周婷,辛金豪,彭亮,等. 活性碳纤维生物挂膜脱除硫化氢[J]. 环境工程学报, 2012, 6(9): 3243—3247.
ZHOU Ting, XIN Jin-hao, PENG Liang, et al. Removal of hydrogen sulfide gas by biological activated carbon fiber and bio-membrance[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(9): 3243—3247.

[2] 侯相林,高荫本,陈诵英. 各种金属氧化物高温脱硫性能比较[J]. 环境工程, 1997, 15(3): 30—32.
HOU Xiang-lin, GAO Yin-ben, CHEN Song-ying. High temperature H₂S removal over various metal oxides[J]. Environmental Engineering, 1997, 15(3): 30—32.

[3] LI Z J, FLYTZANI-STEPHANOPOULOS M. Cu-Cr-O and Cu-Ce-O regenerable oxide sorbents for hot gas desulfurization[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1997, 36(1): 187—196.

- [4] PINEDA M, PALACIOS J M, ALONSO L. Performance of zinc oxide based sorbents for hot coal gas desulfurization in multicycle tests in fixed-bed reactor[J]. *Fuel*, 2000, 79(8):885—895.
- [5] ALONSO L, PALACIOS J M, GARCIA E, et al. Characterization of Mn and Cu oxides as regenerable sorbents for hot coal gas desulfurization[J]. *Fuel Processing Technology*, 2000, 62(1): 31—44.
- [6] LEE H S, KIM J Y, YU J K, et al. A study of desulfurization ability and activation energy for CuO-AgO sorbents[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2005, 22(6):889—893.
- [7] BU X P, YING Y J, ZHANG C Q, et al. Research improvement in Zn-based sorbent for hot gas desulfurization[J]. *Powder Technology*, 2008, 180(1—2): 253—258.
- [8] KO T H, CHU H, CHAUNG L K. The sorption of hydrogen sulfide from hot syngas by metal oxides over supports[J]. *Chemosphere*, 2005, 58(4): 467—474.
- [9] KARVAN O, ATAKUL H. Investigation of CuO/mesoporous SBA-15 sorbents for hot gas desulfurization[J]. *Fuel Processing Technology*, 2008, 89(9): 908—915.
- [10] KARVAN O, SIRKECIOGLU A, ATAKUL H. Investigation of nano-CuO/mesoporous SiO₂ materials as hot gas desulphurization sorbents[J]. *Fuel Processing Technology*, 2009, 90(12): 1452—1458.
- [11] DHAGE P, SAMOKHVALOV A, REPALA D, et al. Copper-promoted ZnO/SiO₂ regenerable sorbents for the room temperature removal of H₂S from reformat gas streams[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(18): 8388—8396.
- [12] YANG H Y, TATARCHUK B. Novel-doped zinc oxide sorbents for low temperature regenerable desulfurization applications[J]. *AIChE Journal*, 2010, 56(11):2898—2904.
- [13] CUI H, TUM S Q, REESE M A. Removal of sulfur compounds from utility pipelined synthetic natural gas using modified activated carbons[J]. *Catalysis Today*, 2009, 139(4):274—279.
- [14] KIM H T, JUN K W, KIM S M, et al. Co-precipitated Cu/ZnO/Al₂O₃ sorbent for removal of odorants t-butylmercaptan (TBM) and tetrahydrothiophene (THT) from natural gas[J]. *Energy and Fuels*, 2006, 20(5):2170—2173.
- [15] BAE J W, KANG S H, MURALI D G, et al. Effect of Al₂O₃ content on the adsorptive properties of Cu/ZnO/ Al₂O₃ for removal of odorant sulfur compounds[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(20):8733—8740.
- [16] 李芬, 张彦平, 杨莹, 等. 活性炭负载纳米 ZnO 的结构及常温脱除 H₂S 的性能[J]. *硅酸盐学报*, 2012, 40(6):800—805.
LI Fen, ZHANG Yan-ping, YANG Ying, et al. Structure of activated carbon supported with nano-ZnO and its removal performance of H₂S at room temperature[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2012, 40(6):800—805.
- [17] 闫波, 王新, 邵纯红, 等. 纳米氧化铜的制备及常温脱硫效能研究[J]. *无机化学学报*, 2007, 23(11):1869—1874.
- YAN Bo, WANG Xin, SHAO Chun-hong, et al. CuO nanoparticles preparation and desulfurization performance at normal temperature [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, 23(11):1869—1874.
- [18] 石镇泰. 燃烧-酸碱滴定法测定银精矿中的硫量[J]. *甘肃冶金*, 2008, 30(2): 73—84.
- SHI Zhen-tai. Determination of sulfur content in silver concentrates by combustion-acid-base titrimetry. [J]. *Gansu Metallurgy*, 2008, 30(2): 73—84.
- [19] YI H H, YU Q F, TANG X L, et al. Phosphine adsorption removal from yellow phosphorus tail gas over CuO-ZnO-La₂O₃/activated carbon [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(7):3960—3965.
- [20] 张悦, 张磊, 邓积光, 等. 水热法制备特定形貌单晶 La_{2-x}Sr_xCuO₄ 及甲烷催化氧化性能[J]. *催化学报*, 2009, 30(4):347—350.
- ZHANG Yue, ZHANG Lei, DENG Ji-guang, et al. Hydrothermal fabrication and catalytic performance of single-crystalline La_{2-x}Sr_xCuO₄ (x=0,1) with specific morphologies for methane oxidation[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2009, 30(4):347—350.
- [21] KIM J, KIM W, YONG K J. CuO/ZnO heterostructured nanorods: photochemical dymthesis and the mechanism of HS gas sensing[J] *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(29): 15682—15691.
- [22] WU Q, YAKSHINSKIY B V, MADEY T E. Adsorption and decomposition of H₂S on UO₂(001) [J]. *Surface Science*, 2003, 523:1—11.
- [23] 甘小荣, 薛方红, 黄昊, 等. SiC/C 纳米复合材料的制备与性能表征[J]. *材料工程*, 2014, (2):75—80.
- GAN Xiao-rong, XUE Fang-hong, HUANG Hao, et al. Preparation and characterization of SiC/C nano-composites [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2014, (2):75—80.
- [24] 陈斌, 庞厚君, 张修庆, 等. Fe₃Al 金属间化合物多孔材料的孔隙特征[J]. *机械工程材料*, 2008, 32(5):33—37.
- CHEN Bin, PANG Hou-jun, ZHANG Xiu-qing, et al. Porosity of Fe₃Al intermetallic porous materials[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2008, 32(5):33—37.

基金项目:国家自然科学基金项目(51108144);黑龙江省自然科学基金项目资助(E201146);绿色化工技术黑龙江省高等学校科技创新团队(2014TD007)

收稿日期:2014-02-10;**修订日期:**2014-11-15

通讯作者:李芬(1975—),女,教授,现从事脱臭技术研究,联系地址:哈尔滨市香坊区林园路4号哈尔滨理工大学南区化学与环境工程学院(150040),E-mail: 82851859@126.com