

浸渍改性 NiO/ACF 催化剂低温催化还原 再生水中溶解氧的研究

袁杰, 梁美生*, 王洁

(太原理工大学环境科学与工程学院, 山西太原 030024)

摘要:为消除城市再生水输送过程中溶解氧(DO)对管道的腐蚀,利用等体积浸渍法制备了 NiO/ACF 催化剂,并用于催化碳酰肼还原再生水中溶解氧。在反应温度为 45℃ 条件下,考察了活性金属种类、负载量和焙烧温度对催化除氧性能的影响并探讨了催化反应机理,同时利用 BET、XRD 和 SEM 对催化剂进行表征分析。结果表明,选用 Ni 为最佳活性金属,在 ACF 上成功负载了金属 Ni,引入了活性组分 NiO,且没有破坏 ACF 的有序结构。金属 Ni 质量分数为 10%、焙烧温度为 350℃ 时, NiO/ACF 催化剂表现出优异的催化性能,反应 55 min 后 DO 去除率可以达到 91.11%。

关键词: NiO/ACF; 催化还原; 再生水; 碳酰肼; 浸渍改性

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)09-0139-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.09.028

Study on catalytic reduction of dissolved oxygen in reclaimed water at low temperature over impregnation modified NiO/ACF catalyst

YUAN Jie, LIANG Mei-sheng*, WANG Jie

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

Abstract: Dissolved oxygen (DO) is known as the prime reason causing pipeline corrosion in the process of urban reclaimed water transportation. The preparation of high-efficiency catalysts becomes an important topic in the study of catalytic deoxygenation. NiO/ACF catalyst is prepared via the incipient-wetness impregnation method for catalytic reduction of DO in reclaimed water by carbonylhydrazide. At a reaction temperature of 45℃, the influences of the impregnated component, the loading amount, and the calcining temperature on the catalytic performance of NiO/ACF are investigated, and the reaction mechanism is explored. BET, XRD, and SEM technologies are employed to characterize the prepared catalysts. It is shown that Ni is the best active metal and it has successfully been loaded on ACF. Active component NiO is added without destroying the ordered structure of ACF. NiO/ACF catalyst exhibits excellent catalytic performance when the mass fraction of metal Ni is 10% and the calcination temperature is at 350℃, over which the removal rate of DO can reach 91.11% after 55 min of reaction.

Key words: NiO/ACF; catalytic reduction; reclaimed water; carbonylhydrazide; impregnation modification

我国是世界上 13 个人均水资源最贫乏的国家之一^[1]。近年来,中国水资源的供需矛盾日益突出,城市污水再生水的利用引起高度重视^[2-3]。目前,城市污水再生水可广泛用于农业用水、城市杂用水、工业用水等^[4]。但是,在再生水输送过程中,溶解氧(DO)浓度过高会对输送管道和相关设备造成严重腐蚀,缩短使用寿命、增加维护成本,严重时会产生安全事故^[5]。传统的物理和化学除氧法需要在高温或高压下才能取得较好的除氧效果,且普遍存在能耗大、成本高、设备复杂、操作难度大等问题;在中低温和常压条件下除氧效果不稳定、除氧效率低。在近些年出现的新技术中,催化还原法是最有

前景的除氧方法之一。有学者^[5-6]在活性炭纤维(ACF)和介孔材料 AIKIT-1 上负载贵金属 Pt 催化联氨去除水中 DO, DO 去除率可达到 77.14% 和 80%。但是,联氨易燃易爆,运输和储存过程中存在诸多不便,且属于中等毒类,会对水质和人员健康造成不良影响^[7-8];同时,贵金属 Pt 的高成本限制了该技术的大规模应用,因此寻找绿色无毒的除氧剂和低成本的高效催化剂对于催化还原技术的发展至关重要。

碳酰肼[(N₂H₃)₂CO]化学性质稳定,毒性约为联氨的 1/10,有强还原性,且对金属管壁有明显的钝化作用,是一种绿色安全的除氧剂^[9-10]。ACF 比

收稿日期:2020-10-04;修回日期:2021-07-06

基金项目:山西省重点研发计划项目(201903D321082)

作者简介:袁杰(1996-),男,硕士研究生,研究方向为水污染控制工程,849008134@qq.com;梁美生(1968-),女,博士,教授,研究方向为大气、水污染控制工程,通讯联系人,liangmeisheng@tyut.edu.cn。

表面积大、孔结构复杂且均匀,是一种理想的催化剂载体。因此,笔者选用部分过渡金属对 ACF 进行浸渍改性^[11],通过 BET、XRD 和 SEM 对催化剂进行表征,并将其应用于催化碳酰肼去除再生水中 DO 的反应。

1 实验部分

1.1 主要试剂及原料

STF1600 型活性炭纤维毡,分析纯,江苏苏通碳纤维科技有限公司生产;碳酰肼,分析纯,上海迈坤化工有限公司生产; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,分析纯,天津市登峰化学试剂厂生产; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,分析纯,天津市北辰方正试剂厂生产; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,分析纯,天津市大茂化学试剂厂生产;浓硫酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;对二甲氨基苯甲醛,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司生产。

1.2 催化剂的制备

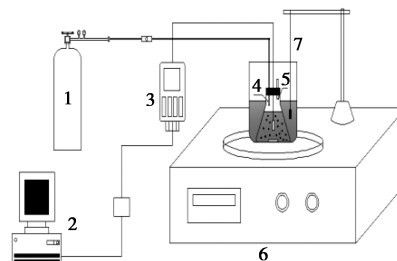
先对 ACF 进行预处理,将 ACF 剪成 $0.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$ 的小方块,在沸水浴中煮 0.5 h 后,用去离子水冲洗表面,此过程重复 3 次;然后,放入干燥箱中,在 105°C 下干燥至恒重,保存备用。测得 ACF 的饱和吸水量是 16 mL/g ,用等体积浸渍法对 ACF 进行浸渍改性,将质量分数为 10% 的硝酸镍溶液滴入 ACF 中,超声 0.5 h 后置于恒温振荡器中振荡 3 h,在 105°C 下干燥至恒重,最后把样品放入管式炉中,氮气氛围下, 350°C 焙烧 3 h 后取出冷却至室温,标记为 NiO/ACF。

1.3 催化剂的表征

利用美国 Quantachrome 公司生产的 Quadrasorb SI 系列比表面积分析仪对催化剂样品的孔径参数进行表征,测试前样品的预处理温度为 200°C ,采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法计算比表面积。利用德国 Bruker 公司生产的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对催化剂样品进行表征,辐射源为 $\text{Cu-K}\alpha$,扫描范围 2θ 为 $10 \sim 90^\circ$,扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$ 。数据处理采用 MDI Jade 5.0 软件,通过与标准 JCPDS 卡片对比进行物相分析。利用日本电子株式会社生产的 JSM-7100F 型扫描电子显微镜 (SEM) 对催化剂样品的表面形貌进行表征。催化剂样品需要先干燥,然后充分研磨后放置于导电胶条上,当真空度达到 $5.1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 后,通过旋钮调节放大倍数得到待测样品的清晰图像。

1.4 催化剂的性能评价

催化除氧反应在 250 mL 的具塞锥形瓶中进行,具体装置如图 1 所示。



1—氮气瓶;2—电脑;3—溶解氧浓度测定仪;4—氮气入口;
5—气体出口;6—磁力搅拌器;7—控温仪

图 1 反应装置图

在整个反应过程中持续通入氮气,先加入 100 mL 再生水(初始 $\text{pH} = (8.3 \pm 0.2)$,初始 DO 质量浓度 = 5.57 mg/L),当水温加热至 45°C 后,迅速加入 60 mg 催化剂和 0.93 mg 碳酰肼,启动磁力搅拌器,以一定转速搅拌。利用美国 HACH 公司生产的 LDO101 型 DO 浓度测定仪每隔 10 min 测 1 次 DO 质量浓度,通过数据采集系统自动存储在电脑中。用 DO 去除率(η)评价催化剂活性,具体计算式为:

$$\eta = [(C_0 - C_x) / C_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为第 X 次的 DO 去除率,%; C_0 为初始 DO 质量浓度, mg/L ; C_x 为第 x 次测定的 DO 质量浓度, mg/L 。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 BET 分析

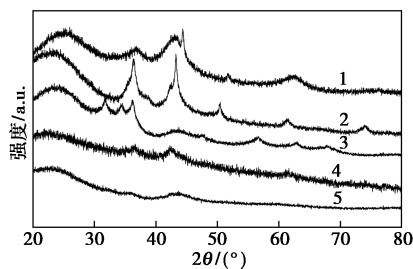
浸渍改性前后催化剂的孔径参数如表 1 所示。由表 1 中可以看出,相比于 ACF, NiO/ACF 的比表面积下降了 9.14%,总孔容积下降了 16.10%,平均孔径增加了 9.45%,孔径参数的变化并不大,这是因为负载金属量较少。经过浸渍改性, Ni 和 NiO 颗粒物不仅会负载在 ACF 的表面,甚至会进入 ACF 的部分孔道,减少微孔数量,造成比表面积下降,平均孔径变大,会对 ACF 本身的物理吸附性能产生不利影响。但是浸渍改性会引入活性组分,增加 ACF 表面的活性位点,充分发挥化学吸附的优势^[12]。

表 1 浸渍改性前后催化剂的孔径参数

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm	总孔容积/ ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
ACF	1115.64	3.07	1.0158
NiO/ACF	1013.66	3.36	0.8523

2.1.2 XRD 分析

负载不同活性金属的催化剂的 XRD 谱图如图 2 所示。由图 2 中可以看出,多数催化剂的 XRD 谱图中都可以看到 2 个明显的特征衍射峰, $2\theta = 23^\circ$ 处对应着石墨微晶的 (002) 晶面, $2\theta = 44^\circ$ 处对应着石墨微晶的 (010) 晶面, 较宽的衍射峰峰形说明 ACF 为石墨微晶乱层结构^[13]。过渡金属的负载会对 ACF 结构的有序性产生一定破坏, 但是破坏程度较小。观察 NiO/ACF 催化剂的 XRD 谱图可知, 负载 Ni 的组成相并不单一, 在 37.3° 和 62.8° (JCPDS 65-2901) 处出现了 NiO 的特征衍射峰, 这主要是负载的硝酸镍在焙烧过程中分解产生的; 在 44.4° 和 51.8° (JCPDS 65-2865) 出现金属 Ni 的特征衍射峰, 说明 C 把部分氧化镍还原为金属 Ni^[14]。由 Cu₂O/ACF 催化剂的 XRD 谱图可以看出, 在 36.4° 、 42.4° 、 61.5° 和 74.1° (JCPDS 65-3288) 出现 Cu₂O 的特征衍射峰, 这主要因为硝酸铜的分解和 C 的还原作用^[15]。观察 ZnO/ACF 催化剂的 XRD 谱图可以发现, 在 31.8° 、 34.5° 、 36.3° 、 47.4° 、 56.7° 、 62.8° 和 67.8° (JCPDS 36-1451) 都出现了 ZnO 的特征衍射峰, 说明硝酸锌在焙烧过程中主要分解为 ZnO。CoO/ACF 和 MnO/ACF 催化剂的 XRD 谱图中没有发现明显的特征衍射峰, 这是因为活性组分在 ACF 表面呈现非定型或者高度分散的状态。

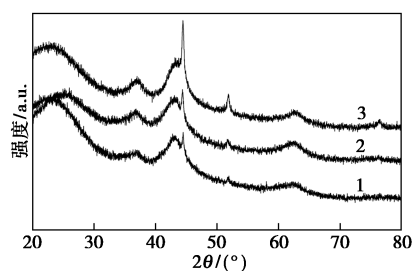


1—NiO/ACF; 2—Cu₂O/ACF; 3—ZnO/ACF;
4—Co/ACF; 5—MnO/ACF

图 2 负载不同活性金属的催化剂的 XRD 谱图

镍的质量分数分别为 5%、10% 和 15% 的催化剂的 XRD 谱图如图 3 所示。由图 3 中可以看出, 负载金属 Ni 后, ACF 仍然能够保持本身结构的有序性, 并在 37.3° 和 62.8° 出现 NiO 的特征衍射峰, 在 44.4° 、 51.8° 和 76.2° 出现金属 Ni 的特征衍射峰, Ni 的特征衍射峰普遍都很尖锐, 表明其高度结晶性。5% NiO/ACF 催化剂的特征衍射峰不明显, 这是因为 Ni 的质量分数太低, 未形成明显的晶体物质; 当 Ni 的质量分数为 10% 时, 活性金属在 ACF 表面不断聚集, 可以明显观察到 NiO 和 Ni 的特征衍射峰强

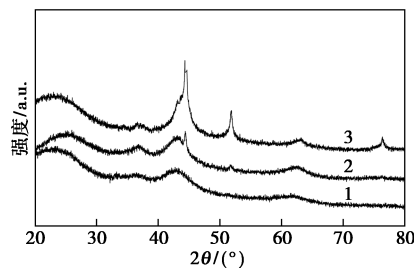
度增强, 且 ACF 依然能保持结构的规整性; 当 Ni 的质量分数增加到 15% 时, NiO 和 Ni 的特征衍射峰强度进一步增强, Ni 表现出高度结晶性, 但是随着 Ni 质量分数的增加, 活性金属的负载会导致 ACF 部分孔道发生堵塞和坍塌, 严重削弱其结构的有序性, 对催化剂的催化性能产生不利影响。



1—5% NiO/ACF; 2—10% NiO/ACF; 3—15% NiO/ACF

图 3 不同金属负载量的催化剂的 XRD 谱图

不同焙烧温度处理的催化剂的 XRD 谱图如图 4 所示。由图 4 中可以看出, 在不同的焙烧温度下, ACF 的结构并没有发生明显变化。当焙烧温度为 250°C 时, 由于温度较低, 硝酸镍分解不完全, 因此没有出现明显的 NiO 和 Ni 的特征衍射峰。焙烧温度升至 350°C , 在 37.3° 和 62.8° 出现 NiO 的特征衍射峰, 在 44.4° 和 51.8° 出现金属 Ni 的特征衍射峰, 说明此焙烧温度有利于硝酸镍的分解, 在 ACF 表面形成大量的 NiO 和 Ni 颗粒。结合相关研究可知^[14,16], NiO 是主要成分, 且在 ACF 表面呈高度分散的状态。当焙烧温度升至 450°C 时, 金属 Ni 在 44.4° 、 51.8° 和 76.2° 处的特征衍射峰强度明显增强, 表明金属 Ni 的质量分数增加, NiO 在 37.3° 和 62.8° 处的特征衍射峰强度变弱, 说明 NiO 质量分数减少, 因为 350NiO/ACF 和 450NiO/ACF 催化剂负载镍的质量分数是相同的, 所以在 C 的还原作用下, 部分 NiO 被还原为了金属 Ni^[17]。金属 Ni 在 ACF 表面的大量堆积不利于 NiO/ACF 催化剂催化活性的充分发挥^[12]。



1—250NiO/ACF; 2—350NiO/ACF; 3—450NiO/ACF

图 4 不同温度焙烧的催化剂的 XRD 谱图

2.1.3 SEM 分析

不同金属负载量的催化剂的 SEM 图如图 5 所示。由图 5(a) 中可以看出, 未浸渍改性的 ACF 呈现出一束束表面光滑的管状结构, 管束表面附着少量杂质颗粒, 这种形态与 Eom 等^[18] 观察到的 ACF 的典型形态相似。由图 5(b) ~ 图 5(d) 可知, 当浸渍活性金属后, ACF 依然能够保持相对规则的结构。当 Ni 质量分数为 5% 时, ACF 表面有少量金属颗粒负载, 分布相对分散, 颗粒尺寸也比较小; 随着 Ni 质量分数从 5% 增加到 10%, ACF 表面负载的金属颗粒明显增多, 颗粒尺寸有所增加, 但是分布比较均匀, 这有助于增加催化剂的活性位点, 提高催化活性; 当 Ni 质量分数增加到 15% 时, ACF 表面负载的金属颗粒发生明显的团聚和堆积, 颗粒尺寸明显增大, 活性位点相互覆盖, 降低了催化剂与碳酰胺的有效接触面积, 会对催化活性产生不利影响。

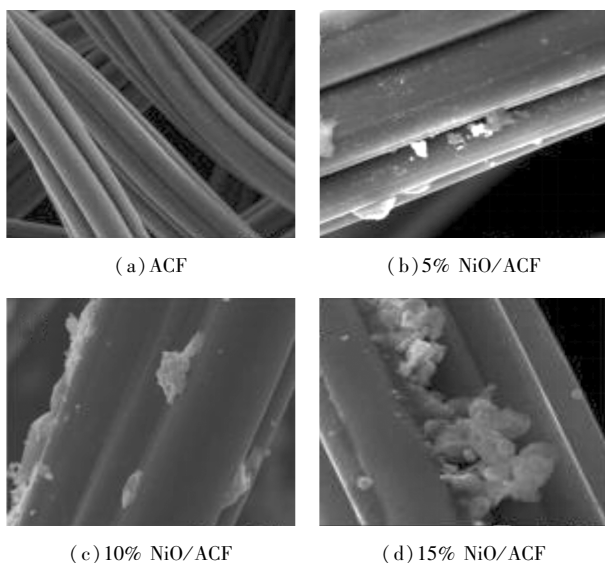


图 5 不同金属负载量的催化剂的 SEM 图

不同温度焙烧处理的催化剂的表面形貌如图 6 所示。由图 6 可知, 焙烧温度会对金属颗粒在 ACF 表面的负载量和负载状态产生显著影响。当焙烧温度为 250℃ 时, 由于温度较低, 硝酸镍分解不完全, 只产生了少量能够稳定负载在 ACF 表面的金属氧化物; 当焙烧温度升至 350℃ 时, 硝酸镍分解产生的金属氧化物颗粒明显增加, 活性位点的数量有效增加, 颗粒分布也比较均匀, 且 ACF 依旧保持光滑的管束结构, 有利于充分发挥催化活性; 当焙烧温度升至 450℃ 时, ACF 表面粗糙度明显增加, 且出现烧结现象, 金属颗粒的结晶度增加, 不利于催化活性的提高。

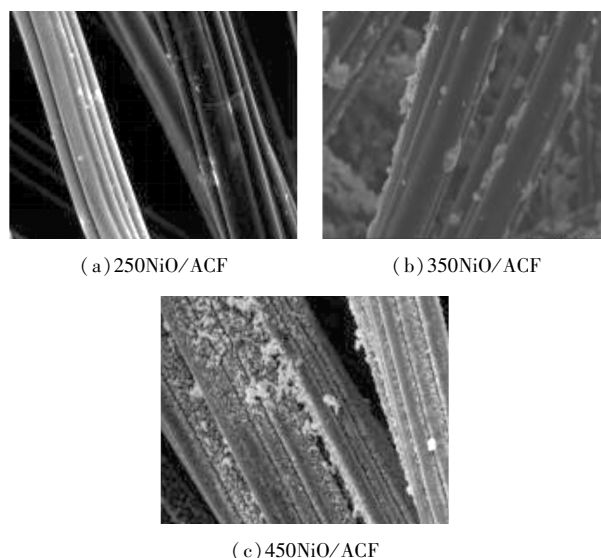
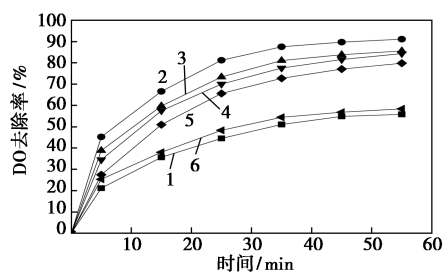


图 6 不同温度焙烧的催化剂的 SEM 图

2.2 催化剂制备条件的考察

2.2.1 活性金属种类的影响

活性金属对催化剂性能的影响如图 7 所示。由图 7 可以看出, 在 ACF 表面负载不同活性金属, 催化剂的催化除氧性能均得到不同程度的提升。未进行浸渍改性前, ACF 本身也有一定的吸附和还原能力^[19], 在 45℃ 下, 经过 55 min 的反应, ACF 的 DO 去除率仅能达到 55.84%。负载 MnO 对催化剂催化性能的提高并不明显, 相比于 ACF, DO 去除率仅提高了 2.58%。Cu₂O/ACF 和 ZnO/ACF 的催化性能比较相近, 经过 55 min 的反应, DO 去除率分别稳定在 85.60% 和 84.33%。负载 CoO 的催化剂的催化性能略低于 ZnO/ACF, 55 min 后 DO 去除率稳定在 79.84%。NiO/ACF 催化剂表现出最佳的催化活性, DO 去除率达到了 91.11%。因此, 最佳活性金属为 Ni。



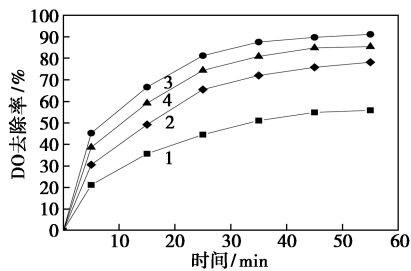
1—ACF; 2—NiO/ACF; 3—Cu₂O/ACF; 4—ZnO/ACF; 5—Co/ACF; 6—MnO/ACF

图 7 活性金属对催化剂性能的影响

2.2.2 金属负载量的影响

金属负载量对催化剂的催化除氧性能的影响如图 8 所示。由图 8 可以看出, 金属负载量对催化剂

的催化活性有显著影响。当 Ni 的质量分数为 5% 时,在 45℃ 下,经过 55 min 的反应,DO 去除率达 78.17%,相比于 ACF,DO 去除率增加了 22.33%,催化活性明显提高;当 Ni 质量分数为 10% 时,负载的活性组分增加,催化活性进一步提高,DO 去除率达 91.11%;当继续提高 Ni 质量分数为 15% 时,DO 去除率反而降低到 85.40%,结合 XRD 和 SEM 表征结果可知,这主要是由于负载量过多,活性组分发生团聚和堆积,导致活性位点被覆盖,ACF 的部分孔道结构被堵塞。因此,Ni 的最佳质量分数为 10%。

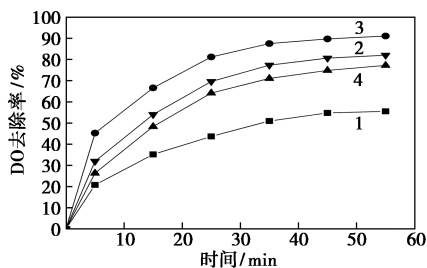


1—ACF;2—5% NiO/ACF;3—10% NiO/ACF;4—15% NiO/ACF

图8 金属负载量对催化剂性能的影响

2.2.3 焙烧温度的影响

焙烧温度对催化剂催化性能的影响如图9所示。由图9中可以看出,随着焙烧温度的升高,DO 去除率呈现出先升高后降低的趋势。当焙烧温度从 250℃ 升高到 350℃ 时,在 45℃ 下反应 55 min 后,DO 去除率由 82.05% 增加到 91.11%;当焙烧温度继续升高到 450℃ 时,DO 去除率下降到 77.23%,较 350℃ 时的 DO 去除率下降了 15.23%。相关研究表明^[17],不同的煅烧温度会改变 ACF 的孔道结构、表面粗糙度、金属盐的分解情况和负载金属颗粒的结晶度等。结合 XRD 表征结果可知,当焙烧温度为 250℃ 时,硝酸镍分解不完全,ACF 表面负载的活性组分有限;当焙烧温度为 350℃ 时,硝酸镍能分解产生较多的 NiO;当焙烧温度升至 450℃ 后,部分 NiO 还原为 Ni, NiO 数量减少,此时催化剂的催化活性下



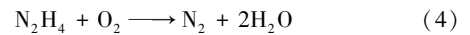
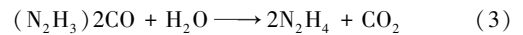
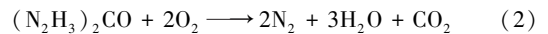
1—ACF;2—250NiO/ACF;3—350NiO/ACF;4—450NiO/ACF

图9 焙烧温度对催化剂性能的影响

降,因此 NiO 是发挥催化除氧作用的有效活性组分。另外,结合 SEM 表征结果可知,当焙烧温度为 350℃ 时,ACF 能保持较低的粗糙度和有序的管束结构,ACF 表面负载的金属颗粒能够保持较合适的结晶度,有助于提高 350NiO/ACF 的催化除氧性能。因此,最佳焙烧温度为 350℃。

2.3 机理探讨

根据相关文献^[20],碳酰肼的除氧机理有 2 种:当反应温度低于 135℃ 时,碳酰肼会直接与 DO 进行反应,但是反应速度很慢;当反应温度超过 135℃ 时,碳酰肼先水解产生联氨,联氨再与 DO 反应,具体反应式为:



添加 NiO/ACF 催化剂后,碳酰肼能够在 45℃ 下实现高效除氧。为了探究 NiO/ACF 的催化机理,根据国家标准方法^[21]检测碳酰肼是否在催化剂作用下水解生成了联氨。先用硫酸把催化除氧后的水样的 pH 调整到 5,再加入 5 mL (30 g/L) 对二甲氨基苯甲醛,搅拌均匀后生成柠檬黄色偶氮化合物,这是对二甲氨基苯甲醛与联氨反应后的典型现象,证明在 NiO/ACF 的催化作用下,碳酰肼可以在低温下水解产生联氨,然后再与 DO 进行反应。根据实验论证和文献^[22]推断,NiO/ACF 的催化除氧机理如图 10 所示。并且 NiO/ACF 的催化除氧机理 3 个步骤:第 1 步,碳酰肼被吸附在 NiO/ACF 表面,活性组分 NiO 吸引碳酰肼的羰基氧,导致碳酰肼中 C—N 键断裂,碳酰肼分解为联氨和 CO₂;第 2 步,联氨的 N—H 键容易被活化,在 NiO/ACF 作用下 N—H 键断裂生成 N₂ 和 H⁺^[5];第 3 步,由于 H⁺ 本身具有高活性,因此可以和 DO 快速发生反应。反应产物 N₂、H₂O 和 CO₂ 均对水质和管道无任何不良影响。催化反应式如下:

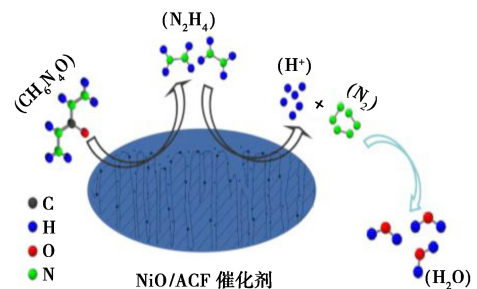
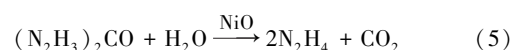
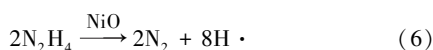


图10 NiO/ACF 催化除氧机理图





3 结论

(1) 采用等体积浸渍法制备了 NiO/ACF 催化剂, ACF 经过金属浸渍改性后, 少量活性组分的负载不会破坏 ACF 管束结构的有序性, 且会增加催化剂表面的活性位点, 有效提高 NiO/ACF 催化剂的催化除氧性能。在选择 Ni 为活性金属、Ni 质量分数为 10%、焙烧温度为 350℃、反应温度为 45℃ 时, 55 min 后 DO 去除率达到 91.11%, NiO/ACF 催化碳酰肼去除再生水中 DO 的速度和去除率得到明显提高。

(2) 通过对催化反应机理分析可知, 在 NiO/ACF 催化剂作用下, 碳酰肼能够在 45℃ 下水解生成联氨和 CO₂, 联氨也可以更快地分解为 N₂ 和 H·, H· 浓度的增加提高了 H· 与 DO 之间的反应速度, 从而大大提高除氧效率, 且反应产物对水质、输送管道和人员健康没有危害。

参考文献

- [1] 贾青倩. 中国水资源现状不容乐观[J]. 电网与清洁能源, 2008, 24(8): 77-77.
- [2] 吴应华, 陈坤徒. 浅谈我国城市污水的再生利用现状及对策[J]. 化工设计通讯, 2016, (1): 165-166.
- [3] Lefebvre, Olivier. Beyond NEWater: An insight into singapore's water reuse prospects [J]. Current Opinion in Environmental Science & Health, 2018, (2): 26-31.
- [4] 建设部标准定额研究所, 上海沪标工程建设咨询公司, 哈尔滨工业大学, 等. 城市污水再生利用分类[S]. 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 2002-12-20.
- [5] Seo G, Kim T J, Lim S, et al. The reduction of dissolved oxygen by hydrazine over platinum catalyst supported on disordered mesoporous materials[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 1998, 15(6): 611-614.
- [6] Moon J S, Park K K, Kim J H, et al. The reduction reaction of dissolved oxygen in water by hydrazine over platinum catalyst supported on activated carbon fiber[J]. Applied Catalysis A General, 1999, 184(1): 41-48.
- [7] Joseph M. Occupational safety and health guideline for hydrazine potential human carcinogen[M]. National Institute for Occupational Safety and Health, US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control, 1988.
- [8] Netherlands C I A, Vnci. Chemical safety sheets; Working safely with hazardous chemicals[M]. New York; Macmillan, 1991.
- [9] 肖栓柱. 碳酰肼在电厂化学中的应用[J]. 石化技术, 2017, 24(5): 51-54.
- [10] Kelley D G, Rogers D M, Swiecinski F J. Carbohydrazones as boiler water oxygen scavengers[J]. New Journal of Chemistry, 1993, 49(8): 318-327.
- [11] Jianying W, Fengyun Z, Yongqi H, et al. Modification of activated carbon fiber by loading metals and their performance on SO₂ removal[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2006, 14(4): 478-485.
- [12] 唐嘉, 张静, 张永丽. 活性炭负载过渡金属催化剂的制备及催化性能研究[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2016, 33(1): 82-88.
- [13] 任建莉, 叶素娟, 陈俊杰, 等. 活化处理活性炭纤维的表面特性及其汞吸附性能[J]. 环境科学学报, 2010, 28(9): 81-86.
- [14] 唐晓东, 陆海, 李晶晶, 等. 低温一步法活性炭基脱硫剂的制备与评价[J]. 燃料化学学报, 2018, 46(5): 633-640.
- [15] 李敏, 张智宏, 魏燕. Cu、Ag 改性活性炭常温脱除低浓度羰基硫化性能[J]. 精细化工, 2016, v.33(4): 390-395.
- [16] 米尼奥维奇. 硝酸盐岩石快速全分析[M]. 北京: 科学出版社, 1956.
- [17] 郭家秀, 梁娟, 楚英豪, 等. Ni 物种形态对 Ni/AC 催化剂低温脱硫性能的影响[J]. 催化学报, 2010, (3): 278-282.
- [18] Eom S Y, Ryu S K. Properties of differently shaped activated carbon fibers[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2010, 27(5): 1592-1595.
- [19] Fu R. The redox properties of activated carbon fibers and their applications[J]. New Carbon Materials, 1998, 125(11): 251-259.
- [20] Vasile-Pafili S M V, Bartzis J G. Experimental investigation and optimization of carbohydrazide application using different alkalization agents on boilers All-Volatile treatment[J]. Applied Thermal Engineering, 2010, 30(10): 1269-1275.
- [21] 水利电力部西安热工研究所, 甘肃电力试验研究所. 锅炉用水和冷却水分析方法联氨的测定[S]. 国家标准局, 1986-09-16.
- [22] Qi, Ji, Qiu, et al. Carbon nanotubes as catalysts for direct carbohydrazide fuel cells[J]. Carbon An International Journal Sponsored by the American Carbon Society, 2015, 22(7): 478-486. ■
- [16] Deng J, Ren P J, Bao X H, et al. Enhanced electron penetration through an ultrathin graphene layer for highly efficient catalysis of the hydrogen evolution reaction[J]. Angew Chem Int Ed, 2015, 54: 2100-2104.
- [17] Wang J, Qiu T, Chen X, et al. Hierarchical hollow urchin-like NiCo₂O₄ nanomaterial as electrocatalyst for oxygen evolution reaction in alkaline medium[J]. J Power Sources, 2014, 268: 341-348.
- [18] Wang F M, Li Y C, He J, et al. Selenium-enriched nickel selenide nanosheets as a robust electrocatalyst for hydrogen generation[J]. Angew Chem Int Ed, 2016, 55: 6919-6924.
- [19] Gao Q, Huang C Q, Yu S H, et al. Phase-selective syntheses of cobalt telluride nanofleeces for efficient oxygen evolution catalysts[J]. Angew Chem Int Ed, 2017, 56: 7769-7773.
- [20] Bu Y F, Jang H, Kim S H, et al. Synergistic interaction of perovskite oxides and N-doped graphene in versatile electrocatalyst[J]. J Mater Chem A, 2019, 7: 2048-2054. ■

(上接第 138 页)