

甲硫醇气体治理方法的研究进展

王亚恩, 易红宏*, 唐晓龙, 崔保聪, 刘 潇, 李远涛
(北京科技大学环境工程系, 北京 100083)

摘要:介绍了甲硫醇的处理方法的研究进展,包括物理法、化学法、生物法以及低温等离子体技术。最后,论述了甲硫醇处理方法的发展趋势。

关键词:甲硫醇;低温等离子体技术;发展趋势

中图分类号:X512

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)06-0037-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.06.009

Research progress of treatment methods for methyl mercaptan

WANG Ya-en, YI Hong-hong*, TANG Xiao-long, CUI Bao-cong, LIU Xiao, LI Yuan-tao

(Department of Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The research progress of treatment methods for methyl mercaptan, such as physical method, chemical method, biological method and low-temperature plasma technology, are reviewed. The development trend of treatment methods for methyl mercaptan in the future is also prospected.

Key words: methyl mercaptan; low temperature plasma technology; development trend

恶臭气体具有嗅阈值较低、危害范围大的特性,被列入7种典型环境公害之一^[1](大气污染、水质污染、土壤污染、噪声、土地下沉、振动、恶臭),由于对生态环境和人类健康的影响越来越大,已引起公众和环境治理工作者的高度关注。有机硫恶臭气体中的硫醇类、硫醚类等物质具有刺激性臭味和毒性,是恶臭气体中的主要污染贡献物^[2]。我国《恶臭污染物排放标准》(GB 14554—1993)中限控排放的恶臭污染物有8种,其中含硫物质占6种,而2/3是有机硫。在这些恶臭气体中,硫醇化合物(甲硫醇或CH₃SH)具有嗅阈值低和高毒、高腐蚀的性质^[3],会引起人体的神经系统麻醉;如果长期工作或生活在浓度很高的CH₃SH环境中,会引发呼吸系统出现问题,严重时导致呼吸瘫痪。它还具有高酸度,会腐蚀金属,毒害石油产品^[4]。因此,处理CH₃SH是一个亟需解决的问题。

随着环保标准的日趋严格,加快治理CH₃SH等恶臭气体的新技术开发迫在眉睫。本文中综述了CH₃SH气体的处理技术:物理法、化学法、生物法和低温等离子体技术。通过CH₃SH的产生途径、含量等因素来选用合适的处理方法^[5]。

1 物理法

物理法中处理CH₃SH最常见的方法为掩蔽法

和稀释扩散法。

掩蔽法是采用令人愉快的气味或具有芳香气味的物质与恶臭气体混合,掩蔽恶臭气体,使空气中的气味能够令人接受。掩蔽法一般利用在低浓度、短时间的恶臭污染,应用的范围比较小。

稀释扩散法是将恶臭物质排放到大气中,利用气体的流动扩散稀释恶臭气体,或在臭气中通入无臭空气降低其浓度。稀释扩散法是对污染物质进行迁移,恶臭物质依然存在,而且会受到气象条件的制约,因此随着环保标准的越来越严格,稀释扩散法越来越受到限制,更多地用来处理低浓度有组织排放的气体^[6]。

2 化学法

2.1 化学吸附法

化学吸附是吸附质固体表面与被吸附物发生电子的转移或交换时会形成作用力,即物质间化学键力作用的结果。化学吸附法利用吸附剂中的活性基团如羧基、羟基等与有害气体形成化学键力而去除^[7],经常使用的吸附剂有活性炭、分子筛等。

活性炭具有巨大的比表面积,可以吸附大量的有害气体,牟桂芝等^[8]利用煤基活性炭吸附脱除CH₃SH恶臭气体,煤基活性炭利用碱溶液浸泡改性,CH₃SH气体入口浓度为300 μL/L,发现煤基活

收稿日期:2015-10-15;修回日期:2016-03-31

基金项目:国家自然科学基金项目(50908110)

作者简介:王亚恩(1991-),男,硕士生;易红宏(1976-),女,博士,教授,博士生导师,研究方向为大气污染控制技术、环境与能源等,通讯联系人,010-62332747, yhhxtl@163.com。

性炭对 CH_3SH 的平均穿透吸附容量达到 11%；随后应用于现场中试对 CH_3SH 吸附去除发现，进口 CH_3SH 的平均含量为 $6.35 \mu\text{L/L}$ 时，活性炭对 CH_3SH 的穿透吸附量达到 16.4%，去除率接近 100%。

沸石分子筛内部有很多孔穴结构，孔穴通过孔道相连可以起到吸附分子的作用，分子筛的晶体结构和特征可以应用于对 CH_3SH 的吸附去除。周广林等^[9]采用 NaY 分子筛吸附脱除碳六原料中的硫醇，结果发现，NaY 分子筛经过金属离子 Cu^{2+} 改性后，可以显著提高硫醇的吸附性能，吸附容量达到 1.56%。随后，Andrey 等^[7]通过金属改性的沸石和层状复合氢氧化物 (LDH) 对 CH_3SH 的吸附研究发现，NaX 对 CH_3SH 的吸附能力最强，吸附量可以达到 183 mg/g。

2.2 溶液吸收法

化学吸收法将恶臭气体通入溶液中，利用溶液中的物质与恶臭气体反应，使有害气体与废气分离。恶臭物质种类繁多，性质也有差异， CH_3SH 属于酸性恶臭气体，可以利用碱液吸收和氧化剂氧化吸收进行处理。

利用酸碱中和的原理，Couvert 等^[10]采用强碱 NaOH 溶液吸收 CH_3SH 气体， CH_3SH 气体的去除率高达 96%，生成 CH_3S^- 和 H_2O 。为了减少废气中酸性气体如 CO_2 对碱液的消耗，Couvert 通过对反应器的进气浓度、pH、副产物等不同参数的改进，加大气体流入反应器的速率，以减少酸性气体 CO_2 与 NaOH 溶液的接触反应。但是碱液吸收法只将 CH_3SH 从气相转移到液相中，并未达到去除 CH_3SH 的效果，还需后续处理。

针对碱液吸收的不足，利用氧化剂将 CH_3SH 吸收脱除有比较好的效果。氧化剂 NaOCl 、 H_2O_2 、 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ 、 KMnO_4 等处理甲硫醇都有一定的效果^[11]。同时，Iliuta 等^[12]发现铁(III)螯合物具有较强的氧化性，可作为氧化剂吸收去除 $\text{CH}_3\text{SH}(\text{g})$ ，但 CH_3SH 转化的 CH_3SSCH_3 属于恶臭气体，而且铁(III)螯合物的稳定性很差。随后，杨世迎等^[11]利用高氧化性和被活化产生更高活性的 3 种过氧化物(过氧化氢 H_2O_2 、过二硫酸盐 PS、一硫酸氢盐 PMS)去除 CH_3SH 发现，在碱性条件下，一硫酸氢盐对 CH_3SH 的去除率可以达到 95% 左右，优于过氧化氢与过二硫酸盐，化学吸收过程中 CH_3SH 会与过氧化物反应主要生成甲磺酸 ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$)。杨世迎等^[13]又利用 3 种过氧化物(过氧化氢、过二硫酸盐、一硫

酸氢盐)与紫外光的协同作用去除 CH_3SH 气体发现，过氧化氢与紫外光的协同作用对甲硫醇的去除效果最好。

电化学吸收氧化法通过利用清洁的电能也可以有效去除恶臭气体，具有经济、安全的优点。Govindan 等^[14]利用硝酸吸收液中的 AgNO_3 ，通过电化学作用产生 $\text{Ag}(\text{II})$ 氧化 $\text{CH}_3\text{SH}(\text{g})$ ，利用 1.88 mmol/L 的 Ag 可以达到很好的去除效果， CH_3SH 气体可以达到 100% 去除率，反应后会生成 $\text{Ag}(\text{I})$ ， $\text{Ag}(\text{I})$ 失电子被氧化为 $\text{Ag}(\text{II})$ ，补充之前消耗的 $\text{Ag}(\text{II})$ 。但是电化学方法对有机硫化物有很高的选择性，适应性比较差。

利用氧化物氧化吸收 CH_3SH 具有比较好的脱除效果，活性比较强的过氧化物如一硫酸氢盐处理甲硫醇具有更好的去除效果，溶液在一定的时间内可以循环使用。但 CH_3SH 后续的问题仍需要处理，如氧化吸收法中吸收剂的消耗，以及吸收剂与 CH_3SH 反应会引起二次污染，吸收液需要二次处理，增加运行成本等。

2.3 催化法

催化是改变化学反应速率而不影响化学平衡的作用，利用催化剂降低反应的活化能，促进产物的生成。应用的催化剂种类有分子筛、金属氧化物等。有机硫化物可以在催化剂的作用下直接分解烷烃和硫化物；同时可以通过催化剂的作用将硫醇氧化为二氧化物和硫化物等物质去除。

2.3.1 分解法

在高温的条件下，沸石分子筛对硫醇具有很好的催化分解作用，可以转化为碳氢化合物。分子筛对 CH_3SH 的催化分解工艺有 2 种：① CH_3SH 转化为 H_2S 和烃为 M2TH 工艺；② CH_3SH 分解为烃为 MTH 工艺。Hulea 等^[15]通过不同拓扑结构的 H 型沸石催化剂对 CH_3SH 进行催化实验发现，H-ZSM-5(硅铝分子筛)是比较稳定的催化剂，对 CH_3SH 具有很好的去除效果。随后，Edouard 等^[16]通过实验，利用分子筛 H-ZSM-5、HY 和 H-镁碱催化降解 CH_3SH 进行了比较研究，在 823 K 的温度下，H-ZSM-5 对 CH_3SH 具有最好的催化分解效果， CH_3SH 可以达到 100% 的去除率，产物为烷烃、烯烃、苯类等可燃的物质和 H_2S ，产物的产率与温度的增加呈正效应。

分子筛分解 CH_3SH 可以实现 100% 的转化，产物大部分为可燃物质，可以回收利用，但是工艺的反应温度相对较高，能耗与运行成本都会增加，不利于推广使用。

2.3.2 化学氧化法

CH_3SH 属于有机硫恶臭气体,直接氧化 CH_3SH 比较困难,通过催化剂降低反应的活化能,为在常温实现 CH_3SH 的催化氧化提供了可能,化学氧化法一般通过分子筛、金属氧化物、碳纳米管等催化剂,将 CH_3SH 转化为简单的二硫化物等物质去除。

分子筛具有很好的催化性能,可以促进反应的进行。方建朝等^[17]采用钛硅分子筛和过氧化氢($\text{TS-1}/\text{H}_2\text{O}_2$)脱除 CH_3SH ,在钛硅分子筛的催化作用下,过氧化氢对气体中的 CH_3SH 具有很好的氧化脱除能力,进口气体质量浓度为 $1\ 960\ \text{mg}/\text{m}^3$ 的 CH_3SH 降低至 $9.8\ \text{mg}/\text{m}^3$,可以实现精脱硫, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (甲磺酸)是主要的反应产物,而且钛硅分子筛(TS-1)催化剂可以再生利用,多次再生后催化剂对 CH_3SH 的脱除效果基本保持不变。

金属氧化物作为催化剂与载体得到了广泛应用,将金属离子负载在金属氧化物上可以提高 CH_3SH 的去除效果,Laosiripojana 等^[4]通过化学吸附和改性的纳米级 CeO_2 作为活性组分负载在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上处理 CH_3SH ,在温度 900°C 的反应条件下,可以达到约 100% 的去除率,有毒硫醇会转化为富氢气体。龚娟等^[18]采用浸渍法制备 $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 Fe_2O_3 脱硫剂去除沼气中的 CH_3SH 气体,单独利用 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或氧化铁对 CH_3SH 具有一定的去除效果,通过实验发现,通过两段深度脱除法脱除 CH_3SH ,第一阶段采用 Fe_2O_3 ,第二阶段采用 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,可将沼气中入口质量浓度为 $196\ \text{mg}/\text{m}^3$ 的 CH_3SH 气体降低到 $1.96\ \text{mg}/\text{m}^3$ 以下,远远满足排放标准。

Ali 等^[3]利用碳纳米管负载金属离子 Fe^{3+} ,温度增加,空速减少可以提高 CH_3SH 的脱除效率,当反应温度为 100°C ,空速 $3\ 000\ \text{h}^{-1}$,固定反应床上硫醇的质量浓度由 $33\ 000\ \text{mg}/\text{m}^3$ 降低到 $19.6\ \text{mg}/\text{m}^3$ 以下,达到了精脱硫的要求。同时,Mirzaeian 等^[19]利用负载质量分数 10% 钴的酞菁纳米催化剂,试验参数在 200°C 的反应温度,空速 $2\ 000\ \text{h}^{-1}$ 的固定床反应器处理 CH_3SH ,进口质量浓度为 $30\ 450\ \text{mg}/\text{m}^3$ 的 CH_3SH ,经过催化剂氧化处理后出口为 $0.98\ \text{mg}/\text{m}^3$,去除率高达 99.99%,产物为二甲基二硫醚(CH_3SSCH_3)。

利用催化剂催化氧化 CH_3SH 可以实现很高的去除率,工艺所需的温度比较低,同时一部分催化剂使用后,可以利用高温或酸碱水洗再生,为实现实验

的循环进行提供了可能,但是 CH_3SH 中的 C—S 键比较稳定,工艺的产物大部分为二甲基二硫醚、甲磺酸等物质,需进一步处理,但是转化为简单的 CO_2 、硫化物比较困难,容易引起二次污染。

2.3.3 光催化氧化法

紫外光(UV)的杀毒作用可以作为降解污染物的手段,光催化氧化技术可以有效去除有气味的化合物。光催化氧化脱硫技术一般在常温、常压下进行,利用太阳光活化催化剂,驱动氧化-还原反应以达到脱硫的目的,因而逐渐成为公众与环境治理工作者关注的恶臭污染治理技术之一。

二氧化钛作为一种重要的材料,具有独特的电子和光学性能^[20],已广泛应用于光催化领域。Liu 等^[20]利用 TiO_2 作为光催化剂,通过紫外光活化,利用活化的 TiO_2 降解 CH_3SH 气体, CH_3SH 主要被氧化为 CH_2SO_3^- 和 SO_4^{2-} 。考虑到负荷对 CH_3SH 去除的影响,当反应负荷稳定在 $10\ \text{g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 时, CH_3SH (g) 去除率可以达到 95% 以上。

在光催化过程中,不一样的催化剂对物质具有不一样的催化活性和特性。陆国辉等^[21]利用 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 离子与 KTiNbO_5 进行离子交换制备催化剂 $\text{Mn}_{0.5}\text{TiNbO}_5$ 和 $\text{Ni}_{0.5}\text{TiNbO}_5$,利用 2 种催化剂吸附与光催化氧化 CH_3SH 发现,在光存在的条件下,催化剂 KTiNbO_5 和 $\text{Mn}_{0.5}\text{TiNbO}_5$ 对 CH_3SH 具有很好的氧化性能,吸附在 $\text{Ni}_{0.5}\text{TiNbO}_5$ 表面的 CH_3SH 被氧化,转化为 CH_3SOOH (亚磺酸)亚硫酸酯。同时,Cai 等^[22]利用 $\text{K}_{1-2x}\text{M}_x\text{TiNbO}_5$ (M = 锰,镍)处理甲烷中 CH_3SH 发现,金属离子 Mn^{2+} 和 Ni^{2+} 与 KTiNbO_5 进行离子交换制得的新型光催化陶瓷材料 $\text{K}_{1-2x}\text{M}_x\text{TiNbO}_5$ (M = 锰,镍),在可见光和紫外光存在的条件下, $\text{K}_{1-2x}\text{Ni}_x\text{TiNbO}_5$ (M = 锰,镍)可以很好地吸附甲烷中的 CH_3SH ,并转化为硫酸酯类物质。

目前关于紫外光催化降解 CH_3SH (g) 的研究比较少,还有许多方面需要完善,例如反应过程中 CO_2 对吸收和光催化的影响、催化剂种类的影响等方面,还需要进一步地研究。因此光催化技术去除 CH_3SH (g) 的工业应用还有待研究。

3 生物法

生物法是利用微生物的降解作用来去除废气中的硫化物。生物法具有能耗低、二次污染少等优点,越来越受到研究者的关注。林琳^[23]通过生物法对 CH_3SH 处理研究发现,硫杆菌属(*Thiobacillus*)、发硫菌属(*Hyphomicrobium*)、黄色单孢菌属(*Xan-*

thomonas)等微生物对 CH_3SH 都有比较好的降解效果。同时,袁志文等^[24]采用优势微生物菌群降解 CH_3SH ,微生物群通过驯化、培养污水厂的活性污泥获得,采用颗粒填充床生物脱臭塔运行实验,结果发现,当 CH_3SH 在空塔停留时间不超过 13 s 时,含量很低的 CH_3SH ($< 12.9 \text{ mg/m}^3$) 去除率能达到 99.0% 以上,含量很高的 CH_3SH ($> 21.4 \text{ mg/m}^3$) 去除率也在 90.0% 左右,当降低 CH_3SH 在反应器中的停留时间时,去除效率随之降低。

李少辉等^[25]利用生物脱臭滴滤技术降解 CH_3SH ,结果发现,当 CH_3SH 含量不超过某一浓度时, CH_3SH 去除率与浓度呈正相关,含量升高,去除率也增加。同时研究发现,试验参数喷淋量、 SO_4^{2-} 会影响 CH_3SH 的去除率,当喷淋量小于 29 L/h 时, CH_3SH 去除率与喷淋水量表现为正效应;而 SO_4^{2-} 会对 CH_3SH 的降解产生抑制作用。刘建伟等^[26]利用两级滴滤反应器去除硫化物 H_2S 和 CH_3SH 发现,当负荷为 4 ~ 5 $\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 、 $\text{pH} = 7$ 左右的环境中, CH_3SH 的平均降解效率达到 83%,而且混合气体中 H_2S 质量浓度超过 50 mg/m^3 时会抑制 CH_3SH 的降解。

生物除臭技术具有无毒、不产生二次污染等优点,可以应用于污水处理厂、垃圾填埋场等区域,但是菌种的生长会受到温度、湿度、 pH 等条件的限制,而且经济成本比较高,具有一定的实效性,推广比较困难。

4 低温等离子技术

近年来,由于低温等离子体技术的优越性,渐渐应用于对恶臭气体的脱除。特别是含硫化合物(H_2S 、硫醇等)、含氮化合物(NH_3 、吡啶等)和烃类物质等典型恶臭气体的处理方面有了比较深入的研究。

Czemichowski 等^[27]采用滑动弧光等离子体技术处理 H_2S 和 CH_3SH 混合气体发现,在常温常压的条件下,大部分的 CH_3SH 会转化为 SO_2 气体,随着进口 CH_3SH 浓度的降低, CH_3SH 的转化率会提高。随后 Tsai 等^[28]利用射频反应器分解 CH_3SH 气体,当反应器中通入 Ar,且能量提供为 60 J/s 时, CH_3SH 脱除率大于 83.7%,产物主要为 CS_2 ;反应器中除通入 Ar,再通入氧气时,大部分 CH_3SH 会与氧气反应生成 SO_2 。

单独通过低温等离子体处理有害气体能耗较

高,因此,低温等离子体联合催化技术处理有机废气污染有很大的发展前景^[29],研究发现,在低温等离子体反应器中填充催化剂,延长有机废气在等离子体反应器中的停留时间,能够有效降低反应能耗和提高对有害气体的降解。

低温等离子体与催化剂协同作用的优点引起人们的关注与研究,如李铭书^[29]通过低温等离子体协同 $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂处理 CH_3SH ,在常温、常压的反应条件下,当 CH_3SH 气体在反应器中停留时间为 15.71 s 时,去除率可以达到 85%,大部分 CH_3SH 转化为 CO_2 和 H_2O 。王玲玲等^[30]结合低温等离子体与催化氧化技术,处理含 H_2S 、 CH_3SH 、 CH_3SOOH 的有机废气,结果发现,臭味脱除率大于 99%,而且最终产物大部分为 CO_2 和水,减少了对外界的二次污染。

低温等离子体技术协同催化剂或吸附剂处理 CH_3SH 降低了工艺的能耗,也提高了产物的选择性,减少了副产物的产生,将有害气体转化为 CO_2 和 H_2O 等物质,同时低温等离子体对催化剂或吸附剂的放电作用可以使催化剂恢复一定的活性,但是低温等离子体放电会产生一定量的 CO,同时选择合适的催化剂也有一定的困难,但是低温等离子体技术协同催化剂处理有机废气的优势很大,是未来研究的重点。

5 结论与展望

(1) 目前处理 CH_3SH 恶臭气体的方法很多,包括物理、化学、生物等方法,但现在比较成熟的处理恶臭气体技术存在一定的缺点,如活性炭吸附甲硫醇可以达到比较高的吸附容量,但脱附气体中仍含有大量的 CH_3SH ;化学吸收法中, CH_3SH 与其他试剂结合,易引起二次污染;单一的催化氧化法要求的温度比较高,同时 CH_3SH 的产物二甲基二硫醚等气体仍属于恶臭气体或有害物质,需进一步处理。

(2) 近年发展的处理技术仍然处于试验阶段或由于自身的局限性,无法推广使用,如光催化氧化技术还不是很完善;低温等离子体技术可以将 CH_3SH 气体分解和氧化为简单的物质,但能耗比较高,推广比较困难。

(3) 目前单一的方法,如吸附、吸收、催化等技术处理 CH_3SH 都有自身的局限性,所以未来的趋势是处理工艺的结合与协同使用,取长补短,达到处理 CH_3SH 预期的效果。如利用催化剂吸附富集 CH_3SH ,然后采用低温等离子体技术处理 CH_3SH ,

转化为简单的物质;直接利用催化剂协同低温等离子体处理 CH_3SH ,将 CH_3SH 转化为 CO_2 和水,对于实验条件的优化以及催化剂对氧化产物的选择性有很大的发展空间。

参考文献

- [1] 徐华成,徐晓军,翁娜娜,等.恶臭气体的净化处理方法[J].山东轻工业学院学报,2007,21(2):87-94.
- [2] 张帆,王祖武,吴晓璇,等.有机硫恶臭气体治理方法的研究进展[J].湖北理工学院学报,2013,29(4):24-27,31.
- [3] Ali Morad Rashidia, Masoumeh Mirzaeiana, Saeed Khodabakhshi. Synthesis of carbon nanotube-supported metallo carboxyporphyrin as a novel nanocatalyst for the mercaptan removal[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2015, 25: 103-109.
- [4] Laosiripojana N, Assabumrungrat S. Conversion of poisonous methanethiol to hydrogen-rich gas by chemisorption/reforming over nano-scale CeO_2 : The use of CeO_2 as catalyst coating material[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 102(1/2): 267-275.
- [5] 邹凯旋,张勇强.恶臭污染现状与处理技术[J].现代农业科技,2007,33(11):203-205.
- [6] 赵银中.恶臭气体危害及其处理技术[J].广东化工,2014,41(13):170-171.
- [7] Andrey Ryzhikov, Vasile Hulea, Didier Tichit, et al. Methyl mercaptan and carbonyl sulfide traces removal through adsorption and catalysis on zeolites and layered double hydroxides[J]. Applied Catalysis A: General, 2011, 397(1/2): 218-224.
- [8] 牟桂芝,郭兵兵,何凤友.活性炭吸附法治理含甲硫醇恶臭气体[J].石油化工保护,2004,27(3):42-45.
- [9] 周广林,周红军,扈文青,等.液相吸附法脱除碳六原料中的硫醇[J].化工进展,2011,27(3):667-670.
- [10] Couvert A, Sanchez C, Laplanche A. Scrubbing intensification for sulphur and ammonia compounds removal[J]. Chemosphere, 2008, 70: 1510-1517.
- [11] 杨世迎,冯琳玉,王雷雷,等. pH 对过一硫酸氢盐湿法氧化去除甲硫醇恶臭气体的影响[J].环境科学学报,2014,34(12): 3138-3143.
- [12] Iliuta, Maria C, Faiçal Larachi. Gas-liquid partition coefficients and Henry's law constants of methyl mercaptan in aqueous solutions of Fe(II) -CDTA chelate complex[J]. Fluid Phase Equilibria, 2007, 253(2): 124-129.
- [13] 杨世迎,王雷雷,赵腊娟. UV/过氧化物体系湿法吸收去除甲硫醇恶臭气体[A]. 见:第十三届全国太阳能光化学与光催化学术会议论文集[C]. 中国化学学会、中国太阳能学会, 2012: 166-167.
- [14] Govindan Muthuraman, Sang Joon Chung, H Shik Moon. The combined removal of methyl mercaptan and hydrogen sulfide via an electro-reactor process using a low concentration of continuously regenerable Ag(II) active catalyst[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 193: 257-263.
- [15] Hulea Vasije, Huguet Edouard, Cammarano Claudia, et al. Conversion of methyl mercaptan and methanol to hydrocarbons over solid acid catalysts-A comparative study[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 144: 547-553.
- [16] Edouard Huguet, Bernard Coq, Robert Durand, et al. A highly efficient process for transforming methyl mercaptan into hydrocarbons and H_2S on solid acid catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 134/135: 344-348.
- [17] 方建朝,陈绍云,张永春,等. $\text{TS-1}/\text{H}_2\text{O}_2$ 催化氧化脱除 CO_2 气体中甲硫醇的研究[J]. 天然气化工: C1 化学与化工, 2013, 38(5): 9-12, 54.
- [18] 龚娟,焦以飞,苏庆泉,等.沼气中甲硫醇的两段深度脱除法[J]. 现代化工, 2013, 33(11): 97-100.
- [19] Mirzaeian M, Rashidia M, Zare M, et al. Mercaptan removal from natural gas using carbon nanotube supported cobalt phthalocyanine nanocatalyst[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2014, 18: 439-445.
- [20] Liu Tongxu, Li Xiangzhong, Li Fangbai. Development of a photocatalytic wet scrubbing process for gaseous odor treatment[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(8): 3617-3622.
- [21] 陆国辉,何杰,兰允祥. MxTiNbO_5 对甲烷中甲硫醇吸附与光催化性能研究[J]. 安徽理工大学学报: 自然科学版, 2010, 30(1): 55-59.
- [22] Cai Weimeng, Lu Guohui, He Jie, et al. The adsorption feature and photocatalytic oxidation activity of $\text{K}_{1-2x}\text{M}_x\text{TiNbO}_5$ [J]. Ceramics International, 2012, 38(4): 3167-3174.
- [23] 林琳. 生物法去除含甲硫醇恶臭气体的机理[J]. 辽宁城乡环境科技, 2000, 20(4): 6-8.
- [24] 袁志文,何晶晶,邵立明. 固定化微生物法处理含甲硫醇恶臭气体[J]. 上海环境科学, 2000, 19(3): 108-111.
- [25] 李少辉,闫波,李芬,等. 生物滴滤塔降解甲硫醇和乙硫醇的速率研究[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2005, 22(6): 724-728.
- [26] 刘建伟,马文林,赵玉柱,等. 两段生物滤池处理城市污水厂恶臭气体中试研究[J]. 环境工程学报, 2011, 5(8): 1825-1830.
- [27] Czernichowski A, Lesueur H, Czech T, et al. Plasma assisted gas or steam depollution from hydrogen sulfide or mercaptans[C]. In 10th Int Symp on Plasma Chem, 1991: 5-9.
- [28] Tsai Cheng-Hsien, Lee Wen-Jhy, Chen Chuh-Yung, et al. Decomposition of CH_3SH in a RF plasma reactor Reaction products and mechanisms[J]. Ind Eng Chem Res, 2001, 40(11): 2384-2395.
- [29] 李铭书. 催化剂协同放电等离子体处理含硫恶臭气体[D]. 武汉: 华中科技大学, 2009.
- [30] 王玲玲,张建平. 低温等离子体在废气处理中的应用[J]. 中国环保产业, 2013, 35(1): 35-37. ■