文章编号:1000-5013(2014)05-0552-06

doi:10.11830/ISSN.1000-5013.2014.05.0552

# 钴、锰改性方法对酚醛炭泡沫除 SO<sub>2</sub>/NO 的影响

# 程辛,许绿丝

(华侨大学 化工学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 研究金属 Mn, Co 的不同改性方法对酚醛活性炭泡沫表面物理结构、化学性质,以及脱硫脱硝效率的影响. 以  $MnCl_2$ ,  $CoCl_2$  为改性剂,采用内、外两种改性法对酚醛炭泡沫进行金属负载改性,并进行模拟烟气脱硫脱硝的实验. 实验结果表明: 经  $CoCl_2$  内、外改性样品的脱硫效率较未改性样品( $CF_0$ )分别提高了 22.9%, 8.2%,脱硝效率提高了 58.6%,134%;经  $MnCl_2$  内、外改性样品的脱硫效率分别提高了 4.5%,3.1%,脱硝效率提高了 79.3%,10.3%. 因此,内改性有利于酚醛活性炭泡沫脱硫脱硝,其中  $CF_{Con}$ 脱硫脱硝效果最佳.

关键词: 酚醛活性炭泡沫:内、外改性法; Co 改性剂; Mn 改性剂; 脱硫脱硝

中图分类号: X 511

文献标志码: A

目前,煤燃烧产生的  $SO_2$  和 NO 是形成酸雨和 PM 2. 5 的主要原因,因此,去除烟气中  $SO_2/NO$  势在必行 PM 2. 5 的主要原因,因此,去除烟气中 PM 2. 5 的三次。 4 的一次,但普遍存在效率低的问题,改性酚醛活性炭泡沫,通过内、外改性方法负载,金属离子对 PM 3 的一个位置 PM 3 的一个位置 PM 4 的一个位置 PM 3 的一个位置 PM 4 的一

# 1 实验部分

#### 1.1 实验试剂与仪器

试剂:氯化锰(自制酚醛树脂);氯化钴、硫酸、正戊烷、吐温-80(分析纯).

仪器:多用分散砂磨机(上海微特电机有限公司);管式高温炉 Nabertherm、NEXUS-470 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo Nicolet 公司);SmartLab 系列 X 射线衍射仪(日本理学株式会社);全自动比表面积、微孔孔隙和化学吸附仪(北京贝士德仪器科技有限公司);S-4800 型场发射扫描电子显微镜(日本日立公司);testo350 加强型烟气分析仪(德国德图公司).

#### 1.2 改性酚醛活性炭泡沫的制备

1.2.1 内改性酚醛活性炭泡沫的制备 在酚醛树脂中加入匀泡剂和质量分数为 10%的金属改性剂 (分析纯),搅拌均匀,再加入发泡剂,继续搅拌,最后加入固化剂,搅拌均匀.将其注入模具内,在 70℃的 烘箱内静置 3 h,制得酚醛泡沫,再进行炭化活化.具体方法如下:取内改性酚醛泡沫,切割成块状,测量 其原始质量,并装入石英管中,通入氦气;在氦气氛围中,开启电源设置升温程序,从室温升至 300℃,升温时间为 30 min,保持恒温 300℃,在高温炉内预氧化 60 min;再从 300℃升温至 500℃,升温时间为 30 min,保持恒温 500℃,炭化 30 min;接着通入 0.2 L•min<sup>-1</sup>的水蒸汽,活化 30 min;最后关闭电源,

收稿日期: 2014-01-01

通信作者: 许绿丝(1963-),女,教授,主要大气污染控制工程、节能与清洁生产、环境材料从事的研究. E-mail; xulv-

si0505@126.com.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51178195)

使高温炉缓慢自然冷却至室温后取出样品,制得内改性酚醛活性炭泡沫.

1.2.2 浸渍法改性酚醛活性炭泡沫的制备 将 0.5 g 金属氯化物浸渍到 5 g 酚醛活性炭泡沫上,在室温下振荡 24 h 后取出,晾干,约在 110 ℃下烘干.

#### 1.3 改性酚醛基炭泡沫的命名

采用外改性,根据改性剂的不同, $MnCl_2$ , $CoCl_2$  改性的酚醛活性炭泡沫标示为  $CF_0$ , $CF_{Mn}$ , $CF_{Co}$ . 采用内改性,根据改性剂的不同, $MnCl_2$ , $CoCl_2$  改性的酚醛活性炭泡沫标示为  $CF_{Mn-n}$ , $CF_{Co-n}$ .

## 2 结果与讨论

#### 2.1 表面形貌结构分析

通过扫描电镜,观察不同金属改性方法的酚醛活性炭泡沫表面微观结构,如图 1 所示. 从样品的 100 倍电镜可以看出: $CF_0$ , $CF_{Mn}$ , $CF_{Co}$ , $CF_{Mn-n}$ , $CF_{Co-n}$ 均具有连续泡孔结构,且泡孔较为均匀,这些较大的泡孔可以起到通道的作用,使  $SO_2$  和 NO 进入酚醛炭泡沫的微孔中.

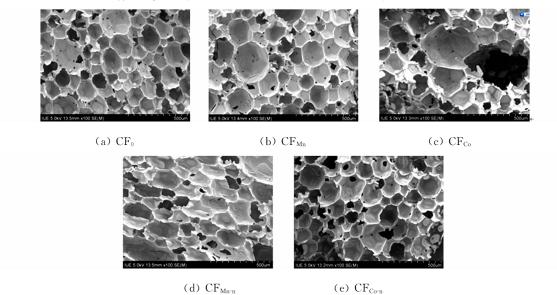


图 1 样品的 100 倍电镜图

Fig. 1 100 times SEM photographs of samples

样品的 1 000 倍电镜图,如图 2 所示.图 2 中:所有样品的泡孔表面均存在褶皱.一方面是由于在发泡过程中加入的吐温-80、硫酸等杂质残留在孔洞中,使酚醛泡沫在炭化过程中发生表面张力;另一方面

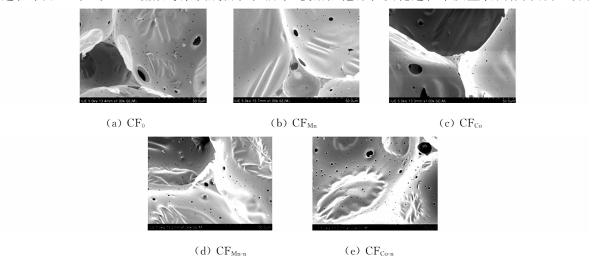


图 2 样品的 1 000 倍电镜图 Fig. 2 1 000 times SEM photographs of samples

由于活化过程中水蒸气氧化刻蚀不均匀. 所有样品的泡孔表面均存在大量微小孔洞,一方面是由于在发泡过程中残留的发泡剂和匀泡剂等残留药剂在炭化时挥发;另一方面由于在水蒸气活化过程中基体被氧化刻蚀,这些大量的微小孔洞可以提高对 NO 和 SO<sub>2</sub> 的吸附性能.

样品的 8 000 倍电镜图,如图 3 所示.由图 3 可知:图 3(b),(c)中比较亮的点是 MnCl<sub>2</sub>,CoCl<sub>2</sub>,说明通过浸渍法成功将金属负载到酚醛活性炭泡沫上;而图 3(d),(e)中并没有发现此特征,表明通过内改性方法的金属是均匀地分散在材料中<sup>[9]</sup>.

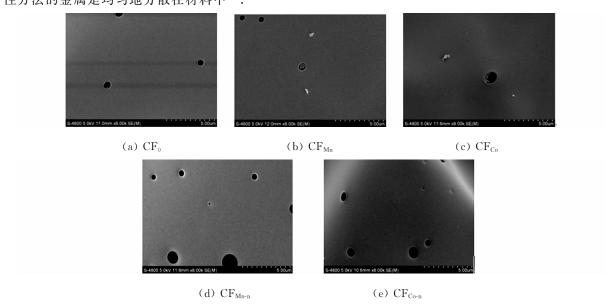


图 3 样品的 8 000 倍电镜图

Fig.  $3-8\,000$  times SEM photographs of samples

#### 2.2 表面物理结构分析

利用全自动比表面积、微孔孔隙和化学吸附仪测定样品的孔结构参数,如表 1 所示. 表 1 中: $S_1$  为 BET 比表面积; $S_2$  为 T-plot 微孔比表面积;V 为总孔容; $V_m$  为 T-plot 微孔孔容; $S_m$  为中孔比表面积; d 为 BET 吸附的平均孔径. 由表 1 可知: $CF_{Con}$  的比表面积最大; 而  $CF_{Co}$ ,  $CF_{Mnn}$ ,  $CF_{Mn}$ ,  $CF_{M$ 

由图 3 可以判断:结晶颗粒大小约为  $200\sim500$  nm,可以阻塞部分大孔,使大孔向中孔转变,致使中孔比表面积增大.由 BET 吸附的平均孔径方面可以看出:采用内改性的酚醛活性炭泡沫的平均孔径均小于采用外改性的酚醛活性炭泡沫,说明金属在酚醛活性炭泡沫的活化过程中,可以促进中孔和微孔的产生,使吸附的平均孔径减小.因此,内改性酚醛炭泡沫对  $SO_2$  和 NO 的物理吸附性能优于外改性,这将促进下一步的化学吸附性能.

表 1 样品的孔结构参数 Tab. 1 Pore structure parameters of samples

 $V/mL \cdot g^{-1}$ 试样  $S_1/m^2 \cdot g^{-1}$  $S_2/m^2 \cdot g^{-1}$  $V_{\mathrm{m}}/\mathrm{ml} \cdot \mathrm{g}^{-1}$  $S_{\rm m}/{\rm m}^2 \cdot {\rm g}^ V_1/\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ d/nm $CF_0$ 327.92 309.68 0.1437 0.1076 15.25 0.0335 2.28  $CF_{Co}$ 460.16 396.32 0.2975 0.2017 39.80 0.0738 3.19  $CF_{Mn}$ 427.29 380.68 0.2512 0.183 2 38.60 0.0695 3.35  $CF_{Co-n}$ 520.93 436.87 0.308 2 0.225 4 28.96 0.0689 2.63 2.38  $CF_{Mn-n}$ 453.82 396.52 0.274 9 0.1991 19.30 0.045 1

#### 2.3 表面官能团分析

酚醛活性炭泡沫样品的红外光谱图,如图 4 所示. 图 4 中:  $CF_0$ ,  $CF_{Mn}$ ,  $CF_{Co}$ , 在 3 400 cm<sup>-1</sup>处存在分子间氢键 O—H 伸缩振动;  $CF_{Mn-n}$ ,  $CF_{Co-n}$ 在 3 400 cm<sup>-1</sup>处的 O—H 伸缩振动减弱;  $CF_0$ ,  $CF_{Mn}$ ,  $CF_{Co}$ , 在 1 250~1 000 cm<sup>-1</sup>处存在的 C—O 键伸缩振动,而  $CF_{Mn-n}$ ,  $CF_{Co-n}$ 的 C—O 伸缩振动消失. 这可能由于内

改性样品在炭化时炭先将金属氯化物还原,再通过活化过程中水蒸气和表面的含氧官能团将金属氧化.  $CF_0$ ,  $CF_{Mn}$ ,  $CF_{Co}$ , 在 900 ~ 650  $cm^{-1}$ 的指纹区存在较多的吸收峰,说明苯环上取代基的个数较多;  $CF_{Mn-n}$ ,  $CF_{Co-n}$  的 900 ~ 650  $cm^{-1}$  的指纹区消失,说明金属 Mn, Co 在炭化过程中促进部分官能团分解;所有样品在1 650~1 450  $cm^{-1}$  处出现多个峰,这是苯环的 C=C 伸缩振动峰<sup>[8]</sup>.

总而言之, CF<sub>0</sub>, CF<sub>Mn</sub>, CF<sub>Co</sub>, CF<sub>Mn-n</sub>, CF<sub>Co-n</sub> 均有苯环结构; CF<sub>0</sub>, CF<sub>Mn</sub>, CF<sub>Co</sub> 还存在酚羟

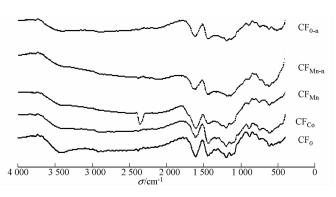


图 4 样品的 FT-IR 谱图 Fig. 4 FT-IR spectra of samples

基,C一O键;而  $CF_{Mn-n}$ , $CF_{Co-n}$ 苯环上 O-H,C-O 等部分官能团减少甚至消失. 酚醛活性炭泡沫中的酚醛基和 C-O 键均属于弱酸性含氧官能团,这有利于吸附  $SO_2$  和 NO 等极性化合物. 另外,表面含氧官能团促使 N 原子向碳原子(具有+ $\delta$  电荷)进攻,同时 NO 中的氧原子向相邻的碳原子进攻,最终由中间生成物转变成  $N_2$  和  $CO_2$ . 因此,表面含氧官能团对脱氮氧化物是有利的[9].

### 2.4 金属改性酚醛活性炭泡沫的微晶结构分析

样品的 XRD 衍射图谱. 如图 5 所示. 由图 5 可知:改性前后的酚醛活性炭泡沫均出现(101)和(002)

谱带;处于  $2\theta=22^{\circ}$ 附近的衍射峰,属于碳的(002)晶面衍射峰;处于  $2\theta=43^{\circ}$ 附近的衍射峰,属于碳的(101)晶面衍射峰.除此之外,XRD 图谱中没有出现其他碳的晶面衍射峰.这表明 500 ℃的炭化温度可使碳由无定型结构向是石墨结构转变[10].

外改性样品  $CF_{Mn}$ ,  $CF_{Co}$ 与  $CF_{O}$  的图谱相比新增峰不多,主要由于通过外改性负载的金属没有参与炭化活化过程,其金属主要由氯化物形式存在,即  $CF_{Mn}$ 在  $2\theta=50^{\circ}$ 附近出现  $MnCl_2$  的衍射峰,  $CF_{Co}$ 在  $2\theta=52^{\circ}$ 处存在  $CoCl_2$  的衍射峰.  $CF_{Mn-n}$ 在  $2\theta=27^{\circ}$ ,  $36^{\circ}$ ,  $61^{\circ}$ ,  $67^{\circ}$ 分别出现 Mn,  $MnO_2$  和 MnO 的衍射峰.  $CF_{Co-n}$ 在  $2\theta=35^{\circ}$ ,  $2\theta=52^{\circ}$ 附近出现的 Co,

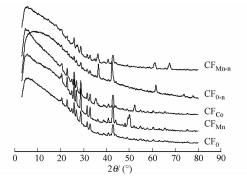


图 5 样品 XRD 图谱 Fig. 5 XRD patterns of samples

 $Co_3O_4$  的衍射峰,这是由于炭化过程中,炭将金属还原,活化过程中金属又被氧化.因此, $CF_{Mn-n}$ , $CF_{Co-n}$ 中的金属主要以单质和氧化物形式存在.金属各种氧化物形态可在酚醛活性炭泡沫表面形成  $SO_2/NO$  的反应活性中心,对脱硫脱硝反应有重要的催化作用[11].

#### 2.5 脱硫脱硝实验

将样品切割成  $5 \text{ cm} \times 3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$  的矩形,置于反应器中. 保持气质比 W/Q 为  $3 \text{ g} \cdot (\text{min} \cdot \text{L})^{-1}$ ,  $N_2$  作为载气,流量为  $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ , $O_2$  体积分数为 6%,NO 流量为  $0.4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , $SO_2$  流量为  $10.4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,反应温度 50 C,采用 NaOH 和  $KMnO_4$  吸收尾气. 通过烟气分析仪测定进出口  $SO_2$  和 NO 的变化,得到脱硫脱硝效率曲线.

Co, Mn 改性酚醛炭泡沫如图 6,7 所示. 从图 6,7 可以看出: 所有样品的脱硫效率 ( $\eta$ (SO<sub>2</sub>)/%) 在 60 min 时均在 70%以上; 而脱硝效率在 30 min 时均下降到 17%以下. 这主要由 3 个原因造成: 一是由于 NO 属于非极性分子, SO<sub>2</sub> 属于极性分子, 酚醛活性炭泡沫更易对 SO<sub>2</sub> 进行物理吸附; 二是由于化学吸附的 NO 在被氧化的过程中将电子转移给 SO<sub>2</sub>,促进 SO<sub>2</sub> 的化学吸附; 三是由于 SO<sub>2</sub> 和 NO 在活性中心形成中间产物 [(NO<sub>2</sub>)(SO<sub>3</sub>)], 其中一部分会还原成 NO, 导致 NO 的脱除效率 ( $\eta$ (NO)/%) 较低 [12-13].

本实验中, $CF_{Co}$ , $CF_{Co-n}$ , $CF_{Mn}$ , $CF_{Mn-n}$ 的脱硫效率较  $CF_{0}$ 分别提高了 8. 2%,22. 9%,3. 1%,4. 5%;  $CF_{Co}$ , $CF_{Mn}$ , $CF_{Mn-n}$ 脱硝效率较  $CF_{0}$ 分别提高 58. 6%,10. 3%,79. 3%, $CF_{Co-n}$  脱硝效率是  $CF_{Co}$  的 2. 3 倍. 一是由于  $CF_{Co}$ , $CF_{Co-n}$ , $CF_{Mn-n}$ , $CF_{Mn-n}$  较  $CF_{0}$  的比表面积更大,开孔率更高,孔洞分布更均匀,更有利于对

烟气中 SO<sub>2</sub> 和 NO 的物理吸附;二是由于添加到炭泡沫中的金属离子可以催化氧化 SO<sub>2</sub> 和 NO 的去除过程. 另外,CF<sub>Mn-n</sub>,CF<sub>Co-n</sub>的脱硫脱硝效率分别大于 CF<sub>Mn</sub>,CF<sub>Co</sub>. 这是由于通过内改性负载的金属是均匀分布在酚醛炭泡沫中,且负载的金属不易在脱硫脱硝的过程中脱落. 从图 3,5 都可知:外改性负载的金属主要是以范德华力附着在炭泡沫表面上,且主要以金属氯化物形式存在,容易在脱硫脱硝的过程中脱落,难以对脱硫脱硝产生催化作用[14-16];二是浸渍法负载于炭泡沫上的金属的不均匀性及其堵塞孔隙导致,降低了其对 SO<sub>2</sub> 和 NO 的吸附作用.

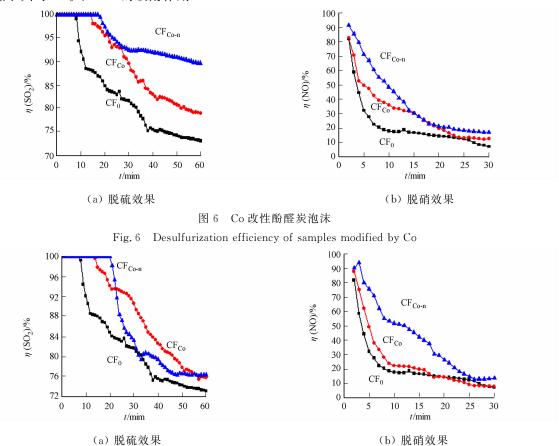


图 7 Mn 改性酚醛炭泡沫

Fig. 7 Desulfurization efficiency of samples modified by Mn

采用内、外改性均能提高酚醛活性炭泡沫的脱硫脱硝效率,是因为金属离子可以增加 NO 的吸附、反应的活性中心,此外金属离子可以与  $SO_2$  形成共用电子对,提高酚醛活性炭泡沫对  $SO_2$  的捕捉能力.  $CF_{Con}$  的脱硫脱硝效率最高,这是由于 CO 更易失去电子,使  $SO_2$  和 NO 更容易转化成  $SO_3$  和  $SO_2$ .

# 3 结论

采用金属改性后酚醛活性炭泡沫的脱硫脱硝效率均提高,这主要由于金属 Co 和 Mn 可以对  $SO_2$  和 NO 的去除过程起重要的催化氧化作用. 内改性法较外改性法更有利于酚醛活性炭泡沫脱硫脱硝,这是由于采用内改性的酚醛活性炭泡沫比表面积更大,有利于物理吸附  $SO_2$  和 NO. 同时,内改性负载的金属均匀分布在炭泡沫之间,不易脱落. 且有一部分是以金属氧化物形式存在,可作为  $SO_2$  和 NO 的吸附、反应活性中心,提高其脱硫脱硝效率. 通过内改性法负载的金属 Co 比 Mn 更有助于脱硫脱硝,这是由于 Co 更易失去电子,促进了  $SO_2$ , NO 转化成  $SO_3$  和  $NO_2$ .

#### 参考文献:

- [1] 胡龙,沈珊,王小书,等. 烟气脱硫脱硝的研究进展[J]. 化学工程师,2010,54(7):54-58.
  - ] 刘明贤,甘礼华,吴方锐. 酚醛树脂为前驱体制备多孔碳泡沫材料[J]. 功能材抖,2008,39(1):108-110.
- [3] 雷世文,郭全贵,史景利,等.纳米孔径酚醛树脂基泡沫碳前驱体的隔热性能[J].宇航材料工艺,2009,22(5):32-35.

- [4] 沈璐,杨小宁,华坚,等. 不同造孔剂负载金属活性炭的制备及其脱硫性能初步研究[J]. 四川环境,2006,25(6):27.
- [5] WANG Jian-ying, ZHAO Feng-yun, HU Yong-qi. Modification of act-ivated C arbon fiber by loading metals and their performance on SO<sub>2</sub> removal[J]. l Chin J Chm Eng, 2006, 14(4):478-485.
- [6] PARK Soo-jin, SHIN Jun-sik. Influence of copper content on NO removal of the activated carbon fibers produced by electroplating[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 264(2):39-42.
- [7] 纳洪波,许绿丝,李锦.改性酚醛基活性炭泡沫的制备与表征[J].材料导报,2010,24(9):104-107.
- [8] 李锦,许绿丝,李宝宁,等.改性酚醛基炭泡沫的表面结构及脱硫脱硝[J].环境工程学报,2012,6(5):1637-1642.
- [9] 张强波,黄盼,李月丽,等. ACF 表面化学官能团对影响脱硫性能的研究进展[J].资源开发与市场,2010,26(4): 341-342.
- [10] 崔华飞,李彩亭,路培,等. ACF负载金属氧化物及尿素低温去除 NO[J]. 环境科学,2010,31(11):2578-2579.
- [11] 许绿丝,岑泽文,曾汉才,等. 活性炭纤维吸附 NO 和 SO<sub>2</sub> 的试验研究[J]. 华中科技大学学报:自然科学版,2006, 34(2):105-107.
- [12] 唐强,张智刚,樊越胜,等.活性炭选择性吸附烟气中 SO<sub>2</sub>和 NO 的实验研究[J]. 热力发电,2003(12):52-56.
- [13] BYEON J H. Electroless copper deposition on a pitch-based activated carbon fiber and an application for NO removal[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202(8):3571-3578.
- [14] PARK S J, SHIM G H. NO removal of Ni-electroplated activated carbon fibers[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 291(5):585-586.
- [15] PARK S J, KM B J. A study on NO removal of activated carbon fibers with deposited silver nanoparticles[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 282(3):124-127.
- [16] 符若文,杜秀英,曾汉民,等.负载金属基活性炭纤维对一氧化氮和一氧化碳的吸附及催化性能研究[J].新型炭材料,2000,15(3):1-6.

# Modification Methods of Co and Mn and the Influence on Removel of SO<sub>2</sub> and NO of the Carbon Foams from Phenolic Resin

# CHENG Xin, XU Lu-si

(College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

**Abstract:** In order to investigate how the different modification methods of Mn and Co influencing the physical and chemical characteristics, as well as the desulfurization and denitrification efficiencies of the activated carbon foams from phenolic resin, this article studied the internal or external modification of carbon foams from phenolic resin using  $MnCl_2$  and  $CoCl_2$  as modifiers, and mimicked the experiments of desulfurization and denitrification. The results indicated that the desulfurization efficiencies of the samples modified by  $CoCl_2$  in internal and external modification ways ( $CF_{Corn}$  and  $CF_{Corn}$  and could be considered by 22.9% and the denitrification efficiencies increase by 58.6% and 134%. Furthermore, the desulfurization efficiencies of the samples modified by  $MnCl_2$  in internal and external modification ways ( $CF_{Mnrn}$  and  $CF_{$ 

**Keywords:** activated carbon foam from phenolic resin; internal or external modification; Co modifier; Mn modifier; desulfurization and denitrification

(责任编辑: 陈志贤 英文审校: 刘源岗)