碩士學位論文

載鐵酚醛脂基活性炭的製備及 H_2S 脫除性能研究

The Study on the Fabrication of lron-supported Phenolic Resin-based Activated Carbon and Removal of Hydrogen Sulfide

獨創性說明

作者鄭重聲明：本碩士學位論文是我個人在導師指導下進行的研究工作及取得研究成果。儘我所知，除了文中特別加以標注和致謝的地方外，論文中不包含其他人已經發表或撰寫的研究成果，也不包含爲獲得或者其他單位的學位或證書所使用過的材料。與我一同工作的同志對本研究所做的貢獻均已在論文中作了明確的說明並表示了謝意。

摘要

文采用共溶法即在水溶性酚醛樹脂基活性炭中加入硝酸鐵，經高溫炭化和二氧化碳活化製備載鐵酚醛樹脂基活性炭，對製備過程的工藝參數進行了優化:並以該活性炭爲脫硫劑，考察了製備條件如鐵負載量、活化過程中 $C0_2$ 流量、活化時間等等對活性炭結構影響，並研究了各種活性炭的催化氧化脫除硫化氫的性能。通過 X-射錢衍射 (XRD)、熱重(TGA)、紅外光譜(FTIR)、掃描電鏡(SEM)和低溫氮氣需物理吸附等多種手段對該產品的組成、結構和表面性等進行分析表徵，初步探討了其脫硫機理，結論如下；

以吸附碘值爲評價指標，得出了載鐵酚醛樹脂基活性炭製的最優化條件爲鐵負載量爲 5%，活化溫度 850℃，活化時間 1.5 h、$C0_2$ 流量 30mL・min^{-1} 。這一結果通過脫硫工藝條件爲室溫、空速 21500 h^{-1}、入口硫化氫濃度 450 ppm、含氧量 3%、相對溼度 20%條件下的脫硫效果進一步得到了驗證。該脫硫工藝條件下，上述最優化條件所制備的活性炭脫硫效果最佳，其硫容值爲 37.8mg・g^{-1}。且該活性炭可通過高溫氣體吹掃再生， 單質硫可做爲硫資源，再生後活性炭仍表現出良好的硫化氫催化氧化能力。

對載鐵酚醛脂基活性炭脫硫前後結構和表面性質進行XRD、氮氣吸附和TGA 等表徵，結果表明: 無定形態硫作爲主要反應產物沉積在載鐵酚醛脂基活性炭孔道內， 導致活性炭總孔容下降，其中孔徑爲 4nm 的活性炭孔容下降最大。結合實驗現象得出: 製備過程中鐵催化炭的氣化反應所產生的獨特的中孔結構以及作爲活性中心的鐵組分可能對硫化氫的氧化具有較高的催化活性。

論文的另一分工作是一維稀土化合物材料氫氧化釹($Nd(OH)_3$)、氫氧化鐠($Pr(OH)_3$) 及磷酸釤($SmPO_4$)的製備。以高純氧化釹微粉爲起始原料，在不使用表面活性劑的情況下通過水熱合成法製備$Nd(OH)_3$一維納米棒。採用XRD、SEM和透射電子顯微鏡(TEM)對其組成及形貌進行表徵，結果發現:合成過程中水熱體系的反應溫度、 pH值、反應物初始濃度及反應時

間等對最諸產物的形貌具有很大影響。當反應溫度爲180℃、溶液體系pH值爲9.5、 Nd^{3+} 離子濃度爲0.12 moL L^{-1}时，經12 h反應可以大量製備形態均一、相純度高的六方相 $Nd(OH)_3$ 晶體納米棒。該產品在空氣氛圍下500℃熔燒後形成了具有體心立方結構且維持原形貌的 C 型 Nd_2O_3。以高純氧化釤微粉爲起始原料，在不使用任何添加劑的情況下利用水熱法合成了純度高、分散性好的 $SmP0_4$ 一維納米線。採用 XRD 和 TEM 對其組成及形貌進行表徵，發現通過改變溶液pH值、反應溫度和反應時間等可以實現對$SmPO_4$納米線尺寸和形貌的可控制備。

關鍵詞: 酚醛樹脂;活性炭;H2S; 稀土;納米棒

The Study on the Fabrication of Iron-supported Phenolic Resin-based Activated Carbon and Application in Removal of Hydrogen Sulfide

Abstract

Iron-supported phenolic resin-based activated carbon was prepared by blending iron nitrate into water soluble phenol-formaldehyde resin before carbonization and physical activation with CO_2 as activator. The optimal parameters of preparation process were systematically investigated. This modified activated carbon was used as desulphurizer in a fixed-bed reactor. The effects of the fabricating factors, such as amount of loaded iron, CO_2 flow and activation time on the structures obtained, which was used in oxidation of H_2S were studied and the desulfurization mechanism was discussed. The as-prepared activated carbon were characterized by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), fourier-transform infrared spectroscopy, (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and N_2 adsorption. The results are summarized as follows:

With the iodine value as a definition of evaluation, the optimal parameter of fabrication of the iron-supported phenolic resin-based activated carbon was as follows: activation temperature of 850 °C, activation time of 1.5 h, CO_2 flux of 30 $mL \cdot min^{-1}$ and loaded iron of 5%. This optimal factor was validated by the experiments of desulphurization under the constant condition of the ambient temperature, space velocity of 21500 h^{-1}, inlet H_2S concentration of 450 ppm, oxygen-contained of 3% and relativity humidity of 20%. The activated carbon prepared with optimal parameters shows best desulphurizaiton capacity under this condition. The sulfur removal capacity reaches as high as 37.8 $mg \cdot g^{-1}$. The products can be regenerated by N_2 at high temperature and the catalytic oxidization activity of H_2S is still preserved after regeneration.

The properties of the activated carbons before and after fine desulfurization were characterized by XRD, nitrogen adsorption at low temperature and TGA. The results shows that sulfur in an amorphous state, as major oxidation product, is deposited in the pores of the iron-supported phenolic resin-based activated carbon, which significantly decreases pore volume. Mesopore volume with a pore width of 4 nm decreases greatly after desulfurization. The results of experiments showed that the special mesopore formed from the activation reaction with CO_2 catalyzed by iron, and the iron supported on the surface of the activated

carbon, as the active center might both enhance the catalytic activity for oxidation of H_2S.

We also have reported the fabrication of one-dimensional rare-earth-compound nanomaterials including $Nd(OH)_3$, $Pr(OH)_3$) and $SmPO_4$.One-dimensional nanorods of neodymium hydroxide ($Nd(OH)_3$) have been synthesized by a hydrothermal technique using neodymium oxide (Nd_2O_3) powders as starting material in the absence of any surfactants. The products were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM). It reveals that the reaction temperature, pH value, monomer concentration of starting material and reaction time have great influence on the morphological evolution of the final products. Crystalline $Nd(OH)_3$ nanorods with high purity (over 90%) and good structural uniformity could be mass produced at 180 °C for 12 h in a solution system with pH value of 9.5 and concentration of neodymium of 0.12 $moL \cdot L^{-1}$. After the calcination of neodymium hydroxide nanorods at 500 °C in air, the C-type neodymium oxide nanorods with bcc structure were obtained. In addition, one-dimensional nanowires of samarium orthophosphate ($SmPO_4$) have been synthesized by a hydrothermal technique using industrial samarium oxide (Sm_2O_3) powder as starting material in the absence of any surfactants. The products were characterized by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscope (TEM). The results show that the reaction temperature, pH value, reaction time all could affect the morphology and size of the samarium orthophosphate nanowires.

Key Words: Phenolic resin; activated carbon; H_2S; rare-earth compounds; 1-D nanomaterials

引言

在我國，大部分生產合成氮、尿素、聯醇的化工企業是以煤爲原料製備合成原料氣的。近幾年末，由於煤、電等原材料價格上揚，一些化肥廠、聯醇廠等不得不採用低價劣質煤、高硫煤造氣，致使原料氣中硫含量增高、硫形態複雜。 H_2S 是對自然環境最具危害性的氣體之一。 H_2S 不但具有惡臭，而且還有腐蝕性和毒性，目前各國都在加強環境立法，以期減少 H_2S 的排放，保護人類生存環境。我國城市煤氣中的 H_2S 含量指標，規定不大於 20 mg/m3，遠遠大於國外一些國家煤氣中 H_2S 的最高允許量，因此尋求高效、節能、環保的脫硫技術勢在必行。

目前H_2S的脫除主要是採用濕法、乾法兩種方法[1-3]。濕法脫硫技術成熟，但脫硫設備龐大，成本高，效率低，脫硫負荷大，存在著傳質阻力、硫回收和塔內硫堵等問題，多用於H_2S粗脫。乾法脫硫流程簡化，操作方便，設備簡單，成本低，負荷小，對無機硫與有機硫均有較高淨化度，適於處理低含硫氣體，特別是氣體精細脫硫。目前國內使用的乾法脫硫劑以氧化鐵、氧化鋅、活性炭爲主。氧化鐵脫硫劑硫容高，但脫硫精度較低；氧化鋅脫硫劑脫硫精度高，但硫容低且不易再生，價格高，使用成本高; 活性炭脫硫劑由於脫硫精度高，硫容大，成本低、操作簡便等特點，多年來一直是國內外研究的重點。其基本原理是在有一定氧氣存在的情況下，活性炭將硫化氫催化氧化爲單質硫。 但傳統活性炭脫硫由於吸附和反應速率低，雖達到工業脫硫要求。對活性炭進行改性克服了上述缺點，越來越多的受到了人們的青睞。 $NaC0_3$和NaOH等 性試劑經證明是有效的改性劑，但使用它們又帶來活性炭的燃點大大降低，溫度高時使用不安全等問題。爲了彌補這一個缺點，許多人嘗試採用其他方法對活性炭進行改性。

酚醛樹脂是世界上最早人工合成的樹脂，不但原料易得、合成方便，而且具有炭化收率高、雜質含量低、易於活化成孔等特點。研究表明，酚醛樹脂是製備高性能活性炭的較爲理想的材料。在酚醛樹脂原料中添加過渡金屬(鐵、鈷、鎳)不但可以製備出中孔結構發達的酚醛樹脂活性炭[4,5]，而且過渡金屬可以顯著增強活性炭的催化活性，提高硫容量和脫硫效率。

有鑑於此，本文採用在酚醛樹脂中加入硝酸鐵原位合成載鐵酚醛樹脂基活性炭，研究其對H_2S的吸附和催化氧化能力，以期爲實現活炭脫除H_2S奠定一定的理論和實驗基礎。

1. 文獻綜述

1.1 活性炭概述

1.1.1 活性炭的結構

活性炭的結構比較複雜。它既不像石墨、金剛石那樣碳原子按一定的格局規律排列，又不像一般含碳物質那樣含有複雜而多種的有機物質，有著廣大的分子結構。活性炭具有獨特的微晶結構、孔隙結構和化學結構，它們決定著活性炭的基本性質、性能和使用效果。

(1) 活性炭的微晶結構

活性炭是由石墨狀微晶結構成的，這種結構和性質與石墨有很多類似之處。活性炭的基本微晶大約由三個平行的石墨狀體組成，且微晶結構也是呈六角形排列，但活性炭的層間距大於石墨，且活性炭的基本微晶平行片層間有無序平移，與層面垂直的方向上不相重合。此外，灰分對微晶也有著重要的影響。灰分隨著炭化、活化過程的加深，而逐漸增加。由於灰分幾乎沒有吸附能力，而且炭化後幾乎全部殘存於活性炭中，對活性炭的吸附性能造成了一定的影響。因此灰分含量成爲選取制備活性炭原料的重要標準之一。

(2) 孔隙結構

活性炭的孔，是活化過程中在無定形炭的基本微晶之間清除了各種含碳化合物及無序炭(有時也以基本微晶的石墨層中除去部分炭)後所產生的孔隙。所剩餘的碳之間堆積的相當疏鬆，但相互連接卻十分牢固，因此各微晶之間才有許多形狀不同，大小不等又有一定強度的空隙。高分辨率透射電子顯微鏡的研究表明，活性炭內的微孔是活性炭 微晶結構中彎曲和變形的芳環層或帶之間的分子尺寸大小的間隙 [6,7]。

使用不同方法研究發現，活性炭內部孔的形狀多種多樣。有些孔隙具有縮小的入口，稱爲墨水瓶狀，有些是兩端敞開的毛細管孔或一端封閉的毛細管孔，還有些是兩平面之間或多或少呈規則狀的狹縫狀、 V 形孔、錐形孔和其它形狀孔等。

(3) 化學結構

活性炭的吸附特性不但取決於孔隙結構，而且取決於化學組成。活性炭的化學結構主要包括表面氧化物[8]和活性炭結構中的雜原子。

活性炭的表面氧化物，一方面來自於原料本身的表面氧化物，另一方面

是在活化過程中氧被化學吸附生成的。在有 $NaHCO_3$，Na_2CO_3，KOH 和 C_2H_5ONa 存在的條件下，貝姆(Boehm)用逐級滴定的方法測定表面上不同酸值的官能團，利用同重氮甲烷交換反應同甲醇的酯化反應和其它的反應，已成功地測定出了這些官能團的化學結構。並且已證實梭基、內酯型羥基、酚羥基和羰基的存在，而且通常還是等量的存在。後來加爾坦 (Gertan)和魏斯 (Weiss) 證明了笨酮基的存在。這些，也通過後來的紅外光譜等現代表徵方法得到了證實。

活性炭中的雜原子有兩種來源:一種是以化學形式結合的元素，如氧和氫，主要來源於原材料在炭化時因不能完全分解而遺留下來的，有的則是活化時與活化劑進行化學反應結合在表面上的;另一種是活性炭中的灰分，這些灰分主要來自原材料或制備過程引入的雜質。灰分的存在使活性炭的基本微晶結構產生缺陷。灰分的存在對氣體吸附也有直接影響，例如，對二氧化硫、水蒸氣等的吸附有著明顯的依賴關係。氫和氧的存在對活性炭的吸附性能影響較大，它們和灰分不同，是以化學鍵與碳原子相結合的，是活性炭化學結構的有機組成部分。氫原子和氧原子是優良活性炭的重要組分，這種活性炭的活性表面某種程度上可以認爲是被含氧化合物改性的碳氫化合物的表面。在活性炭中除氧、氫元素結合外，還有氮、氯及其他元素，這些原子的結合對活性炭的吸附性能也有著明顯的影響。

1.1.2 活性炭的製備方法

(1) 物理活化法

物理活化法也叫氣體活化法，就是把原料炭化以後，用水蒸汽、二氧化碳、空氣 、烟道氣等作爲氧化介質，在 600-1200 ℃ 下使碳材料中無序炭部分氧化刻蝕成孔[9]。它的主要工序爲炭化和活化兩個階段。

炭化就是將原料加熟，預先除去其中的揮發成分，製成適合於下一步活化用的炭化料。炭化的實質是有機物的熱解過程，包括熱分解反應和熱縮聚反應，在高溫條件下， 有機化合物中所含的氫、氧等元素的組成被分解，炭原子不斷環化，芳構化，結果使氫、氧、氮等原子不斷減少，炭不斷富集，最後成爲富炭或純炭物質。炭化過程分爲 400℃ 以下的一次分解反應，400-700 ℃ 的氧鍵斷裂反應， 700-1000 ℃ 的脫氧反應等三個反應階段，經過上述三個反應階段獲得縮合笨環平面狀分子而形成三維網狀結構的炭化物。炭化物的吸附能力低，這是由於炭中含有一部分碳氫化合物、細孔容積小以及細孔被堵塞等原因所致。

活化階段通常在大約 900 ℃，把炭暴露於氧化性氣體介質中進行處理。

活化的目的是清除炭化過程中積蓄在孔隙結構中的焦油物質及裂解產物，以提高孔容積或比表面積。活化過程分爲兩個階段，第一階段除去被吸附質並使被堵塞的細孔開放；進一步活化使原來的細孔和通路擴大；隨後，由於碳質結構反應性能高的部分的選擇性氧化而形成了微孔組織。世界上生產活性炭的廠家70%以上都是採用氣體活化法。

(2) 化學活化法

化學活化首先是用化學試劑浸漬含炭原料，然後在一定溫度惰性氣體的保護下進行炭化活化，直接得到活性炭產品[10]。 在活化過程中，用化學藥劑刻蝕含炭材料，並使其中的氫和氧等元素主要以 H_2O 、 CH_4 等小分子形式逸出，抑制焦油的形成，這樣可以提高活性炭的得率。具有代表性的化學活化法有:氯化鋅法、磷酸法、氫氧化鉀法和碳酸鉀法等。

相對于物理活化，化學活化有以下優點:化學活化需要較低的溫度，活化產率高， 通過選擇合適的活化劑控制反應條件可制得高比表面積活性炭。但化學活化對設備腐蝕性大，污染環境，其制得的活性炭中殘留化學藥品活化劑，應用受到限制。

(3) 催化物理活化法

催化物理活化法是將催化劑加入和引入炭化料中，是催化劑在活化過程中起催化造孔的作用來製備活性炭的方法。主要的催化劑是鉀 、納 、氧化鈣和過渡金屬元素(鐵、鈷、鎳、鈀)。日本有專利用第八族金屬元素做催化劑，而且獲得了比表面積到 2000 – 2500 m^2/g的高吸附性能的活性炭。 Tomita 等在研究焦氣究化反應時，發現載有添加劑 Ni 的焦炭部份是氣化後在焦炭中出現了 10nm 左右的中孔[11]。楊駿兵等在線型酚醛樹脂中添加二茂鐵，經常規炭化和活化方法製備出中孔結構發達的酚醛樹脂基球形活性炭[12] 。

1.1.3 原料

所有制造活性炭的原料均爲含碳物質，目前活性炭的制備原料可分爲以下幾類:

(1) 植物基原料

活性炭的植物原料主要包括鋸屑、椰子亮、稻殼、竹子、玉米棒、核桃殼、棉殼等[13-16]。其中，椰子殼、核桃殼爲最優。因爲它們的灰分低、孔隙發達、比表面積大、強度和吸附性能良好等特點，是較爲理想的木質原料，也是我國目前重要的活性炭原料，但由於資源有限，影響到其生產能力。

(2) 煤基原料

煤碳[17,19]是製造活性炭的重要原料。幾乎所有的煤都可以製活性炭。其中成煤時間短的年輕無烟煤、弱粘煤、褐煤及泥煤等都是製造活性炭的優良原料。由于煤炭資源儲量豐富、價格低廉，以煤爲原料制備活性炭發展很快，應用範圍和數量迅速擴大，目前煤基活性炭產量已經超過了植物基活性炭。

(3) 聚合物基原料

20世紀 80年代，研究者對樹脂爲原料製備活性炭進行了研究，這種活性炭純度高，機械強度優於普通煤炭活性炭，並且具有孔徑分布可控的優點，廣泛用於生物醫學領域。 目前，已經進行了多種聚合物基活性炭的研究，包括聚偏二乙烯、纖維素、笨乙烯和乙烯毗睫共聚物、聚乙烯醇、糖醇、聚酞亞胺和酚醛樹脂等。這些原料主要來源於工業回收廢料，我國目前尚未充分利用。與其它聚合物相比酚醛樹脂因具有生產工藝成熟、價格低廉，而且具有炭化收率高、雜質含量低、易于活化成孔等特點而成爲近年來研究的熱點。

1.2 酚醛樹脂基球型活性炭

酚醛樹脂製備球形活性炭的方法是將線型酚醛樹脂、固化劑按比例溶解在溶劑甲醇中並混合均勻，然後將混合液在減壓下去除甲醇，得到固化劑與線型酚醛樹脂固態混合物。將上述固態混合物破碎爲預定粒度的顆粒，作爲成球的原料樹脂。將表面活性劑十二烷基硫酸鈉和水以一定比例加入高壓盆中，攪拌均勻後將上述原料樹脂加入，以1.8℃・min-1的速率加熱到成球溫度，保持攪拌使高壓盆自然冷卻，得到酚醛樹脂微球。將所得到的酚醛樹脂微球氮氣保護下以 2.0 ℃．min^{-1}的速率升溫到 800℃ 炭化 30 min， 然後在此溫度下通入過熱的水蒸汽活化，得到酚醛樹脂基球形活性炭[20]。

在以線型酚醛樹爲原料製備球形活性炭的過程中存在著球形炭難以活化以及所製備活性炭比表面積小的問題。楊俊兵[21]等在線型酚醛樹脂中添加聚乙二醇作爲造孔劑的新方法來製備球形活性炭結果表明在線型酚醛樹脂中添加17.6%的聚乙二醇後所製備的球形炭具有良好的活化特性深度活化的球形活性炭球形完整結構均勻與未添加造孔劑的試樣相比表面積大中孔率較大以及對肌酐的平衡吸附量大的特點。

楊俊兵[1]等又通過在線型酚醛樹脂中添加氯化亞鐵、氯化鈷、氯化鎳，成功製備出 3 種具有不同孔結構的球形活性炭利用氮吸附法和液相吸附對所制備活性炭的孔結構及吸附性能進行了研究。結果表明，添加過渡族金屬加快了炭一水反應的速率，其中鐵的作用最大。添加鐵的試樣具有的 3-5nm 及 10-100 nm 之間中孔和大孔:添加鎳的試樣具有 20-100 nm之間的中孔和大孔；添加鈷對中孔的發育沒有明顯作用。添加鐵的試樣對肌酐和維生素 B12 的飽和吸附量最大，添

加鎳試樣次之，添加鈷的試樣最小。

王勇[22]等將線型酚醛樹脂和光催化劑混合磨碎，經炭化、活化處理後，光催化劑粒子與酚醛樹脂基活性炭形成光催化複合材料，應用於酚龐水的處理。 實驗結果表明: 在紫外線照射下，該材料顯示出比較好的光催化合酚龐水的能力，並且利用光照一水洗再生法能使光催化複合材料重覆使用。

1.3 酚醛樹脂基球型活性炭

硫化氫(H_2S)是一種有毒有害氣體，不但對大氣環境造成污染，引起設備、管路腐蝕、催化劑中毒和產品質量下降等問題，而且嚴重地威脅人的健康，經呼吸道吸入人體後會引起肺氣腫、支氣管炎、惡心、嘔吐等症狀，嚴重者合危及生命。因此必須對硫化氫的污染進行控制。目前H_2S的脫除主要是採用濕法、乾法的方法[1-3]。濕法脫硫技術成熟， 但脫硫設備廣大，成本高，效率低，脫硫負荷大，存在著傳質阻力、硫回收和塔內硫堵等問題，多用於H_2S粗脫。乾法脫硫流程簡化，操作方便，設備簡單，成本低，負荷小，對無機硫與有機硫均有較高淨化度，適於處理低含硫氣體；特別是氣體精細脫硫。目前國內使用的乾法脫硫劑以氧化鐵、氧化鋅、活性炭爲主。氧化鐵脫硫劑硫容高，但脫硫精度較低;氧化鋅脫硫劑脫硫精度高，但硫容低且不易再生，價格高，使用成本高;活性炭脫硫劑脫硫精度高，硫容大，成本低、操作簡便，越來越受到人們的青睞。

1.3.1 活性碳脫除硫化氫反應機理研究

活性炭是一種常用的固體脫硫劑，它在脫硫過程中肩負著吸附劑和催化劑雙攻重作用。目前關於活性炭脫硫的機理有很多論述，其中溶解吸機理能準確說明活性炭脫硫的過程。該機理[23-24]分爲四個步驟:

(1)氣體中的水被活性炭吸附後在其表面形成一層水膜;

(2) H_2S 和 O_2 擴散進入活性炭孔內並溶解在水膜中，H_2S在水膜中解離生成HS^-;

(3) O_2 在活性炭作用下吸附活化，健斷裂生成的活性氧原子；

(4)活性氧原子與HS^-反應，生成的單質S逐漸沉積在活性炭孔內。

反應方程式爲:

$$H_2S + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2S \quad \Delta_r H_m^{\ominus}(298K) = -434kJ/mol$$

$$H_2S_{gas} \xrightarrow{k_1} H_2S_{gas} \qquad (2a)$$

$$H_2S_{gas} \xrightarrow{k_2} H_2S_{ads-liq} \qquad (2b)$$

$$H_2S_{ads-liq} \xrightarrow{k_3} HS^-_{ads} + H^+ \qquad (2c)$$

$$HS^-_{ads} + O^*_{ads} \xrightarrow{k_4} S_{ads} + OH^- \qquad (4)$$

$$OH^- + H^+ \rightarrow H_2O \qquad (5)$$

H_2S_{gas}，H_2S_{ads}，$H_2S_{ads-liq}$分別表示氣態，吸附態，液態的硫化氫。K_1,K_2,K_3,K_4分別表示硫化氫吸附,硫化氫溶解，硫化氫解離，表面化學反應的反應常數。O^*_{ads}表示游離的吸附態的氧，S_{ads}表示最終氧化產物。

1.3.2 活性炭自身特性對脫除硫化氫的影響

活性炭脫硫是表面官能團、微孔和水膜的聯合作用，因此表面化學環境、孔結構和相對濕度成爲影響活性炭脫除硫化氫的關鍵因素。

活性炭具有比表面積大 (500-800)，微孔結構發達等優點，其孔結構與脫硫結果密切相關。關於孔結構對活性碳脫硫的影響，研究者還未達成一致共識，分析發現大小爲 3.5-8 nm 的活性炭有非常好的脫硫活性。Wu等 [26]認爲當活性炭中存在大量的直徑小於1 nm的微孔時，活性炭具有很強的吸附硫化氫和催化氧化的能力。而潭小耀等[27]的研究也表明適宜做脫硫劑的活性炭孔徑應爲直徑小于 4nm 的微孔，尤其在 0.9-4nm 範圍內的孔效果最好。Andrey等[28]認爲在活性炭微孔和大孔中可能存在不同作用機理。

活性炭表面有各種表現功能基團， Boehm[29]等把活性炭表面官能團分爲三組:酸性、鹼性和中性，酸性基團爲羧基，羥基和羰基。由於各種表現功能基團的存在，活性炭產生了各種各樣的吸附特性。 Bandosz等[30] 認爲活性炭的表面官能團對硫化氫的脫除起著決定性的作用。作者通過實驗發現羧基官能團的數量在0.15-0.3 mmoL.G^{-1}變化時，硫容發顯著變化。

活性炭表面的pH值[30,31]也對脫硫產生影響。研究發現活性炭表面的 Ph 值既影響硫化氫的吸附，也影響硫化氫的轉化形式。如果表面pH值較小，抑制 H_2S 分裂成HS^-，

HS^-濃度低，這樣吸附在微孔中HS^-被氧化成單質硫，這些硫高度分散，容易進一步氧化成 $S^{4+}(SO_2)$ 或 $S^{6+}(SO^3)$; 存在後期放硫的問題。而如果活性炭表面 pH 值較大，鹼性較強的話，硫化氫分解較快，有大量的 HS^- 離子生成，很容易氧化並聚合成環狀或鏈狀的單質硫 S^8。炭表面的pH值有個臨界值， pH<4.5時，活性炭表面只有物理吸附，硫化氫的穿透硫容低，所以爲保證一定的脫硫效率，活性炭表面的 pH 應大於 5。通過計算發現活性炭表面 pH 大於 5 時，溶液中解離的HS^-大於或等於氣態中硫化氫的濃度，有利於氣相中硫化氫的脫除。

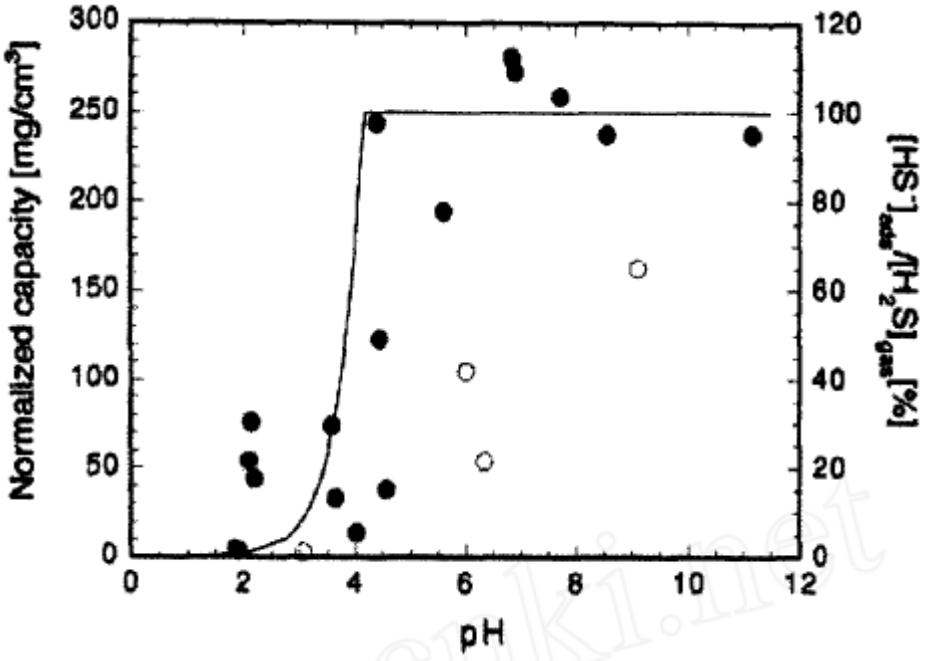

圖1.1 pH 與活性碳硫容的關聯圖[31]

Fig.1.1 The relationship between pH and sulfur capacity of activated carbon

1.3.3 活性炭脫硫化氫反應機理研究

活性炭的脫硫主要是依靠其巨大的比表面積吸附硫化氫和表面活性基因加速硫化氫氧化爲硫的催化作用來實現的。因此，高比表面積和多孔性對脫硫起著重要的作用。未經改性的活性炭比表面積、孔結構不夠發達，表面化學特性達不到最佳脫硫性能，限制了活性炭的脫硫效率。爲解決效率低的缺點，必須對其進行改性性，用於改性活性炭的化學浸漬劑有很多，脫除H2S的改性炭主要浸漬成分爲(1)鹼類[32-36]：KOH、$NaCO_3$、NaOH、$K2CO_3$(2)金屬及鹽類[37，38]：Fe、$Zn(NO_3)_2$、$ZnSO_4$、KNO_3、Cr、Ni 等。

鹼類改性劑增強了H_2S在活性炭表面上液膜內的富集和解離，有效地增強了催化氧化作用。 Chiang 等[33]用 KOH、$NaCO_3$、NaOH、K_2CO_3 等四種鹼類對活性炭進行改性，發 現改性後的活性炭對硫化氫的吸附活性順序爲: NaOH>$NaCO_3$>KOH>K_2CO_3。化物

所的潭小耀[34]用Na_2C0_3浸漬法對活性炭進行改性，其硫容量可以達到40%。肖[35]等在Na_2C0_3 改性劑的基礎上又添加了少量助劑，提高了脫硫的效率和硫容。Andrey Bagreev 等[36] 發現負載一定量氫氧化鈉的活性炭，能提高脫硫效率。作者認爲，氫氧化鈉能加速硫化氫的解離，使HS^-離子數目增多，更多的硫沉積在活性炭的微孔中，提高了硫容。

反應機理如圖：

On the surface of NaOH-impregnated carbon

$$NaOH+H_2S \longrightarrow NaHS+H_2O$$

$$2NaOH+H_2S \longrightarrow Na_2S+H_2O$$

$$NaHS+0.5O_2 \longrightarrow S+NaOH$$

$$Na_2S+0.5O_2+H_2O \longrightarrow S+2NaOH$$

$$2NaOH+H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4+2H_2O$$

負載金屬改性活性炭提高吸附性能有金屬添加劑與硫化氫氣體發生反應，對活性炭有催化作用，對吸附物質的反應有催化作用等几種方式。周蘇紅[36] 用氧化鋅與活性炭混合後製成的脫硫劑中，氧化鋅可以很好的吸附硫化氫，並催化硫化氫的氧化反應，從而提高活性炭的吸附能力。 Nguyen Thanh [36]等把 $FeCl_3$, $Zn(NO_3)_2$,或 $CuCl_2$ 溶液加到斑脫土的分散液中，再和活性炭混合，製備了金屬離子改性的活性炭。在常溫下進行脫試驗, 發現銅離子改性的活性炭與未改性的活性炭相比硫容大大提高，是未改性活性炭硫容的1.8倍，而鐵和鋅離子改性的活性炭硫容下降。作者認爲銅原子遷移到活性炭的微孔中，活化了氧原子，氧化硫化氫爲單質硫，單質硫沉積在活性炭微孔中。鐵和鋅與銅相比，具有較低的水交換速率，不能活化氧原子。

1.3.4 工藝條件對脫除硫化氫的影響

相對濕度是影響活性炭脫硫效果的重要因素。溫度低于 100℃ 時，適量的水有利於提高活性炭脫硫效率。由於活性炭的毛細凝聚作用，水在活性炭表面形成水膜，有利于硫化氫的解離和氧氣的溶解，爲硫化氫氧化提供了反應場所，因而提高了脫硫的速度和硫容。若水量過多也會降低硫容， Chen-Chia Huang[39] 等通過實驗發現硫化氫的硫容隨著相對濕度的增加下降，作者認爲原因有三方面:(1)

水和硫化氧在活性炭存在競爭吸附。 (2)二價銅題子被還原成一價導致了活性炭的失活。 (3)水的存在抑制了化學反應的速率。若脫硫溫度過高，會使脫硫活性降低。因爲，一方面物理吸附受到影響[40]，另一方面水蒸氣從活性炭表面揮發，氧化反應的場所消失，影響了脫硫效果。Alessandra Primavera[41]發現低溫時，在無水的條件下活性炭表現出了弱的脫硫活性，硫容几乎低於相對濕度爲30%的活性炭的三分之一。肖[35]等考察了室溫下，相對濕度對活性炭脫硫效果的影響， 發現隨相對濕度提高，脫硫劑上形成的液膜變厚，氣體傳質阻力增大，有效擴散係數略有降低，失活係數減小，工作硫容有所增加。高的相對濕度有高的硫容，但隨相對濕度的增加，硫容的增大趨勢變緩。

溫度是影響硫化氫脫除的主要因素。硫容量隨溫度的升高而減小，反應速度隨溫度升高而增加[34,32]。一方面，硫化氫的氧化反應是放熱反應，隨著溫度的升高，化學吸附作用增加，但同時物理吸附減弱，降低了脫硫的效果;另一方面，溫度升高，反應速度增加，更多的硫沉積在活性炭的表面，使活性炭內部孔道得不到充分的利用，導致硫容降低。

研究者等[35,43]通過實驗發現穿透硫容和工作硫容均隨著 H_2S 質量濃度的提高而略有降低。作者認爲低於硫熔點下，產物硫以固體形態沉積在孔道中。沉積量必然受到孔容的限制，對同種脫硫劑這種容量是接近的。而質量濃度高，宏觀反應速率快，產物沉積速率快，因此，很快接近飽和，使部分活性位未得到充分利用。反之，質量濃度低時反應進行的比較平緩， 產 物 逐漸沉積，使活性位得到充分利用，因而工作硫容高。

低溫條件下氧分壓以及空速等均對活性炭脫硫性能產生影響。硫離子要轉化爲單質硫，必須要氧化劑。當氣體中含有一定氧氣時，氧氣在活性炭作用下吸附活化，生成有活性的氧原子與硫化氫反應生成硫和水。在沒有氧氣或氧氣濃度很低的情況下，活性炭表面只發生物理吸附，大大降低了活性炭的脫硫效果。潭小耀[34]等認爲隨氧硫比的增加， 硫容量和反應速度增加。 $0_2/H_2S>3.4$，繼續提高氣濃度對反應不再有影響。隨空速的增加，硫容減小。空速的增加一方面減少了外膜擴散阻力，另一方面縮短了硫化氫在反應床層的停留時間，使得反應床層過過早的被穿透，硫容量隨之減少。

1.3.5 活性炭脫硫化氫反應機理研究

可再生是活性炭作爲脫硫劑和吸附劑的優點之一，如何將吸附飽和的活性炭進行有效的再生並循環利用，對於保護資源環境，實現經濟的可持續發展具有十分重要的社會效益和良好的經濟效益。科學工作者對活性炭的再生技術進行了廣泛的關注和研究，

取得了一定的研究進展。目前常用的活性炭再生技術分方加熱再生法和溶劑再生法兩大類。加熱再生法是在較高溫度下硫的熱分解過程。

加熱再生法通常採用直接加熱或者水蒸汽、氮氣或惰性氣體存在下進行加熱， 但再生效果並不是很理想。吳浪[34] 等通過使用含有20% O_2 的 N_2再生，把活性炭孔道中的單質硫氧化成SO_2; 用H_2使活性炭孔道中的單質硫還原爲 H_2S等氧化還原反應使失活的活性炭再生，效果要好於熱再生。 Bagreev Andrey[45,46] 在 300℃ 採用熱的空氣進行再生，處理後的活性炭具有較高脫硫活性，活性炭微孔中的硫化合物均被去除，活性炭的孔結構得到100%再生。再生過程中產生的廢氣被吸收製成硫酸，使環境污染降到最小。

溶劑再生法分爲溶劑萃取再生法和溶劑氧化再生法[47-49]。溶劑再生法是使用溶劑將被吸附的硫從活性炭上萃取下來，使活性炭得到再生。多硫化銨是一種傳統的萃取溶劑，可以多次萃取活性炭中的硫。多硫化銨法包括溶液的製辦、硫礦的浸取、活性炭再生和多硫化按溶液的分解及回收等步驟。該方法流程復雜、設備繁多、系統龐大。此外的萃取劑還有二硫化碳、三氯乙烯和四氯乙烯等。溶劑氧化再生法是通過有氧化性的溶劑特活性炭孔道內的單質硫氧化，使失活後的活性碳得到再生。吳浪等[44]通過使用H_2O_2溶液、HNO_3溶液，把活性炭孔道中的單質硫氧化成SO_2，處理後的活性炭硫容量能達到原來的 70% 以上。

1.4 小結

(1)選題意義

硫化氫(H_2S)是一種有毒有害氣體，不但對大氣環境造成污染，引起設備、管路腐蝕、催化劑中毒和產品質量下降等問題，而且嚴重地威脅人的健康，經呼吸道吸入人體後會引起肺氣腫、支氣管炎、惡心、嘔吐等症狀，嚴重者會危及生命。因此必須對硫化氫的污染進行控制，尋找高效、節能的脫硫劑勢在必行。

酚醛樹脂是世界上最早人工合成的樹脂，不但原料易得、合成方便，而且具有炭化收率高、雜質含量低、易于活化成孔等特點。研究表明，酚醛樹脂是製備高性能活性炭的較爲理想的材料。在酚醛樹脂原料中添加過渡金屬(鐵、鈷、鎳)不但可製備出中孔結構發達酚醛樹脂基活性碳[4,5]，而且過渡金屬可以顯著增強活性碳的催化活性，提高高硫容量和脫硫效率。因此本文在酚醛樹脂中加入硝酸鐵原位合成了載鐵酚醛樹脂基活性炭，研究了其對硫化氫的吸附和催化氧化能力，以期爲活性炭脫除硫化氫奠定一定的理論和實驗基礎。

(2) 研究內容

本文以酚醛樹脂爲主要原料，製備出載鐵酚醛樹脂基活性炭，探索了它的最佳炭化和活化條件，以及單因素的影想，同時考察了製備條件對載鐵酚醛樹脂基活性炭脫硫化氫性能的影響，並通過低溫氮吸附、掃描鏡、紅外光譜、 XRD 等測試手段對載鐵酚醛樹脂基活性炭的物理、化學特性進行了表徵。

具體內容包括:

(1) 載鐵酚醛樹脂基活性炭前驅體碳化條件

(2) 載鐵酚醛樹脂基活性炭碳化樣的活化條件

(3) 製備載鐵酚醛樹脂基活性炭的最優工藝條件

(4) 載鐵酚醛樹脂基活性炭物理化學表徵

(5) 製備條件對脫除硫化氫的影響

(6) 載鐵酚醛樹脂基活性炭的再生性能考察

(7) 載鐵酚醛樹脂基活性炭脫硫機理初步探討