

乙烯渣油沥青基活性炭纤维和 粘胶基活性炭纤维的表面性质与脱硫活性*

李开喜** 凌立成 刘朗 张碧江 刘振宇

(中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室 太原 030001)

摘要: 研究了在 O_2 和 H_2O 存在下, 乙烯渣油沥青基活性炭纤维 (ETP ACF) 和粘胶基活性炭纤维 (Cellulose ACF) 的脱硫活性。结果表明, 在比表面积相近的情况下, ETP ACF 的脱硫活性明显低于 Cellulose ACF, 这可归因于后者具有较强的吸附和催化氧化 SO_2 能力及较大的吸水量, 尤其是具有较强的催化氧化 SO_2 的能力, 这些能力又与其表面含有含氮官能团以及某些含氧官能团有关, 因此 ACF 的表面官能团对其脱硫活性影响很大。

关键词: 活性炭纤维; SO_2 脱除; 催化活性

中图分类号: TQ 342.86

文献标识码: A

1 前言

煤燃烧尾气中的 SO_2 严重污染大气, 危害人类的生存环境, 因此治理 SO_2 污染具有重要意义, 采用活性炭材料脱除烟气中的 SO_2 是一行之有效的办法。在 O_2 和 H_2O 存在下, SO_2 在活性炭材料上的氧化脱除包括以下四个步骤: ① SO_2 、 O_2 和 H_2O 的吸附; ② SO_2 催化氧化为 SO_3 ; ③ SO_3 水合为 H_2SO_4 ; ④ H_2SO_4 的形成和脱附。因此, 具有高脱硫活性的活性炭材料应具备如下条件: 对 SO_2 和水蒸气的吸附量较大; 催化氧化 SO_2 为 SO_3 的活性较强; 脱附 H_2SO_4 的能力较强。

活性炭纤维 (activated carbon fiber, ACF) 的性能受原材料的种类以及制备方法等因素的影响而显示出较大的差别^[1], 因此可望通过选择原料种类以及制备方法得到具有较高脱硫性能的 ACF。目前, 文献报道的使用 ACF 进行 SO_2 脱除方面的研究工作主要围绕研制具有较高脱硫性能的 ACF^[2, 3], 对 ACF 表面官能团的种类、性质及其作用的研究鲜有报道。本文考察了价格低廉的乙烯渣油沥青基 ACF (ETP ACF) 和粘胶基 ACF (Cellulose ACF) 的脱硫活性, 其目的就在于, 通过比较两类 ACF 的脱硫活性, 分析二者表面的微观物理化学结构, 找出影响 ACF 脱硫活性的主要因素, 为具有高脱硫活性的 ACF 的制备提供指导。

* 国家自然科学基金资助项目及教育部回国人员科研启动基金项目。

** 通讯联系人, E-mail: likx99@yahoo.com

2 实验

2.1 样品的制备

本文以乙烯渣油沥青碳纤维为原料,采用水蒸汽分别在 800、865 和 890 °C 下活化 5、1.5 和 1.5 h 制备得到活性炭纤维 ETP ACF(H-1、H-2 和 H-3)。粘胶基活性炭纤维 (Cellulose 系列) 由本所 706 组提供。这些 ACF 的元素组成、比表面积及孔体积如表 1 所示。

表 1 ACFs 的元素分析结果及比表面积和孔结构参数

Table 1 Elemental analysis and specific surface area and pore structure of ACFs

Sample	Elemental analysis %					$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V / \text{mL g}^{-1}$	D / nm
	C	H	S	O*	N			
H-1	92.13	1.03	0.32	6.51	0.01	717	0.34	0.54
H-2	95.86	0.70	0.41	3.03	0.00	1066	0.43	0.56
H-3	95.79	0.77	0.45	2.99	0.00	1748	0.83	0.61
H-4	95.82	0.73	0.43	3.01	0.01	1469	0.59	0.58
Cellulose-1	87.32	0.44	0.40	10.79	1.05	1090	0.80	0.57
Cellulose-2	92.72	0.68	0.30	6.02	0.28	1986	1.00	0.62

* By difference, S_{BET} : specific surface area, V : total pore volume, D : median pore diameter.

2.2 SO_2 的连续脱除

SO_2 的脱除实验在固定床反应器中进行,反应器直径为 8 mm。所用 ACF 的重量为 0.25 g,装填高度为 20 mm。模拟烟气的组成为 2.86 mg/L 的 SO_2 、5% 的 O_2 及 10% 的 H_2O , 其余为 N_2 。进口气体中的 SO_2 浓度 (C_0) 和出口气体中的 SO_2 浓度 (C) 用火焰光度检测器检测。反应温度为 30 °C。气体流速为 100 mL/min。

2.3 样品的分析表征

2.3.1 SO_2 、 $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ 及 H_2O 在 ACF 上的吸附量 标题气体的吸附量是由 ACF 在吸附气体前后的重量差计算得到。在一般情况下,吸附温度为 30 °C,气体流速为 100 mL/min,载气为 N_2 。测定 SO_2 吸附量和 $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ 的吸附量时, SO_2 气体的浓度为 5.72 mg/L, O_2 为 5%, 吸附时间均为 1 h; 测定 H_2O 吸附量时,水蒸汽的浓度为 4%, 吸附时间为 4 h。

2.3.2 ACF 吸附 $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ 后用 H_2O 浸泡所得的总硫量以及以 H_2SO_3 和 H_2SO_4 形式存在的硫的测定 该实验的目的是通过测定以 H_2SO_3 和 H_2SO_4 形式存在的含硫量来表征 ACF 在吸附 $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ 后催化氧化 SO_2 的能力。

吸附了 $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ 的 ACF 用高纯 N_2 作载气,通过程序升温方法从室温升到 450 °C,释出的气体通过 5% H_2O_2 溶液,用标准 NaOH 溶液滴定生成的 H_2SO_4 ,经换算可得到 ACF 吸附 $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ 后的总硫量,并以 S 表示。

另取同样重量的新鲜 ACF,在吸附 $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ 后用 5 mL 60 °C 的水浸泡两次,每次 10 min,合并全部浸泡液,取一份溶液用碘量法滴定生成的 H_2SO_3 量,通过计算得到 ACF 吸附 $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ 后以 H_2SO_3 形式存在的含硫量;另取同样体积的溶液,先用 5% H_2O_2 将 H_2SO_3 氧化为 H_2SO_4 后,再用 NaOH 滴定,所得的总酸量减去 H_2SO_3 量即为 H_2SO_4 量,通过计算得到 ACF 吸附 $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ 后以 H_2SO_4 形式存在的含硫量。

2.3.3 物理数据 光电电子能谱 (XPS) 分析 XPS 测定在英国生产的 VG Scientific ZSCALAB-

220I-XL 仪上进行。测试条件为 $\text{AlK}\alpha$ 靶, 样品室真空度为 1.25 mPa, X 射线功率为 15 kV, 15 mA, 固定分析器通能为 100 eV。

3 结果与讨论

3.1 ACF 的脱硫活性

图 1 所示为 30 °C 时四种不同比表面积的乙烯渣油沥青基 ACF(H 系列)和两种不同比表面积的粘胶基 ACF(Cellulose 系列)脱除模拟烟气中的 SO_2 的能力。当模拟烟气与 Cellulose-2 接触 10.2 h 后, 才在反应器出口处检测到 SO_2 , 这段时间定义为穿透时间 T_0 。随后 SO_2 开始穿透, 其在反应器出口处的浓度逐步增加到入口浓度的 5%。该浓度在随后所考察的实验时间内至少可维持 3.5 h 而没有进一步升高, 表明 SO_2 在 ACF 上的脱除达到平衡。Cellulose-1 和

Cellulose-2 的 SO_2 平衡脱除率分别为 93% 和 95%。

与 Cellulose 系列 ACF 相比, 四种 ETP ACF(H 系列)脱除 SO_2 的穿透时间 T_0 均不足 30 min。随 ACF 比表面积增大, 平衡脱除率依次为 8%、10%、12% 和 13%。显然, Cellulose 系列 ACF 的脱硫活性远高于 H 系列 ACF。

3.2 ACF 的物理性质与其脱硫活性的关系

表 1 中列出了两类不同原料基 ACF 的比表面积和孔体积。不管它们的比表面积和

孔体积是否相近, 脱硫活性都有显著的差别。显然, 在该实验条件下, 比表面积和孔体积不是影响 ACF 脱硫活性的主要因素。

3.3 ACF 的吸附能力和催化氧化活性与其脱硫活性的关系

SO_2 、 $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ 及 H_2O 在比表面积相近的 Cellulose ACF 和 ETP ACF 上的吸附量表明, Cellulose ACF 对上述气体的吸附量均大于 ETP ACF 对相应气体的吸附量(表 2), 该结果与二者

表 2 SO_2 、 $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ 和 H_2O 在相近比表面积 ACF 上的吸附量以及 ACF 吸附 $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ 后的总硫量和用水浸泡得到的以 H_2SO_3 和 H_2SO_4 量形式存在的含硫量

Table 2 The amounts of SO_2 , $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ and H_2O adsorbed over ACFs with similar specific surface area and the total amount of sulfur after ACFs adsorbed $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ and the amounts of sulfur (H_2SO_3 and H_2SO_4) in washing solution

Sample	Adsorption amounts / mg g^{-1}			$S / \text{mg g}^{-1}$	$S(\text{a})\%$	$S(\text{b})\%$
	SO_2	$\text{SO}_2 + \text{O}_2$	H_2O			
H-2	16.9	23.4	346	10.3	23.1	34.4
Cellulose-1	42.5	66.7	460	32.1	13.0	57.6

S: The total sulfur amount of ACF after $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ adsorption.

S(a): The sulfur amount present in the form of H_2SO_3 which ACF after $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ adsorption is washed with water.

S(b): The sulfur amount present in the form of H_2SO_4 which ACF after $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ adsorption is washed with water.

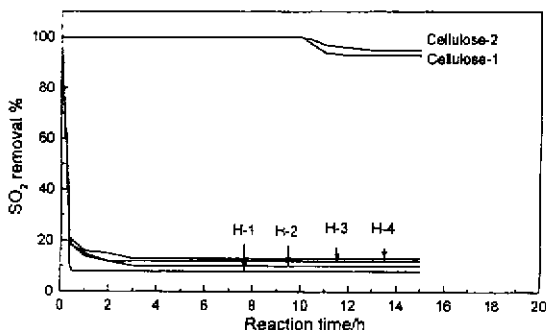


图 1 30 °C 时活性炭纤维脱除 SO_2 的活性

Fig. 1 Activity of ACFs for SO_2 removal at 30 °C

的脱硫活性顺序相一致。用 Cellulose ACF 的吸附量除以 ETP ACF 的吸附量, 上述气体之间吸附量的增加幅度顺序为: $\text{SO}_2 + \text{O}_2 > \text{SO}_2 > \text{H}_2\text{O}$, 由此可见, 与 ETP ACF 相比, Cellulose ACF 在 O_2 存在下吸附 SO_2 的能力高于其对 SO_2 和水蒸气的吸附能力。

用水浸泡吸附了 $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ 后的 ACF 可得到 H_2SO_4 和 H_2SO_3 , 通过比较所得 H_2SO_4 和 H_2SO_3 的相对数量的多寡, 可判断 ACF 表面催化氧化活性的高低, 所得的 H_2SO_4 量越多, H_2SO_3 量越少, ACF 的催化氧化活性越强。表 3 中数据表明, 两类 ACF 吸附 $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ 后用水浸泡确实得到了相当数量的 H_2SO_4 , 说明 SO_2 确实在 ACF 表面上被催化氧化成 SO_3 , 其中 Cellulose ACF 用水洗涤得到的 H_2SO_3 量少于 ETP ACF, 而 H_2SO_4 量则正好相反, 表明 Cellulose ACF 的催化氧化 SO_2 的活性高于 ETP ACF。因此, Cellulose ACF 具有较高的脱硫活性与其具有较高的吸附 SO_2 和水蒸气的能力以及较强的催化氧化 SO_2 为 SO_3 的活性有关。

表 3 比表面积相近的两种 ACF 的 XPS C1s 拟合结果

Table 3 XPS curve-fit data for C1s photoelectron peaks

Groups	Cellulose-1		H-2	
	Binding energy/eV	Intensity%	Binding energy/eV	Intensity%
C-C	284.73	70.878	284.71	68.805
C-O	286.39	3.820	286.37	15.032
C=O	287.39	10.705	287.11	6.650
COOH	289.20	7.153	288.69	5.915
$\pi \rightarrow \pi^*$	291.09	5.049	290.93	3.597

3.4 ACF 的化学性能与其脱硫活性的相关性

图 2 为比表面积相近的两种 ACF 的宽扫描 XPS 谱图。可看出, ACF 表面除碳元素之外, 最多的元素即是氧, 由 C 和 O 的峰面积可计算出, Cellulose ACF 的 O/C 比小于 ETP ACF 的 O/C 比, 说明尽管前者的氧含量明显大于后者(见表 1 的元素分析, H-1 例外), 但其表面的氧却少于后者。这些含氧官能团是与碳结合在一起的, 由于与不同含氧官能团结合的碳原子所处的化学环境不同, 导致了结合能或键能的差异, 因此可通过 XPS 对不同样品中含氧官能团的种类进行分析。通过对相近比表面积的 ETP ACF 和 Cellulose ACF 的 XPS 的 C1s 谱图(见图 3)进行解析, 发现两类 ACF 的 C1s 峰的形状相似, 且均可解迭为五个键能几乎相等的峰, 表明二者表面含氧官能团的种类是相同的。按照键能从 284、286、287、289 到 291 eV 依次增大, 这五个峰对应的基团分别为石墨化碳、C-O、C=O、COOH 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ ^[4]。将各个峰的峰面积分别除以五个峰的总面积, 即得到各个峰的相对强度, 结果见表 3。可看出, 两类活性炭纤维表面上的 C-O 和 C=O 的区别最为明显: Cellulose ACF 上的 C-O 官能团的数量少于 ETP ACF 上的 C-O 官能团的数量, 而对于 C=O 官能团来说, 情形正相反。由于 C-OH 基团具有较强的酸性及还原性, C=O 难被氧化^[5, 6]且可作为 SO_2 吸附转化为 SO_3 的活性中心^[7], 因此表面上含有少量 C-OH 和较多量 C=O 基团的 ACF 有利于 SO_2 的吸附和氧化。

从图 2 中还可看出, ACF 表面还含有很少量的金属元素, 这些金属元素的存在对 ACF 的脱硫性能的影响尚需进一步的研究。此外, ACF 表面尚含有氮元素, 这可能是由于脱水剂中的氮原子与粘胶纤维表面相互作用后残留在纤维上所致, 而在 ETP ACF 表面上则未检测到 N 元素。富含含氧官能团的活性炭材料在脱除模拟烟气中的 SO_2 方面所显示出的优越性已引起

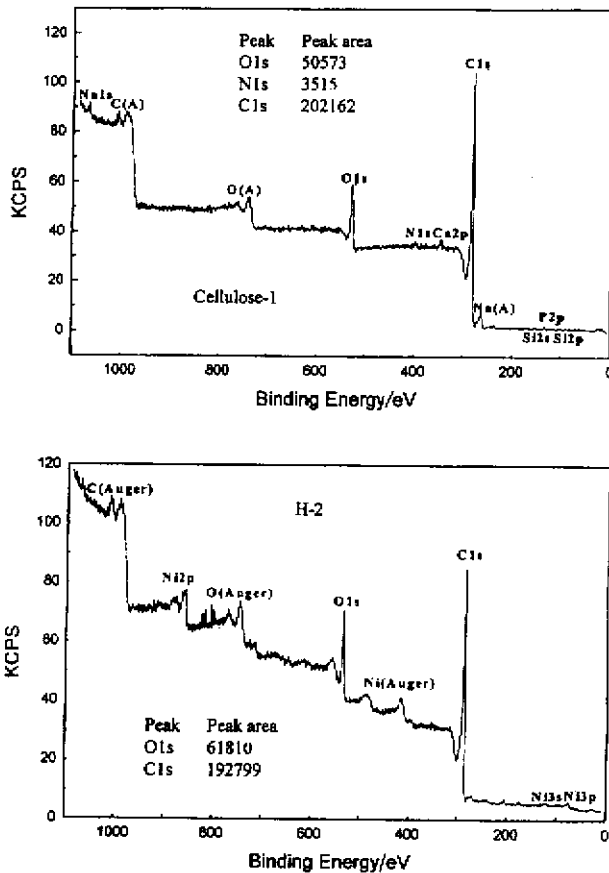


图 2 比表面积相近的两种 ACF 的 XPS 谱图

Fig. 2 XPS spectra of two kind of ACFs of similar specific surface area

广泛重视^[2, 3-11], 但有关含氮官能团的种类、性质及其作用方面的研究仍属于空白。作者根据 Cellulose-1 上检测到的 N1s 谱经分峰处理后的结果(见图 4 和表 4)进行了推测: 由于类吡啶环上的氮原子含有孤电子对, 显示出较强的碱性, 因此对酸性的 SO_2 气体具有较强的吸附亲合能力。表 2 中 Cellulose-1 对 SO_2 和 $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ 的吸附量大于 H-2 表明了这一点。而在前面所述的吸附了 $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ 后的 ACF 用水浸泡所得的 H_2SO_4 和 H_2SO_3 的结果, 又表明了 Cellulose-1 具有较高的催化氧化活性。这与在 ACF 表面存在的类吡咯和类吡啶含氮品种能够增强活性炭材料在 O_2 存在下的催化氧化活性有关^[12], 因为氧化生成的 SO_3 与吡啶作用能生成吡啶- SO_3 络合物^[13-15], 该络合物为一温和的磺化剂, 可使吡咯磺化而生成吡咯磺酸, 后者在酸性介质中又容易发生水解而使磺酸基脱落^[14, 15], 可认为这些含氮品种起着催化剂的作用。此外, 含氮官能团也构成了吸附水蒸汽的极性中心^[16], 也使得 Cellulose ACF 的吸水量大于 ETP ACF。因此, 含氮官能团的作用就是提高 ACF 对 SO_2 和水蒸汽的吸附能力和增强 ACF 催化氧化 SO_2 的活性, 从而增强 ACF 的脱硫活性。

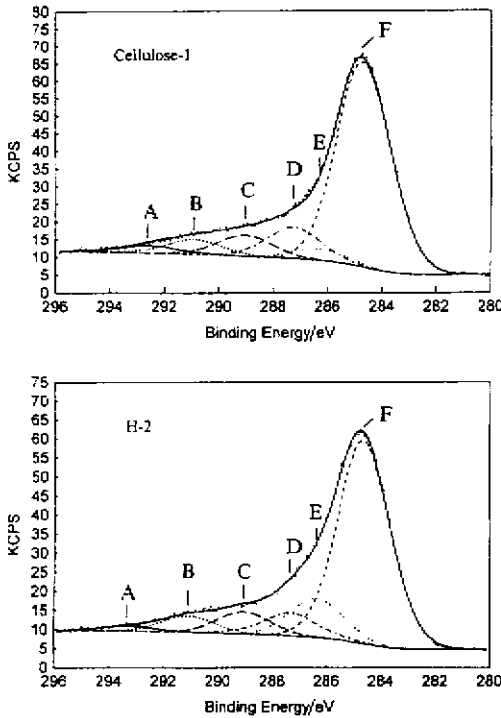
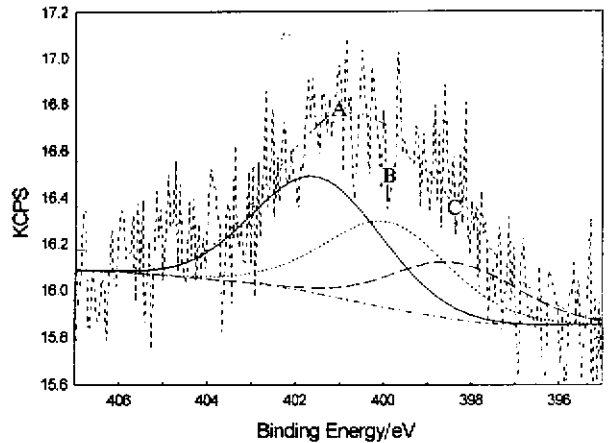
图3 Cellulose-1和H-2的Cl_s谱图Fig. 3 Cl_s spectra of Cellulose-1 and H-2

图4 Cellulose-1的N1s谱图

Fig. 4 N1s spectra of Cellulose-1

表4 Cellulose-1的XPS N1s结果

Table 4 XPS curve-fit data for N1s photoelectron peaks of Cellulose-1

Type of functional groups	Binding energy/eV	Intensity/%
Quaternary-nitrogen	401.35	48.555
Pyrrrole-like nitrogen	399.86	34.520
Pyridine-like nitrogen	398.40	16.925

因此, Cellulose ACF表面含有的含氮官能团以及某些含氧官能团使其对SO₂和水蒸气的吸附能力以及催化氧化SO₂的活性均高于ETP ACF, 从而导致其具有较高的脱硫活性。

4 结论

在比表面积相近的情况下, ETP ACF的脱硫活性明显低于Cellulose ACF。这可归因于后者具有较强的吸附和催化氧化SO₂能力及较大的吸水量, 尤其是具有较强的催化氧化SO₂的能力, 这些能力又与其表面含有含氮官能团以及某些含氧官能团有关, 因此ACF的表面官能团对其脱硫活性影响很大。

参 考 文 献

- [1] Rubio B, Izquierdo M T. *Carbon*, 1997, 35: 1005
- [2] Kisamori S, Kuroda K, Kawano S, Mochida I. *Energy and Fuel*, 1994, 8: 1337
- [3] Daley M A, Mangun C L, DeBarr J A, et al. *Carbon*, 1997, 35: 411
- [4] Biniak S, Szymanski G, Siedlewski J, Swiatkowski A. *Carbon*, 1997, 35: 1799
- [5] Wang Qiang, Yue Zhongren, Fu Ruowen, et al. *Ion Exchange and Adsorption*, 1998, 14: 346
- [6] Zeng Rong, Yue Zhongren, Zeng Hanmin. *Synthetic Fiber Industry*, 1998, 21: 1
- [7] Zhao Xiusong, Cai Guanyu, Wang Zuozhou, et al. *Environment Chemistry*, 1993, 3: 194
- [8] Fei Y, 万勇数据 Givens E, Derbyshire F. *ACS Preprints Fuel Chem. Div.*, 1995: 1051

- [9] Kim J Y, Hong I, Lee J G. Pro.22nd Biennial Conf. on Carbon, San Diego, CA., 1995: 534
- [10] Kawabuchi Y, Sotowa C, Kuroda K, *et al.*. The European Carbon Conference "Carbon 96", Newcastle, UK, 1996: 431
- [11] Chen Xianming (陈先明), Hu Baomei (胡宝妹). *Chinese Journal of Catalysis* (催化学报), 1982, 3: 192
- [12] Stohr B, Boehm B, Schlogl R. *Carbon*, 1991: 707
- [13] Yun Kuihong (恽魁宏). *Organic Chemistry Second Edition* (有机化学第二版), Higher Education Press (高等教育出版社), 1992: 519
- [14] Wang Gong (汪 珏). *Organic Chemistry* (有机化学), Higher Education Press (高等教育出版社), 1988: 186
- [15] Zhao Yanlai (赵雁来), He Senquan (何森泉), Xu Changde (徐长德). *Introduction of Heterocyclic Chemistry* (杂环化学导论), Higher Education Press (高等教育出版社), 1992: 109
- [16] Tomlinson J B, Freeman J J, Theocharis C R. *Carbon*, 1993: 13

The Activities of Activated Carbon Fibers from Ethylene Tar Pitch and Cellulose*

Li Kaixi** Ling Licheng Liu Lang Zhang Bijiang Liu Zhenyu

(State key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal
Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

Abstract The activities of activated carbon fibers (ACFs) from ethylene tar pitch (ETP) and cellulose were examined for the oxidative conversion of SO_2 into aq. H_2SO_4 in the presence of O_2 and H_2O . The results indicated that Cellulose ACF showed much higher activity than ETP ACF, owing to higher ability of SO_2 adsorption, higher catalytic activity for the oxidation of SO_2 to SO_3 and larger amount of H_2O adsorption, enhanced catalytic activity for the oxidation of SO_2 to SO_3 , showed highest among these abilities. These in turn depend on nitrogen-containing group and some oxygen-containing group in the surface of cellulose ACF, so the SO_2 removal activity of ACFs is affected by functional groups.

Key words Activated carbon fibers, SO_2 removal, Catalytic properties

* The work was supported by the National Natural Science Foundation of China and the Projected-Sponsored by SRF for ROCS, SEM.

** To whom correspondence should be addressed.