

多胺基针刺布的制备及其在 H_2S 去除中的应用

田振邦¹,段文杰¹,黄伟庆¹,黄做华¹,王俊¹,李英铭²,赵亮¹,蒋凯³

(1.河南省科学院 化学研究所有限公司,郑州 450003;

2.西北农林科技大学 化学与药学院,陕西 咸阳 712100;3.河南师范大学 环境学院,河南 新乡 453007)

摘要:为了解决含硫化氢(H_2S)废气的高效净化问题,直接以腈纶针刺布为原材料,通过一步反应制备了多胺基针刺布,测得其交换容量为 5.9 mmol/g,并用红外光谱和热分析技术对其进行了表征;研究了碱液存在下多胺基针刺布对 H_2S 的去除性能及气体流量、碱液浓度、增重率、氧含量和 H_2S 浓度等因素的影响,结果表明碱液和多胺基针刺布的协同作用对气体中的 H_2S 具有优异的去除性能.吸附饱和的多胺基针刺布可用碱液再生,且再生后性能无明显变化,在所设定实验条件下,针刺布处理容量和碱吸收容量分别稳定在 30.6 mg/g 和 697.2 mg/g 左右.

关键词:胺基;针刺布;纤维;硫化氢

中图分类号:X512;TQ424.3;TQ342

文献标志码:A

硫化氢(H_2S)是一种具有高度刺激性和窒息性的臭鸡蛋气味气体,工业生产中 H_2S 气体的存在会引起设备和管路腐蚀以及催化剂中毒等问题,环境中的 H_2S 气体会对工作人员的人身安全造成严重威胁^[1].我国对工作场所空气及工业生产废气中 H_2S 浓度已进行了严格规定,如工作场所空气中 H_2S 质量浓度限值为 10 mg/m³,油品炼制工厂废气中 H_2S 浓度排放限值为 10~20 mg/m³^[2].气体中 H_2S 的常见处理方法包括:燃烧法^[3]、吸附法^[4]、液体吸收法^[5]、氧化法^[6]、电化学法^[7]、生物法^[8]和联合工艺净化法^[9]等,其中吸收法由于占地面积小、设备简单、操作方便、运行费用低等优点是目前常用的方法之一,但其往往去除精度不足,在较低浓度限值场合(如工作场所)的应用受到较大限制.因此,随着恶臭污染物排放标准的日益严格以及人们对环境要求的日益提高,开发含 H_2S 废气高效净化技术已经成为一个亟待解决的问题.

腈纶(PAN)纤维机械强度高、化学稳定性好、应用形式多样(可制成无纺布、针刺布、纤维柱等),其表面含有丰富的氰基(-CN)活性基团,可与多种试剂反应制成功能性纤维材料,如胺基纤维^[10]、巯基纤维^[11]、季铵基纤维^[12]、季磷基纤维^[13]、偕胺肟基纤维^[14]、磺酸基纤维^[15]等,这些材料在气体净化、重金属处理、抗菌等领域得到了广泛应用.其中胺基纤维为弱碱性纤维,其以针刺布的形式用于酸性气体净化时具有较好的性能.目前文献中报道的胺基腈纶纤维多以短纤维为原材料,经交联后再与二乙烯三胺、三乙烯四胺等试剂反应^[10],得到的胺基纤维缠绕打结现象较为严重,用于针刺布制备时梳理困难,且在梳理过程中纤维形态和强度破坏较大.本文直接以腈纶针刺布为原材料,以含水 1%~2%(质量分数)的三乙烯四胺溶液为改性液,通过一步反应制备了多胺基针刺布(Amino Needle-punched Cloth, APANNC),考察了多胺基针刺布与碱液协同作用技术对 H_2S 气体的去除性能,为含 H_2S 废气的高效净化提供了一种可行的工艺技术.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

腈纶针刺布(PAN,中国石油化工股份有限公司安庆分公司;纤维线密度:1.92 dtex;纤维长度:30 mm;

收稿日期:2019-01-24;修回日期:2019-03-06.

基金项目:国家引进境外技术、管理人才项目(20174100008);河南省科技攻关项目(172102310045);河南省重大科技专项(181100310100).

作者简介:田振邦(1983-),男,河南漯河人,河南省科学院化学研究所助理研究员,研究方向为环境功能材料开发及应用.

通信作者:赵亮,河南省科学院化学研究所研究员,E-mail:13525580696@126.com.

针刺布克质量:400 g/m²);三乙烯四胺(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);硫化亚铁、氢氧化钠、硫酸等试剂均为分析纯。

Nicolet IR200(FT-IR,美国热电公司;分析条件:KBr 压片法,分辨率 4 cm⁻¹);热重分析仪(LABSYS evo,法国塞塔拉姆公司;分析条件:N₂ 为载气,升温速率 10 °C/min);烟气分析仪(Testo 350,德国德图公司);紫外可见分光光度计(UV-1800,日本岛津公司)。

1.2 多胺基腈纶针刺布的制备

多胺基腈纶针刺布的制备反应机理如图 1 所示,具体制备步骤为:将腈纶针刺布先用乙醇进行浸泡处理,然后用蒸馏水洗涤至中性,60 °C 烘干至恒重,密封保存备用。取 10 g 经过预处理的腈纶针刺布浸没在含水 1%~2%(质量分数)的三乙烯四胺溶液中,升温至 85~90 °C 反应 10 h,然后升温至 120~130 °C 反应 3 h;反应完成后,取出针刺布,蒸馏水洗涤至中性;60 °C 干燥至恒重,最终制得多胺基针刺布。

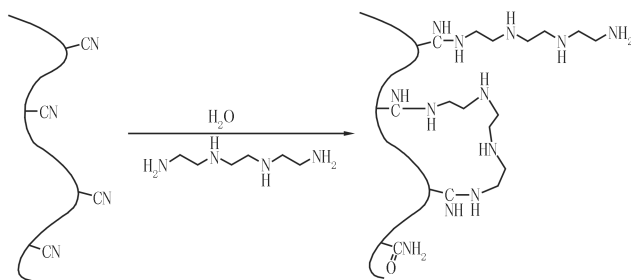


图 1 多胺基腈纶针刺布的制备反应机理

Fig.1 The synthesis mechanism of APANNC

1.3 交换容量测定

按照文献[16]所述方法测定多胺基腈纶针刺布的交换容量。称取多胺基针刺布 0.1 g(精确至 0.000 1 g)于 50 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 0.1 mol/L 的 HCl 标准溶液,摇匀,静置 12 h,过滤,移取 10 mL 滤液于锥形瓶中,加入酚酞指示剂,用 0.1 mol/L 的 NaOH 标准溶液滴定至微红色并保持 15 s 即为终点,同时做空白实验。根据 NaOH 标准溶液消耗量计算多胺基针刺布的交换容量,重复 2~3 次取平均值。

1.4 H₂S 气体的制备

向启普发生器中投加一定量的硫化亚铁颗粒,然后加入稀硫酸(浓硫酸与纯水等体积混合所得),收集反应产生的 H₂S 气体于集气袋中,根据需要采用氮气或者空气作为稀释气配制相应浓度的 H₂S 气体。

1.5 多胺基针刺布对 H₂S 的去除

多胺基针刺布对 H₂S 的去除性能采用动态吸附实验进行表征。剪取直径 5.0 cm 左右的多胺基针刺布 2 片,称重(精确至 0.000 1 g),用纯水或者一定浓度 NaOH 浸泡处理后,用吸水纸将其处理至需要的增重率。将 2 片针刺布重叠压于吸附柱中,然后以透过式方法向吸附柱通入 H₂S 气体,定时在吸附柱出口处取样检测 H₂S 浓度。H₂S 浓度采用德图 Testo 350 烟气分析仪进行分析测定,并定期采用国标方法(GB-T11742-89)进行校准。多胺基针刺布对 H₂S 的去除性能用针刺布处理容量和碱吸收容量表征,将 H₂S 浓度数据对处理气量进行作图,并进行积分获得 H₂S 流出量,然后分别按照式(1)和(2)计算针刺布处理容量和碱吸收容量。实验通过改变碱液浓度、增重率、气体流量、气体含氧量、H₂S 浓度等因素研究多胺基针刺布在 H₂S 去除中的应用性能及影响因素。

$$Q_1 = (C_0 \times V - a) / m_1, \quad (1)$$

$$Q_2 = (C_0 \times V - a) / m_2, \quad (2)$$

式中, Q_1 和 Q_2 分别为针刺布处理容量和碱吸收容量,mg/g; C_0 为气体中 H₂S 质量浓度,mg/m³; V 为处理的气体的总体积,m³; a 为通过浓度-体积曲线积分获得的 H₂S 流出量,mg; m_1 和 m_2 分别为多胺基针刺布质量和针刺布中所含 NaOH 的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 多胺基针刺布的表征

2.1.1 交换容量测定

该研究采用含水 1%~2% 的三乙烯四胺溶液为改性液,通过先溶胀、水解、交联,再升温反应的方法,成

功获得了形态良好的多胺基针刺布,反应过程中微量水沸腾形成的小气泡可起到搅拌作用,使制得的多胺基针刺布接枝均匀.为了获得多胺基针刺布的胺基含量,采用1.3节所述方法测得其交换容量为5.9 mmol/g,略低于吕向华^[16]报道的以纯三乙烯四胺对腈纶纤维改性的交换容量6.4 mmol/g,这可能是由于采用了预水解交联步骤引起的.

2.1.2 红外光谱表征

为了获得多胺基针刺布的结构性能参数以及改性反应机理,采用红外光谱对改性前后的腈纶针刺布进行了表征,结果如图2所示.图中腈纶针刺布的各吸收峰可标记为:3 437.2 cm^{-1} ($\gamma\text{O-H}$), 2 928.3 cm^{-1} 和2 872.6 cm^{-1} (CH, CH_2 基团中对称和不对称 $\gamma\text{C-H}$), 1 453.1 cm^{-1} ($\delta_s \text{C-H}$), 1 389.6 cm^{-1} ($\delta_s \text{CH}_2$), 2 244.5 cm^{-1} (γCN), 1 733.6 cm^{-1} ($\gamma\text{C=O}$), 其中 γ 代表伸缩振动, δ_s 代表剪切振动^[17].三乙烯四胺接枝改性后, 2 244.5 cm^{-1} 处的 γCN 吸收峰几乎消失,这说明接枝反应主要发生在腈纶针刺布的 $-\text{CN}$ 基团上; 3 000~3 700 cm^{-1} 范围内出现了两个较宽的吸收峰,这可能是由于 NH 和 NH_2 中 N-H 吸收峰以及 $-\text{OH}$ 吸收峰的叠加引起的; 1 733.6 cm^{-1} 处的酯羰基吸收峰消失,说明随着反应的进行第二单体(甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯等)中的酯基发生了水解; 1 663.5 cm^{-1} 为 C=N 或 C=O 的伸缩振动吸收峰,其中 C=O 是由于针刺布溶胀、水解、交联阶段部分 $-\text{CN}$ 水解以及第二单体中的酯基水解产生的; 1 636.3 cm^{-1} 为酰胺或者伯胺基的 N-H 变形振动吸收峰; 1 562.8 cm^{-1} 为酰胺或者仲胺基的 N-H 变形振动吸收峰; 腈纶针刺布反应前后红外光谱的变化证明三乙烯四胺已被成功地接枝到了腈纶针刺布上,接枝反应主要发生在 $-\text{CN}$ 基团上,且反应进行近乎完全,反应机理与图1所示相吻合.

2.1.3 热稳定性表征

为了获得多胺基针刺布的热稳定性性能参数,对比分析了 N_2 气氛下腈纶针刺布(图3中(a)线)与多胺基针刺布(图3中(b)线)热降解曲线,由热重分析曲线可以看出腈纶针刺布和多胺基针刺布均有两个降解平台.对于腈纶针刺布来说,当温度达到300 $^{\circ}\text{C}$ 左右时,出现第一个降解平台,这主要是由于大量的 $-\text{CN}$ 发生环化反应引起;继续升温进入第二个降解平台,这主要归结于大分子链的交联脱氢作用^[18].而对于多胺基针刺布来说,当温度达到85 $^{\circ}\text{C}$ 左右时,即出现第一个降解平台,这个降解平台主要是针刺布吸附的气体、水汽的逸出以及接枝的分子片段的降解过程;继续升高温度至285 $^{\circ}\text{C}$ 左右时,出现第二个降解平台,这与腈纶针刺布的第二降解平台是相对应的.由于 $-\text{CN}$ 基团的大量消耗,热降解过程中 $-\text{CN}$ 的环化过程消失,第二降解平台降解温度较腈纶针刺布降低,且多胺基针刺布的残炭率较腈纶针刺布降低29%,其主要归因于接枝的三乙烯四胺的完全降解.因此,与腈纶针刺布相比,多胺基针刺布热稳定性较差,实际使用时应避免温度超过85 $^{\circ}\text{C}$.

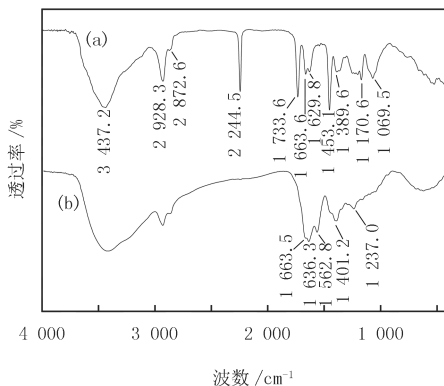


图2 腈纶针刺布(a)和多胺基腈纶针刺布(b)的红外光谱图
Fig.2 FT-IR spectra of PAN needle-punched cloth (a) and APANNC (b)

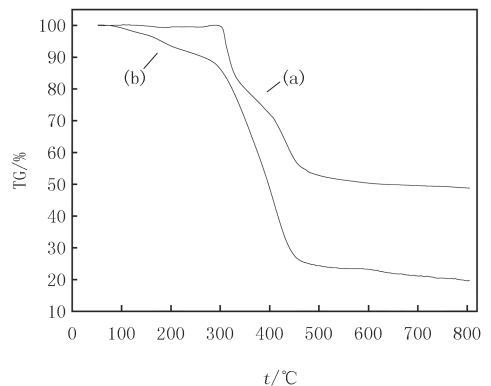


图3 腈纶针刺布(a)和多胺基针刺布(b)的热失重曲线
Fig.3 TG curves of PAN needle-punched cloth (a) and APANNC (b)

2.2 多胺基针刺布在 H_2S 去除中的应用

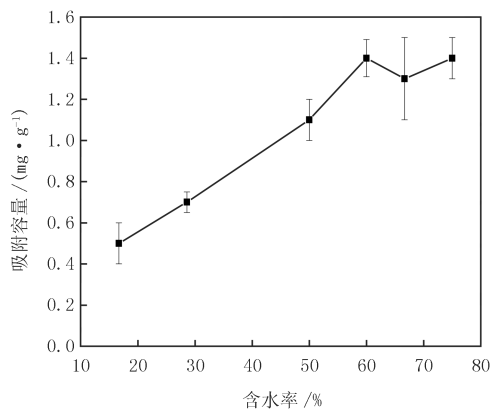
2.2.1 不同含水率多胺基针刺布对 H_2S 的吸附性能

多胺基针刺布含有丰富的伯胺基和仲胺基等弱碱性功能基团,这些基团对酸性气体(如 HCl ^[19])的吸

附性能已有报道,且研究表明多胺基材料对酸性气体的吸附容量受材料含水率的影响较大.为了研究多胺基针刺布对 H_2S 的吸附性能,实验考察了不同含水率的多胺基针刺布对 H_2S 的吸附性能,结果如图 4 所示.由图 4 可以看出,含水率的增加有利于多胺基针刺布对 H_2S 的吸附,但是整体来说多胺基针刺布对 H_2S 的吸附效果较差,其最大吸附容量仅为 1.4 mg/g 左右,远低于文献中报道的其他材料(如:氯化铜改性活性炭^[20]:32.42 mg/g;氧化铁/活性炭吸附剂^[21]:77.4 mg/g).

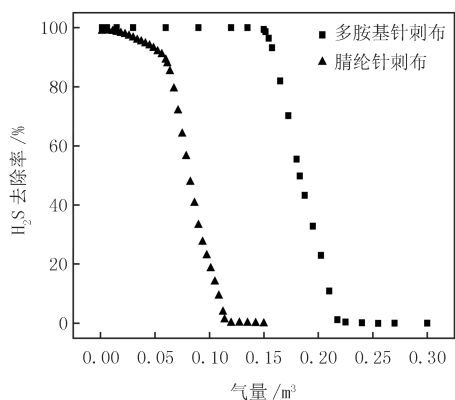
2.2.2 强碱存在下多胺基针刺布对 H_2S 的去除性能

由于多胺基针刺布呈弱碱性,而 H_2S 呈弱酸性且水溶性较差,因此,多胺基纤维对 H_2S 的吸附效果较差.为了获得较好 H_2S 去除效果,采用 NaOH 溶液对多胺基针刺布进行浸泡处理,用吸水纸吸至一定增重率后测试其对 H_2S 的去除性能,同步使用腈纶针刺布进行对比,结果如图 5 所示.由图 5 可以看出碱液浸泡后多胺基针刺布对 H_2S 表现出了优异的去除性能,在考察条件下,其对 H_2S 的去除效率可达 100%,且可维持 45 min 以上;而碱液浸泡后的腈纶针刺布的最高去除效率低于 99%,且随进气量的增大, H_2S 去除效率显著降低.因此,碱液浸泡后多胺基针刺布对 H_2S 的优异吸附性能不只是碱液对 H_2S 的吸收,而是多胺基针刺布与碱液协同作用的结果.



(气体流量:3 L/min; 氧的体积分数:(1.0±0.5)%; 温度:(29±1) °C; H_2S 质量浓度:(270.6±16.4) mg/m³)

图 4 多胺基针刺布含水率对其 H_2S 吸附性能的影响
Fig. 4 Effect of the moisture content of APANN on the adsorption of H_2S



(碱液质量分数:3%; 气体流量:3 L/min; 增重率:(148.5±3.0)%; 温度:(29±1) °C; H_2S 质量浓度:(270.6±16.4) mg/m³; 氧的体积分数:(1.0±0.5)%

图 5 两种针刺布对 H_2S 的穿透曲线对比
Fig. 5 The H_2S penetration curves of the two kinds of needle-punched cloth

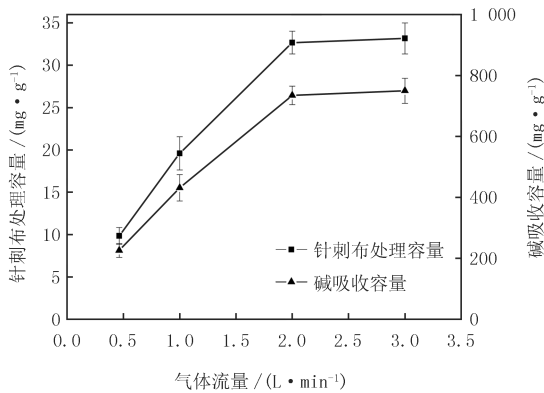
2.2.3 气体流量对多胺基针刺布 H_2S 去除性能的影响

气体流量对多胺基针刺布 H_2S 去除性能的影响结果如图 6 所示.由图 6 可知,多胺基针刺布对 H_2S 的去除性能随着气体流量的增大而增强,当气体流量增大到 2 L/min 后,多胺基针刺布对 H_2S 的去除性能不再随气体流量的增大而变化,其针刺布处理容量和碱吸收容量分别为 32.7 mg/g 和 734.8 mg/g.由于其他实验条件不变的情况下,气体流量的增大会造成阻力的增加,且过大的气体流量会使 H_2S 的去除效率下降.因此后续实验中选取气体流量 3 L/min.

2.2.4 碱液质量分数对多胺基针刺布 H_2S 去除性能的影响

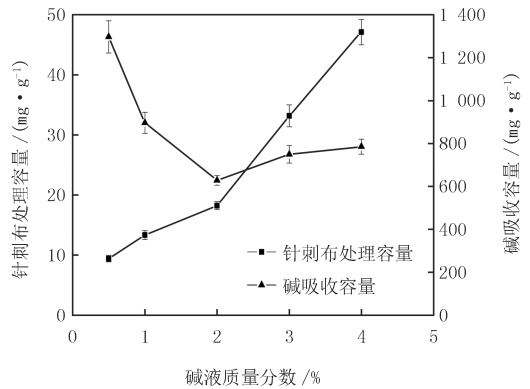
图 7 是多胺基针刺布 H_2S 去除性能随碱液质量分数的变化图,由图 7 可以看出,当增重率一定时,针刺布对 H_2S 的处理容量随碱液质量分数的增加而增大,这是由于多胺基针刺布中 NaOH 含量随碱液质量分数增大而增大引起的;而碱吸收容量呈现出相反的趋势,当碱液质量分数达到 2% 以上时,碱吸收容量趋于稳定,这可能是由于在考察范围内多胺基针刺布中 NaOH 含量较低时, H_2S 与 NaOH 之间的摩尔比更大,NaOH 反应更完全;而当多胺基针刺布中 NaOH 含量增大到一定程度时, H_2S 与 NaOH 之间的反应主要取决于 H_2S 质量分数,且反应生成的 NaHS 和 Na₂S 的累积会对反应起到一定的抑制作用.碱液质量分数较低时,虽然碱吸收容量高达 1 296.8mg/g,但其存在再生频繁的问题.因此,实际应用中宜采用 2% 以上的碱液,

后续实验采用碱液质量分数为3%。



(增重率: $(148.5 \pm 3.0)\%$; 碱液质量分数: 3%; 氧的体积分数: $(1.0 \pm 0.5)\%$; 温度: $(29 \pm 1)^\circ\text{C}$; H_2S 质量浓度: $(270.6 \pm 16.4) \text{ mg/m}^3$)

图6 气体流量对多胺基针刺布 H_2S 处理性能的影响
Fig.6 Effect of gas flow on the H_2S treatment performance of APANNC



(增重率: $(148.5 \pm 3.0)\%$; 气体流量: 3 L/min; 氧的体积分数: $(1.0 \pm 0.5)\%$; 温度: $(29 \pm 1)^\circ\text{C}$; H_2S 质量浓度: $(270.6 \pm 16.4) \text{ mg/m}^3$)

图7 碱液质量分数对多胺基针刺布 H_2S 处理性能的影响
Fig.7 Effect of alkali concentration on the H_2S treatment performance of APANNC

2.2.5 增重率对多胺基针刺布 H_2S 去除性能的影响

图8是多胺基针刺布 H_2S 去除性能随碱液浸泡增重率的变化趋势图,由于多胺基针刺布中 NaOH 含量随增重率的增加而增大,针刺布的处理容量随增重率的增加而增大;而碱吸收容量随增重率的增大呈现出先增大后略微减小的变化趋势,按照针刺布中的实际含碱量来对比,其与2.2.4节的结果是不一致的,这是由于针刺布中含水量的不同引起的;含水量过小时,碱液在针刺布功能基团表面的扩散流动性变小,造成碱吸收容量下降;而含水量过大时,针刺布风阻变大,造成部分碱液被气流带出,使碱吸收容量略微下降.因此,后续实验中增重率选取147.5%左右。

2.2.6 氧体积分数对多胺基针刺布 H_2S 去除性能的影响

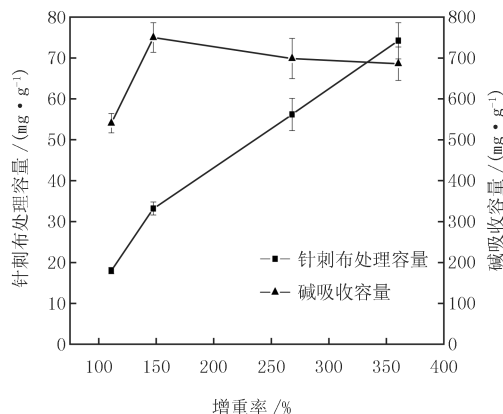
H_2S 气体中的氧体积分数对多胺基针刺布 H_2S 去除性能的影响如图9所示.结果表明,当氧体积分数大于4%时,多胺基针刺布的 H_2S 去除性能随气体中氧体积分数的增大而减弱.由于 H_2S 易被氧化,高质量分数 H_2S 在空气中即会被缓慢氧化析出单质硫,因此,当 H_2S 气体中氧体积分数增大时,多胺基针刺布表面将会析出单质硫堵塞其表面或内部的传质通道,造成反应程度降低,从而使多胺基针刺布对 H_2S 去除性能降低.由于实验所用 H_2S 为实验室自制,本身含有一定量的氧气,后续实验中选取氧体积分数1%左右。

2.2.7 H_2S 质量浓度对多胺基针刺布 H_2S 去除性能的影响

气体流量不变的情况下,气体中 H_2S 质量浓度对多胺基针刺布 H_2S 去除性能的影响如图10所示.随着 H_2S 质量浓度的增大,针刺布处理容量和碱吸收容量均明显增加,当 H_2S 质量浓度达到 483.4 mg/m^3 时,多胺基针刺布对 H_2S 的去除性能达到最佳;继续增大 H_2S 质量浓度,针刺布处理容量和碱吸收容量均略微下降,可能是由于高质量浓度的 H_2S 与气体中存在的微量氧反应产生的单质硫堵塞了针刺布表面或内部的传质通道,造成反应程度降低,从而使多胺基针刺布对 H_2S 去除性能略微降低。

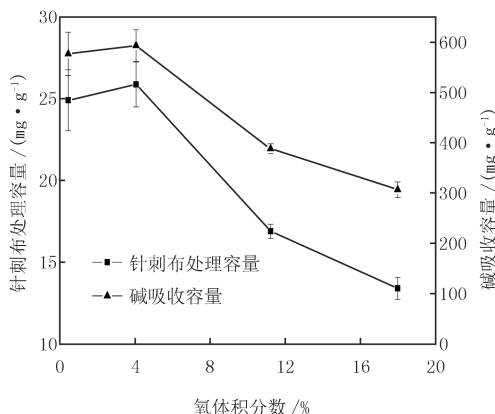
2.2.8 多胺基针刺布的再生及重复使用性能

虽然碱液浸泡后多胺基针刺布对 H_2S 表现出了优异的去除性能,但在实际应用过程中,其再生及重复使用性能至关重要.为了更好地评价多胺基针刺布对 H_2S 去除性能的稳定性,利用碱液对其浸泡再生(碱液质量分数与其正常使用过程中的碱液质量分数相同,浸泡时间为3~5 min)及重复使用性能,结果如图11所示.由图11可知,碱液浸泡后的多胺基针刺布可进行重复使用,且性能与初次使用无明显变化,这说明多胺基针刺布具有较好的化学稳定性.在所设定条件下,针刺布处理容量和碱吸收容量分别稳定在 30.6 mg/g 和 697.2 mg/g 左右。



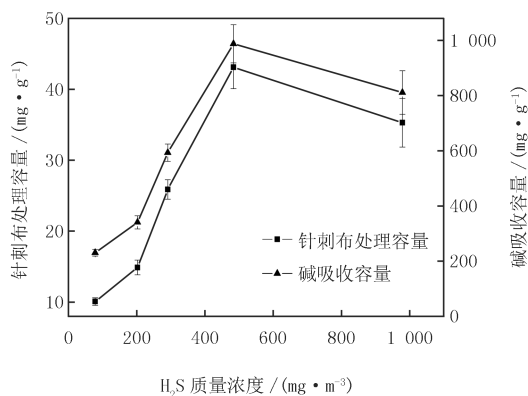
(碱液质量分数:3%; 气体流量:3 L/min; 氧的体积分数:(1.0±0.5)%; 温度:(29±1) °C; H₂S 质量浓度:(270.6±16.4) mg/m³)

图 8 增重率对多胺基针刺布 H₂S 处理性能的影响
Fig.8 Effect of weight gain ratio on the H₂S treatment performance of APANNC



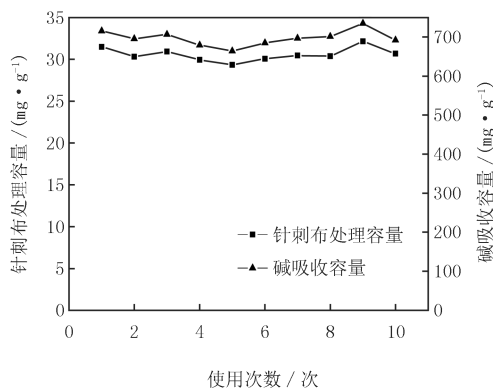
(碱液质量分数:3%; 气体流量:3 L/min; 增重率:(148.5±3.0)%; 温度:(8±2) °C; H₂S 质量浓度:(270.6±16.4) mg/m³)

图 9 氧体积分数对多胺基针刺布 H₂S 处理性能的影响
Fig.9 Effect of oxygen content on the H₂S treatment performance of APANNC



(碱液质量分数:3%; 气体流量:3 L/min; 增重率:(148.5±3.0)%; 温度:(8±2) °C; 氧的体积分数:(1.0±0.5)%)

图 10 H₂S 质量浓度对多胺基针刺布 H₂S 处理性能的影响
Fig.10 Effect of H₂S concentration on the H₂S treatment performance of APANNC

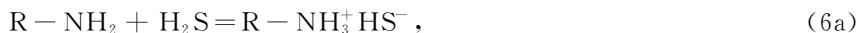


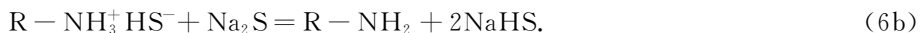
(碱液质量分数:3%; 气体流量:3 L/min; 增重率:(146.1±1.8)%; 温度:(29±1) °C; 氧的体积分数:(1.0±0.5)%)

图 11 多胺基针刺布的再生及重复使用性能
Fig.11 Regeneration and reusability of APANNC

2.2.9 多胺基针刺布与碱液的协同作用对 H₂S 的去除机理

多胺基针刺布中纤维具有较大的比表面积,且其表面含有丰富的弱碱性胺基功能基团,其可与碱液发生协同作用,促进碱液对 H₂S 的吸收.综合上述数据可知碱液对 H₂S 吸收容量达到平台值时,H₂S 与 NaOH 的物质的量之比接近 1 : 1,其反应过程可用(3)~(6)式表示.反应前期(3)、(4)和(6a)式同时存在,NaOH 过量,以(3)和(6a)式为主;反应后期,NaOH 消耗完全,体系中主要进行 Na₂S 吸收 H₂S 的反应,其可能存在(5)和(6)式两种途径.





3 结 论

以腈纶针刺布为原材料,通过一步反应成功制备了多胺基针刺布,测得其交换容量为 5.9 mmol/g,并用红外光谱表征手段证明了接枝反应的成功进行.碱液与多胺基针刺布协同处理气体中 H_2S 的实验结果表明,碱液与多胺基针刺布协同作用对气体中 H_2S 具有优异的去除性能,且在一定范围内,多胺基针刺布对 H_2S 的去除性能随气体流量、 H_2S 质量浓度的增大而增强,随气体氧体积分数的增大而减弱;增重率一定时,多胺基针刺布处理容量和碱吸收容量均随碱液质量分数的增加而增大,当碱液质量分数大于 2% 时,碱吸收容量不再随碱液质量分数的变化而变化;对于碱液质量分数固定在 3% 的情况下,多胺基针刺布对 H_2S 的处理容量随增重率的增大而增加,而碱吸收容量呈现先增大后稳定的趋势;再生实验结果表明,吸附饱和的多胺基针刺布可用碱液再生,且在实验考察条件下,重复使用过程中针刺布处理容量和碱吸收容量分别稳定在 30.6 mg/g 和 697.2 mg/g 左右.

参 考 文 献

- [1] 丁洁瑾.我国硫化氢职业中毒状况研究[J].中国安全生产科学技术,2008,4(6):152-154.
DING J J.Status analysis and control proposal of Hydrogen sulfide occupational poisoning in China[J].Journal of Safety Science and Technology,2008,4(6):152-154.
- [2] 张家忠,易红宏,宁平,等.硫化氢吸收净化技术研究进展[J].环境污染治理技术与设备,2002,3(6):47-52.
ZHANG J Z,YI H H,NING P,et al.Advances of the study on absorption technology of hydrogen sulfide[J].Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control,2002,3(6):47-52.
- [3] 李季,曹煜,林璠,等.国内外处理硫化氢的研究现状[J].广州化工,2015,43(8):27-29.
LI L,CAO Y,LIN P,et al.Current Research Deal with Hydrogen Sulfide[J].Guangzhou Chemical Industry,2015,43(8):27-29.
- [4] 陈勇,赖小林.氧化铁/活性炭负载型硫化氢脱除剂制备及性能评价[J].工业催化,2014,22(9):680-682.
CHEN Y,LAI X L.Preparation and performance evaluation of iron oxide /activated carbon supported hydrogen sulfide scavenger[J].Industrial Catalysis,2014,22(9):680-682.
- [5] 李拥军,徐文刚,张金荣,等.高含硫化氢原油除硫技术研究与应用[J].油气田环境保护,2011,21(6):22-24.
LI Y J,XU W G,ZHANG J R,et al.Research and Application of Desulfurization Technology of Crude Oil with High Hydrogen Sulfide [J].Environmental Protection of Oil & Gas Fields,2011,21(6):22-24.
- [6] 赵士奇,王磊,王东辉,等.臭氧-二氧化钛光催化技术脱除硫化氢[J].环境工程学报,2015,9(11):5562-5566.
ZHAO S Q,WANG L,WANG D H,et al.Removal of H_2S by O_3 - TiO_2 photocatalytic technology[J].Chinese Journal of Environmental Engineering,2015,9(11):5562-5566.
- [7] 张晓.电化学反应器处理有害废气的实验研究[D].杭州:浙江工业大学,2008.
ZHANG X.Experimental study on the removal of harmful gas by an electrochemical reactor[D].Hangzhou,Zhejiang University of Technology,2008.
- [8] 曲萌.利用类芽孢杆菌脱除硫化氢的实验研究[D].天津:天津大学,2014.
QU M.Hydrogen sulfide removal by Paenibacillus sp.in a biotrickling filter[D].Tianjin:Tianjin University,2014.
- [9] 李华琴,何觉聪,陈洲洋,等.低温等离子体-生物法处理硫化氢气体研究[J].环境科学,2014,35(4):1256-1262.
LI H Q,HE J H,CHEN Z Y,et al.Hydrogen Sulfide Removal by the Combination of Non-Thermal Plasma and Biological Process[J].Environmental Science,2014,35(4):1256-1262.
- [10] 黄伟庆,赵亮,田振邦,等.弱碱性多胺基纤维的制备及结构性能研究[J].高科技纤维与应用,2010,35(3):31-35.
HUANG W Q,ZHAO L,TIAN Z B,et al.Preparation and Characterization of Weak Alkaline Ion Exchange Fiber[J].Hi-Tech Fiber & Application,2010,35(3):31-35.
- [11] DUAN W,WANG J,CHANG L,et al.Adsorption of mercury(II)from water by a novel sPAN fiber containing sulfhydryl,carboxyl and amino groups[J].RSC Advances,2018,8(67):38259-38269.
- [12] 徐其超,王静,赵东,等.新型含季铵基腈纶纤维的制备[J].合成化学,2012,20(4):470-474.
XU Q C,WANG J,ZHAO D,et al.Preparation of a Novel Polyacrylonitrile Fiber Grafted with Quaternary Ammonium Groups[J].Chinese Journal of Synthetic Chemistry,2012,20(4):470-474.
- [13] CHANG L,ZHANG X,SHI X,et al.Synthesis and Characterization of a Novel Fibrous Antibacterial Fiber with Organophosphor Functional Groups[J].Journal of Applied Polymer Science,2014,131(20):40935-40940.

- [14] 田振邦,黄伟庆,黄做华,等.腈纶的偕胺肟化改性及结构性能研究[J].合成纤维,2007(11):22-25.
TIAN Z B,HUANG W Q,HUANG Z H,et al.Investigation on Modification of Amidoxime Groups onto PAN Fibers and Its Structures and Properties[J].Synthetic Fiber in China,2007(11):22-25.
- [15] 何钦雅,朱赛,赵亮,等.腈纶接枝 2-氨基乙磺酸制备新型离子交换纤维[J].河南科学,2010,28(7):783-785.
HE Q Y,ZHU S,ZHAO L,et al.Preparation of Novel Ion Exchange Fibers by Introducing Taurine onto Polyacrylonitrile Fiber[J].Henan Science,2010,28(7):783-785.
- [16] 吕向华.含季铵基离子交换纤维的合成、表征及其对 Cr(VI)的吸附性能研究[D].郑州:郑州大学,2011.
LYU X H.Quaternary Ammonium groups-containing ion-exchange fiber: Synthesis, Characterization and Adsorption Properties of Cr(VI) [D].Zhengzhou: Zhengzhou University, 2011.
- [17] 段文杰,王静,沈政,等.巯基改性聚丙烯腈纤维的制备与表征[J].化学通报,2013,76(7):630-634.
DUAN W J,WANG J,SHEN Z,et al.Preparation and Characterization of a Novel Thiol-containing Fiber[J].Chemistry,2013,76(7):630-634.
- [18] 邓文.聚丙烯腈的阻燃和热分解研究[D].上海:东华大学,2010.
DENG W.Flame Retardancy and Thermal Decomposition Studies of Polyacrylonitrile[D].Shanghai:Donghua University,2010.
- [19] 黄做华,张小转,田振邦,等.多胺基离子交换纤维对氯化氢气体的吸附去除研究[C]//中国化学会第 27 届学术年会摘要集.[出版地不详]:中国化学会,2010:188.
HUANG Z H,ZHANG X Z,TIAN Z B,et al.Study on Adsorption Properties of Gaseous Hydrogen Chloride by Ion-Exchange Fibers with Amino Groups[C]//Proceedings of the 27th Annual Academic Meeting of Chinese Chemical Society.[s.l.]:Chinese Chemical Society, 2010:188.
- [20] 曹熙,刘慧,赵欢.改性活性炭对硫化氢吸附性能的研究[J].低碳世界,2017(8):13-14.
CAO X,LIU H,ZHAO H.Study on the adsorption of hydrogen sulfide on modified activated carbon[J].Low Carbon World,2017(8):13-14.
- [21] 宋华,王璐,张娇静,等.氧化铁改性活性炭的制备及其吸附脱硫性能[J].化工进展,2013,32(3):639-644.
SONG H,WANG L,ZHANG J J,et al.Adsorption of H₂S by iron oxide modified activate carbon[J].Chemical Industry and Engineering Progress,2013,32(3):639-644.

Preparation of amino needle-punched cloth and its application in H₂S removal

Tian Zhenbang¹, Duan Wenjie¹, Huang Weiqing¹, Huang Zuohua¹, Wang Jun¹, Li Yingming², Zhao Liang¹, Jiang Kai³

(1.Institute of Chemistry, Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450003, China; 2.School of Chemistry and Pharmacy, Northwest A&F University, Xianyang 712100, China; 3.School of environment, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

Abstract: In order to solve the problem of high efficiency purification of waste gas containing hydrogen sulfide, amino needle-punched cloth was prepared directly from polyacrylonitrile needle-punched cloth by a one-step reaction, and its exchange capacity was measured to be 5.9 mmol/g. Infrared spectroscopy and thermal analysis methods were used to obtain its structure and thermo property. The performance of amino needle-punched cloth on hydrogen sulfide removal was studied in the presence of alkali solution. And the effects of gas flow, alkali concentration, weight gain ratio, oxygen content and hydrogen sulfide concentration were studied in detail. The results confirmed the excellent performance of the combined action of alkali solution and amino needle-punched cloth on hydrogen sulfide removal. The saturated amino needle-punched cloth could be regenerated with alkali solution, and its performance had no obvious change after many times regeneration. Under the set experimental conditions, the adsorption capacity of needle-punched cloth and alkali absorption capacity were stable at about 30.6 mg/g and 697.2 mg/g, respectively.

Keywords: amino; needle-punched cloth; fiber; hydrogen sulfide

[责任编辑 赵晓华 陈留院]