

# 酚醛泡沫的氧化对脱硫脱硝的影响

纪炜坤 许绿丝\* 杨城君 刘小箐 苑媛

(华侨大学化工学院, 厦门 361021)

**摘要** 以自制酚醛泡沫、改性酚醛泡沫和外购商业酚醛泡沫为样品,在10%氧气浓度下氧化3 h制得氧化样品。在模拟烟气条件下测试脱硫脱硝效率,研究酚醛泡沫氧化情况对脱硫脱硝效率的影响。实验结果表明,酚醛泡沫的酚羟基易被氧化生成苯醌,使酚醛泡沫整体显均匀的红色。苯醌可发生大量的双键加成反应,具有抗氧化性的苯醌占据了酚醛泡沫表面的氧化活性位,从而抑制了NO和SO<sub>2</sub>的催化氧化过程,降低了脱硫脱硝效率。氧化未改性酚醛泡沫PF<sub>自-0<sub>2</sub></sub>脱硫效率5.7%比空白PF<sub>自</sub>脱硫效率12.1%低6.4%,PF<sub>自-0<sub>2</sub></sub>脱硝效率3.4%比PF<sub>自</sub>脱硝效率脱硝效率7.2%低3.8%;氧化改性酚醛泡沫PF<sub>改-0<sub>2</sub></sub>脱硫效率为53.2%比空白未氧化PF<sub>改</sub>的脱硫效率59.3%低6.1%,PF<sub>改-0<sub>2</sub></sub>脱硝效率为26.4%比PF<sub>改</sub>的脱硝效率31.3%低4.9%。PF<sub>改-0<sub>2</sub></sub>和PF<sub>自-0<sub>2</sub></sub>相比,脱硫脱硝效率有明显提高,酚醛泡沫经过改性后可引入有益的含氮和含氧官能团提高脱硫脱硝效率。

**关键词** 酚醛泡沫 氧化 脱硫脱硝 化学反应 自由基 气体

中图分类号 X701 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2016)05-2513-06 DOI 10.12030/j.cjee.201412192

## Effect of phenolic foam oxidation on simultaneous desulfurization and denitration

Ji Weikun Xu Lüsü Yang Chengjun Liu Xiaoqing Yuan Yuan

(Institute of Chemical Industry, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

**Abstract** Recently, phenolic foam has been in the spotlight because of its excellent flame resistance, flexible design, and friendly use. However, it can be easily oxidized and hardly be allowed to play its role. In this work, a modified phenolic foam (PF<sub>modified</sub>) was prepared from a self-made phenolic foam, and then was oxidized for 3 h under 10% O<sub>2</sub> (PF<sub>modified-0<sub>2</sub></sub>). The effect of the phenolic foam oxidation on simultaneous desulfurization and denitration from flue gas was investigated. The surface oxidation and removal performance of PF<sub>modified-0<sub>2</sub></sub> were compared with those of the self-made phenolic foam and a commercial phenolic foam. It was found that the phenolic hydroxyl group of the phenolic foam was easily oxidized to form benzoquinone, which contained a carbonyl and was of red color. The oxidized product, benzoquinone, could participate in a double bond addition reaction and occupy the activity sites on the surface of the phenolic foam, resulting in decreased desulfurization and denitration efficiency. It was interesting to find that the desulfurization efficiency of PF<sub>modified-0<sub>2</sub></sub>, which had been oxidized, was still 53.2% and decreased only 6.1% compared to that of unoxidized PF<sub>modified</sub>. Meanwhile, the denitration efficiency of PF<sub>modified-0<sub>2</sub></sub> was 26.4% and decreased only 4.9% compared to that of PF<sub>modified</sub>. Under the same conditions, the oxidized self-made phenolic foam and commercial phenolic foam presented universal backward situations; the removal performances were even lower than that of the blank control. The results indicated that the nitrogen and oxygen functional groups were successfully introduced into the modified phenolic foam, which helped to improve the oxidation resistance and maintain a higher desulfurization and denitration efficiency of the phenolic foam.

**Key words** phenolic foam; oxidation; desulfurization and denitration; chemical reaction; radical; gas

20世纪90年代以来,酚醛泡沫材料得到很大发展,路国忠等<sup>[1]</sup>通过添加聚氨酯预聚体制备增韧的酚醛泡沫应用于保温板领域,杨彦峰等<sup>[2]</sup>通过添加玻璃纤维和芳纶纤维制备增韧酚醛泡沫在一定程度上解决了易粉化问题,刘金虎等<sup>[3]</sup>制备正硅酸乙酯水解SiO<sub>2</sub>改性酚醛泡沫,刘瑞杰<sup>[4]</sup>和李红标等<sup>[5]</sup>

制备腰果酚改性酚醛泡沫提高力学性能、机械强度

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51178195)

收稿日期:2014-12-23; 修订日期:2015-01-13

作者简介:纪炜坤(1989—),男,硕士研究生,研究方向:大气污染控制。E-mail:459531080@qq.com

\* 通讯联系人,E-mail:497706613@qq.com

和稳定性,马玉峰等<sup>[6-7]</sup>通过添加环保无卤助燃剂制备复合改性酚醛泡沫,从而提高阻燃性能。如今,酚醛泡沫应用于航天航空、国防军工领域,后又被应用于民用飞机、船舶、车站和油井等防火要求严格的场所,并逐步推向高层建筑、医院和体育设施等领域<sup>[8]</sup>。国内外的研究方向都集中于军工和建材领域,没有应用于大气污染控制领域,通过改性使酚醛泡沫负载有益官能团进而作为一种新型吸附气态污染物材料,具有价格便宜,制备工艺简便,材料易成型,力学性能好的优点。

张强波等<sup>[9]</sup>指出,表面含氧官能团主要分为酸性、中性和碱性官能团。其中酸性官能团有羧基、酚羟基;中性官能团有羰基、醌基;碱性官能团主要为吡喃酮结构和苯并吡喃结构,而吡啶类官能团对化学吸附  $\text{SO}_2$  起重要作用;王维竹等<sup>[10]</sup>认为,主要含氧官能团有羟基(—OH)、羧基(—COOH)、酸酐、内酯基或乳醇基、羰基、醌基和醚基(R-O-R')等,含酸性表面基团的活性炭具有阳离子交换特性,氧含量越高,酸性越强;氧含量低的活性炭表面表现出碱性特征以及阴离子交换特征;Raymundo-Pinero 等<sup>[11]</sup>认为,含氧官能团(如 C—O、—C=O、O—C—O 以及有机基团)会阻碍脱硫过程,造成脱硫效率不高。碱性含氧官能团(如:吡喃酮或类吡喃酮)能提供  $\text{SO}_2$  的吸附活性位,从而提高脱除效率;Li 等<sup>[12]</sup>发现,酸性含氧官能团(如羧酸基)有利于对氮的脱除;毛炜坤等<sup>[13]</sup>使用三聚氰胺、氯化铵和尿素作为改性剂对活性炭纤维进行改性,得到一系列含氮活性碳纤维(N-ACFs)。纤维表面化学结构研究表明,3种改性剂均能增加 ACF 表面含氮官能团数量,较大幅度地提高脱硫性能。

酚醛泡沫在有氧气氛中颜色会发生不同程度的改变,这种变色在泡沫表面和材料内部均匀发生。本文主要对这种变色产生的机理进行探究,排除了苯酚还原  $\text{SO}_2$  生成硫单质而显色的可能性,表面变色的过程主要是苯酚被氧化所引起。研究酚醛泡沫的氧化对脱硫脱硝效率造成的影响及其影响的机理。目的在于进一步了解酚醛泡沫用于脱硫脱硝的特性。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂及仪器

主要试剂:酚醛树脂(无锡市阿尔兹化工有限公司、工业 2130<sup>®</sup>)、正戊烷(广东光华化工厂有限公司、AR)、外购酚醛泡沫(厦门某花泥厂家);主要仪器:红

外(美国 Thermo Nicolet 公司、NEXUS-470 型)、烟气分析仪(德国加强型 Testo350);脱硫脱硝装置(自行设计,如图 1 所示,以酚醛泡沫为吸附材料)等。

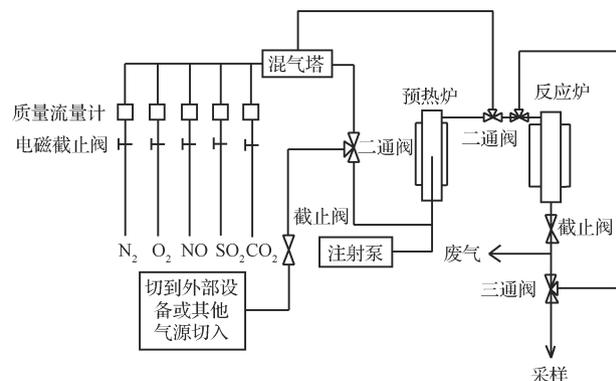


图 1 脱硫脱硝装置图

Fig. 1 Desulfurization denitration device

### 1.2 酚醛泡沫的制备

自制酚醛泡沫:取 51 g 树脂加入吐温 5 mL,在 1 500 r/min 搅拌至均匀,然后加入正戊烷 14 mL,在 1 500 r/min 搅拌至均匀,最后加 30% 硫酸 7 mL,在 1 500 r/min 搅拌均匀后放入烘箱 70 °C 发泡,制得自制酚醛泡沫(PF<sub>自</sub>)。自制改性酚醛泡沫:前驱体中加入适量尿素和丙烯酸进行改性,制得自制改性酚醛泡沫(PF<sub>改</sub>)。通气体实验:分别将 PF<sub>自</sub> 和外购酚醛泡沫(PF<sub>外</sub>)、PF<sub>改</sub> 在 10% 氧气气氛下反应 3 h,控制流量为 1 L/min,其余气体为 N<sub>2</sub>,得到自制氧化酚醛泡沫(PF<sub>自-O<sub>2</sub></sub>)、外购氧化酚醛泡沫(PF<sub>外-O<sub>2</sub></sub>)、和自制氧化改性酚醛泡沫(PF<sub>改-O<sub>2</sub></sub>)。分别测试各酚醛泡沫(在气体总量为 1 L/min、SO<sub>2</sub> 浓度为 1 200 × 10<sup>-6</sup>、NO 浓度为 600 × 10<sup>-6</sup>、6% O<sub>2</sub>、8% H<sub>2</sub>O、W/Q = 3 g · min/L)的脱硫脱硝效率。并将吸脱附达到平衡的样品用红外表征。样品编号如表 1 所示。

表 1 样品编号

Table 1 Sample number

| 项目 | 空白              | 氧化                            | 吸附 SO <sub>2</sub>             | 吸附 NO              |
|----|-----------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------|
| 外购 | PF <sub>外</sub> | PF <sub>外-O<sub>2</sub></sub> | PF <sub>外-SO<sub>2</sub></sub> | PF <sub>外-NO</sub> |
| 自制 | PF <sub>自</sub> | PF <sub>自-O<sub>2</sub></sub> | PF <sub>自-SO<sub>2</sub></sub> | PF <sub>自-NO</sub> |
| 改性 | PF <sub>改</sub> | PF <sub>改-O<sub>2</sub></sub> | PF <sub>改-SO<sub>2</sub></sub> | PF <sub>改-NO</sub> |

### 1.3 样品分析方法

红外光谱表征:将改性前后的酚醛泡沫分别研磨成粉末状,用傅利叶变换红外对其进行红外光谱分析,扫描范围 400 ~ 4 000 cm<sup>-1</sup>,采用 KBr 对样品进行压片。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 红外表征分析

按 KBr 比 PF 为 100 : 1 混合后研磨制片; 每次称量定值压片, 确保每次压片厚度均匀, 测试范围  $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ 。PF<sub>自</sub>、PF<sub>自-O<sub>2</sub></sub>、PF<sub>自-SO<sub>2</sub></sub> 和 PF<sub>自-NO</sub> 的红外表征结果如图 2 所示。

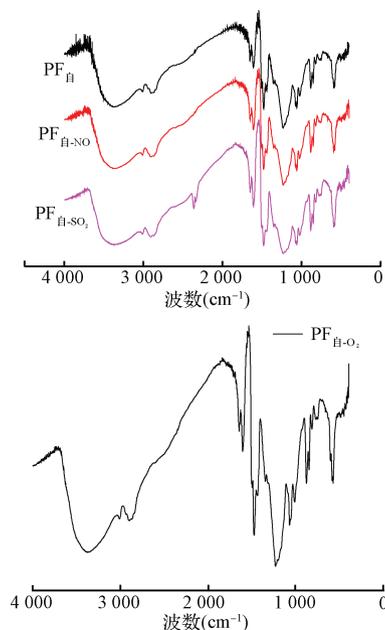


图 2 PF<sub>自</sub> 在不同气氛下红外对比图

Fig. 2 IR spectra of PF<sub>self</sub> in different gases

对比 PF<sub>自</sub> 与 PF<sub>自-O<sub>2</sub></sub> 红外图谱可知, 均在  $1\,478 \text{ cm}^{-1}$  出现苯环骨架吸收振动峰<sup>[14-15]</sup>,  $3\,377 \text{ cm}^{-1}$  为 Ph-OH 振动吸收峰, 其峰值低于游离酚羟基特征吸收峰的频率范围 ( $3\,590 \sim 3\,610 \text{ cm}^{-1}$ ), 表明酚醛泡沫中的游离酚含量很低<sup>[16]</sup>。在  $817 \text{ cm}^{-1}$  处有个单峰且  $1\,700 \sim 1\,900 \text{ cm}^{-1}$  有小峰, 证明苯环上存在对位取代<sup>[17]</sup>。 $756 \text{ cm}^{-1}$  处为苯环取代的邻位特征峰<sup>[16]</sup>。PF<sub>自</sub> 和 PF<sub>自-O<sub>2</sub></sub> 均在  $1\,647 \text{ cm}^{-1}$  处出现醌的伸缩振动峰<sup>[18]</sup>, 其中, PF<sub>自</sub> 的峰较弱, 其生成原因是在加热发泡过程中泡沫表面部分被氧化, 而 PF<sub>自</sub> 在经过 3 h 的氧化后, 大量酚羟基被氧化, 生成的醌的伸缩振动峰比较强。

为验证上述现象, 用外购酚醛泡沫 PF<sub>外</sub> 进行验证实验, PF<sub>外</sub>、PF<sub>外-O<sub>2</sub></sub>、PF<sub>外-SO<sub>2</sub></sub> 和 PF<sub>外-NO</sub> 红外表征结果如图 3 所示。

由图 3 可知, PF<sub>外</sub> 和 PF<sub>外-O<sub>2</sub></sub> 在  $3\,200 \text{ cm}^{-1}$  处有

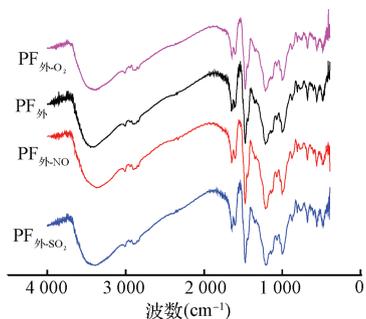
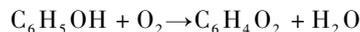


图 3 PF<sub>外</sub> 在不同气氛下红外对比图

Fig. 3 IR spectra of PF<sub>out</sub> in different gases

伸缩振动峰, 在  $1\,370 \text{ cm}^{-1}$  处对称变形振动, 说明苯环上含有苯胺基; 在  $650 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$  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, PF<sub>外-O<sub>2</sub></sub> 在  $1\,647 \text{ cm}^{-1}$  的苯醌特征峰比 PF<sub>外</sub> 更强且明显, 证明 PF<sub>外-O<sub>2</sub></sub> 的苯醌含量更高, 由于 PF<sub>外</sub> 在发泡时和空气短接触会生成极少量的苯醌但不会影响 PF 的整体外观, 所以在红外图谱上也能观察到苯醌的特征峰。生成的苯醌再与泡沫体中的苯酚结合生成一种复杂的红色物质使酚醛泡沫整体显均匀的红色, 在氧化环境下易变成深红色。



PF<sub>外-SO<sub>2</sub></sub> 和 PF<sub>外-NO</sub> 与 PF<sub>外</sub> 类似, 在  $1\,647 \text{ cm}^{-1}$  处没有明显的特征峰, 说明 PF<sub>外</sub> 表面官能团未与带有还原性的 SO<sub>2</sub> 和 NO 气体发生反应生成苯醌; PF<sub>外</sub> 和 PF<sub>自</sub> 得出的结果相同, 所以酚醛泡沫在有氧环境下会生成苯醌。

大量研究表明, 酚醛泡沫表面的官能团会与烟气中的气体发生反应生成新物质; 本研究通过在前驱体酚醛树脂的制备过程中添加尿素、丙烯酸进行内改性, 然后发泡制备改性酚醛树脂。对制得 PF<sub>改</sub>、PF<sub>改-O<sub>2</sub></sub>、PF<sub>改-SO<sub>2</sub></sub> 和 PF<sub>改-NO</sub>, 红外表征结果如图 4 所示。

由图 4 可知, PF<sub>改</sub> 在  $1\,292 \text{ cm}^{-1}$  处有 C—O 伸缩振动的弱吸收峰、在  $1\,597 \text{ cm}^{-1}$  处有 —CONH<sub>2</sub> 振动吸收峰; PF<sub>改-O<sub>2</sub></sub> 在  $1\,647 \text{ cm}^{-1}$  的特征峰明显, 证明其含有苯醌, 同时在  $1\,726 \text{ cm}^{-1}$  处也有 C=O 伸缩振动吸收峰<sup>[19-20]</sup>; PF<sub>改</sub> 本身的淡黄色加上苯醌的红色最后显橙红色。这与观察到的现象相同。而且整体颜色改变均匀, 可知 PF<sub>改</sub> 在发泡过程中改性剂与树脂充分混合, 制得的 PF<sub>改</sub> 较为稳定且均匀。由于

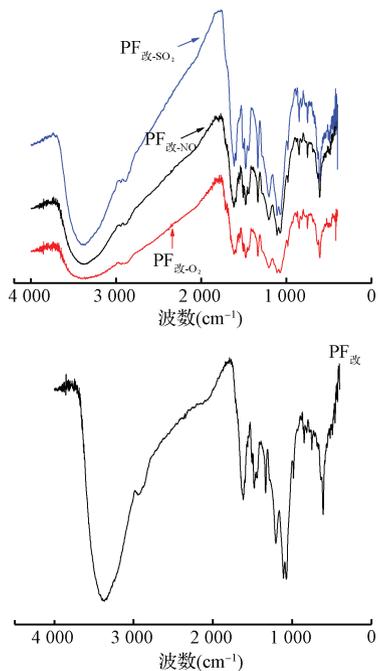


图 4 PF<sub>改</sub> 在不同气氛下的红外对比图

Fig. 4 IR spectra of PF<sub>modified</sub> in different gas

PF<sub>改-O<sub>2</sub></sub> 在制备的过程中添加了改性剂,所以颜色比 PF<sub>自-O<sub>2</sub></sub> 深一些。

PF<sub>改-NO</sub> 和 PF<sub>改-SO<sub>2</sub></sub> 红外图上负载上的表面活性部位的部分含氧官能团—C(=O)OR 会和 NO 发生化学反应。虽然表面负载的官能团能与 SO<sub>2</sub> 和 NO 气体反应并生成新物质,但是所生成的新物质均为无色化合物,不会对 PF<sub>改</sub> 造成颜色的改变。

PF<sub>外</sub> 在制备过程中添加了碱性品绿,所以红外表征中能检测到 Ph-NH<sub>2</sub>; PF<sub>改</sub> 的 C—N 和—CONH<sub>2</sub> 是由于在制备过程中添加了尿素改性而形成的,羧基(—COOH)是由于添加了丙烯酸而附载上去的; 3 种泡沫在氧化环境中苯酚会被氧化为含有羰基(—C=O)的苯醌。

在 O<sub>2</sub> 气氛下反应 3 h 后,PF 表面的酚羟基被氧化为苯醌,造成所有 PF 整体颜色均有变红;PF<sub>外</sub>、PF<sub>自</sub> 和 PF<sub>改</sub> 在 SO<sub>2</sub> 或 NO 气氛下均没有使酚羟基氧化为苯醌,所以颜色没有发生改变。由于制备 PF<sub>自</sub> 和 PF<sub>改</sub> 的树脂显黄色,所以发出来的泡体都带有浅黄色的底色。PF<sub>外</sub> 由于添加了碱性品绿,所以显绿色。

### 2.2 脱硫脱硝测试

取一定量 PF<sub>自</sub> 和 PF<sub>自-O<sub>2</sub></sub> 在 SO<sub>2</sub> 浓度为 1 200 × 10<sup>-6</sup>、NO 浓度为 600 × 10<sup>-6</sup>、8% H<sub>2</sub>O 和 6% O<sub>2</sub> 条件下测试脱硫脱硝效率。结果如图 5 和图 6 所示。

表 2 样品表面性质比较

Table 2 Comparison of sample surface properties

| 样品                             | 颜色 | 官能团                               |
|--------------------------------|----|-----------------------------------|
| PF <sub>外</sub>                | 绿  | —OH、—NH <sub>2</sub>              |
| PF <sub>自</sub>                | 浅黄 | —OH                               |
| PF <sub>改</sub>                | 黄  | C—N、—CONH <sub>2</sub> 、—OH、—COOH |
| PF <sub>外-O<sub>2</sub></sub>  | 棕  | —OH、—C=O、—NH <sub>2</sub>         |
| PF <sub>自-O<sub>2</sub></sub>  | 红  | —OH、—C=O                          |
| PF <sub>改-O<sub>2</sub></sub>  | 橘红 | —CONH <sub>2</sub> 、—C=O          |
| PF <sub>外-SO<sub>2</sub></sub> | 绿  | —OH、—NH <sub>2</sub>              |
| PF <sub>自-SO<sub>2</sub></sub> | 浅黄 | —OH                               |
| PF <sub>改-SO<sub>2</sub></sub> | 黄  | —CONH <sub>2</sub> 、—COOH         |
| PF <sub>外-NO</sub>             | 绿  | —OH、—NH <sub>2</sub>              |
| PF <sub>自-NO</sub>             | 浅黄 | —OH                               |
| PF <sub>改-NO</sub>             | 黄  | —CONH <sub>2</sub> 、—COOH         |

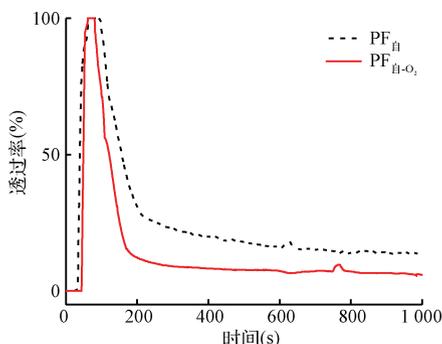


图 5 PF<sub>自</sub> 和 PF<sub>自-O<sub>2</sub></sub> 脱硫效率对比图

Fig. 5 Comparison of desulfurization efficiency between PF<sub>self</sub> and PF<sub>self-O<sub>2</sub></sub>

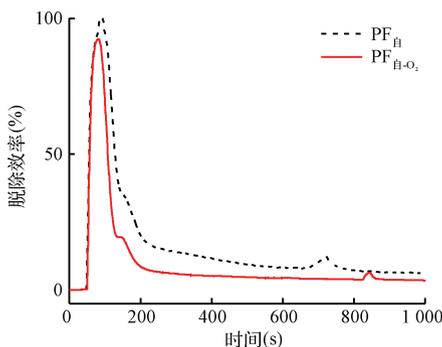


图 6 PF<sub>自</sub> 和 PF<sub>自-O<sub>2</sub></sub> 脱硝效率对比图

Fig. 6 Comparison denitration efficiency between PF<sub>self</sub> and PF<sub>self-O<sub>2</sub></sub>

由图 5 可知,稳定后空白酚醛泡沫的 SO<sub>2</sub> 脱除率高于氧化酚醛泡沫 SO<sub>2</sub> 的脱除率,空白酚醛泡沫 PF<sub>自</sub> 的 SO<sub>2</sub> 脱除率稳定在 12.1% 左右;氧化酚醛泡沫 PF<sub>自-O<sub>2</sub></sub> 的 SO<sub>2</sub> 脱除效率稳定在 5.7% 左右。

由图 6 可知,稳定后 PF<sub>自</sub> 的脱硝率高于 PF<sub>自-O<sub>2</sub></sub>, PF<sub>自</sub> 的脱硝率稳定在 7.2% 左右;PF<sub>自-O<sub>2</sub></sub> 的脱硝率稳定在 3.4% 左右。

苯酚的邻位和对位可被氧化生成羰基,产物生成邻位取代的邻苯醌和对位取代的对苯醌,再与泡沫体中的苯酚结合生成一种复杂的红色物质使酚醛泡沫整体显均匀的红色,邻苯醌的生成受热力学控制,所以在高温有氧环境下易生成大量邻苯醌,所以在发泡过程中泡体表面经常会呈现深红色;通过  $PF_{自}$  和  $PF_{自-O_2}$  的脱硫脱硝效率对比,可知苯酚被氧化生成的红色产物对脱硫脱硝有抑制作用;从苯醌的构造来看。其分子中既有羰基,又有碳碳双键和共轭双键,因此,可以发生羰基加成、碳碳双键加成以及共轭双键的 1,4-加成,苯醌是一种抗氧化剂<sup>[21]</sup>,因此,在脱硫脱硝过程中抑制  $SO_2$  氧化为氧化态  $SO_3$  进而被水合洗脱,同时,抑制  $NO$  被氧化为硝酸的酸酐而被洗脱下来,最终造成脱硫脱硝效率的下降。

为了提高酚醛泡沫材料的脱硫脱硝效率,对其进行负载有益官能团改性,通过制备  $PF_{改}$ ,引入有益含氮和含氧官能团来克服苯醌所含羰基造成的不利影响。在  $SO_2$  浓度为  $1\ 200 \times 10^{-6}$ 、 $NO$  浓度为  $600 \times 10^{-6}$ 、8%  $H_2O$  和 6%  $O_2$  条件下改性酚醛泡沫的脱硫脱硝效率如图 7 和图 8 所示。

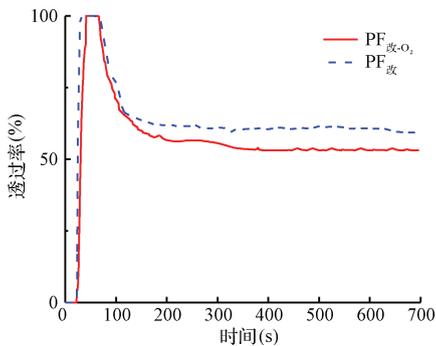


图 7  $PF_{改}$  和  $PF_{改-O_2}$  脱硫效率对比图

Fig. 7 Comparison of desulfurization efficiency between  $PF_{modified}$  and  $PF_{modified-O_2}$

由图 7 可知,  $PF_{改}$  脱硫效率最终稳定在 59.3% 左右,  $PF_{改-O_2}$  最终稳定在 53.2% 左右;脱硫效率下降了 6.1%。

由图 8 可知,  $PF_{改}$  脱硝效率最终稳定在 31.3% 左右,  $PF_{改-O_2}$  最终稳定在 26.4% 左右;脱硝效率下降了 4.9%。

虽然  $PF_{改-O_2}$  脱硫脱硝效率均比  $PF_{改}$  低,但对比  $PF_{自}$  和  $PF_{改}$  可知,脱硫效率仍提高 47.2%,脱硝效率提高了 24.1%;证明负载有益官能团能提高脱硫脱硝效率,同时改性后,氧化对脱硫脱硝的影响相对

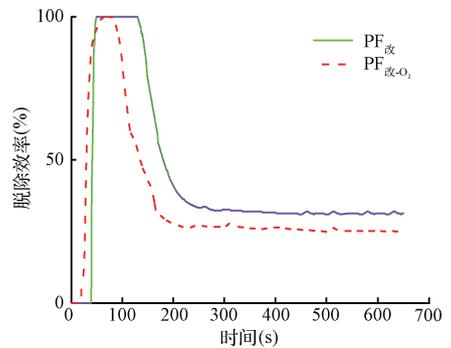


图 8  $PF_{改}$  和  $PF_{改-O_2}$  脱硝效率对比图

Fig. 8 Comparison of denitration efficiency between  $PF_{modified}$  and  $PF_{modified-O_2}$

减小。虽然羰基属于中性官能团,但是由于由酚羟基氧化成苯醌,从而使酚羟基转化为羰基,减少了对脱硝有利的酚羟基数量,同时,生成的羰基会阻碍  $SO_2$  在  $PF$  上的吸附,造成脱硫脱硝效率下降。综上分析表明,我们在制备酚醛泡沫材料的过程中,除了要引入有益含氮和含氧官能团外,还要防止酚醛泡沫被氧化,从而提高产品的脱硫脱硝效率。

### 3 结论

(1) 酚醛泡沫上存在的大量酚羟基,在氧化条件下,转化为苯醌,生成物中包含邻苯醌,邻苯醌为红色片状或棱晶,使  $PF$  整体均匀变红;  $PF_{外}$ 、 $PF_{自}$  和  $PF_{改}$  在只有  $SO_2$  和  $NO$  的气氛下颜色未发生改变,说明表面官能团未与还原性的  $SO_2$  和  $NO$  气体发生氧化反应生成苯醌。

(2) 氧化后  $PF$  脱硫脱硝效率均降低。因为苯醌可发生双键加成反应,强还原性的苯醌占据了酚醛泡沫表面活性位,抑制  $NO$  和  $SO_2$  催化氧化过程。

(3)  $PF_{改}$  和  $PF_{改-O_2}$  在改性过程中引入有益的含氮或含氧官能团后脱硫脱硝效率达到 59.3% 和 53.2%,有效提高脱硫脱硝效率,减少氧化对脱硫脱硝的影响。

### 参考文献

- [1] 路国忠,代德伟,吕懿训,等. 聚氨酯预聚体增韧酚醛泡沫保温板的性能研究. 墙材革新与建筑节能, 2014(8): 52-55  
Lu Guozhong, Dai Dewei, Lü Yixun, et al. The study of properties of Polyurethane prepolymer toughened with insulation board made of phenolic foam. Building Energy Saving, 2014(8): 52-55 (in Chinese)
- [2] 杨彦峰,何继敏,陈同海. 玻璃纤维/芳纶纤维混杂增

- 强酚醛泡沫的研究. 中国塑料, **2014**, 28(1): 17-21  
 Yang Yanfeng, He Jimin, Chen Tonghai. Research of glass fibers/aramid fibers hybrid-reinforced phenolic foam. China Plastic, **2014**, 28(1): 17-21 (in Chinese)
- [3] 刘金虎, 柳翱, 赵宝华, 等. 正硅酸乙酯水解 SiO<sub>2</sub> 改性酚醛泡沫的制备与表征. 化工新型材料, **2014**, 42(2): 108-110  
 Liu Jinhu, Liu Ao, Zhao Baohua, et al. Preparation and characterization of phenolic foams modified by SiO<sub>2</sub> particles formed by hydrolyzing of tetraethoxysilane (TEOS). New Chemical Materials, **2014**, 42(2): 108-110 (in Chinese)
- [4] 刘瑞杰. 腰果酚改性酚醛泡沫的制备与性能研究. 北京: 中国林业科学研究院硕士学位论文, **2013**  
 Liu Ruijie. Study on the preparation and properties of cardanol modified phenolic foam. Beijing: Master Dissertation of Chinese Academy of Forestry, **2013** (in Chinese)
- [5] 李红标, 张晓丹, 沈国鹏. 腰果酚改性焦油粗酚醛泡沫塑料的研究. 工程塑料应用, **2014**, 42(6): 7-12  
 Li Hongbiao, Zhang Xiaodan, Shen Guopeng. Study on cardanol modified tar crude phenol phenolic foam plastics. Engineering Plastics Application, **2014**, 42(6): 7-12 (in Chinese)
- [6] Ma Yufeng, Wang Chungpeng, Zang Wei, et al. Effects of eco-friendly halogen-free flame retardants on the properties of phenolic foams (PFs). Chemistry and Industry of Forest Products, **2013**, 33(2): 61-65
- [7] 马玉峰. 轻质阻燃酚醛泡沫材料的制备与构效关系研究. 北京: 中国林业科学研究院博士学位论文, **2013**  
 Ma Yufeng. Preparation and structure-property relationship of light and flame-retardant phenolic foams. Beijing: Doctor Dissertation of Chinese Academy of Forestry, **2013** (in Chinese)
- [8] 郑超, 李长彬, 吕占美, 等. 酚醛泡沫的发展现状及应用. 广州化工, **2011**, 39(7): 16-18  
 Zheng Chao, Li Changbin, Lü Zhanmei, et al. Development and application of phenolic foam. Guangzhou Chemical Industry, **2011**, 39(7): 16-18 (in Chinese)
- [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. 资源开发与市场, **2010**, 26(4): 341-342  
 Zhang Qiangbo, Huang Pan, Li Yueli, et al. ACF surface chemical functional groups' transformations and impact to desulphurization performance. Resource Development & Market, **2010**, 26(4): 341-342 (in Chinese)
- [10] 王维竹, 刘勇军, 范武波, 等. 活性炭纤维改性表面官能团脱硫作用. 化工新型材料, **2014**, 42(4): 182-184  
 Wang Weizhu, Liu Yongjun, Fan Wubo, et al. Desulfurization of surface functional groups for modification of activated carbon fiber. New Chemical Materials, **2014**, 42(4): 182-184 (in Chinese)
- [11] Raymundo Pinero E., Cazorla Amorós D., Salinas Martínez De Lecea C., et al. Factors controlling the SO<sub>2</sub> removal by porous carbons: Relevance of the SO<sub>2</sub> oxidation step. Carbon, **2000**, 38(3): 335-344
- [12] Li Na, Almarri M., Ma Xiaoliang, et al. The role of surface oxygen-containing functional groups in liquid-phase adsorptive denitrogenation by activated carbon. New Carbon Materials, **2011**, 26(6): 470-478
- [13] 毛炜坤, 鲁贞真, 涂秦霞, 等. 氮改性活性炭纤维的脱硫作用. 环境工程学报, **2011**, 5(4): 893-897  
 Mao Weikun, Lu Zhenzhen, Tu Qinxia, et al. Desulfurization process of nitrogen-containing activated carbon fibers. Chinese Journal of Environmental Engineering, **2011**, 5(4): 893-897 (in Chinese)
- [14] 文婕, 孙文晶, 杨文. 氧化改性活性炭吸附脱氮选择性研究. 功能材料, **2013**, 44(20): 2954-2958  
 Wen Jie, Sun Wenjing, Yang Wen. Effects of oxidative modification of carbon surface on selective removal of nitrogen compounds from model fuel. Journal of Functional Materials, **2013**, 44(20): 2954-2958 (in Chinese)
- [15] 张英杰, 李晓峰, 安燕, 等. 聚酰亚胺改性酚醛泡沫. 高分子学报, **2013**(8): 1072-1079  
 Zhang Yingjie, Li Xiaofeng, An Yan, et al. Polyimide modified phenolic foam. Acta Polymerica Sinica, **2013**(8): 1072-1079 (in Chinese)
- [16] 王斌, 李贺军, 张雨雷, 等. 硼改性酚醛泡沫复合材料的制备与性能研究. 中国材料进展, **2013**, 32(11): 641-645  
 Wang Bin, Li Hejun, Zhang Yulei, et al. Preparation and properties of boron-modified phenolic foams composites. Materials China, **2013**, 32(11): 641-645 (in Chinese)
- [17] 潘彦斌, 赵勇, 张福义. 红外指纹区特点及解析. 现代仪器, **2000**(1): 1-13  
 Pan Yanbin, Zhao Yong, Zhang Fuyi. IR fingerprint spectrum and its analyzing method. Modern Instruments Treatment, **2000**(1): 1-13 (in Chinese)
- [18] Shiner R. L., Hermann C. K. F., Fuson R. C., et al. The Systematic Identification of Organic Compounds. 8th ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., **2004**
- [19] 张西莹, 刘育红. 酚醛树脂/碳化硼/聚硼氮烷复合物的固化行为及其热解性能. 化工学报, **2014**, 65(8): 3268-3276  
 Zhang Xiying, Liu Yuhong. Curing and pyrolysis behavior of PF/B<sub>4</sub>C/PBZ composite. CIESC Journal, **2014**, 65(8): 3268-3276 (in Chinese)
- [20] 沈志伟, 朱志开, 车波, 等. 氧化石墨改性酚醛泡沫材料的制备及其表征. 中国塑料, **2013**, 27(5): 34-38  
 Shen Zhiwei, Zhu Zhikai, Che Bo, et al. Preparation and characterization of phenolic foam modified by graphene oxide. China Plastics, **2013**, 27(5): 34-38 (in Chinese)
- [21] 田亚赛. 极谱法测定痕量对苯醌. 辽宁科技学院学报, **2013**, 15(1): 4-5  
 Tian Yasai. Trace determination of pair quinone by polarography. Journal of Liaoning Institute of Science and Technology, **2013**, 15(1): 4-5 (in Chinese)