

水热合成锌锰基脱硫剂中晶体生长机制研究

武帅山¹, 孙阳杰¹, 牛芳芳¹, 王建成¹, 米杰¹, 冯宇^{1,2}

(1. 太原理工大学 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 山西 太原 030024;

2. 太原理工大学 煤科学与技术教育部重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要: 中高温煤气脱硫是实现煤炭清洁高效利用的关键技术之一。由金属氧化物脱硫反应动力学中硫化物生长扩散机理可知, 保持脱硫剂活性组分高分散和小尺寸有利于减小脱硫反应扩散传质阻力, 提高活性相利用率。采用不同种类锌盐和六亚甲基四胺 (HMTA) 在负载有 MnO_2 种子层的纳米纤维载体上水热合成了一系列锌锰复合氧化物脱硫剂。通过探讨反离子与锌锰氧化物晶粒尺寸的内在关系, 阐明了活性相晶体成核及生长机制。研究表明, 水热溶液中反离子对 Zn^{2+} 与 OH^- 络合缩合反应有显著的抑制作用, 反离子分别为 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 相比, 脱硫剂中 Mn_3O_4 晶相平均晶粒尺寸减小 39.2%, 活性相颗粒粒径减小 24.7%。同时, 脱硫测试表明, 脱硫剂 ZN@MCNFs 的总体活性组分利用率比 ZS@MCNFs 提高 7%。研究所阐明的锌锰基脱硫剂晶体生长机制, 为开发性能优异的金属氧化物脱硫剂提供了理论支撑。

关键词: 煤气脱硫; 水热合成; 晶体生长; 反离子; 硫化氢

中图分类号: TQ546.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2025)02-0123-10

Study of crystal growth mechanism in hydrothermal synthesis of zinc-manganese based desulfurization sorbent

WU Shuaishan¹, SUN Yangjie¹, NIU Fangfang¹, WANG Jiancheng¹, MI Jie¹, FENG Yu^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Key Laboratory of Coal Science and Technology, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Medium and high temperature gas desulfurization is one of the key technologies to realize the clean and efficient utilization of coal. The mechanism of sulfide growth and diffusion in the kinetics of metal oxide desulfurization reaction indicates that keeping the active component of desulfurization sorbent with high dispersion and small size is beneficial to reduce the diffusive and mass transfer resistance of the desulfurization reaction and to improve the utilization of the active phase. A series of zinc-manganese composite oxide desulfurization sorbent were hydrothermally synthesized using different types of zinc salts and hexamethylenetetramine (HMTA) on nanofiber supporter loaded with MnO_2 seed layer, and the nucleation and growth mechanisms of the active-phase crystals were elucidated by exploring the interrelationships between the type of counter-ion and the grain size of zinc-manganese oxides. It was shown that the counter-ion in hydrothermal solution have a significant inhibitory behavior for the complexation and condensation reaction of Zn^{2+} with OH^- . Compared with NO_3^- and SO_4^{2-} , the average grain size of Mn_3O_4 crystal phase in the desulfurization sorbent decreased by 39.2%, and the particle size of the active phase decreased by 24.7%. Meanwhile, desulfurization tests showed that the overall active component utilization of the desulfurization sorbent ZN@MCNFs was 7% higher than that of ZS@MCNFs . The crystal growth mechanism of zinc-manganese-based desulfurization sorbent elucidated by the research provides theoretical support for the development of metal oxide desulfurization sorbent with excellent performance.

Key words: gas desulfurization; hydrothermal synthesis; crystal growth; counter-ion; hydrogen sulfide

收稿日期: 2024-01-05; 策划编辑: 白娅娜; 责任编辑: 李雅楠 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.24010504

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (22378292、21908156); 青年人才托举工程资助项目 (2023QNRC001); 山西省应用基础研究计划资助项目 (202303021211072)

作者简介: 武帅山 (1999—), 男, 山西朔州人, 硕士研究生。E-mail: 2192834200@qq.com

通讯作者: 冯宇 (1991—), 男, 山西晋中人, 副教授, 博士。E-mail: fengyu@tyut.edu.cn

引用格式: 武帅山, 孙阳杰, 牛芳芳, 等. 水热合成锌锰基脱硫剂中晶体生长机制研究 [J]. 洁净煤技术, 2025, 31(2): 123-132.

WU Shuaishan, SUN Yangjie, NIU Fangfang, et al. Study of crystal growth mechanism in hydrothermal synthesis of zinc-manganese based desulfurization sorbent [J]. Clean Coal Technology, 2025, 31(2): 123-132.



0 引言

作为我国能源安全保障的压舱石,煤炭的清洁高效利用是双碳目标背景下推进降碳减污的重要途径^[1]。煤气化技术是煤炭清洁转化的关键技术之一,但是煤气化过程产生的 H_2S 会造成存储运输设备腐蚀和催化剂中毒等问题,因此,煤气中 H_2S 的高效脱除是煤气化技术应用的关键过程^[2]。

多年来,国内外学者对中高温煤气脱硫剂进行了广泛研究,特别是对金属氧化物脱硫剂最为深入。研究人员依据热力学原理和脱硫活性筛选出 11 种适用于中高温脱硫的金属元素,其单金属氧化物和复合金属氧化物均具有较高的硫容和脱硫反应速率^[3]。然而,研究表明,纯金属氧化物较差的孔隙结构不利于含硫气体在其内部扩散及与深层活性相充分反应,导致利用率低下且容易烧结团聚。对此,研究者们为改善脱硫剂的孔隙结构做了大量工作。一方面,通过模板剂合成有序或特定形状的多孔复合氧化物(如球状、蜂窝状、片层状类水滑石基复合金属氧化物^[4-6]),使更多活性位点暴露,增强化学反应性。另一方面,通过引入各型具有丰富孔结构的载体材料,如微孔材料(活性炭、ZSM-5)、介孔材料(改性半焦、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、SBA-15、MCM-41、KIT-6 等^[7,8])、大孔材料(3DOM^[9]、MAS-9)以及具有开放性孔结构的碳纳米纤维材料^[10],利用载体丰富的孔隙结构改善活性组分分散性,有助于降低含硫气体到达金属氧化物活性位点的扩散阻力。然而,金属氧化物与硫化氢在中高温下的反应是典型的气固非催化反应,该反应的实质是金属氧化物中的 O^{2-} (半径 0.140 nm)被硫化氢中的 S^{2-} 离子(半径 0.184 nm)置换的过程,该过程是脱硫剂活性组分粒径增大、孔隙不断减小和闭孔的过程,这导致脱硫剂内部孔道易堵塞,而合理控制活性组分晶粒尺寸可以削弱这种不利影响^[11]。

金属氧化物脱硫反应动力学中硫化物生长扩散机理认为,活性相以小颗粒或微晶粒子存在有利于气固界面的硫化反应和内扩散步骤。未反应收缩核模型中认为随着硫化反应的进行, H_2S 在气固界面解离并以离子迁移的形式克服晶格阻力向氧化物内核渗透,即内生长机理^[12-14];而表面更新理论认为,随着硫化过程进行,氧化物内核中的阳离子和 O^{2-} 通过硫化物层扩散到外表面,氧化物内核形成空腔,即外生长机理^[15-16]。两种机理都表明氧化物与 H_2S 反应的决速步由内扩散(孔扩散)或晶格扩散控制,因此控制金属氧化物较好分散性和较小的晶

粒尺寸对减小体相传质阻力和提高活性组分利用率更有利,同时可以有效缓解脱硫剂再生时活性组分团聚现象。LIU 等^[17]合成了一系列 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{KIT-1}$ 脱硫剂,在掺入稀土氧化物 CeO_2 后发现其可以很好地促进活性物质的分散并抑制晶体生长,这归因于 Ce^{3+} 离子通过晶格置换占据尖晶石的立方晶格中 Mn^{3+} 的位置产生晶格畸变,进而限制 ZnMn_2O_4 晶体生长。FENG 等^[18]的研究表明,在适宜的微波辐照温度下制备的氧化铁脱硫剂,由于脱硫剂体相内外的热梯度和晶粒成核生长的分子动能显著降低,获得了高孔隙结构和小尺寸晶粒,有助于提高吸附效率和脱硫反应性。课题组前期研究^[19]发现,在高锰酸钾活化的多孔碳纳米纤维(CNF)上负载 MnO_x 种子层后,再通过水热法将 ZnO 均匀锚定到 Mn/CNF 上可以得到具有较高穿透硫容和活性组分利用率的锌锰复合脱硫剂,但对于是否可以进一步控制晶粒尺寸以提高脱硫剂活性组分利用率及缓解其在再生过程中团聚问题还有待研究。SRIKANTH 等^[20]以不同种类锌盐和尿素为沉淀剂,通过均匀沉淀法合成 ZnO 前驱体。结果表明,合成过程中使用的阴离子类型会影响 ZnO 晶体的成核生长从而形成不同的尺寸和形状。ALENEZI 等^[21]将这种影响解释为反离子在晶体表面结合机制不同而导致其对不同极性面产生的封端效应和空间位阻有差异。

基于上述研究,本研究以预先合成的负载有 MnO_2 的碳纳米纤维为载体,使用不同种类锌盐水热合成锌锰复合氧化物脱硫剂。探究水热溶液中反离子类型对锌锰氧化物晶粒尺寸的影响规律及晶体生长机制,以期提高脱硫剂活性组分分散度和利用率,缓解再生时活性组分团聚现象,为高性能脱硫剂的构建提供理论指导。

1 试验

1.1 材料制备

脱硫剂载体合成过程:首先,采用 Stöber 法合成 SiO_2 纳米球,随后将 SiO_2 纳米球(质量分数为 24%)、PAN(质量分数为 8%)和 PVP(质量分数为 8%)在 DMF 中混合,在 60 °C 下搅拌 6 h 并超声 20 min 得到纺丝液;其次,通过静电纺丝获得 $\text{SiO}_2@\text{PAN}/\text{PVP}$ 复合纳米纤维膜,纺丝参数为:接收距离 10 cm、推注速度 0.1 mm/min、纺丝电压 10 kV/-2 kV、收集器转速 60 r/min;再次,将纤维膜在 250 °C 下预氧化 1 h,在 N_2 氛围中升温至 600 °C 碳化处理 1 h 后,浸泡在含有 3M NaOH 溶液的高压釜中,在 100 °C 下刻蚀 24 h 以除去 SiO_2 模板,洗涤干燥后得到镶嵌空心碳壳的碳纳米纤维

(CNFs), 然后置于 0.5 M KMnO_4 溶液中 30 min 进行活化处理, 洗涤至无色后干燥 10 h, 所得载体记为 MCNFs。

锌锰基脱硫剂制备过程: 将 0.01 M 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 ZnCl_2 以及 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 分别与 0.03 M HMTA 混合溶解在 50 mL 去离子水中, 再加入 2 mL 氨水得到水热溶液。将 MCNFs 和水热溶液转移高压釜中, 在 90 °C 下加热 24 h。冷却后, 用去离子水重复洗涤产物至溶液 pH = 7。最后, 将过滤产物在 60 °C 下干燥 12 h 获得的样品记为 ZR@MCNFs。其中, R 代表水热溶液中反离子类型, 将 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 ZnCl_2 以及 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 分别记为 N、A、C 以及 S。

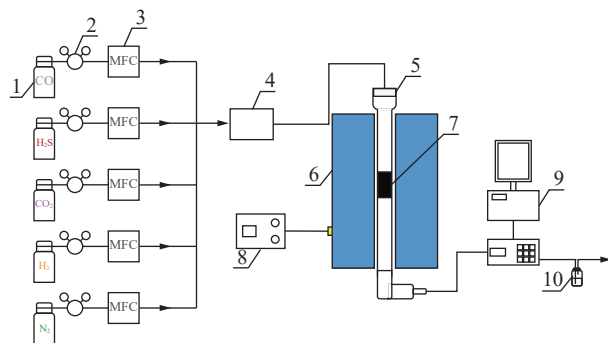
1.2 材料表征

采用 Rigaku D/max-2 500 型 X 射线衍射仪 (XRD, Cu $\text{K}\alpha$ 靶) 对脱硫剂晶体结构进行分析。采用 Micromeritics 3Flex 三站全功能型多用气体吸附仪 (美国) 对脱硫剂比表面积及孔隙结构进行检测, 样品的比表面积计算基于 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方程, 孔径分布基于 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 模型。采用 JSM-7900F 型 (日本) 扫描电子显微镜 (SEM) 对脱硫剂微观形貌和结构进行分析, 加速电压为 20 kV。采用 Tecnai G20 型 (美国) 场发射透射电子显微镜 (TEM) 对脱硫剂的微观结构进行表征, 并采用高分辨率透射电子显微 (HRTEM) 和 EDS mapping 分析样品的晶格条纹和元素分布。采用 Agilent 5 110 型 (美国) 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 对脱硫剂活性组分元素含量进行分析。采用 Bruker TENSORII 型傅里叶变换红外光谱仪 (德国) 对脱硫剂官能团和结构特性进行分析。采用 PHI 5000C 型 (日本) X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对脱硫剂元素化学价态进行分析, 所用射线源为 Al $\text{K}\alpha$ (1 486.6 eV)。

1.3 脱硫性能评价

脱硫评价装置如图 1 所示, 称取 0.1 g 脱硫剂, 填充至石英管 (内径 18 mm) 中央位置, 脱硫剂的上下层均铺有 Al_2O_3 微球 ($.5 \text{ cm}^3$), 随后将石英管置于固定床反应器中间, 在 N_2 氛围下 (进口气体流速为 150 mL/min) 以 10 °C/min 的速率升温至 500 °C 并保持恒定。然后调整入口气氛为模拟煤气 (18% CO 、10% H_2 、5% CO_2 、0.1% H_2S 、 N_2 为平衡气) 作为反应气体, 流速保持不变。采用配备火焰光度检测仪的 TXS-II 型微量硫分析仪 (山西天新分析仪器厂) 检测尾气中 H_2S 的含量。当出口 H_2S 浓度达到进口浓度的 30% 时记为脱硫剂的穿透点 1,

当出口 H_2S 浓度达到进口浓度的 90% 时终止实验, 此时记为脱硫剂的穿透点 2。相应时间下的穿透硫容量也描述为穿透点前 100 g 脱硫剂的吸附硫的质量, 文中未直接说明的硫容均默认为穿透点 2 对应硫容。理论穿透硫容计算方程式如下:



1-气瓶; 2-减压阀; 3-气体流量控制器; 4-气体混合器; 5-石英管; 6-电加热炉; 7-脱硫剂; 8-温度控制器; 9-气相色谱仪; 10-尾气处理装置

图 1 脱硫性能评价装置示意

Fig. 1 Schematic for desulfurization performance evaluation device

$$\text{硫容} = \frac{F \times 10^{-3} \times M_s \times \int_0^{\text{BT}} (C_0 - C) dt \times 10^{-6} \times 100\text{g}}{V_m \times M_{\text{sorbent}}} \quad (1)$$

式中: F 为模拟煤气的流量, mL/min; M_s 为 S 的摩尔质量, 32 g/mol; V_m 为气体在 25 °C 和 101.325 kPa 下的摩尔体积, 24.5 L/mol; C_0 和 C 分别表示 H_2S 的进出口浓度, cm^3/m^3 ; M_{sorbent} 为脱硫剂的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 ZR@MCNFs 脱硫剂物相及结构分析

图 2 为不同种类锌盐水热制备出的 ZR@MCNFs 脱硫剂的 XRD 谱图。结果显示, 所有样品在 $2\theta = 29.9^\circ$ 、 35.3° 、 4.0° 、 5.2° 、 56.7° 和 6.3° 处均出现 Mn_3O_4 (PDF#13-0162) 的特征峰, 对应于 Mn_3O_4 的 (220)、(311)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 晶面, 同时在 $2\theta = 24.3^\circ$ 、 $.2^\circ$ 和 36.1° 处出现的弱衍射峰, 归属于 ZnMnO_3 (PDF#28-1468), 对应其 (102)、(104) 和 (110) 晶面。表明不同样品中的活性组分晶型一致。其中, ZS@MCNFs 的峰型更加尖锐, 结晶度更好。

使用 Scherrer 公式对 Mn_3O_4 的 (311) 晶面进行平均晶粒尺寸分析, 发现不同样品晶粒从大到小排序为: ZS@MCNFs > ZC@MCNFs > ZA@MCNFs > ZN@MCNFs, Mn_3O_4 的平均晶粒尺寸由 9.7 nm 减小至 5.9 nm。这表明反离子类型不会影响脱硫剂活性相晶体组成, 但会使其晶体粒径明显变化, 而晶粒越小对脱硫反应中 H_2S 的体相传质过程更有利。据

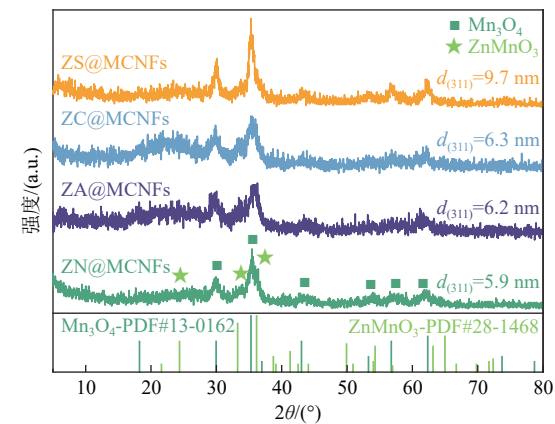


图2 ZR@MCNFs 脱硫剂的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of ZR@MCNFs

分析,碳纳米纤维经过 KMnO_4 活化后,表面生成了锚定牢固的 MnO_2 种子层。在水热过程中 MnO_2 会历经多个还原步骤完成晶相转变,首先由表面质子化转化成中间相 MnOOH ,随后一部分还原为具有尖晶石结构的 Mn_3O_4 晶体并析出^[22],同时,经过 Zn^{2+} 和 OH^- 络合缩合反应生成的 ZnO 附着于种子层上,随着反应进行, ZnO 与中间相形成具有面心立方晶格的钛铁矿 ZnMnO_3 ^[23-24]。从 XRD 谱图中衍射峰强度表明生成 Mn_3O_4 的反应为主要反应,其纳米晶体生长较为充分,晶型更加完整, ZnMnO_3 特征峰较弱,可能因为含量较低所致。

ZR@MCNFs 脱硫剂的红外光谱如图 3 所示。

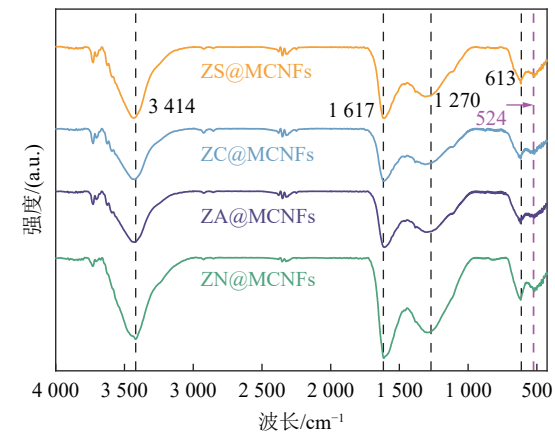


图3 ZR@MCNFs 脱硫剂的红外光谱图

Fig. 3 FT-IR spectras of ZR@MCNFs

由不同种类锌盐水热制备脱硫剂的特征吸收峰位置形态相同。其中,位于 3414 cm^{-1} 附近的强吸收峰由结晶水 O-H 键的伸缩振动引起;而在 1617 、 1270 cm^{-1} 处的峰分别为碳纤维载体活化氧化产生的 C=O 、自身 C-C 的伸缩振动吸收峰 $\nu_{(\text{C=O})}$ 和 $\nu_{(\text{C-C})}$ 。此外,在 613 、 524 cm^{-1} 处的弱吸收峰可能与 Mn-O 以及 Zn-O 的振动耦合有关^[25]。这表明水热过程中不同反离子类型不会引起脱硫剂成键及化学官能团

的改变,仅通过影响活性相粒径提升脱硫性能。

2.2 ZR@MCNFs 脱硫剂形貌及元素分布

由图 4 中 ZR@MCNFs 脱硫剂的 SEM 和 TEM 图可以看出,不同种类锌盐水热制备的脱硫剂其载体形态及活性组分负载状态未显示出明显差异。整体上,脱硫剂活性组分以纳米微晶形态均匀覆盖并锚定在整个碳纳米纤维载体表层,分散程度较高,未观察到明显的聚集现象。

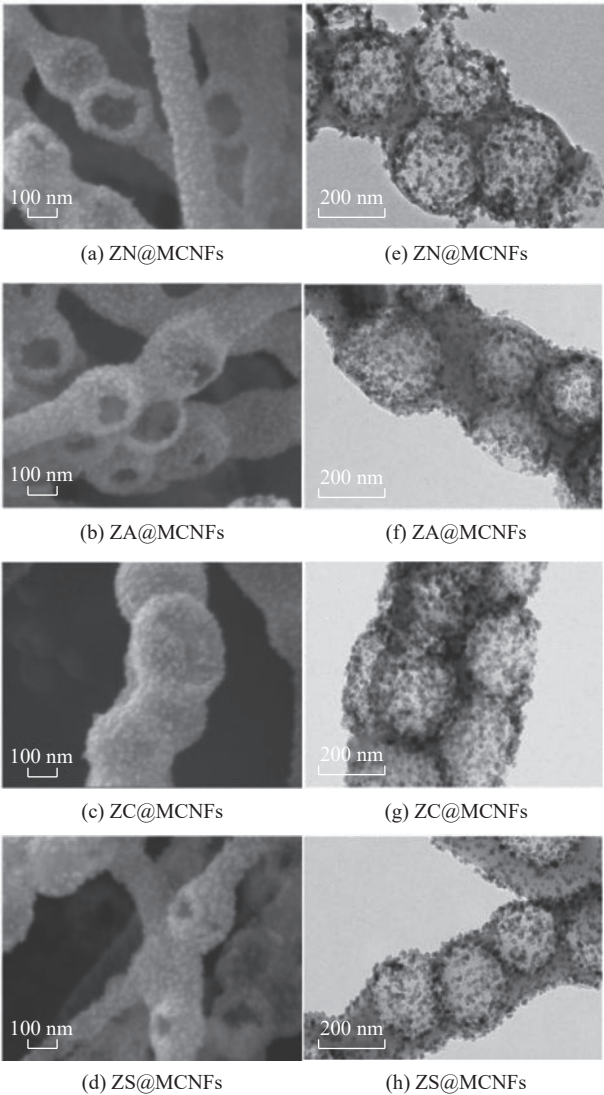


图4 SEM 和 TEM 图

Fig. 4 SEM and TEM images

此外,从 ZR@MCNFs 脱硫剂的 EDS mapping 图中能够观察到, Zn 、 Mn 和 O 元素均沿着碳纳米纤维载体表面,特别是空心碳壳边缘及连接处均匀分布(图 5),且三者分布位置的高度重叠印证了活性组分为锌锰元素的混合相,这与 XRD 分析结果一致。其中,ZN@MCNFs 脱硫剂中 Zn 、 Mn 含量明显偏低。

为了阐明水热时相变过程及反离子对晶体成核

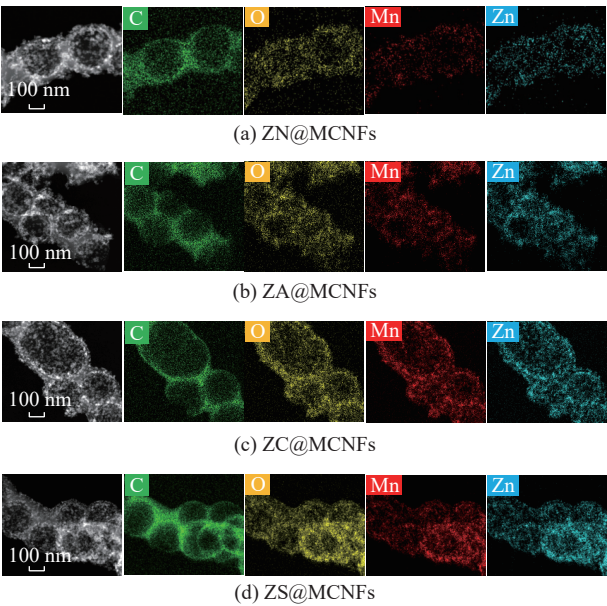


图 5 EDS Mapping 图
Fig. 5 EDS Mapping images

生长的影响，结合 TEM 图对脱硫剂活性组分颗粒粒径进行统计分析，粒径从大到小依次为：ZS@MCNFs>ZC@MCNFs>ZA@MCNFs>ZN@MCNFs，由 1.9 nm 减小至 10.5 nm（图 6）。结合 XRD 结果

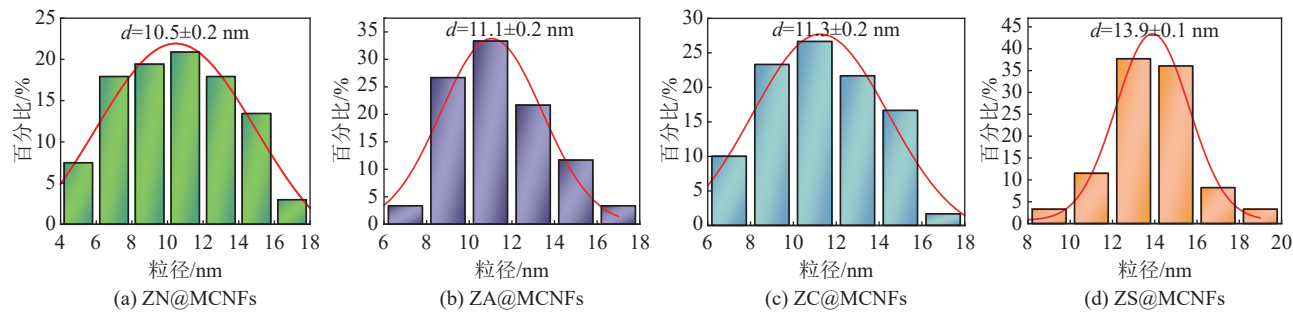


图 6 颗粒粒径分布图
Fig. 6 Particle size distribution diagrams

由上述成核生长机理分析可知，溶液中游离 Zn^{2+} 和反离子的丰度是 ZnO 快速异质成核、 MnO_2 晶相能否转变为尺寸较大的 Mn_3O_4 晶体及活性组分能否在载体上均匀锚定的关键。不同锌盐在溶液中结晶难易程度存在差异，其难度从大到小依次为： ZnSO_4 、 ZnCl_2 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 。具体来说， Zn^{2+} 以较低的解离常数从 ZnSO_4 缓慢释放， ZnO 成核速度较慢；同时硫酸根离子负电荷数多于其他离子，其对 OH^- 的供应所产生的空间位阻效应更显著^[28]，因此脱硫剂 ZS@MCNFs 中 Mn_3O_4 相晶体生长最好。综上所述， Mn_3O_4 晶体的生长周期与 ZnO 晶核生长速率呈反比，吸附在 Mn_3O_4 晶体上 ZnO 晶核生长速率越慢，对 Mn_3O_4 晶体生长的抑

可知，由此统计的 Mn_3O_4 平均晶粒尺寸略大，这归因于 ZnMnO_3 和无定形 ZnO 的存在使得颗粒尺寸增加。反离子为 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 时相比， Mn_3O_4 平均晶粒尺寸和活性相颗粒粒径分别减小 39.2% 和 24.7%。

从热力学角度分析，在过饱和度较低的水热环境中，基底表面发生异质成核（能垒低）优先于液相中均质成核（能垒高）^[26]。在本水热反应中，由中间相还原生成的 Mn_3O_4 具有八面体结构，为 ZnO 晶核生成提供更丰富的交互反应界面。而 ZnO 在基底上的异质成核速度直接影响 Mn_3O_4 晶粒的纳米尺度。此外，整个过程中反离子虽然不参与化学反应，但它们会调节聚集在活性颗粒上的电荷状态，从而调节晶体生长速率和形态。在 ZnO 和中间相形成 ZnMnO_3 反应中，需要溶液中 Zn^{2+} 与 OH^- 持续络合形成初始晶核并生长成细小 ZnO 纳米晶体，基于降低表面积和能量状态的热力学趋势，小纳米晶体经过奥斯瓦尔特熟化形成较大聚集团簇^[27]。此时反离子体现出独特的封端效应，一方面其吸附于晶核和纳米晶体表面会阻碍 OH^- 的供应，中断连续成核过程；另一方面也会抑制小纳米晶体的聚集，这也是 SEM 图中没有观察到明显颗粒团簇的原因。

制作用越弱， Mn_3O_4 相粒径越大。

对 TEM 图中所标注方框区域进行高分辨率拍摄，得到了脱硫剂活性组分晶体的晶格条纹信息，如图 7 所示。脱硫剂 ZN@MCNFs、ZA@MCNFs、ZC@MCNFs 和 ZS@MCNFs 均出现 Mn_3O_4 和 ZnMnO_3 各自晶面对应的晶格间距。其中， Mn_3O_4 的（220）面的晶格间距分别为 0.298 1、0.300 2、0.298 6 和 0.298 5 nm； Mn_3O_4 的（311）晶面的晶格间距分别为 0.253 8、0.254 4、0.258 2 和 0.254 8 nm； ZnMnO_3 的（110）面的晶格间距分别为 0.247 4、0.249 2、0.248 5 和 0.249 2 nm^[29]。以上结果表明不同反离子类型对脱硫剂晶体物相组成及晶体生长方向影响很小。

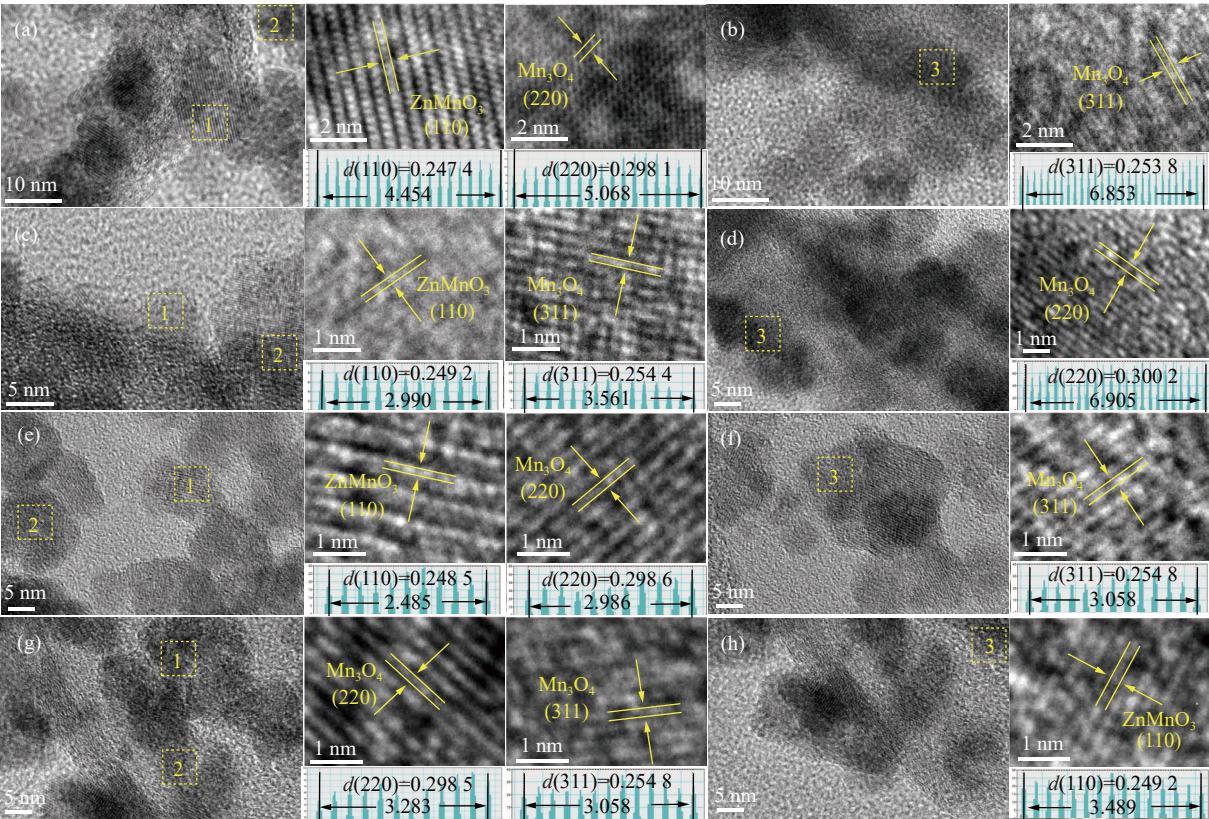


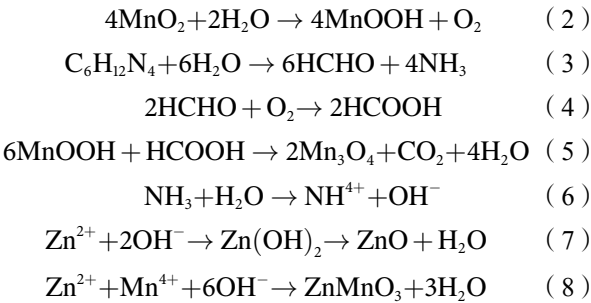
图7 HRTEM 图
Fig. 7 HRTEM images

2.3 ZR@MCNFs 脱硫剂元素价态及含量

ZR@MCNFs 脱硫剂的 XPS 总谱如图 8a 所示。所有样品均出现了 C、N、Mn、O 和 Zn 元素谱峰，且不同样品之间相同元素特征峰的强度较为接近。对 ZR@MCNFs 中 C 1s、N 1s、O 1s、Mn 2p 和 Zn 2p 的高分辨率 XPS 光谱进行分峰拟合，结果如图 8b-f 所示。可以看出，ZA@MCNFs、ZC@MCNFs 和 ZS@MCNFs 中 Mn 2p 和 Zn 2p 的拟合峰与 ZN@MCNFs 相似，其中 Mn 2p_{3/2} 的峰可分为 3 个拟合峰，分别归属于 Mn²⁺、Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺。从拟合峰面积比例可以看出锰元素主要以 Mn²⁺ 和 Mn³⁺ 存在，且 Mn²⁺/Mn³⁺ 的占比接近 1 : 2^[30]，印证了 Mn₃O₄ 的存在，而 Mn⁴⁺ 峰面积最小，证实了 XRD 中 ZnMnO₃ 含量较低所致的衍射峰强度弱这一现象。此外，在 Zn 2p 光谱中可以观察到 Zn 2p_{3/2} 和 Zn 2p_{1/2} 的双峰谱线，表明 ZR@MCNFs 中锌元素的氧化态均为 Zn²⁺。同时，ZR@MCNFs 的 O 1s 光谱中均含有 Mn-O-Mn (Mn-O-C)、Zn-O、O-C=O 和 H₂O 对应特征峰，并且这 4 个拟合峰的结合能和强度高度相似，没有发生明显的位移，表明水热过程中反离子类型变化基本不影响活性组分晶粒中的晶格氧和氧缺陷。同时，ZR@MCNFs 的 C 1s 和 N 1s 光谱中分别对应 C-C、C=N 和 O-C=O

(图 8e) 和吡啶 N、吡咯 N、石墨 N (图 8f)，其结合能和强度同样基本类似。

基于上述表征结果及分析并结合文献描述^[31]，确定水热过程中的主要化学反应如下：



通过 ICP-OES 测试分析得到了 ZR@MCNFs 脱硫剂中的锌、锰元素及总体活性组分的含量 (表 1)。其中，按样品中锌锰元素总含量排序为：ZS@MCNFs>ZC@MCNFs>ZA@MCNFs>ZN@MCNFs，该结果与 ZR@MCNFs 的 EDS mapping 规律及活性组分颗粒粒径的大小顺序均一致。结合反应方程式及前文分析认为，由于 ZS@MCNFs 在水热过程中 Mn₃O₄ 晶体生长受到 ZnO 成核速度的制约较弱，使得其晶粒粒径最大^[32]。同时，其在水热过程中为 ZnO 晶核生长提供更多的锚定位点，提高了 ZnMnO₃ 含量。另外，从锌元素高于锰元素相对含量占比表明仍有部分锌元素以无定形 ZnO 的形式高

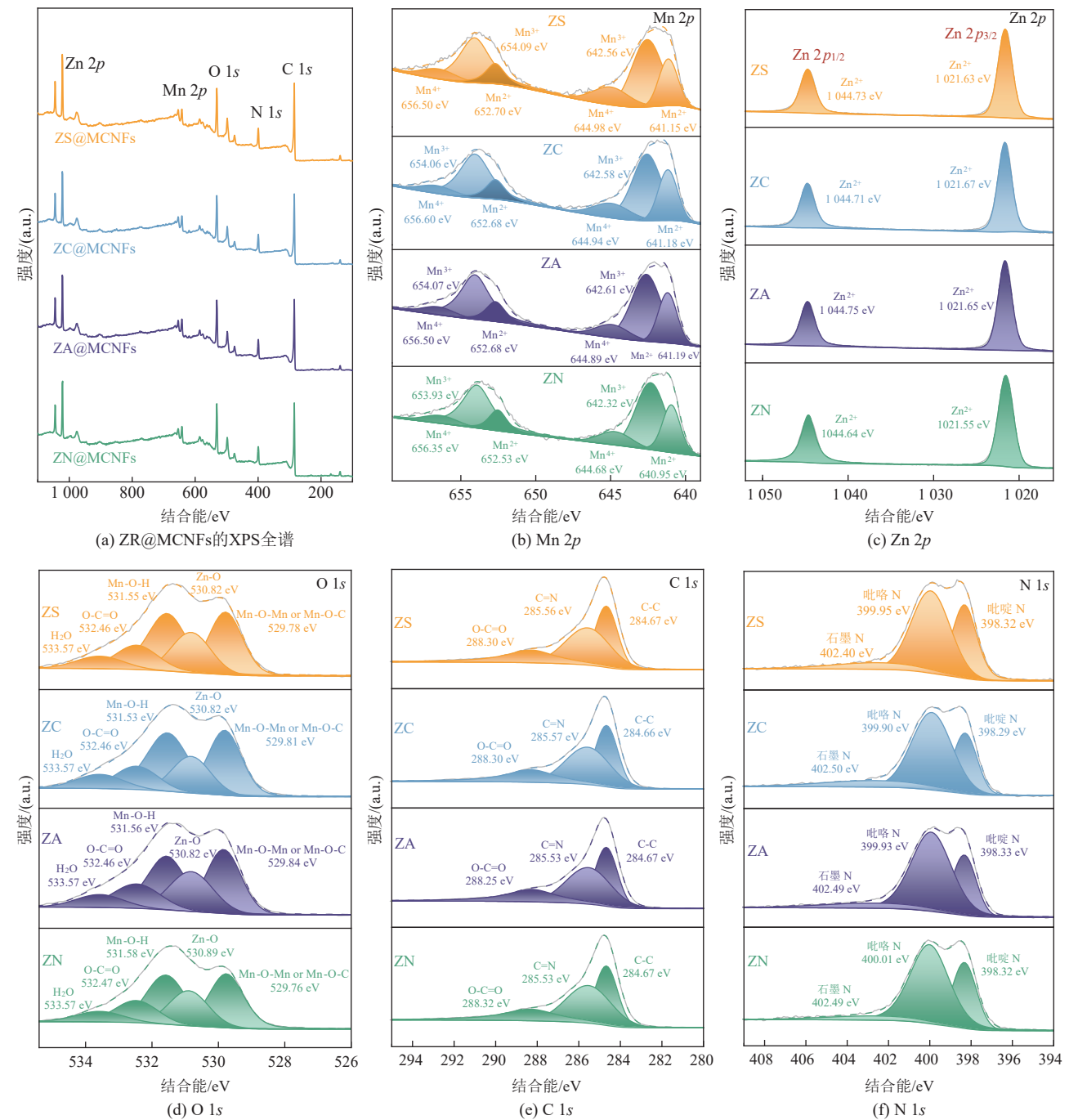


图 8 XPS 全谱和高分辨率 XPS 谱图

Fig. 8 XPS spectrum and high-resolution XPS spectra

表 1 ZR@MCNFs 中 Mn 和 Zn 的质量分数			
Table 1 Mass fraction of Mn and Zn in ZR@MCNFs			
脱硫剂	Mn	Zn	总和
ZN@MCNFs	9.6	1.6	.2
ZA@MCNFs	1.1	15.3	27.4
ZC@MCNFs	1.2	15.4	27.6
ZS@MCNFs	1.3	16.5	28.8

度分散在载体表面。

2.4 ZR@MCNFs 脱硫剂的织构性质

图 9a 为 ZR@MCNFs 脱硫剂的 N₂ 吸附-脱附等温曲线, 根据 IUPAC 分类, 不同脱硫剂的 BET 等温线均被归类为 IV 型并具有 H4 型滞后环。

由图可知, 4 组曲线均在较低的相对压力下 ($P/P_0 < 0.1$) 快速上升, 符合 Langmuir 单分子层吸附特性, 表明存在一定数量的微孔; 在 P/P_0 为 0.4-1.0 范围内出现的滞后环由载体上中空碳壳间的狭缝状介孔结构引起^[33]。可以看出, ZS@MCNFs 在低相

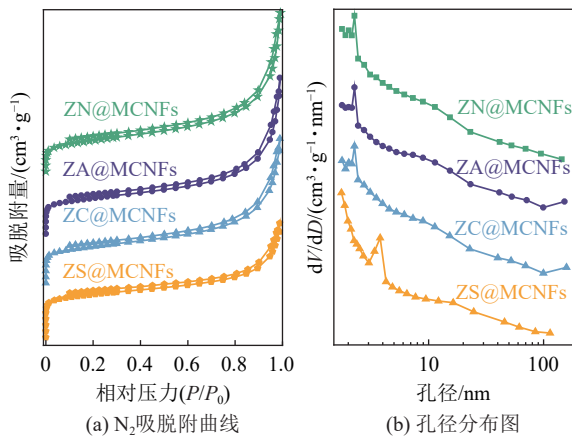


图 9 ZR@MCNFs 脱硫剂

Fig. 9 ZR@MCNFs

对压力下的吸附量最高，表明其微孔数量高于其它三种脱硫剂。由表 2 得出 4 种脱硫剂中微孔提供的比表面积占整体的比例，从大到小为 ZS@MCNFs、ZC@MCNFs、ZA@MCNFs、ZN@MCNFs，分别为 60.3%、48.3%、48.1% 和 34.1%，这归因于在使用 KMnO₄ 对载体活化时形成部分微孔，同时水热过程中伴随晶体生长，颗粒与载体之间及颗粒之间会产生大量新的微孔，使用不同反离子对于新微孔的产生影响显著。由图 9b 可以看出不同脱硫剂仍有部分孔的孔径分布在 2-50 nm 之间，这也佐证了脱硫剂的介孔特征。此外，随着 4 种脱硫剂的比表面积和微孔体积增加，总孔体积和平均孔径逐渐减小，而 ZS@MCNFs 中分布在 2~4 nm 之间介孔数量明显增多，这表明活性相颗粒粒径越大，介孔结构会更加丰富。这可为脱硫产物提供更多存储空间，减弱硫化后的体积膨胀效应。

表 2 ZR@MCNFs 脱硫剂的孔结构参数

Table 2 Pore structure parameters of ZR@MCNFs

脱硫剂	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	微孔面积/ (m ² ·g ⁻¹)	总孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	微孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均 孔 径/nm
ZN@MCNFs	150.16	51.24	0.311	0.027	14.07
ZA@MCNFs	164.43	79.14	0.306	0.042	15.00
ZC@MCNFs	168.03	81.14	0.285	0.043	1.37
ZS@MCNFs	188.78	11.83	0.227	0.060	11.82

2.5 ZR@MCNFs 脱硫性能研究

将制备的 ZR@MCNFs 脱硫剂在 500 ℃ 下进行了脱硫性能测试。如图 10 所示，4 种不同锌锰基脱硫剂的硫化样的 XRD 谱图中均在 2θ = 26.5°、28.2°、30.1°、46.8°、51.1°和 55.6°处出现强衍射峰，分别归属于 (Zn, Mn)S (PDF#11-0513) 的 (100)、

(002)、(101)、(110)、(103) 和 (112) 晶面。经脱硫反应后 Mn₃O₄ 和 ZnMnO₃ 特征峰全部消失，表明脱硫剂中活性组分在脱硫后均完全转变为硫化物。

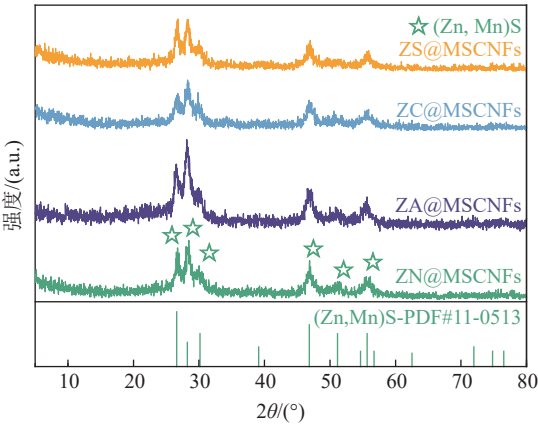


图 10 ZR@MCNFs 脱硫后的 XRD 谱图

Fig. 10 XRD patterns of ZR@MCNFs after desulfurization

由上述表征分析得出如下反应方程式：

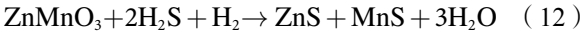
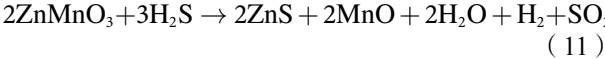
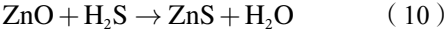
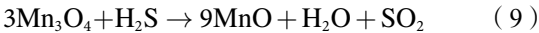


图 11 和图 12 分别为 ZR@MCNFs 脱硫剂在两个穿透点的穿透曲线和硫容，其硫容顺序从大到小为：ZS@MCNFs>ZC@MCNFs>ZA@MCNFs>ZN@MCNFs，与活性组分负载量的顺序一致，其中 ZS@MCNFs 脱硫剂穿透硫容最大为 10.92 g 硫/100 g 脱硫剂。通过对脱硫剂系列表征发现，水热合成双金属氧化物脱硫剂过程中，反离子类型的改变不会影响锌锰氧化物物相组成且未额外引入新的基团，仅通过影响 ZnO 成核生长过程控制 MnO_x 的在水热溶液中的晶相转变和逸散，从而控制活性物种晶粒大小及负载量，同时改善其分散程度和孔隙特征。

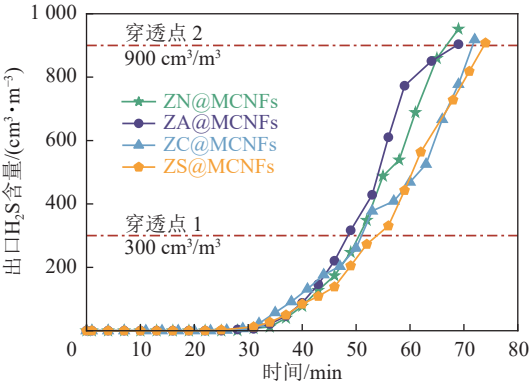


图 11 ZR@MCNFs 脱硫剂的穿透曲线

Fig. 11 Breakthrough curves of ZR@MCNFs

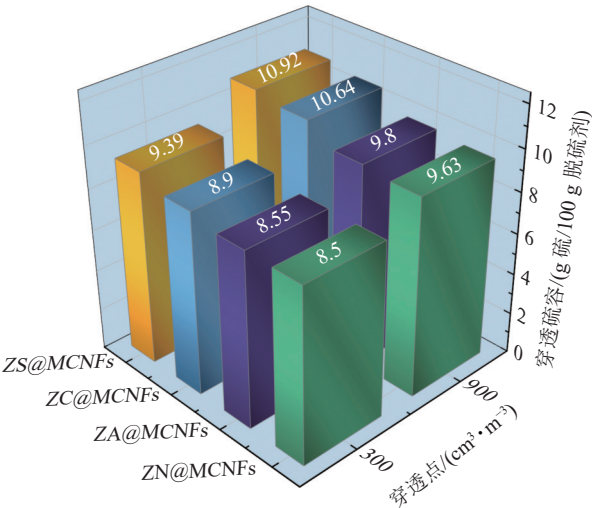


图 12 ZR@MCNFs 脱硫剂的穿透硫容图

Fig. 12 Breakthrough sulfur capacity of ZR@MCNFs

根据脱硫反应方程及利用率计算公式，得出 ZS@MCNFs、ZC@MCNFs、ZA@MCNFs 以及 ZN@MCNFs 脱硫剂的活性组分利用率分别在 66-68%、67-69%、62-64% 和 73-75% 范围内。与 ZN@MCNFs 相比，其余 3 种脱硫剂的活性组分利用率都较低，特别是 ZN@MCNFs 与 ZS@MCNFs 相比，活性组分利用率提高 7% 左右，这是因为活性组分颗粒粒径逐渐减小，依据脱硫反应动力学， S^{2-} 穿过表面硫化物层，克服晶格扩散阻力向氧化物内核渗透阻力减小，利用率提高。其中，ZA@MCNFs 比 ZC@MCNFs 粒径小 0.2 nm 左右，利用率却下降 5%；同时，ZS@MCNFs 比 ZC@MCNFs 的粒径大 6 nm 左右，利用率仅下降 1%。这可能是因为 MnO_x 晶体上吸附的无定形 ZnO 含量增多，进一步改善了双金属氧化物之间的协同作用，弥补了部分因颗粒粒径变大对总体活性组分利用率带来的负面影响。脱硫测试结果表明，保证双金属氧化物更小的晶粒尺寸可以显著提升脱硫剂利用率，同时，在一定程度上可能缓解后续再生过程中脱硫剂活性组分团聚问题。

3 结 论

- 1) 通过在水热法合成锌锰氧化物脱硫剂的过程中改变水热溶液中反离子类型，可以在不改变载体结构及官能团、活性组分物相组成及元素价态的条件下实现对锌锰双金属氧化物晶粒尺寸的调控，同时改善脱硫剂分散程度及孔隙结构。
- 2) 反离子以特殊的封端效应制约 ZnO 异质成核速度，进而影响种子层中 MnO_x 的晶相转变及生长析出。使用不同反离子时，水热溶液中游离 Zn^{2+} 的丰度和生成的晶体表面电荷分布状态不同；

当反离子为 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 时， Mn_3O_4 晶相平均晶粒尺寸和活性相颗粒粒径分别减小了 39.2% 和 24.7%。

3) 通过表征发现，脱硫剂中活性组分以细小纳米晶体高度分散在载体上，有效减弱了脱硫反应过程中的体积膨胀效应。脱硫性能测试表明，晶粒尺寸的减小会降低离子扩散阻力，提高脱硫反应速率。其中，脱硫剂 ZN@MCNFs 的总体活性组分利用率比 ZS@MCNFs 提高了 7%。

参考文献 (References) :

[1] 潘月军. 新形势下我国煤炭资源高效清洁利用途径分析 [J]. 洁净煤技术, 20, 29(S2): 807-809.

PAN Yuejun. Analysis on the approaches of efficient and clean utilization of China's coal resources under the new situation[J]. Clean Coal Technology, 20, 29(S2): 807-809.

[2] 陈阳, 杨芊. “双碳”背景下现代煤化工高质量发展研究 [J]. 煤炭加工与综合利用, 2022(1): 50-54.

CHEN Yang, YANG Qian. Research on high-quality development of modern coal chemical industry under background of “double carbon” [J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization, 2022(1): 50-54.

[3] 上官炬, 常丽萍, 苗茂谦. 气体净化分离技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 201.

[4] ZHAO Sunzheng, YI Honghong, TANG Xiaolong, et al. Mechanism of activity enhancement of the Ni based hydrotalcite-derived materials in carbonyl sulfide removal[J]. Materials Chemistry and Physics, 2018, 205: 35-4.

[5] YIN Shuangtao, LI Jin, ZHANG Hui. Hierarchical hollow nanostructured core@shell recyclable catalysts $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{/LDH@Au}_{25-x}$ for highly efficient alcohol oxidation[J]. Green Chemistry, 2016, 18(21): 5900-5914.

[6] 白天昊, 王晓雯, 杨梦滋, 等. 类水滑石衍生锌基氧化物高温煤气脱硫过程中 COS 释放行为及其抑制研究 [J]. 化工学报, 20, 74(4): 1772-1780.

BAI Tianhao, WANG Xiaowen, YANG Mengzi, et al. Study on release and inhibition behavior of COS during high-temperature gas desulfurization process using Zn-based oxide derived from hydrotalcite[J]. CIESC Journal, 20, 74(4): 1772-1780.

[7] HUSSAIN MURID, ABBAS NASEEM, FINO DEBORA, et al. Novel mesoporous silica supported ZnO adsorbents for the desulfurization of biogas at low temperatures[J]. Chemical Engineering Journal, 201, 188: 222-.

[8] 胡程程. 固相合成氧化锌/改性半焦中高温煤气脱硫剂及其性能的研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2014. HU Chengcheng. Solid-phase synthesis and performance of ZnO/modified semi-coke sorbent for hot coal gas desulfurization. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2014. [补充英文翻译].

[9] LI Lu, ZHANG Hongbo, ZHOU Pin, et al. Three dimensional ordered macroporous zinc ferrite composited silica sorbents with promotional desulfurization and regeneration activity at mid-high temperature[J]. Applied Surface Science, 2019, 470: 177-186.

- [10] 冯宇, 张鑫, 张曼, 等. 静电纺丝纤维对煤基气体污染物脱除研究进展[J]. 化工学报, 2021, 72(08): 3933–3945.
FENG Yu, ZHANG Xin, ZHANG Man, et al. Research progress on the removal of coal based gas pollutants by electrospun fibers[J]. CIESC Journal, 2021, 72(08): 3933–3945.
- [11] RU Ziwei, ZHANG Xin, ZHANG Man, et al. Bimetallic-MOF-derived $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ /carbon nanofiber composited sorbents for high-temperature coal gas desulfurization[J]. Environmental Science & Technology, 20, 56(23): 17288–17297.
- [12] BABE CELINE, TAYAKOUT-FAYOLLE MELAZ, GEANTET CHRISTOPHE, et al. Crystallite size effect in the sulfidation of ZnO by H_2S : Geometric and kinetic modelling of the transformation[J]. Chemical Engineering Science, 201, 82: 73–8.
- [13] SUN Jian, MODI SHRUTI, LIU Ke, et al. Kinetics of zinc oxide sulfidation for packed-bed desulfurizer modeling[J]. Energy & Fuels, 2007, 21(4): 1863–1871.
- [14] 杨超. 多孔纳米氧化锌基常温精脱硫剂制备及构效关系[D]. 太原: 太原理工大学, 2021. YANG Chao. Preparation of porous nano ZnO based room temperature deep desulfurizer and its structure-activity relationship. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2021. [补充英文翻译].
- [15] NEVEUX LAURE, CHICHE DAVID, BAZER-BACHI DELPHINE, et al. New insight on the ZnO sulfidation reaction: Evidences for an outward growth process of the ZnS phase[J]. Chemical Engineering Journal, 201, 181: 508–515.
- [16] SADEGH-VAZIRI RAMIAR, BABLER, MATTHAUS U. Numerical investigation of the outward growth of ZnS in the removal of H_2S in a packed bed of ZnO[J]. Chemical Engineering Science, 2017, 158: 328–339.
- [17] LIU Qiang, ZHANG Zhaoifei, LIU Binsi, et al. Rare earth oxide doping and synthesis of spinel ZnMn_2O_4 /KIT-1 with double gyroidal mesopores for desulfurization nature of hot coal gas[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 237: 855–865.
- [18] FENG Yu, WANG Jiancheng, HU Yongfeng, et al. Microwave heating motivated performance promotion and kinetic study of iron oxide sorbent for coal gas desulfurization[J]. Fuel, 2020, 267: 117215.
- [19] FENG Yu, ZHANG Man, SUN Yangjie, et al. Porous carbon nanofibers supported Zn@MnO_x sorbents with high dispersion and loading content for hot coal gas desulfurization[J]. Chemical Engineering Journal, 20, 464: 142590.
- [20] SRIKANTH CHAMARTHI K, JEEVANANDAM P. Effect of anion on the homogeneous precipitation of precursors and their thermal decomposition to zinc oxide[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 486(1–2): 677–684.
- [21] ALENEZI MOHAMMAD R, ALSHAMMARI ABDULLAH S, ALZANKI TALAL H, et al. ZnO nanodisk based UV detectors with printed electrodes[J]. Langmuir, 2014, 30(13): 3913–3921.
- [22] ASHOKA S, NAGARAJU G, CHANDRAPPA G T. Reduction of KMnO_4 to Mn_3O_4 via hydrothermal process[J]. Materials Letters, 2010, 64(22): 2538–2540.
- [23] YE Xiatong, SHIMOKAWA KOHEI, KEZUKA YUTO, et al. Mg-Zn-Mn oxide systems for a rechargeable Mg-battery cathode[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 20, 127(11): 5210–5218.
- [24] FERNÁNDEZ J F, CABALLERO A C, VILLEGAS M, et al. Structure and magnetism in the Zn-Mn-O system: A candidate for room temperature ferromagnetic semiconductor[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26(14): 3017–3025.
- [25] YAO Wei, ZHAO Mengqiang, DAI Yi, et al. Micro-/ mesoporous zinc-manganese oxide/graphene hybrids with high specific surface area: A high-capacity, superior-rate, and ultralong-life anode for lithium storage[J]. ChemElectroChem, 2017, 4(1): 230–235.
- [26] 廖亚龙. 柔弹性锆基纤维材料的构建及其消解化学毒剂性能研究[D]. 上海: 东华大学, 20.
LIAO Yalong. Construction of flexible and elastic zirconic fibrous materials and their applications in eliminating chemical warfare agents. Shanghai: Donghua University, 20.
- [27] KIRIARACHCHI HIRAN D, ABOUZEID KHALED M, Bo Longli, et al. Growth mechanism of sea urchin ZnO nanostructures in aqueous solutions and their photocatalytic activity for the degradation of organic dyes[J]. ACS Omega, 2019, 4(9): 14013–14020.
- [28] Cui Shicai, Zhang Dafeng, Pu Xipeng, et al. Effects of anion on the morphologies of ZnO synthesized by an aqueous solution method[J]. Advanced Materials Research, 2011, 284: 781–785.
- [29] Xu Jiaying, Zhang Hao, Wang Ruofeng, et al. Delicate control of multishelled Zn-Mn-O hollow microspheres as a high-performance anode for lithium-ion batteries[J]. Langmuir, 2018, 34(4): 1242–1248.
- [30] JU JI YOUNG, JI SEULGI, UNITHRATTIL SANJITH, et al. Rational design of electrochemically active polymorphic MnO_x/rGO composites for Li^+ -rechargeable battery electrodes[J]. Ceramics International, 2019, 45(7): 9522–9528.
- [31] Li Haifeng, Su Sheng, Hu Song, et al. Effect of preparation conditions on $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ sorbent for H_2S removal from high-temperature synthesis gas[J]. Fuel, 2018, 223: 115–124.
- [32] VAN RIJT MARK M J, OOSTERLAKEN BERNETTE M, JOOSTEN RICK R M, et al. Counter-ion influence on the mechanism of HMTA-mediated ZnO formation[J]. CrystEngComm, 2020, 22(35): 5854–5861.
- [33] Chen Youlin, Ma Cheng, Wu Yue, et al. Efficient removal of H_2S with zinc oxide/nitrogen-doped ordered mesoporous carbons at room temperature[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 20, 333: 11171.