

浸渍活性炭脱除含硫气体研究进展

赵朝成 常化振

(中国石油大学(华东)化学与化工学院)

摘 要 介绍了近年来国内外浸渍活性炭脱除含硫气体的研究进展。讨论了活性炭表面特性对脱硫的影响,并从改变孔径分布、孔容积,引入杂原子,改变表面 pH 和增大硫容量等方面进行了探讨。通过浸渍可以改善活性炭的孔径分布和表面化学环境,增大硫容量,提高催化性能和转化效率。目前研究的热点是新的制备活性炭的原料和新浸渍剂,指出目前该领域存在的问题是活性炭再生困难,再生后脱硫能力恢复较少。

关键词 活性炭 改性浸渍 含硫气体 脱硫

0 引 言

含硫气体(含 H_2S 、 SO_2 、硫醚、硫醇等)毒性大,普遍有恶臭气味,可造成酸雨危害,一直是脱臭、酸雨的主要控制对象。我国政府一直在加强制定规范,限制含硫气体排放到空气中。《恶臭污染物排放标准》(GB 14554—1993)规定了8种恶臭污染物质,其中有5种是含硫气体^[1]。由于其沸点低和易挥发的性质,脱硫成为含硫气体污染治理的难点。

活性炭孔径分布广,比表面积大,对许多污染物都有吸附作用。活性炭本身有催化氧化作用,在脱硫方面的应用已有几十年的历史。利用一定的溶液浸渍活性炭,可以大大改善其脱硫性能。浸渍碱(NaOH , KOH , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , 氨)等可提高对 H_2S 和甲硫醇的吸附能力;浸渍Ca、V、Cu等的盐溶液有利于去除 SO_2 。通过浸渍可以改善活性炭的孔径分布和表面化学环境,增大硫容量,提高催化性能和转化效率^[2~14]。目前,浸渍活性炭(Impregnated Activated Carbon, IAC)脱硫在天然气脱硫、污水厂尾气处理、烟气脱硫领域已有广泛的应用^[3]。

本文介绍了近年来国内外IAC处理含硫气体的研究进展。总结了不同来源活性炭及炭表面特性对脱硫效率和硫容量的影响,重点对不同浸渍剂及浸渍剂浓度改性效果进行了讨论,分析了目前该领域存在的问题及发展趋势。

1 活性炭浸渍改性

活性炭改性可以通过浸渍和热处理(氧化和炭材

料的加热处理)等方法实现。浸渍活性炭改性是指在一定溶液中浸渍活性炭负载金属化合物或引入杂原子而改变炭的表面性质^[4]。研究表明,浸渍改性的活性炭在一定程度上性能好于热处理过的活性炭^[5,6]。

表1为浸渍活性炭脱硫过程中使用的不同浸渍剂。表2为脱硫效果较好的浸渍剂。

M. C. Macías-Pérez等^[7]研究了物理掺合、湿浸渍、旋转蒸发器浸渍、杂合和离子交换等不同方法制备活性炭负载CaO吸附剂,低温下脱除 SO_2 ,结果表明:制备方法影响钙的负载量和分布,两者都与 SO_2 的脱除效果有关。H. Fortier等^[8]研究发现预先浸湿再反复负载 K_2CO_3 (最多三次)的活性炭吸附容量远远高于完全浸泡的活性炭,特别是负载 K_2CO_3 12%以上时吸附容量高出70%。因此,改变浸渍方法可能合成具有差异很大催化性质的物质。

2 浸渍改性效果分析

浸渍改性的目的主要是改变炭的表面性质和增大硫容量。

2.1 改变表面性质

2.1.1 孔径分布和孔容积

研究发现^[9,10]大量的微孔和小的中孔,结合相对较窄的孔尺寸分布对吸附 H_2S 氧化的产物—— SO_2 有决定性的作用。足够接纳表面官能团的大孔和具有相当低压力水膜的小孔存在的共同作用,有助于 H_2S 的氧化。E. Raymundo-Piñero等人^[11]报道孔容积和孔径分布对炭催化活性有重要影响,炭吸附和氧化 SO_2 容量

表 1 IAC 脱硫过程中使用的不同浸渍剂

	浸渍剂	研究者	所处理的含硫气体
过渡金属	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Chen-Chia Huang ^[14]	H_2S
	V_2O_5 , Fe_2O_3 , CuO	Hui-Hsin Tseng	SO_2
	CeO_2 , CuO , CuCe	Wey, M. Y	SO_2
	Ba, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb 和 V 的盐类及它们两两混合	Carabineiro	SO_2
	V	S. V. Mikhailovsky ^[13]	H_2S
	V_2O_5	H. Kamata	SO_2
	Fe^{3+}	Kinya Sakanishi, T. Nakamura ^[5]	H_2S , COS , H_2S
	Cu	Danh Nguyen-Thanh ^[12]	H_2S
	MnO_2	A. H. Miguel	硫醇
碱改性	KOH	Jia Guo ^[6]	H_2S
	NaOH , Na_2CO_3 , KOH 和 K_2CO_3	Chen-Chia Huang ^[14]	H_2S
	Na_2CO_3	谭小耀等	H_2S
	NaOH	Andrey Bagreev	H_2S
	CaO , $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	M. C. Macías-Pérez 等 ^[7]	SO_2
	K_2CO_3	H. Fortier ^[8]	SO_2
	氨	J. P. Boudou	SO_2 和 H_2S
氧化改性	HNO_3	Foad Adib 等, Tang Qiang	H_2S , SO_2
	HNO_3 或过硫酸铵	Andrey Bagreev 等	H_2S
联合改性	Na_2CO_3 和 KOH	J. L. Zhu	SO_2
	HNO_3 氧化+锌	M. P. Cal	H_2S
	三聚氰胺和尿素+热处理	Andrey Bagreev	H_2S
	HNO_3 氧化+高温	Dmitrii V. Brazhnyk ^[4]	H_2S
	KOH +热处理	Laure Meljac	H_2S

和孔容积有关, 孔径 7Å 时效果最佳。

文献^[12]报道木质活性炭被铁、锌和铜盐浸渍改性, 减小了孔隙度, 特别是微孔的容积。这是由于物质稀释作用和小孔内吸附/二次吸附金属所致。炭在过渡金属溶液中浸渍改变了催化活性和对硫氧化物和单质硫的选择性^[13]。

2.1.2 引入杂原子

一般认为, 含氧官能团使炭表面呈酸性, 含氮官能团使表面呈碱性。Svetlana Bashkova 等^[9]研究发现相当数量的碱性官能团和高表面反应能力, 对于 H_2S 氧化产物的保留十分重要。 H_2S 穿透容量和炭的选择性值取决于炭的含氮量, 含氮量越高, 穿透容量越大。Jia Guo 等^[6]认为由于氧官能团的存在, H_2S 被氧化成 S 。

E. Raymundo-Piñero 等^[11]认为含氮官能团是吸附和氧化 SO_2 的活性位。表面 N 的存在增加了催化活

性, 在不同的 N 官能团中, 嘧啶氮在反应中活性最高。类嘧啶官能团增加活性炭的催化活性, 可能与 N 官能团改变炭表面碱度和孔结构有关。表面氧官能团对 SO_2 氧化有抑制效应。

Chen-Chia Huang 等^[14]的研究表明, 炭含有无机物杂质(硅石, 氧化铝, 铁氧化物, 氧化钙和氧化镁)时可以作为催化剂催化氧化 H_2S , 且在有氧气存在时生成硫。

Chen-Chia Huang 等^[14]认为硝酸铜浸渍活性炭分四步: ①硝酸铜溶解在水中形成 Cu^{2+} 和 NO_3^- 离子溶液; ②活性炭浸入溶液中, AC 表面的负电荷吸引溶液中的 H^+ 使溶液 pH 上升; ③ $\text{Cu}(\text{II})$ 被 AC 吸引并与羟基结合形成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$; ④最后 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉积在 AC 外表面和孔内。浸渍后 AC 的比表面积和孔容略有下降。浸渍硝酸铜过程中沉积在活性炭上的铜可能是 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 。

表 2 脱硫效果较好的浸渍剂

污染物	浸渍剂	研究者	结 论
SO ₂	V ₂ O ₅ , Fe ₂ O ₃	Hui-Hsin Tseng	对焚烧炉烟道气中的 SO ₂ 有很高的活性
	CeO ₂	M. Y. Wey	CeO ₂ /AC > CuO/AC > CuCe/AC
	V, Cu 混合物	S. A. C. Carabineiro	
	5% V ₂ O ₅	H. Kamata	初始去除率 100%, 穿透时间大于 100min
	Ca (CH ₃ COO) ₂	M. C. Macías-Pérez ^[7]	
	12% K ₂ CO ₃	H. Fortier ^[8]	
	HNO ₃	Tang Qiang	颗粒活性炭 SO ₂ 吸附容量高于未浸渍炭
	4.0% Na ₂ CO ₃ + 2.5% KOH	J. L. Zhu	穿透容量达 5.8g (NO + SO ₂) / 100g 吸附剂
H ₂ S	FeCl ₃	T. Nakamura, Chen-Chia Huang ^[14]	
	V	S. V. Mikhalovsky ^[13]	在高于硫的熔点温度下很有效且单质硫收率高
	NaOH	Chen-Chia Huang ^[14]	NaOH > Na ₂ CO ₃ > KOH > K ₂ CO ₃
	10% NaOH	Andrey Bagreev	穿透容量增加了 4~5 倍
	6% Na ₂ CO ₃	谭小耀等	以 0.1% 的 TS3 作添加剂时硫容量可达 53%
	HNO ₃ 氧化 + 惰性气体高温处理 (800~1000℃)	Dmitrii V. Brazhnyk 等 ^[4]	增加催化剂氧化的活性
	蒸汽活化 + HNO ₃ 氧化 + 浸渍锌	M. P. Cal 等	
	含氮化合物浸渍 + 850℃ 热处理	Andrey Bagreev	除 H ₂ S 的能力是未改性样品的 10 倍还多
COS, H ₂ S	Fe	Kinya Sakanishi 等 ^[5]	

J. P. Boudou^[15]等研究发现 800℃ 下用氨/水蒸气处理活性炭纤维布料改进了其脱 H₂S 和 SO₂ 的性能, 原因是引入了氮表面官能团, 扩展微孔隙和改善了表面氧官能团分布。

2.1.3 改变表面 pH

表面 pH 值决定着生成的产物。对于 H₂S 来讲, 氧化产物和穿透容量受活性炭表面平均 pH 影响很大。酸性环境下炭的硫容量小; 碱性环境下硫容量大。Foad Adib 等认为在酸性范围内 pH 升高 0.5 能使 H₂S 穿透容量增加 15 倍, 硫氧化物的生成量减少 1/3。据文献报道, 为了保证从气相中有效去除 H₂S, 其 pH 值需高于 5。Andrey Bagreev 等认为, 选择去除 H₂S 的未浸渍炭应该选择描述表面酸度的参数, 例如 pH, 酸性官能团的数目, 表面官能团氧含量等。

浸渍碱可以增大活性炭的 pH, 使 H₂S 更容易解离。但碱负载量很高时只聚集在活性炭的外表面, 因为浓度高的碱液无法进入尺寸较小的孔^[8]。文献报道^[13]经 KOH 浸渍的表面官能团主要是吡喃酮 (环酮) 和其他吡喃的酮类衍生物等碱性基团。Dmitrii V. Brazhnyk

等^[4]报道, 经硝酸氧化后活性炭碱性官能团和酸性官能团的数量都会增加。水蒸汽活化过程中生成了含氧官能团, 表面含氧官能团影响 SO₂ 的吸附。Jia Guo 等^[6]认为经 40% H₂SO₄ 浸渍的样品中氧官能团可能主要有酚、羧酸 (闭合后就是羧酸酐) 和羰基官能团 (单独存在或排列在一起的类醌结构)。

2.2 增大硫容量

未浸渍活性炭氧化 H₂S 时生成的硫沉积在孔隙进口, 使吸附作用无法利用里面的空间, 硫容量较小^[3]。

研究表明, 经浸渍改性特别是碱浸渍后活性炭的硫容量都有不同程度增加, 负载碱量越多, 吸附容量越大。例如, 经含氮化合物改性并 850℃ 热处理的活性炭 H₂S 穿透容量增加 10 倍以上^[10]。研究发现, 浸渍 KOH 后沉积在纤维上的 KOH 遇到 CO₂ 在室温下反应生成 KHCO₃, 热处理过程中分解生成 K₂CO₃。K₂CO₃ 和 H₂S 溶解在纤维表面形成的水膜中。然后碳酸根离子和 H₂S 分子一起反应几乎全部生成 HS⁻。结果浸渍纤维吸附硫化氢的能力非常高, 而活性炭纤维本身吸附的 H₂S

很少。这可能是浸渍剂的催化作用使得产物硫沉积在表面,逐渐填充孔隙空间和孔入口。但浸渍剂存在一个最佳浓度,超过后硫容量下降,原因可能是浓度高的碱液无法进入尺寸较小的孔,碱只聚集在活性炭的外表面。

此外,含硫气体浓度越低,吸附剂容量越大^[3]。值得一提的是,Jia Guo等人^[6]基于Freundlich等温线提出一种粒内Knudsen扩散模型,该模型可以用于预测H₂S的吸附量。

3 结束语

3.1 发展趋势

新的制备活性炭的原料和新浸渍剂是研究的热点。Andrey Bagreev等研究发现污水污泥制得的肥料经硫酸处理并于N₂保护下600℃以上高温活化后具有吸附/氧化H₂S的效果。Jianying WANG等研究发现:负载钴(Co)的ACF表现出了最好的活性,45℃下在SO₂/O₂/H₂O/N₂气流中216h仍可保持SO₂去除率87%以上。

3.2 存在问题

目前,IAC脱硫已在天然气脱硫、污水厂尾气处理、烟气脱硫等领域进行了工业应用。存在的关键问题是活性炭再生困难,再生后脱硫能力恢复较少。活性炭价格昂贵,床层气体阻力大,废气中灰尘堵塞问题限制了活性炭催化剂脱硫的应用。碱浸渍活性炭还有燃点较低的缺点。脱硫机理,不同表面官能团在脱硫过程中的作用及最佳工艺条件等都还需深入研究。

参 考 文 献

- [1] 恶臭污染物排放标准 (GB 14554—1993)
- [2] Steijns M., Berks F., Verloop A., et al. The mechanism of the catalytic oxidation of hydrogen sulfide. *J Catal*, 1976, 42:87~95
- [3] 肖永厚,王树东,袁权. 浸渍活性炭脱除硫化氢研究进展. *化工进展*, 2006, 25(9):1025~1030
- [4] Dmitrii V. Brazhnyk, Yuri P. Zaitsev, et al. Oxidation of H₂S on activated carbon KAU and influence of the surface state. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 70(1~4):557~566
- [5] Kinya Sakanishi, Zhiheng Wu, Akimitsu Matsumura. Simultaneous removal of H₂S and COS using activated

carbons and their supported catalysts. *Catalysis Today*. 2005, 104(1):94~100

- [6] Jia Guo, Ye Luo, Aik Chong Lua, et al. Adsorption of hydrogen sulphide (H₂S) by activated carbons derived from oil-palm shell. *Carbon*, 2007, 45(2):330~336
- [7] M. C. Macías-Pérez, A. Bueno-López, M. A. Lillo-Ródenas, et al. SO₂ retention on CaO/activated carbon sorbents. Part I: Importance of calcium loading and dispersion. *Fuel*, 2007, 86(5):677~683
- [8] H. Fortier, C. Zelenietz, T.R. Dahn. SO₂ adsorption capacity of K₂CO₃-impregnated activated carbon as a function of K₂CO₃ content loaded by soaking and incipient wetness. *Applied Surface Science*, 2007, 253(6):3201~3207
- [9] Svetlana Bashkova, Frederick S. et al. Activated carbon catalyst for selective oxidation of hydrogen sulphide: On the influence of pore structure, surface characteristics, and catalytically-active nitrogen. *Carbon*, 2007, 45(6):1354~1363
- [10] Foad Adib, Andrey Bagreev, Teresa J. Bandosz. Effect of surface characteristics of wood-based activated carbons on adsorption of hydrogen sulfide. *J. Coll. & Inter. Sci.*, 1999, 214(2):407~415
- [11] E. Raymundo-Piñero, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano. The role of different nitrogen functional groups on the removal of SO₂ from flue gases by N-doped activated carbon powders and fibres. *Carbon*, 2003, 41(10):1925~1932
- [12] Danh Nguyen-Thanh, Teresa J. Bandosz. Activated carbons with metal containing bentonite binders as adsorbents of hydrogen sulfide. *Carbon*, 2005, 43(2):359~367
- [13] S. V. Mikhalovsky, Yu. P. Zaitsev. Catalytic properties of activated carbons I. Gas-phase oxidation of hydrogen sulphide. *Carbon*, 1997, 35(9):1367~1374
- [14] Chen-Chia Huang, Chien-Hung Chen, Shu-Min Chu. Effect of moisture on H₂S adsorption by copper impregnated activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136(3):866~873
- [15] J. P. Boudou, M. Chehimi, E. Broniek. Adsorption of H₂S or SO₂ on an activated carbon cloth modified by ammonia treatment. *Carbon*, 2003, 41(10):1999~2007

(收稿日期 2008-05-30)

(编辑 李娟)