

活性炭基脱硫剂的制备及性能研究

周维奇, 费雯婷, 孙同华

(上海交通大学 环境科学与工程学院, 上海 200240)

摘要: 为考察活性炭(AC)脱硫剂对H₂S吸附去除性能的影响,以活性炭为载体,采用浸渍法制备负载氢氧化钠(NaOH)和铜酞菁(CuPc)的活性炭基脱硫剂。实验得到各对照组AC的H₂S穿透时间和饱和硫容的变化规律。结果显示,负载质量分数为0.025%~0.250%的CuPc可以在一定程度上提高活性炭的穿透硫容,但饱和硫容与空白组相比没有明显差异;负载质量分数为10%的NaOH,活性炭的穿透时间为180 min,饱和硫容达到789.7 mg/g,比空白组提高了60%;负载10%的NaOH和0.250%的CuPc,AC的穿透时间为230 min,饱和硫容为730.0 mg/g,比单独负载10%的NaOH穿透时间提高20%。

关键词: 活性炭; 铜酞菁; 氢氧化钠; 脱硫

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2013.03.026

中图分类号: TG174.1; X701.3 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2013)03-0107-06

Preparation and Performance Study of Activated Carbon Based Desulfurizers

ZHOU Wei-qi, FEI Wen-ting, SUN Tong-hua

(School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The influence activated carbon desulfurizers on H₂S adsorption were studied. Activated carbon based desulfurizers were prepared by AC immersion with NaOH and CuPc. The penetration time of H₂S and the saturated sulfur capacity variation regulations were obtained from experiments. The results showed that loading 0.025%~0.250% CuPc can improve the penetration time; however the saturated sulfur capacity doesn't have any significant differences compared to the blank; when loading 10% NaOH, the penetration time is 180 min and the saturated sulfur capacity is 789.7 mg/g, which is 60% higher than the blank; loading 10% NaOH and 0.250% Co(NO₃)₂, the saturated sulfur capacity of AC is 730.0 mg/g and the penetration time of AC is 230 min, which 20% than which of 10% NaOH.

Key words: activated carbon; copper phthalocyanine(CuPc); NaOH; desulfurization

硫化氢(H₂S)是一种有毒有害气体,具有臭鸡蛋气味,主要存在于天然气、焦炉煤气和石油裂解气中^[1-2]。常压状态下,H₂S气体呈酸性,会造成设备腐蚀^[3],引起催化剂中毒,其燃烧产生的SO₂还会造成

收稿日期: 2013-01-21

基金项目: 国家自然科学基金(No. 41173108)

作者简介: 周维奇(1988—),男,湖北天门人,硕士研究生,主要研究方向为大气污染防治。

大气污染^[4]。因此,必须对H₂S浓度进行严格限制,一些常见可燃气在使用前必须经过脱硫处理,例如规定天然气中的H₂S质量浓度须小于5 mg/m³。

活性炭(AC)是一种人工多孔材料,由于其具有高比表面积,加上原料丰富和成本低廉等特点,被广泛运用于污水和废气的处理等领域^[5-6]。在废气处理上,活性炭常被运用于吸附降解硫化氢^[7]。然而,活性炭本身吸附硫化氢的能力较弱,往往需要负载一些催化剂以提高其吸附催化活性。常见的负载催化剂^[8-10]有KOH,NaOH,Na₂CO₃及金属盐等。其中,负载碱性物质可以与硫化氢进行反应,明显提高活性炭的化学吸附作用^[11];金属盐则可以改变活性炭的内部微孔结构和化学性质,同时具备良好的催化氧化功能,从而加快脱硫反应速度和提高脱硫性能^[12-15]。酞菁是一种具有18个电子的大共轭体系化合物,其配位能力很强,几乎可以和元素周期表中所有的金属元素发生配位,形成金属酞菁化合物。

其中,铜酞菁和其他的金属酞菁也常在石油化工中用作脱硫的高效催化剂^[16-19]。

以活性炭为载体,采用浸渍法分别制备负载NaOH,CuPc以及同时负载NaOH与CuPc的活性炭作为脱硫剂,通过测试各组活性炭的H₂S穿透时间和饱和硫容变化规律,考察不同催化剂对活性炭吸附催化活性的影响,为活性炭在脱除H₂S方面的应用提供参考。

1 测试材料和方法

1.1 脱硫剂

采用的活性炭由宁夏宝塔活性炭有限公司制备。新制活性炭需在120℃下干燥2h,然后置于干燥皿中冷却备用。活性炭的理化特性见表1。

称取不同质量的NaOH,放入蒸馏水中完全溶

表1 活性炭的理化特性

Table 1 Physical properties of AC desulfurizer

比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	直径/mm	堆积密度/(g·cm ⁻³)	碘吸附值/(mg·g ⁻¹)	灰分/%	压碎强度/(kg·cm ⁻²)
900~1100	1.60	0.53	>900	7.80	>7

解,加入20.0g活性炭,搅拌均匀后放置24h,于120℃下烘干数小时,直到恒质量为止。烘干后活性炭的质量增加即为活性炭负载NaOH和CuPc催化剂的量。

1.2 实验装置及流程

将脱硫剂于120℃干燥至恒质量,制样长度和直径相当、大小均一,以内径为20mm、高为150mm的具塞玻璃管作为固定床反应器对脱硫剂活性进行评价。称取不同负载量的脱硫剂样品装入固定床反应器中,轻轻敲击反应器使其填实,将承载脱硫剂样品的反应器同模拟煤气脱硫装置相连,考察其穿透硫容和饱和硫容,装置如图1所示。

反应气体为合成模拟气,一路为纯度99.99%的H₂S气体(来自上海宝来特气体有限公司),另一路用气泵通一定流量的空气,经混合后通入脱硫反应器中,尾气用NaOH溶液吸收,混合气体流速500 mL/min,脱硫反应温度为室温(22~25℃)。

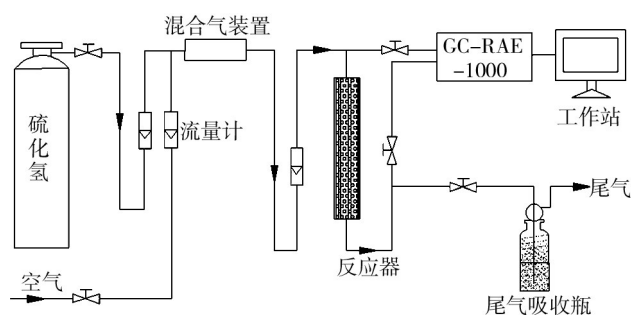


图1 反应器装置

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

1.3 饱和硫容和穿透硫容的测定

测定饱和硫容。称量约5.0g脱硫剂(精确至0.0002g)装入脱硫反应器中,在脱硫剂上填盖一层玻璃棉,用肥皂泡沫检漏后开始测定。配置5000 mg/m³的硫化氢气体,通气一定时间后取下脱硫反应器,称量其质量。当吸附接近饱和时,每隔3h称量

测定管一次,直至饱和(两次称量质量差不大于0.005 g时为止)。试验完毕后将饱和的脱硫剂取出,置于120 ℃恒温干燥箱中干燥3 h,冷却后称量(精确至0.0002 g),得到脱硫剂在试验后的质量,据此计算吸附量,见式(1)。

$$\omega = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ω 为饱和硫容量; m_1 为试验后测定管干燥质量, g; m_0 为试验前测定管干燥质量, g。

测定穿透硫容。气体中 H_2S 浓度测定采用气相色谱法(GC RAE-1000, PID)。称量约10.0 g脱硫剂(精确至0.002 g)装入脱硫反应器中,配置20 000 mg/m^3 的 H_2S 气体,每隔20 min取样一次。当出口气 H_2S 质量浓度 $c \leq 1000 \text{ mg}/\text{m}^3$ ($c/c_0 \leq 0.05$) 时,视脱硫剂穿透,以 $c=1000 \text{ mg}/\text{m}^3$ 为穿透点计算脱硫剂穿透硫容,见式(2)。

$$\omega_c = \frac{\int_0^t (c_0 - c) q_v dt}{m_0} \times 0.7 \times 10^6 \quad (2)$$

式中: ω_c 为脱硫剂穿透硫容, mg/g ; c_0 和 c 分别为反应进口气和出口气 H_2S 质量浓度, mg/m^3 ; q_v 为进口气体流速, $1000 \text{ mL}/\text{min}$; t 为穿透时间, min ; m_0 为脱硫剂质量, 10.00 g ; 0.7×10^6 为 H_2S 体积浓度与质量浓度换算系数。

1.4 比表面积的测定

使用比表面及孔隙度测定仪(NOVA-2200E, 美国康塔仪器公司)对脱硫剂样品进行测定, BET方法测定样品 N_2 吸附和脱附等温曲线,并计算其比表面积。

2 实验结果与讨论

2.1 单一负载对饱和硫容的影响

分别考察了只负载一种催化剂时饱和硫容的变化。当只负载NaOH,负载量(质量分数,全文同)分别为0, 2.5%, 5%, 10%, 25%时,分别标号A1, B1, C1, D1, E1, 饱和硫容结果如图2所示。

当只负载CuPc,每100 g活性炭其负载量分别为0, 0.0050, 0.0250, 0.0500, 0.2500, 0.5000, 2.5000,

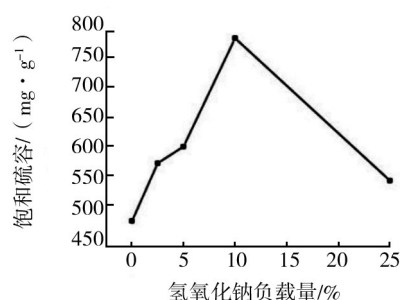


图2 NaOH负载量对饱和硫容的影响

Fig. 2 Effect of NaOH loading on the saturation sulfur capacity

5.0000 g, 分别编号B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7, B8, 其饱和硫容结果如图3所示。

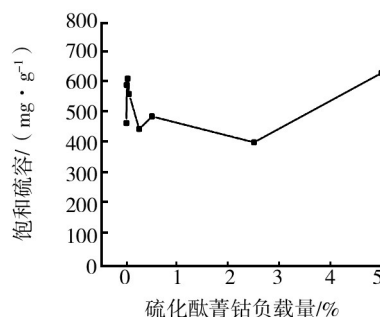


图3 CuPc负载量对饱和硫容的影响

Fig. 3 Effect of CuPc loading on the saturation sulfur capacity

由图2可知,在负载10%NaOH时,其饱和硫容最大,达到了789.7 mg/g ;当负载2.5%, 5%时,只比完全空白的活性炭稍微增加;当负载25%时,其饱和硫容又大大降低。 $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{S} = \text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$, 会对硫化氢有较强的吸附作用,同时NaOH负载在活性炭上,会占住一些孔道,当负载过多时,其比表面积和孔隙率会下降,影响其饱和硫容。当负载10%NaOH时,若单纯是NaOH对硫化氢吸附反应的作用,按照分子量比例关系,NaOH最后完全变成硫化钠,水会被烘干,不考虑其影响,饱和硫容会稍微下降,而不是增加。然而,最终饱和硫容会增加一倍,显然不是简单酸碱反应的结果。由图3可知,只负载不同含量CuPc时,饱和硫容的变化与空白没有太大的差别,大部分都在500 mg/g 附近。CuPc并不能增加其饱和硫容。此外,从脱硫剂的再生情况来看,当活性炭热再生温度达到450 ℃时,脱硫产物主要是硫,可以看见大量的硫磺析出^[20],进一步说明了这个过程中发

生了氧化还原反应。

2.2 单一负载对穿透硫容的影响

使用活性炭,并在相同的实验条件下,考察穿透时间和穿透硫容。由于只负载 CuPc 的活性炭,其穿透硫容非常低,为了方便考察催化能力,统一设置其硫化氢初始质量浓度为 $20\ 000\ \text{mg}/\text{m}^3$,负载不同质量分数 CuPc 的穿透曲线如图4所示。负载不同质量分数 NaOH 的穿透曲线如图5所示。

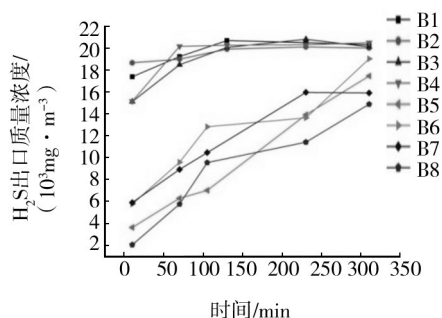


图4 负载不同质量分数 CuPc 的穿透曲线

Fig. 4 Breakthrough curve of AC loading different mass fraction of CuPc

由图4可知,随着 CuPc 的加入,虽然会马上穿透,但是硫化氢的质量浓度依然降低很多。当 CuPc 的加入量为 0.25%,有比较明显的效果,说明它对硫化氢的去除有一定催化作用。从图5可以看出随着 NaOH 的加入,其穿透硫容不断增加,添加量为 5% 时,穿透时间为 150 min;添加量为 10% 时,穿透时间

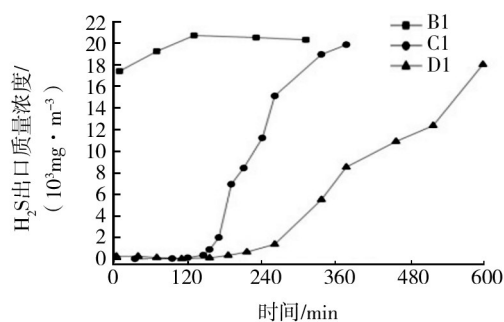


图5 负载不同质量分数 NaOH 的穿透曲线

Fig. 5 Breakthrough curve of AC loading different mass fraction of NaOH

为 210 min。说明随着 NaOH 的加入,穿透硫容不断提高。

2.3 同时负载对饱和硫容的影响

由单一负载实验大致可以得出一些结论,CuPc 在活性炭吸附硫化氢的作用中主要起催化作用。当含有硫化氢的空气通过活性炭碳层的时候,CuPc 虽然有很强的催化作用,但由于流速较大 ($500\ \text{mL}/\text{min}$),在反应器中停留的时间较短,活性炭还来不及催化氧化更多的硫化氢。NaOH 的作用可以理解为其直接与硫化氢发生酸碱反应,所以其穿透时间要长很多。接下来考察了两者结合在一起的负载效果。针对以上单一实验中各项添加量,做了正交实验。CuPc 负载量及 NaOH 负载量对饱和硫容影响见表2。

表2 CuPc负载量及NaOH负载量对饱和硫容影响

Table 2 Effect of CuPc loading and NaOH loading on the saturation sulfur capacity

NaOH 负载量/%	CuPc 负载量/%							
	0	0.005	0.025	0.05	0.25	0.5	2.5	5
0	470.1	596.0	617.0	566.1	498.3	461.2	443.4	466.7
2.5	571.2	584.2	603.4	607.1	512.1	566.3	573.6	635.2
5	600.2	580.5	594.9	670.3	808.9	643.4	687.0	706.6
10	789.7	844.5	760.5	768.6	730.0	835.2	707.0	685.0
25	540.8	591.06	519.5	507.3	548.3	550.0	594.9	590.4

用 DPS 数据处理软件对 CuPc 负载量和 NaOH 负载量对饱和硫容的影响进行 Tukey 法分析。结果显示,NaOH 负载量 0% 和 25% 之间没有显著性差异(显

著性水平 5%),其余各组之间均有显著性差异。各组均值从大到小依次为 10%,5%,2.5%,25%,0% (分别对应 765.06, 661.48, 581.64, 555.28, 514.85 mg/

g)。由此可知,对饱和硫容效果最好的为10% NaOH组。CuPc负载量对饱和硫容的显著性差异结果显示,各组之间均没有显著性差异,说明在0%~5%的范围内,它的加入量多少对饱和硫容无显著性影响。

2.4 同时负载对穿透硫容的影响

考察饱和硫容较大的几组,把负载5%和10% NaOH的标号记为C和D组。在不同组中,根据CuPc负载量从小到大(添加量从0%~5%)依次标号为C1, C2, …和D1, D2, …。C组脱硫剂的穿透硫容如图6所示, D组脱硫剂的穿透硫容如图7所示。

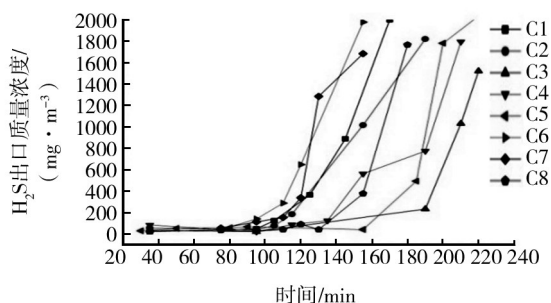


图6 C组脱硫剂的H₂S穿透曲线

Fig. 6 H₂S breakthrough curve of desulfurizer in group C

由6图可以看出,在NaOH负载为5%时,随着CuPc的加入,穿透时间也有一定的变化。C3, C4, C5的穿透时间都相对较长,此时对应点CuPc的添加量

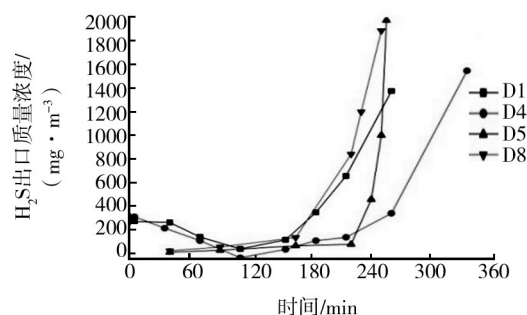


图7 D组脱硫剂的H₂S穿透曲线

Fig. 7 H₂S breakthrough curve of desulfurizer in group D

为0.025%~0.25%。比较C1和C5两条曲线, C5的穿透时间比C1要长60 min,说明CuPc的添加的确对硫化氢催化氧化产生作用;当加入5%的CuPc,其穿透时间反而降低了。过量的CuPc占了一部分活性炭的空隙,不适合负载过多。

NaOH负载为10%时,也有相同的结论,即负载CuPc 0.025%~0.25%时其穿透硫容比其它组高。另外在实验过程中,发现开始的出口质量浓度会比较高,可以达到250 mg/m³,接下来会下降,最后升高。

2.5 脱硫剂孔结构的影响

活性炭的比表面积和孔分布见表3,其中A1表示脱硫前活性炭, A1S表示A1经脱硫后的活性炭,其他表示意义以此类推。

表3 脱硫剂的比表面积和孔分布

Table 3 Specific surface area and pore volume of desulfurizer

编号	A1	A1S	B1	B1S	C1	C1S	D1	D1S
比表面积 $A/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	973	355	968	266	907	69	850	79
孔容 $V/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.36	0.18	0.34	0.05	0.34	0.03	0.30	0.01
平均孔径 D/nm	3.7	3.6	3.6	3.6	3.6	3.5	3.5	3.5

由表3可见,与原始活性炭(A1)相比,改性后的比表面积、孔容随着负载量的增多而下降。整体来说这些参数在改变前后变化都不是十分显著,但是脱硫性能明显提高,说明提高穿透硫容和饱和硫容的因素不是BET表面积和孔容的改变,而是加入的催化剂自身作用占主导因素。脱硫剂使用后,比表面积和孔容量下降非常明显,说明这些微孔在吸附

硫化氢的过程中起到了重要的作用,尤其当负载10% NaOH时,脱硫后其孔容为0.01 cm³·g⁻¹。

3 结论

1) 单一负载质量分数为0.025%~0.25%的CuPc可以在一定程度上提高活性炭的穿透硫容,但饱和

硫容与空白组相比没有明显差异;单一负载质量分数为10%的NaOH可以明显提高活性炭的穿透硫容,饱和硫容达到789.7 mg/g,比单纯活性炭硫容提高60%。

2) 同时负载NaOH和CuPc时,饱和硫容最高可达844.5 mg/g,穿透硫容提高了25%~45%,一个较优的配比是负载10% NaOH和0.25% CuPc。

3) 脱硫剂的脱硫过程主要依靠化学吸附和催化氧化作用,最后形成的脱硫产物在活性炭孔道里面沉积,导致饱和的脱硫剂比表面积和孔容均下降。

参考文献:

- [1] REIFFENSTEIN R J, HULBERT William C, ROTH Sheldon H. Toxicology of Hydrogen Sulfide[J]. Annual Review of Pharmacology and Toxicology, 1992, 32(1): 109—134.
- [2] PERNA Alessandra F, INGROSSO Diego. Low Hydrogen Sulfide and Chronic Kidney Disease: A Dangerous Liaison [J]. Nephrology Dialysis Transplantation, 2012, 27(2): 486—493.
- [3] 陈茂军,李国明. 火焰喷涂Ni₂O合金涂层耐酸性和H₂S腐蚀性研究[J]. 表面化学, 2008, 37(2): 50—53.
- [4] D' ALESSANDRO W, BRUSCA L, KYRIAKOPOLOS K. Hydrogen Sulfide as a Natural Air Contaminant in Volcanic/Geothermal Areas: The Case of Sousaki, Corinthia (Greece) [J]. Environmental Geology, 2009, 57(8): 1723—1728.
- [5] WANG Huan-lei, GAO Qiu-ming, HU Juan. High Hydrogen Storage Capacity of Porous Carbons Prepared by Using Activated Carbon[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(20): 7016—7022.
- [6] 方明建,郑旭煦,殷钟意,等. 固定相络合萃取剂处理水中六价铬性能研究与应用[J]. 表面技术, 2004, 33(4): 52—54.
- [7] ZOU Xue-quan, WAN Xian-kai, SHI Hui-xiang, et al. Adsorption of 2, 4-dichlorophenol from Aqueous Solution onto Microwave Modified Activated Carbon: Kinetics and Equilibrium[J]. Transactions of Tianjin University, 2009, 15(6): 408—414.
- [8] BASHKOVA Svetlana, ARMSTRONG Timothy R, SCHWARTZ Viviane. Selective Catalytic Oxidation of Hydrogen Sulfide on Activated Carbons Impregnated with Sodium Hydroxide[J]. Energy & Fuels, 2009, 23(3): 1674—1682.
- [9] XIAO Yong-hou, WANG Shu-dong, WU Di-yong. Catalytic Oxidation of Hydrogen Sulfide over Unmodified and Impregnated Activated Carbon[J]. Separation and Purification Technology, 2008, 59(3): 326—332.
- [10] MABAYOJE Oluwaniyi, SEREDYCH Mykola, BANDOSZ Teresa J. Enhanced Reactive Adsorption of Hydrogen Sulfide on the Composites of Graphene/Graphite Oxide with Copper (Hydr) oxychlorides[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(6): 3316—3324.
- [11] TURK Amos, SAKALS Elias, LESSUCK Jonathan. Ammonia Injection Enhances Capacity of Activated Carbon for Hydrogen Sulfide and Methyl Mercaptan[J]. Environmental Science & Technology, 1989, 23(10): 1242—1245.
- [12] FANG H, ZHAO J, FANG Y, et al. Selective Oxidation of Hydrogen Sulfide to Sulfur over Activated Carbon-supported Metal Oxides[J]. Fuel, 2011. (余不详)
- [13] 方惠斌,赵建涛,王胜,等. Fe-K/AC催化氧化脱硫剂制备及反应机理研究[J]. 燃料化学学报, 2012(1): 105—110.
- [14] 颜杰,李红,刘科财,等. 干法脱除硫化氢技术研究进展[J]. 四川化工, 2011(5): 27—31.
- [15] 刘孝坤,刘永军. 活性炭的改性条件及其对硫化氢吸附性能的影响[J]. 化工进展, 2012(3): 676—680.
- [16] VASEFI Sahar, PARVARI Martin. Alkaline Earth Metal Oxides on γ -Al₂O₃ Supported Co Satalyst and Their Application to Mercaptan Oxidation[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2010, 27(2): 422—430.
- [17] MEI Hua, HU Min, MA Hong-xia. Preparation and Characterization of NiO/MgO/Al₂O₃ Supported CuPc Catalyst and Its Application to Mercaptan Oxidation[J]. Fuel Processing Technology, 2007, 88(4): 343—348.
- [18] JIANG De-en, PAN Guang-cheng, ZHAO Bi-ying. Preparation of ZrO₂-supported MgO with High Surface Area and Its Use in Mercaptan Oxidation of Jet Fuel[J]. Applied Catalysis A: General, 2000, 201(2): 169—176.
- [19] WOHRLE D, BUCK T, SCHNEIDER G, et al. Low Molecular Weight, Polymeric, and Covalently Bound Cobalt (II) -phthalocyanines for the Oxidation of Mercaptans[J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers, 1991, 1(1): 115—130.
- [20] 杨雪丽,孙同华,贾金平,等. 活性炭基脱硫剂的热再生研究[J]. 装备环境工程, 2012, 9(2): 98—101.