

凹凸棒石黏土-活性金属氧化物复合脱硫剂对脱 H_2S 效果的影响王青宁, 李 澜¹, 俞树荣¹, 何 荔², 张飞龙¹¹ 兰州理工大学石油化工学院, 兰州 730050; ² 中科院兰州物理化学研究所, 兰州 730000

摘 要: 介绍了凹凸棒石黏土-活性金属氧化物复合脱硫剂在常温常压下脱除高浓度硫化氢气体, 研究了凹凸棒石黏土含量、活性金属氧化物含量、焙烧温度等因素在硫化氢脱除中对脱硫效率和硫容量的影响。通过 IR、XRD 及 BET 等测试手段, 初步分析了复合脱硫剂的结构及其对脱硫效果的影响。结果表明, 以凹凸棒石黏土为主原料、添加 20%~30% 的活性金属氧化物后的复合脱硫剂具有稳定、良好的硫化性能, 是一种良好的常温脱硫剂, 对高浓度低流速的硫化氢气体具有较高的脱除效率和较大的硫容量。

关键词: 凹凸棒石黏土; 活性金属氧化物; 脱硫剂; 硫化氢; 吸附剂

中图分类号: X 701 文献标识码: A 文章编号: 1000-6613(2006)01-0095-06

Influence on H_2S desulfurize by the compound desulfurizer of attapulgite clay and active metal oxideWANG Qingning¹, LI Lan¹, YU Shurong¹, HE Li², ZHANG Feilong¹¹ College of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050;² Lanzhou Institute of Chemical Physics, the Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000

Abstract: This paper introduces the compound desulfurizer of attapulgite clay and active metal oxide. The effects of such factors as the contents of attapulgite clay and active metal oxide, and roast temperature on desulfurization efficiency and sulfur capacity of the compound desulfurizer in removing high concentration H_2S at ambient temperature and pressure were studied. Its structure were analysed with IR, XRD and BET. The results showed that attapulgite clay as the major component with 20%~30% active metal oxide could achieve higher desulfurization efficiency and large sulfur capacity of the compound desulfurizer for high concentration and low flowrate H_2S . It has high stability and good performance of desulfurization and is suitable for removing H_2S at ambient temperature.

Key words: attapulgite clay; active metal oxide; desulfurizer; hydrogen sulfurete; sorbent

凹凸棒石黏土具有独特的层链状晶体结构和多孔的晶体形态。它的基本构造单元是 $(Mg, Al)_5Si_8O_{20}(OH)_2(H_2O)_4 \cdot 4H_2O$, 并且 Mg 优先占据八面体的部位上。这些矿石里的 Mg^{+2} 和 Al^{+3} 很容易和其他离子发生置换^[1]。凹凸棒石黏土具有酸性, 由于凹凸棒石的结晶习性、结晶形态、沉积方式和内部孔道等多种因素的影响而赋予很高的比表面积, 凹凸棒石表面固有的原子结构和活化处理产生的表面电荷不平衡现象而形成了吸附中心, 二者的结合使凹凸棒石具有良好的吸附性能^[2~4]。

近年来, 在众多应用的干法脱硫剂中, 主要有氧化铁、氧化锌、活性炭、氧化铝、分子筛类等,

后 4 种虽然脱硫效果明显, 但由于价格昂贵、适用条件有限等因素, 相比氧化铁应用范围较窄。因此常温粗脱硫市场大部分为由含铁矿物、废料等为原料制备的脱硫剂占据^[5~8]。为了拓宽常温脱硫剂的原料范围, 开发出优良的脱硫剂产品, 作者以天然非金属矿产资源凹凸棒石为主要原料, 对常温凹凸棒石黏土-活性金属氧化物复合脱硫剂(简称复合脱硫剂)进行了制备, 并通过实验研究了复合脱硫剂脱除高

收稿日期 2005-09-05; 修改稿日期 2005-10-10。

基金项目 甘肃省攻关项目(2GS047-A52-001-05)。

第一作者简介 王青宁(1958—), 女, 副教授, 从事石油化工方向的研究。E-mail WANGQN@lut.cn。

浓度硫化氢气体的脱硫性能及影响因素。

1 实验部分

1.1 原料与实验仪器

凹凸棒石黏土，甘肃凯西生态环境工程有限公司生产；工业用复合铁催化剂，靖江化工总厂生产；二氧化锰，天津四通化工厂生产；黏结剂，市场购买；活性金属氧化物，实验室自制。

实验用设备仪器：马弗炉；启普发生器；玻璃转子流量计（量程 6~60 mL/min）；微型反应塔；便携式硫化氢测试仪；型号 XP335（日本），量程 0.5~50 ppm (1ppm=1 mg/kg)；荷兰 PANalytical 公司的 X'pert PRO 型多晶粉末 X 射线衍射仪；NEXUS670 红外光谱仪；美国迈克公司生产的 ASAP2010 型比表面测定仪。

1.2 复合脱硫剂的制备和工艺流程

将凹凸棒石黏土、实验室自制的活性金属氧化物、黏结剂均研磨成粒径为 0.16~0.20 mm 的粉末，按一定比例放入容器中充分混合均匀，混匀后加入适量水以粘合各组分，并成型。然后将脱硫剂在 105 °C 下干燥 2 h，180~460 °C 温度下活化处理 3 h，制成复合脱硫剂成品。

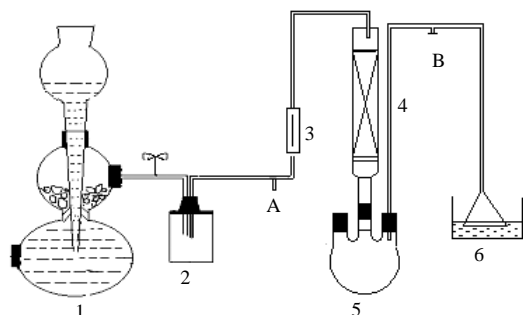


图 1 工艺流程图

1—启普发生器；2—缓冲瓶；3—玻璃转子流量计；4—反应塔；
5—稳定瓶；6—碱液吸收瓶；A，B—采样分析点

脱硫工艺流程如图 1 所示，启普发生器中产生的 H₂S 气体由活塞控制直接进入缓冲瓶除去大部分水雾，稳定以后经流量计后进入微型固定床反应塔，与复合脱硫剂发生脱硫反应。脱硫后的气体经碱液吸收后排空。复合脱硫剂脱硫性能测试在微型固定床，采用流动法在常温常压下进行，硫化氢体积分数为 100%，H₂S 气体流速用玻璃转子流量计控制，保持在 6~30 mL/min，尾气用便携式硫化氢测试仪检测 H₂S 气体的含量，最低检测线为 0.5 ppm，

当出口硫化氢浓度超过 5.0 ppm 时认为脱硫剂穿透，停止反应。

1.3 实验原理

复合脱硫剂脱除硫化氢的过程，实质是气固相非催化反应过程。凹凸棒石以物理形式吸附含硫气体中的硫化氢，而硫化氢主要在脱硫剂的活性金属氧化物的作用下转化成相应硫化物，在空气下氧化再生，转化成相应的单质硫析出沉淀在复合脱硫剂上^[3,8]，直至穿透吸附剂。

1.4 检测方法与评价指标

用日本生产的 XP335 型便携式硫化氢测试仪检测出口硫化氢气体的浓度，反应器出口含量小于 5 ppm 为限。对脱硫剂的性能评价采用硫容量，其计算公式为

$$\text{硫容量} = \frac{\text{脱硫剂吸收流质量}}{\text{原始脱硫剂质量}} \times 100\%$$

原料与吸附转换产物，通过 X 光衍射 (XRD)、吸收的红外光谱 (IR) 和 ASAP2010 型比表面测定仪 (BET) 初步分析其物化性质，评价其性能。

2 结果与讨论

2.1 凹凸棒石黏土的理化指标

由表 1 及表 2 可见，实验所选原料凹凸棒石黏土含量高，为 92%，且此凹凸棒石黏土含铝、镁为

表 1 凹凸棒石黏土化学组成

化学组成	质量分数/%	化学组成	质量分数/%
凹凸棒石	92	石英	2
白云石	3	其他	3
CaO	4.49	Cu	0.004 9
MgO	6.23	Pb	0.001 6
Al ₂ O ₃	15.71	Zn	0.008 4
Fe ₂ O ₃	6.97	Hg	0.000 004 3
FeO	0.48	As	0.001 9
SiO ₂	46.96	Se	0.000 19
SrO	0.006 1	S	0.40
K ₂ O	3.98	Co	0.003 1
Na ₂ O	0.86	Mn	0.048
TiO	0.62	Ni	0.007 1
P ₂ O ₅	0.32	V	0.009 5
CO ₂	4.58	Mo	0.000 68
Cl	0.17	Cr	0.011
Sn	0.000 81	Cd	0.000 42

表 2 凹凸棒石黏土的物化参数

指标名称	比表面积/m ² ·g ⁻¹	吸水率/%	粒径/μm	吸蓝量/mmol·(100g) ⁻¹	胶质价/mL·(15g) ⁻¹	pH 值	膨涨容/mL·g ⁻¹
参数	112.5	104.7	1.09	41.7	97.0	7.4	7.4

15.71 %、6.23 %，比表面积为 112.5 m²/g，属富铝凹凸棒石，黏土比表面积大。

2.2 工艺条件的影响

2.2.1 活化温度对脱硫效果的影响

活化温度对复合脱硫剂脱硫效果的影响见图 2。

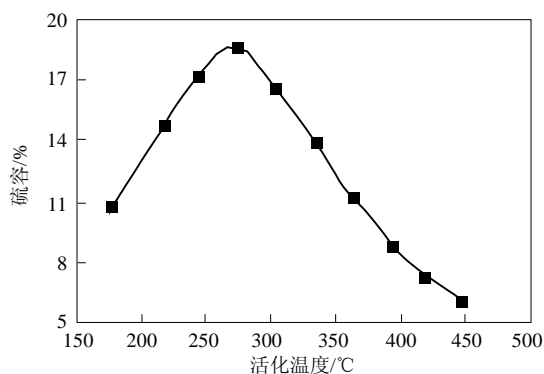


图 2 活化温度对脱硫效果的影响

由图 2 可见，活化温度太低，复合脱硫剂的硫容低。活化温度为 180 °C 时，脱硫剂的硫容为 10.8%；活化温度在 180~460 °C 时，脱硫剂的硫容达 14.0% 以上。但随着活化温度的继续升高，脱硫剂的硫容反而下降，当活化温度为 460 °C 时，硫容仅为 6.0%。

2.2.2 流速对脱硫时间的影响

为考察气体流速对脱硫剂脱硫效果的影响，不同的复合脱硫剂选择不同的流速，结果见图 3。

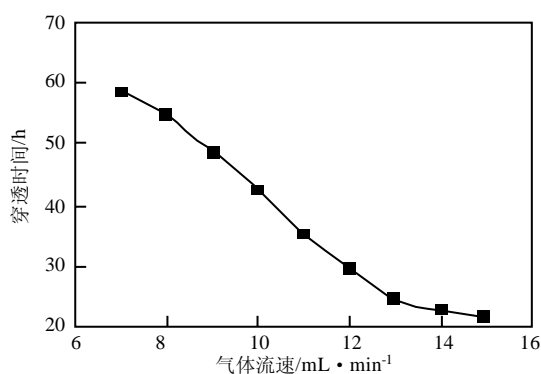


图 3 流速对脱硫时间的影响

由图 3 可知，复合脱硫剂在较高气体流速下穿透时间明显缩短，要使脱硫剂穿透时间达到 40 h，硫化氢气体流速 7.0 mL/min 时，穿透时间为 58.2 h，

在 8.0 mL/min 时穿透时间为 54.5 h，9.0 mL/min 时穿透时间为 48.5 h，10.0 mL/min 时穿透时间为 42.3 h。因此，复合脱硫剂硫化时，硫化氢气体流速应控制在 10 mL/min 左右。

2.2.3 穿透时间对脱硫效果的影响

穿透时间是脱硫剂脱硫效果的重要评价指标之一，直接影响脱硫剂的硫容和使用寿命。本实验对不同配比的脱硫剂分别研究了脱硫时间与硫容及脱硫剂吸附后的增重的关系，实验结果见图 4。

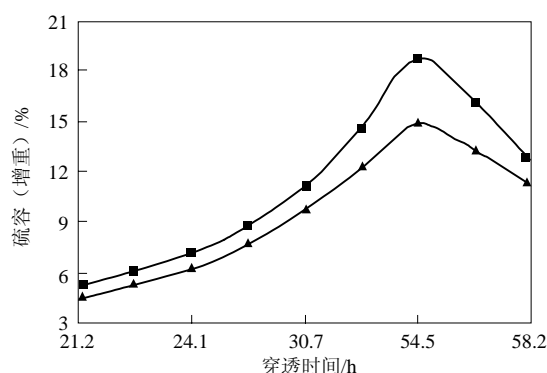


图 4 穿透时间对脱硫效果的影响

图 4 为不同脱硫剂在相同反应条件下穿透时间与脱硫效果的比较，可看出当反应时间达到 54.5 h 时硫容和增重都达到最大值，分别为 18.7% 和 14.8%；而当反应时间为 21.1 h 时硫容和增重则最小为 5.2% 和 4.4%。两者的硫容和增重分别相差 2.8 倍和 3.4 倍，说明穿透时间对提高脱硫剂硫容量有很大作用。因此，穿透时间直接影响着脱硫剂的硫容及脱硫效果。

2.2.4 脱硫与再生

脱硫剂在固定床中的脱硫与再生性能对于将脱硫剂投入工业使用，具有重要意义。本实验硫容是复合脱硫剂进行了脱硫与再生试验的最终结果，当脱硫效率达到 5 ppm 时，停止反应，脱硫后的催化剂可用空气再生 1~2 天，继续脱硫试验，直到彻底穿透。结果见图 4。

2.3 复合脱硫剂的组成对脱硫效果的影响

2.3.1 不同种类脱硫剂的脱硫效果比较

为考察各物质对硫化氢的脱除效果，分别选用凹凸棒石黏土、二氧化锰、工业用复合铁制成不同

的脱硫剂，采用图 1 工艺流程并在相同条件下进行脱除硫化氢（H₂S）实验，实验结果及各脱硫剂的参数见表 3。

表 3 不同种类脱硫剂的脱硫效率

项 目	堆密度/g · cm ⁻³	穿透时间/h	硫容/%
凹凸棒 I	0.606 3	34.9	15.7
凹凸棒 II	0.614 5	38.8	17.3
复合铁 I	0.860 0	10.0	10.0
复合铁 II	0.853 6	9.2	8.8
二氧化锰 I	1.426 8	25.9	9.9
二氧化锰 II	1.361 1	29.2	11.3

由表 3 可知：各种吸附剂在 H₂S 浓度较高的条件下脱硫，都可达到较高的脱硫效果，二氧化锰硫容最大达到 11.3%；复合铁硫容达到 10.0%，复合铁吸附 H₂S 后全部转化为单质硫，凹凸棒石硫容为 17.3% 左右。实验表明所有吸附剂效果相当，硫容在 9%~17.3% 范围内，其中二氧化锰效果较好，复合铁的硫转化率最高达到 10.0%（H₂S 的含量 200~1 000 ppm 最高硫容可达 30%）^[5]，但单吸附时间较短，很快达到饱和，而二氧化锰和凹凸棒石时间较长，凹凸棒石 35 h 以上，二氧化锰 26 h 以上，但凹凸棒石黏土只有吸附现象，不转换。

2.3.2 凹凸棒石含量对脱硫效果的影响

由表 3 可看出，不同的原料其吸附性能完全不同，因此其脱硫效果亦不同。凹凸棒石吸附效果较好，但不能转化，为了进一步提高其吸附及转化效率，增加吸附时间，达到更好的脱硫效果，分别对由 1.3 节中制备的含不同量凹凸棒石的复合脱硫剂进行硫化氢的吸附脱除实验，实验结果见图 5。

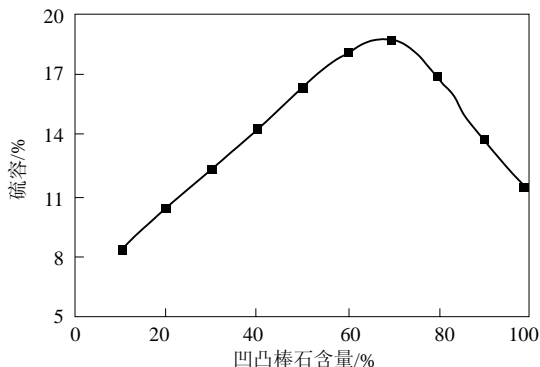


图 5 凹凸棒石含量对硫容的影响

由图 5 可见，凹凸棒石含量太低，脱硫剂硫容较低。当凹凸棒石含量在 50%~80% 时，脱硫剂硫容在 16.0% 以上；凹凸棒石含量为 70% 时，脱硫剂

硫容达到最大 18.7%，此时效果最好。进一步增大凹凸棒石含量，脱硫剂硫容呈下降趋势。因此，在制备复合脱硫剂时，凹凸棒石含量应在 70%，这样既可节省其他资源，节省脱硫剂成本，又可提高脱硫效率。

2.3.3 活性金属氧化物含量对硫容的影响

为进一步考察活性金属氧化物对硫容的影响，本实验考察了凹凸棒石在不同含量时活性金属氧化物含量与脱硫剂硫容的关系，实验结果见图 5。

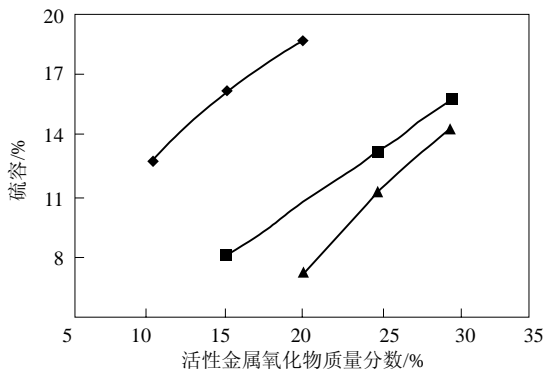


图 6 活性组分质量分数对脱硫效果的影响

凹凸棒石质量分数：◆ 70%；■ 60%；▲ 50%

由图 6 可见，当凹凸棒石质量分数为 70%，活性金属氧化物质量分数为 20% 时，脱硫剂的硫容达到最大 18.7%；当凹凸棒石质量分数为 50%、活性组分质量分数为 20% 时，脱硫剂的硫容达到最小 6.2%。同时可看出，当凹凸棒石含量一定时，复合脱硫剂的硫容随活性金属氧化物含量的增加而提高，当凹凸棒石质量分数分别为 70%、60%、50% 时，活性金属氧化物活性质量分数分别为 20%、30%、30% 时，复合脱硫剂的硫容分别达到最大值。因此，活性金属氧化物含量是复合脱硫剂脱硫效果的重要影响因素之一。

2.4 凹凸棒石黏土的作用及机理分析

2.4.1 IR

用 NEXUS670 型傅里叶红外光谱仪对凹凸棒石黏土的原样，复合脱硫剂脱硫化氢前后的试样进行测试，结果见图 7。

从图 7 可以看出，复合脱硫剂在使用前后的特征峰与凹凸棒石黏土的特征峰在 872.33~4 000 cm⁻¹ 范围内没有变化，反应前后的脱硫剂在 400~872.33 cm⁻¹ 的特征峰有细微的差别，主要是由于活性金属氧化物参与反应的结果。因此，反应前后凹凸棒石黏土的结构并没有发生变化。

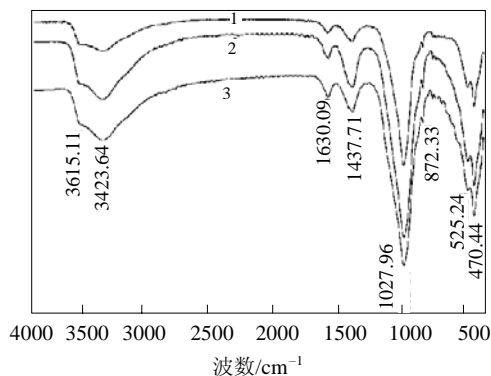


图 7 原土、复合催化剂脱硫化氢前后的 IR 图

1—凹凸棒石黏土原样；2—吸附前复合脱硫剂；3—吸附后复合脱硫剂

2.4.2 XRD

用荷兰 PANalytical 公司的 X'pert PRO 型多晶粉末 X 射线衍射仪对不同的原料进行物相分析。分析结果见图 8、图 9。

从图 8 可看出，凹凸棒石原料吸附硫化氢前后的 XRD 谱图没有发生变化；而图 9 是添加活性金属氧化物后的复合脱硫剂，将硫化再生后的试样与新鲜试样比较可以看出，复合脱硫剂吸附硫化氢后，脱硫剂的活性金属氧化物基本转化成相应的硫化

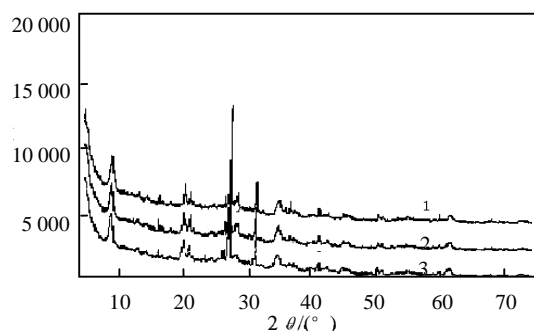


图 8 凹凸棒石吸附硫化氢前后的 XRD

1—凹凸棒石原料；2、3—凹凸棒石原料吸附后

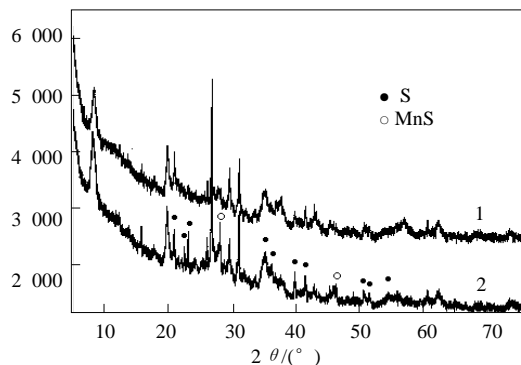


图 9 复合脱硫剂吸附硫化氢前后的 XRD

1—脱硫剂原料；2—脱硫剂吸附后

物，部分转化为单质硫。从图 8、图 9 可看出，凹凸棒石黏土原料对硫化氢的脱除只有吸附作用并无转化作用，而添加了活性金属氧化物后的脱硫剂对硫化氢的脱除既有吸附又有转化作用，这与复合脱硫剂脱硫效果相符。

2.4.3 比表面积与脱硫性能

为考察脱硫剂反应前后和使用达到终点后孔结构的变化，采用美国迈克公司生产的 ASAP2010 型比表面测定仪测定的脱硫剂的物性参数，见表 4。

表 4 脱硫剂的物性参数

参数	比表面积/m ² ·g ⁻¹	孔容/cm ³ ·g ⁻¹
新鲜样	45.272 6	24.135 2
最终硫化后的试样	0.106 797	0.071 321

由表 4 可见，经过硫化后的试样与新鲜样相比，比表面积降低了 46.7%，孔容降低了 33.2%。上述孔结构发生变化的原因可能是：①经过添加活性金属氧化物和成形后，改变了凹凸棒石黏土的表面结构和孔结构；②硫化后的试样由于活性组分和 H₂S 的反应，在脱硫剂的内孔生成了金属硫化物，并经多次空气氧化再生后有部分单质硫吸附沉淀在脱硫剂的内孔中，从而降低了脱硫剂的比表面积和孔容。因此，这充分说明脱硫剂的反应活性与比表面积和孔容有密切关系。

3 结 论

(1) 在复合脱硫剂的制备过程中，凹凸棒石的质量分数在 50%~80%、活性金属氧化物质量分数在 20%~30%、焙烧温度 250~350℃时，复合脱硫剂的穿透硫容达到最大 18.7%；硫化过程中，硫化氢气体的流速在 7 mL/min 时脱硫剂的穿透时间达到 58.2 h。

(2) 通过对凹凸棒石原料、复合脱硫剂和硫化后各试样的 IR、XRD、比表面积的测定发现，脱硫剂的反应活性与凹凸棒石黏土的结构无关，与脱硫剂的比表面积和孔容有关。凹凸棒石黏土对硫化氢气体只有单纯的吸附作用，而添加了活性金属氧化物后，复合脱硫剂对硫化氢有吸附化学转化作用。

(3) 凹凸棒石黏土-活性金属氧化物复合脱硫剂是一种性能优良的常温脱硫剂，在常温常压的条件下，既可以满足脱硫效率又可达到较高的硫容。

参 考 文 献

- [1] Ara_ujo Melo D M, Ruiz J A C, Melo M A F, et al. [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000,38:345 - 349.

[2] 刘士星, 蒋世秀. [J]. 化工环保, 1996, 16(6): 337 - 340.
 [3] 刘晓东, 孙秀云, 周铁军. [J]. 污染防治技术, 1999, 12(3): 168 - 170.
 [4] 张国生, 陈天虎, 范文元. [J]. 环境工程, 1994, 12 (4): 24 - 28.
 [5] 朱世勇编. 环境与工业气体净化技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 19 - 45.
 [6] 张家忠, 易红宏, 宁平. [J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 6 (3): 47 - 52.
 [7] 杨艳, 童仕唐. [J]. 煤气与动力, 2002, 22 (4): 326 - 328.
 [8] 纪容昕. [J]. 化学工业与工程技术, 2002, 23 (9): 29 - 33.
 [9] Rachid B Slimane U, Javad Abbasian. [J]. *Advances in Environmental Research*, 2000, 4: 147 - 162.

(编辑 奚志刚)

· 技术信息 ·

北京博泰世纪科技发展有限公司

北京博泰世纪科技发展有限公司(国家高新技术企业 GF8660)是一家致力于医药化工和生物技术开发的科研型高新技术企业, 公司由几家知名高校和研究院的教授、博士创建, 是北京市科委认证的高新技术企业。公司目前拥有国家发明专利 2 项, 高新技术产品认证 3 项, 著作权证书 3 项, 国家级与省级奖励多项, 承担国家级和省级科研课题各一项, 各项技术资产总计达八千多万元, 已累计为接产单位创造了数亿元的经济效益。

辅酶 Q10 工业化生产技术

辅酶 Q10 是目前国内外市场相当紧缺的医药原料, 市场价格高达 20 000 元/kg。本合成工艺路线短、生产周期短、成本低, 辅酶 Q10 成本在 6 000 元/kg 以内。本工艺路线为日本工业化生产路线, 具有很高的工业化应用价值。产品符合日本药典 JP14 和美国药典 USP28 等标准。建立年产 10 t 生产线可每年获利上亿元。

青蒿素工业化生产技术

从 2004 年开始由于 WHO 等国际买家的大规模采购, 青蒿素成为了严重供不应求的品种, 市场价格猛涨到 8 000 元/kg。本公司开发的青蒿素工业化生产技术, 具有纯度高、收率高、成本低(2 500 元/kg 以下)、成熟度高、设备投资少等特点。

头孢匹罗工业化生产技术

头孢匹罗是第四代头孢类抗生素, 市场需求增长十分迅速, 由于合成难度很大, 国内极少有厂家生产, 产品供不应求。本工艺收率可达 95% 以上, 产品符合 USP 和 CP 标准, 生产成本 4 000 元/kg 以下, 市场价格 10 000 元/kg, 年产 10 t 头孢匹罗, 设备投资 100 万元, 年利润 6 000 万元。

阿卡波糖工业化生产技术

阿卡波糖是当前市场紧俏的治疗 II 型糖尿病的药物, 为微生物发酵法生产。本工艺菌种为阿卡波糖工业生产菌株, 已经应用在大规模的生产上, 发酵单位在 3 500~4 500

μg/mL, 最高可以达到 6 000 μg/mL 以上。可建立年产 10 t 阿卡波糖生产线。生产成本为 2 000 元/kg, 目前国际市场的价格为 5 000 元/kg, 年利润 3 000 万元。

美罗培南工业化生产技术

美罗培南是一种新型碳青霉烯类抗生素, 国际需求量增长迅速, 国内仅有两家原料药生产企业, 利润颇丰。美罗培南的国际市场价格为 15 万元 / kg, 本工艺生产成本不超过 5 万元 / kg (4 - AA 按 4 500 元计算), 关键中间体 MAP 生产成本不超过 1.5 万元 / kg。产品符合 JP14 和 USP28 等标准。建立年产 1t 美罗培南生产线可每年获利上亿元。

瑞舒伐他汀工业化生产技术

瑞舒伐他汀是当前国际热销的新型“超级他汀”。瑞舒伐他汀的合成工艺难度颇大, 技术门槛很高, 目前国内突破了该技术的单位甚少, 目前尚无工业化生产企业。目前本公司已经成功进行了每个批次在 4 kg 以上的小生产实验, 工艺稳定成熟, 生产全成本仅为 4~5 万元/kg, 是国际市场价格的 1/12, 具有很高的利润空间和竞争力。

其他技术

开发成功他克莫司(FK-506)、咪唑立宾、替考拉宁、霉酚酸、多黏菌素E、7 - ACA、L - 苯丙氨酸、L - 苏氨酸、L - 蛋氨酸、番茄红素、叶黄素、绿原酸、白藜芦醇、脱落酸、西地那非等成熟的工业化大生产技术。

地址: 北京市海淀区复兴路 12 号 电邮: info@biotech - century.com 传真: 010 - 63978988
 电话: 010 - 63950321 63955897 63951890 网址: http://www.biotech - century.com