

徐浩东, 宁平, 蒋明, 等. 2008. 净化 PH_3 和 H_2S 气体改性活性炭的制备与表征[J]. 环境科学学报, 28(7): 1365 - 1369

Xu H D, Ning P, Jiang M, *et al.* 2008. Preparation and characterization of modified activated carbon for purification of PH_3 and H_2S [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 28(7): 1365 - 1369

净化 PH_3 和 H_2S 气体改性活性炭的制备与表征

徐浩东, 宁平*, 蒋明, 田森林, 张永, 师容梅, 王学谦

昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明 650093

收稿日期: 2007-06-04 修回日期: 2007-10-24 录用日期: 2008-05-04

摘要:以工业 4 号活性炭为载体, 制备了金属阳离子改性活性炭, 考察了改性活性炭的制备工艺条件对黄磷尾气中 PH_3 和 H_2S 的净化效果的影响; 对空白炭、改性炭和吸附饱和活性炭做 BET、XPS、TG/DTA 分析. 结果表明, 250℃ 条件下制备的改性活性炭具有最佳的净化效果; 孔径为 $1 \times 10^{-9} \sim 8 \times 10^{-9} \text{m}$ 有利于改性活性炭对磷、硫的吸附; 改性过程中引入的二价铜离子可以净化 PH_3 和 H_2S 并将其转化为磷酸和硫.

关键词:改性活性炭; 磷化氢; 硫化氢

文章编号: 0253-2468(2008)07-1365-05 中图分类号: X511 文献标识码: A

Preparation and characterization of modified activated carbon for purification of PH_3 and H_2S

XU Haodong, NING Ping*, JIANG Ming, TIAN Senlin, ZHANG Yong, SHI Rongmei, WANG Xueqian

Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093

Received 4 June 2007; received in revised form 24 October 2007; accepted 4 May 2008

Abstract: Activated carbon 4* (AC4) was modified with Cu-containing impregnant and the factors influencing its preparation were investigated. Fresh activated carbon, modified activated carbon, and modified activated carbon saturated with PH_3 and H_2S were characterized by N_2 -BET, XPS and TG/DTA. The highest efficiency of the modified AC sorbent was reached at a temperature of 250℃. Phosphorus and sulfur were mainly adsorbed in pores of 1 ~ 8 nm in size. PH_3 and H_2S can be decomposed by activated carbon modified with copper cations and the adsorbed products are phosphoric acid and sulfur.

Keywords: modified activated carbon; PH_3 ; H_2S

1 引言 (Introduction)

净化黄磷尾气制取高纯度 CO 技术是我国“十五”化工环保攻关主要课题(宁平等, 2004). 如能利用含 CO 近 90% 的黄磷尾气, 净化后合成一碳化工产品, 既避免了环境污染, 又可以降低黄磷的生产成本(宁平等, 2004). 目前, 大部分黄磷尾气都直接燃烧放空, 其限制因素就在于黄磷尾气中含有影响羰基合成的磷、硫等杂质, 而黄磷尾气中磷、硫杂质的主要形式是 PH_3 和 H_2S .

活性炭具有较大的比表面积和各种活性基团,

可以单独作为吸附剂(Bandosz, 1999; 2002)或者改性(Tsai *et al.*, 2001)以净化废气中各种污染物. 已有大量文献报道了气体中 H_2S 的脱除方法(Sirkecioglu *et al.*, 1995), 虽然这些方法能有效脱除尾气中的 H_2S , 但净化效果仍不能达到一碳化工工业对原料气的要求. Westmoreland 等(1976)对 28 种金属氧化 H_2S 的过程进行了热力学分析, 结果表明, Fe、Zn、Mo、Mn、Sr、B、Co、Cu 和 W 都能增加载体的热稳定性并达到有效脱硫的目的. Gonchrova 等(2002)研究发现, 低温时 PH_3 以分子形态在铜表面吸附形成 1 个疏松的薄层, 升高温度可以使吸附态

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(No. 2004AA649040); 国家自然科学基金项目(No. 53002345)

Supported by the National High-Tech Research and Development Program of China(No. 2004AA649040) and National Natural Science Foundation of China(No. 53002345)

作者简介: 徐浩东(1980—), 男, E-mail: dh.xu@163.com; * 通讯作者(责任作者), E-mail: jbhhou@kmust.edu.cn

Biography: XU Haodong(1980—), male, E-mail: dh.xu@163.com; * Corresponding author, E-mail: jbhhou@kmust.edu.cn

的 PH_3 分子分解,但 PH_3 不能以分子形态脱附。

宁平等(2005)前期的实验研究发现,金属离子改性活性炭对黄磷尾气中的磷、硫具有较好的净化效果.本研究中首先考察了浸渍液浓度、干燥温度、焙烧温度对改性活性炭吸附净化 PH_3 和 H_2S 的影响;然后对空白炭、改性炭和吸附饱和炭进行了 BET、XPS 和 TG/DTA 表征。

表 1 实验用 4 号活性炭的结构参数

Table 1 Characteristic parameters of the activated carbon (AC) industrial number 4

空隙率 $/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	堆密度 $/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	粒度/mm	比表面 $/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	碘吸附容量 $/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	压碎强度 $/(\text{kg} \cdot \text{cm}^{-1})$
0.7	450 ~ 550	4.0 ± 0.5	>900	>900	>7

2.2 实验方法

实验流程见图 1. PH_3 和 H_2S 钢瓶气(N_2 平衡)由大连大特气体有限公司提供.首先,浓度约 $1900\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $800\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 的 PH_3 和 H_2S 气体与空气经混合器进行混合(氧气体积分数 1%);然后混合气体进入 60°C 气体预热装置和恒温水槽里的反

2 实验部分(Experimental)

2.1 活性炭改性

实验原料为工业 4 号活性炭,其结构参数见表 1.首先,将 20g 左右的空白碳用蒸馏水洗涤 3 次、干燥后备用;然后,用醋酸铜溶液(浓度为 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)浸渍 24h;再在干燥箱中干燥 12h;最后,在马弗炉中焙烧 6h,即得实验用改性活性炭。

应柱(装有 10g 上述改性活性炭),进行吸附净化反应;净化后的尾气用气相色谱仪 GC-14C 测定其浓度得吸附穿透曲线;最后,尾气经硫酸铜吸收处理后排放.实验装置中的三通用于调整流量或者 2 个测量间隔期内旁路 PH_3 和 H_2S 气体。

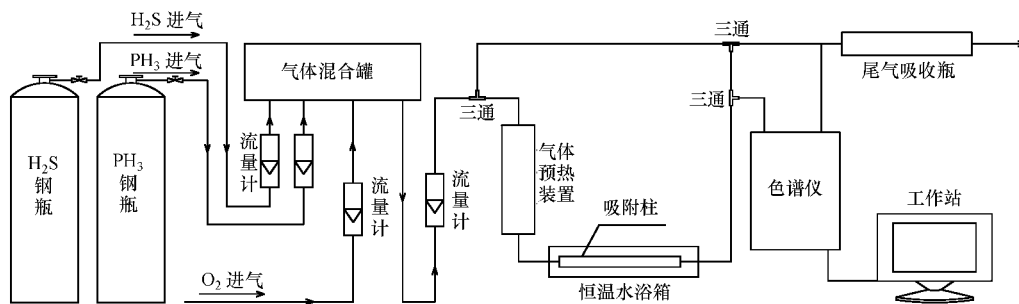


图 1 实验装置流程图

Fig. 1 Flow chart of the experimental system

2.3 改性炭的表征

用 N_2 吸附等温线表征吸附剂的物性参数.采用 NOVA2000e(Quantachrome instruments)在 77.350K 下测定 N_2 吸附等温线,等温线用于计算比表面积(BET法)、比孔容(孔径小于 170.1nm 、 $P/P_0 = 0.9935$)和孔径分布(DFT)。

用 X 射线光电子能谱(XPS)表征吸附剂的表面性质.能谱型号为 PHI5600,仪器参数是:输出功率为 200W ,辐射源为 Mg 靶,真空度为 $5 \times 10^{-9}\text{Pa}$,分析深度为 $5 \times 10^{-9}\text{m}$,仪器分辨率为 0.8eV ,最高电压为 15kV .采用归一化算法计算能谱分析数据;表征样品采用双面胶粘在铝基样品台上;能谱数据校正用 C 标准结合能为 $\text{C}1\text{s} = 248.8\text{eV}$ 。

采用同步热重差热分析仪表征吸附剂的本体性质.热重仪型号为 DTG-60H,仪器参数是:灵敏度为 0.001mg ,测量精度为 $\pm 1\%$,保护气为 $\text{N}_2(99.99\%)$,升温速率为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,最高温度为 600°C 。

3 结果(Results)

3.1 改性炭的制备

改性炭的制备由浸渍、干燥和焙烧 3 步完成;通过前期的研究,浸渍液浓度和干燥温度分别为 $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 120°C ,焙烧温度对活性物质的负载形态影响较大,故本研究中主要考察了焙烧温度对改性活性炭吸附性能的影响.图 2 为焙烧温度对 PH_3 、 H_2S 吸附穿透曲线的影响,由图可知,焙烧温

度为 250°C 时,净化效果最好, PH_3 、 H_2S 穿透吸附容量分别为 $7.6563\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $3.3822\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (净化出口浓度为进口体积分数的 5% 即为穿透). 图中的净化效果大致分 3 个阶段: 250°C 时的净化效果最好,该温度足以使醋酸铜分解并生成活性组分,活性组分

将在 2.3.2 节中讨论;随着温度的增加,在 300 、 350 、 400°C 时部分活性组分再次分解并失去活性,所以净化效果降低; 200°C 和 450°C 时的净化效果最差,高温使活性物质的分解失去活性和炭孔道结构的破坏,低温时醋酸铜尚未发生分解并生成活性组分.

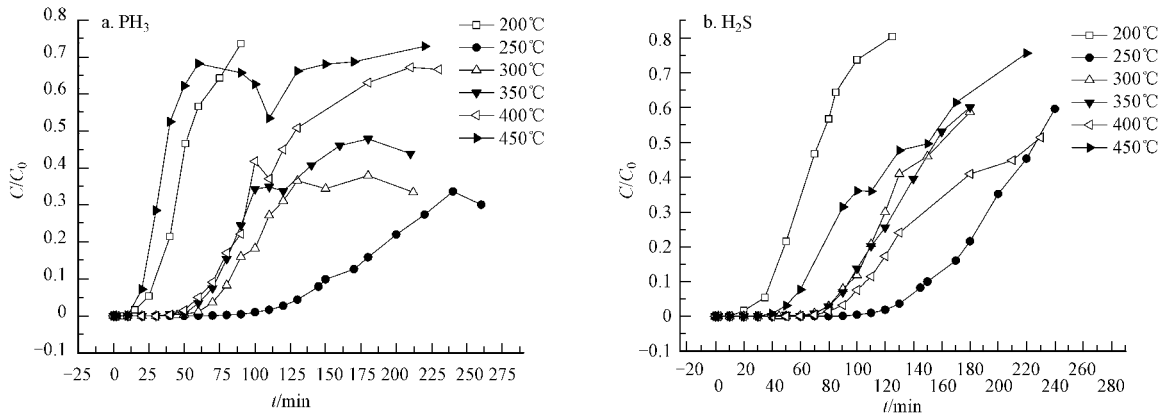


图 2 焙烧温度对 PH_3 和 H_2S 穿透曲线的影响

Fig. 2 Influence of calcination temperature on breakthrough curve of PH_3 and H_2S

3.3 改性活性炭的表征

3.3.1 BET 表征 改性活性炭吸附前后孔径分布见图 3. 由图可知,活性炭的孔体积主要集中在孔半径 $< 11 \times 10^{-9}\text{m}$ 的范围内;活性炭改性前后的孔径分布曲线相似,但发生了一定的平移. 这是由于改性过程降低了活性炭的孔体积,改性活性炭吸附性能的提高是依靠其化学吸附能力的增加. 吸附饱和和样上 $2 \times 10^{-10} \sim 8 \times 10^{-9}\text{m}$ 的孔径分布较新鲜改性活性炭的改变较大,说明吸附质在改性炭表面发生化学反应并生成无孔的硫 (Bandosz *et al.*, 1999)、磷化物等物质以多层吸附的方式大量覆盖在活性

炭的孔道壁上(化学吸附和物理吸附同步进行),使活性炭上 $1 \times 10^{-9} \sim 8 \times 10^{-9}\text{m}$ 的孔体积大量降低,而 $2 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-9}\text{m}$ 的孔体积大量增加. 所以, $1 \times 10^{-9} \sim 8 \times 10^{-9}\text{m}$ 的孔径可能有利于磷、硫吸附质的吸附.

3.3.2 XPS 表征 空白活性炭和改性活性炭的宽扫描图如图 4 所示. 由于 XPS 是一种高灵敏微量表面分析技术,而活性炭比表面主要集中在内部孔道,所以,空白炭、改性炭和吸附饱和炭的宽扫描图变化不大,吸附剂上各种物质的原子浓度的变化如表 2 所示.

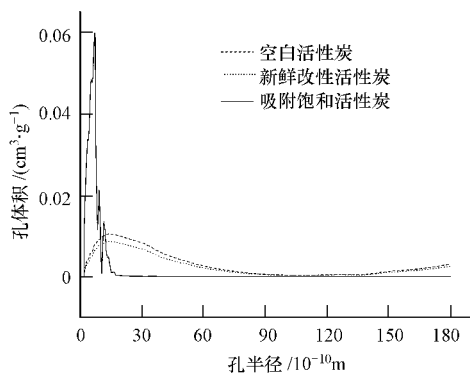


图 3 空白活性炭、改性活性炭和吸附饱和活性炭的孔径分布 (DFT)

Fig. 3 Pore size distribution of fresh AC, modified AC, modified AC saturated with PH_3 and H_2S

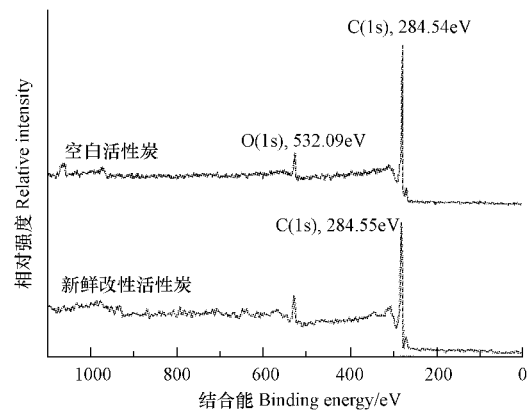


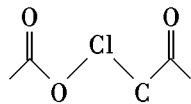
图 4 空白活性炭和改性活性炭的 XPS 全谱

Fig. 4 XPS survey spectra of fresh AC and modified AC

表2 吸附剂上各种物质的原子浓度的变化
Table 2 Concentration of elements in the sorbent

吸附剂	原子摩尔分数			
	载体碳及含碳基团	载体上的铜	载体上的磷	载体上的硫
空白活性炭	100%	0	0	0
改性活性炭	98.64%	1.07%	0	0
吸附饱和活性炭	97.83%	0.84%	0.84%	0.28%

对空白活性炭、改性活性炭和吸附饱和活性炭样品做局部扫描. 将 C1s 峰进行曲线拟合, 拟合后分别有 5 个谱带, 结合能为 284.54 ~ 284.55eV 被指认为单质炭; 285.94 ~ 286.02eV 为 C—O(醚/羟基); 287.36 ~ 287.47eV 为 —O—CO—(羰基); 空白炭和吸附饱和样的第 4 和第 5 条谱带 288.95 ~ 289.04eV、290.04 ~ 291.03eV 可能是 —O—CO—O—与附近基团的相互作用而发生了位移; 新鲜改性活性炭上的第 4 条谱带 289.48eV 与 —O—CO—O—的结合能最接近, 原因可能是改性过程中引入了醋酸铜(结构式为



键大量增加.

改性活性炭吸附前后的铜局部扫描峰型相同, 吸附前结合能为 933.26eV 的峰是 CuO 中的铜, 结合能为 935.31eV 的峰是 Cu(Ac)₂ 中的铜; 吸附后 CuO、Cu(Ac)₂ 中铜的结合能为 933.73eV、935.82eV (Moulder *et al.*, 1995); 吸附饱和和样上铜的结合能升高 0.47 ~ 0.51eV. 这是由于结合能受分散度和相互作用的影响较大, 所以结合能的升高可能是由于铜与炭基或吸附质的相互作用增大所致. 由表 2 可知, 吸附穿透样上铜的百分含量降低, 可能是由于铜与载体炭的作用加强, 部分铜离子进入了次表层或载体的晶格中, 或被吸附质覆盖, 从而降低了表面的含量, 上述铜结合能的增加可以证明这一点. 二价铜离子具有活性, 而活性成分是以铜氧化物还是铜盐的形式存在还有待证实.

吸附饱和和样上结合能为 133.71eV, 是 PO₄³⁻ 中磷的峰 (Moulder *et al.*, 1995), 通过大量的实验发现, PH₃ 吸附穿透曲线在未达到饱和就有一个吸附平台出现, 即吸附穿透后的吸附剂的净化能力再次增加. 这可能是由于吸附质与 PH₃ 发生了反应, 张永等 (2007) 证实了强酸改性活性炭可以净化 PH₃, 所以, PH₃ 可能会与磷酸发生反应, 即结合能为 133.71eV 表征的是磷酸中磷的峰. 在活性物质的作

用下, 磷酸可由 PH₃ 氧化生成的磷氧化物与水结合生成, 或由 PH₃ 和氧气反应生成磷酸; 吸附饱和和样上结合能为 164.20eV 是 S 的峰 (Moulder *et al.*, 1995).

3.3.3 热分析 空白活性炭、改性活性炭和吸附饱和和活性炭的 TGA 分析见图 5a. 空白活性炭、改性活性炭、吸附饱和和活性炭样均在 40 ~ 110℃ 发生 1 次失重, 失重率分别为 11.35%、1.08%、16.22%. 在该阶段空白活性炭失去的是水 (Bandosz, 1999; He *et al.*, 2005; Carrado *et al.*, 2001); 改性活性炭第 1 次的失重率很低, 说明改性过程有效地去除了游离水和外在水; 吸附饱和和活性炭的失重率较高, 说明吸附过程中改性活性炭表面再次吸附了水. 空白活性炭失重后的温度平台期为 110 ~ 600℃, 平台略有下降, 说明该阶段可能发生活性炭内孔道 (内在水) 的水的失去 (He *et al.*, 2005) 或是吸附剂上的有机官能团的分解 (Bandosz, 1999). 改性活性炭的温度平台期为 110 ~ 460℃, 温度平台的下降程度较空白活性炭略大, 说明内孔道水或有机官能团较多; 改性活性炭在 460 ~ 600℃ 发生第 2 次失重, 失重率为 18.54%; 由于炭的热解温度通常在 600℃ 以上, 故

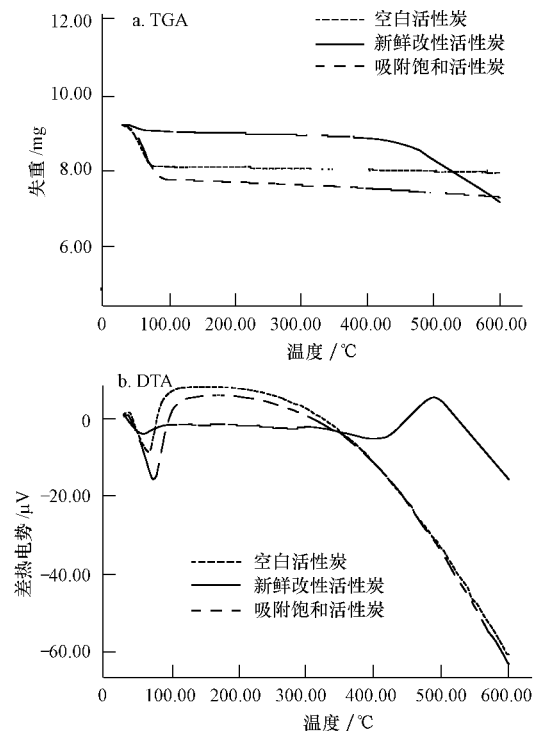


图5 空白活性炭、改性活性炭和吸附饱和和活性炭的 TGA 和 DTA 曲线

Fig. 5 TGA and DTA of fresh AC, modified AC, modified AC saturated with PH₃ and H₂S

唯一的可能是铜盐的热解. 吸附饱和和活性炭的温度平台期为 $110 \sim 420^\circ\text{C}$, 温度平台的下降程度较改性活性炭增加, 说明内孔道水或有机官能团增加; 吸附饱和和活性炭的第 2 次失重率仅为 3.33%, 原因可能是: 第一, 吸附反应生成大量的磷酸(见 3.3.2 节), 而磷酸属高沸点酸(分解温度为 3000°C), 阻碍了铜盐的分解; 第二, 吸附反应生成的硫覆盖在炭表面阻碍了铜盐的分解, S 的沸点为 470°C (Bagreev *et al.*, 2001), 故第 2 次失重可能仅为量较少的 S 的热解; 同时, 随着温度的升高, 磷酸会逐渐脱水生成正磷酸和焦磷酸, 同样也增大了基线下降的幅度. P_2O_3 的沸点为(在氮气中) 173.8°C , P_2O_5 的沸点为 347°C , 而 TGA 表征表明样品均未发生失重, 说明吸附质几乎不存在 P_2O_3 和 P_2O_5 , 这与 3.3.2 节中磷全部转变成磷酸的结论相同.

空白活性炭、改性活性炭, 吸附饱和和活性炭的 DTA 分析见图 5b, 3 种炭样均都在第 1 次失重处对应有一个吸热峰, 这可以证明上面关于失重分析中的结论; 而改性活性炭有一个明显的放热峰, 且在放热峰前有一个很小的吸热峰, 原因可能是铜盐先热解发生吸热, 而后铜的氧化发生放热.

4 结论 (Conclusions)

1) 浸渍液浓度、干燥温度和焙烧温度 3 个制备条件分别为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 120°C 和 250°C 时, 可使改性炭达到最佳的净化效果.

2) BET 表征结果表明, 活性炭上 $1 \times 10^{-9} \sim 8 \times 10^{-9} \text{ m}$ 的孔体积大量降低, 而 $2 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-9} \text{ m}$ 的孔体积大量增加, $1 \times 10^{-9} \sim 8 \times 10^{-9} \text{ m}$ 的孔径可能有利于磷、硫吸附质的吸附.

3) 醋酸盐的改性使活性炭上炭氧官能团 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 增加, 结合能为 $933.26 \sim 933.73 \text{ eV}$ 是 CuO 中铜的峰, 结合能为 $935.31 \sim 935.82 \text{ eV}$ 是二价铜盐中铜的峰; 磷酸中磷和硫的结合能分别为 133.71 eV 和 164.20 eV ; XPS 和热分析表征可以证实, 活性炭的改性过程中引入的二价铜离子是炭净化 PH_3 和 H_2S 的活性物质; 吸附饱和和活性炭上的吸附质是磷酸和硫.

责任作者简介: 宁平 (1958—), 男, 工学博士, 博士生导师. 云南省特聘教授, 云南省教学名师, 云南省跨世纪学术技术带头人, 原中国有色金属工业总公司跨世纪人才, 入选国家“百千万人才工程”、享受国务院特殊津贴. 1995 年 8 月获德国凯泽斯劳滕大学化学工程工学博士学位, 并继续进行博士后研究. 1996 年 8 月回国工作, 现任昆明理工大学环境科学

与工程学院院长. 先后主持国家“863”项目、国家发改委高新技术产业化示范项目、国家自然科学基金、国家教育部优秀青年教师基金、国家教育部高校优秀骨干教师基金、原有色金属总公司科研基金、国家环保局科研基金、云南省科技重大攻关项目、云南省自然科学基金、云南省省院省校合作重点基金项目等 40 多项, 承担科研经费上亿元. 出版专著、教材 10 余部, 其中《固体废物处理与处置》为普通高等教育“十一五”国家级规划教材. 发表科研论文 300 多篇, 其中三大检索收录 44 篇. 获省部级奖项共 7 项, 发明专利授权 11 项, 实用新型专利授权 5 项. 现为《中国环境科学》、《环境工程》、《安全与环境学报》、《天然气化工》等杂志编委.

References:

- Bagreev A, Rahman H, Bandosz T J. 2001. Thermal regeneration of a spent activated carbon previously used as hydrogen sulfide adsorbent [J]. *Carbon*, 39: 1319—1326
- Bandosz T J. 1999. Effect of pore structure and surface chemistry of virgin activated carbons on removal of hydrogen sulfide [J]. *Carbon*, 37: 483—491
- Bandosz T J. 2002. On the adsorption/oxidation of hydrogen sulfide on activated carbons at ambient temperatures [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 246: 1—20
- Carrado K A, Xu L Q, Csencsits R, *et al.* 2001. Use of organo- and alkoxysilanes in the synthesis of grafted and pristine clays [J]. *Chem Mater*, 13: 3766—3773
- Goncharova L V, Clowes S K, Fogg R R, *et al.* 2002. Phosphine adsorption and the production of phosphide phases on Cu (001) [J]. *Surface Science*, (10): 553—566
- He H P, Duchet J, Galy J, *et al.* 2005. Grafting of swelling clay materials with 3-aminopropyltriethoxysilane [J]. *Colloid and Interface Science*, 288(1): 171—176
- Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E. 1995. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* [M]. US: Physical Electronics Inc, 216—237
- Ning P, Wang X Q, Wu M C, *et al.* 2004. Purifying yellow phosphorus tail gas by caustic washing—catalytic oxidation [J]. *Chemical Engineering*, 32(5): 61—65 (in Chinese)
- Ning P, Bart H J, Wang X Q, *et al.* 2005. Removal of P_4 , PH_3 and HES from yellow phosphoric tail gas by a catalytic oxidation process [J]. *Engineering Science*, 7(6): 27—35 (in Chinese)
- Sirkecioglu A, Altav Y, Erdemsenatalar A. 1995. Adsorption of H_2S and SO_2 on Bigadic Clinoptilolite [J]. *Sep Sci Technol*, 30: 2747—2762
- Tsai J H, Jeng F T, Chang H L. 2001. Removal of H_2S from exhaust gas by use of alkaline activated carbon [J]. *Adsorption*, 7: 357—366
- Westmorel P R, Harrison D P. 1976. Evaluation of candidate solids for high temperature desulfurization of low BTU gases [J]. *Environ Sci Technol*, 10: 659—661
- Zhang Y, Ning P, Wang X Q, *et al.* 2007. Adsorbing purification of PH_3 in off-gas of yellow phosphorus by modified activated carbon [J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 9(2): 40—42 (in Chinese)

中文参考文献:

- 宁平, 王学谦, 吴满昌, 等. 2004. 黄磷尾气碱洗-催化氧化净化 [J]. *化学工程*, 32(5): 61—65
- 宁平, Hans-Jörg Bart, 王学谦, 等. 2005. 催化氧化净化黄磷尾气中的磷和硫 [J]. *中国工程科学*, 7(6): 27—35
- 张永, 宁平, 王学谦, 等. 2007. 改性活性炭吸附净化黄磷尾气中的 PH_3 [J]. *武汉理工大学学报*, 9(2): 40—42