

(中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

刘秀玲 王 佳:

氧化法脱除硫化氢的研究进展

PROGRESS OF HYDROGEN SULFIDE REMOVAL BY OXIDIZATION

硫化氢(H_2S)作为有毒有害气体在垃圾处理厂废气、含硫天然气和煤气、油田开发、食品工业及污泥处理厂的废气中广泛存在,是主要的环境污染物之一。脱除 H_2S 有多种方法,根据 H_2S 脱除方法的特点,可分为吸收法、吸附法、汽提法、氧化法、生物膜法、脉冲电晕法等^[1]。脱除 H_2S 既可净化环境,又可回收硫,因此,研究开发高效脱除 H_2S 新技术,对环境保护具有重要的意义。

氧化法脱除效率高,操作简单且容易在原有工艺中应用,已成为一种主要的 H_2S 脱除技术。氧化法

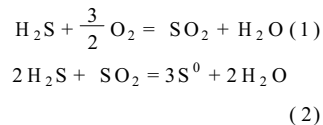
是通过氧化还原反应, H_2S 被氧化为硫或高价硫化物从而被脱除,一般用于含硫量较高的废气和废液处理。根据物质所处的状态,氧化法又可分为干法氧化和湿法氧化。本文对氧化法进行具体介绍。

1 干法氧化

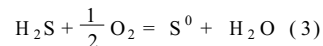
1.1 克劳斯法^[2,6]

克劳斯法是一种比较成熟的多单元处理技术。根据进气中 H_2S 含量的高低,分别采用直流克劳斯法、分流克劳斯法、直接氧化克劳斯法。每个克劳斯单元(见图1)包括管道燃烧器、克劳斯反应器和冷

凝器3部分。先用燃烧空气将1/3的进气氧化为 SO_2 ,然后在2~3个催化剂床层中进行克劳斯反应:



总的反应式:



克劳斯氧化法的特征:(1)控制 $\text{O}_2:\text{H}_2\text{S}$ (摩尔比)=1.5:1,若氧气含量过高有 SO_2 溢出,过低则

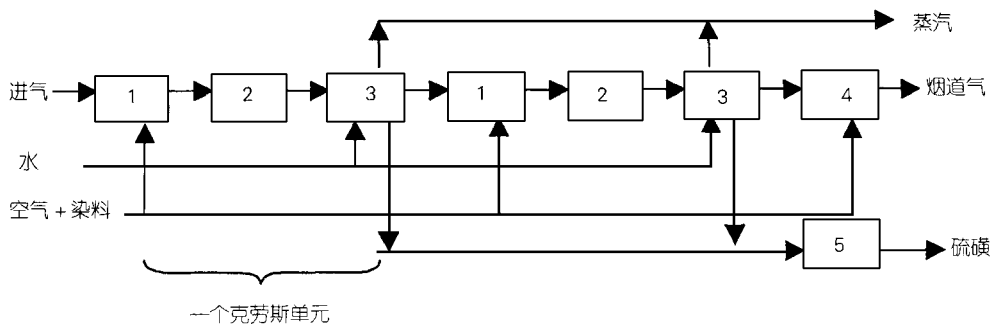


图1 直接氧化克劳斯法

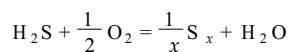
1. 管道燃烧器 2. 克劳斯反应器 3. 冷凝器 4. 焚烧 5. 硫磺精制

降低 H₂S 的脱除效率。(2) 需要安装除雾器脱除气流中的硫以提高硫回收量。(3) 克劳斯法硫总回收率为 94%~96%。(4) 对于含可燃性成分的气体如煤气, 或当硫含量低于 40% 时不宜用克劳斯法。

1.2 选择性氧化法^[2]

该法是在催化剂作用把 H₂S 直接氧化为硫, 反应为:

该法是在催化剂作用把 H₂S 直接氧化为硫, 反应为:



近年来, 选择性氧化技术有突破性进展, 成功的关键是研制出选择性高, 对 H₂O 和过量 O₂ 均不敏感的高活性催化剂。用铁基金属氧化物的不同混合物制备, 如磁性氧

化铁; 高价铁(VI) 盐^[7]等。选择性氧化可达 98%~99%。

1.3 电化学干法氧化

1.3.1 原理

含有 H₂S 的污染气体进入电解池的阴极, H₂S 被还原生成 H₂ 和 S²⁻, 硫离子在阳极反应放出硫蒸气, 回收处理 (工作原理参见图 2)。

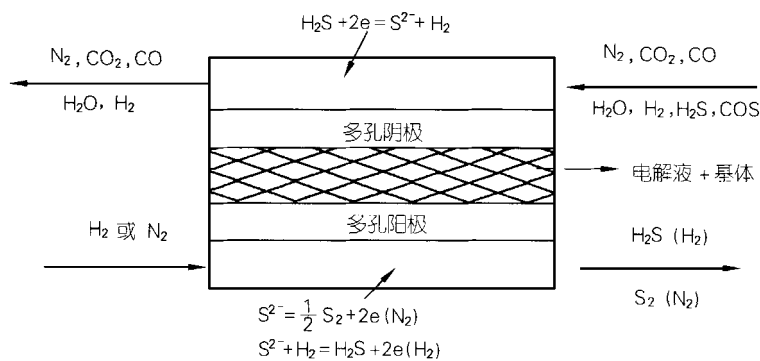
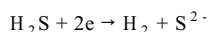
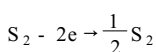


图2 电化学脱硫电解池

H₂S 在阴极被还原:

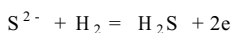


在阳极生成硫蒸气:



在阳极上还可能发生副反

应:



1.3.2 电极材料的选择

电极材料的选择: 高导电性, 物理和化学稳定性, 高透气性且价格低廉。D. Weaver 和 J. Winnick 在 1991 年对过渡金属的硫化物, 掺杂陶瓷的金属氧化物和碳电极材料进行对比研究, 结果表明:

(1) 有些硫化物的阴极材料易导电, 有低的阴极极化, 其中 CoS 具有较好的导电性、动力学和物理特性。

(2) La_{0.8}Sr_{0.2}CrO₃ 作为一种陶瓷氧化物阴极, 虽比钴的硫化物具有更高的电阻极化和电动力学极化



特性,但具有良好的物理和化学稳定性。

(3) 碳电极虽显示与钽的硫化物相似的电阻极化,但会在高温下与废气中水蒸气发生反应而失效,所以碳电极适用范围有限,只用于短时实验或干燥气体中除硫化氢。

1.3.3 电解液的选取

用 K_2S (59.1%) 和 Na_2S (40.9%) 混合物做电解液较合适,其熔点为 990 K。与其他碱金属的硫化物相比较,它在反应过程中较稳定,也几乎不与 H_2O , H_2 , CO_2 和硫蒸气起反应。1992 年 Weaver 和 Winnick 及 1986 年 Banks 和 Winnick 指出可以使用碱金属的碳酸盐的混合物做电解液,如 Li_2S (35%) 和 K_2CO_3 (65%) 的混合物; Li_2CO_3 (62%) 和 K_2CO_3 (38%) 的混合物。

Lim 和 Winnick 研制了电化学膜浓缩器,该浓缩器反应和上述原理相同,只不过电解液被浸渍在由 MgO 为基材的有孔膜上,膜是通过热压和浸渍技术形成的。在汽化温度(700~1 000 °C)和汽化压力下,含硫化氢的污染气体被多电极体系电化学浓缩器的阴极吸收,发生还原反应生成硫离子,硫离子通过电化学膜在阳极氧化放出硫蒸气。用这种电化学膜浓缩器脱除 H_2S 的效率可达 98.8%。

总之,与克劳斯过程相比,用电化学脱除 H_2S 工艺流程简单,投资不大,易操作且操作温度相对较低(700~1 000 °C)是一种经济可行的好方法。

2 湿法氧化

湿法氧化包括液相催化、湿式

吸收-电解再生和超声波辐射氧化等技术。

2.1 液相催化

从本世纪 20 年代就有人从事液相氧化法脱除 H_2S 的研究,目前研究过的液相氧化法的种类有百余种。其中有工业价值的就有 20 余种。液相氧化法具有以下特点:(1) 脱硫效率高,一般可使净化后气体含硫量小于 10×10^{-6} ,甚至低于 $1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-6}$ 。(2) 可将 H_2S 一步转化为硫单质,不仅回收了硫资源,且无二次污染。(3) 常压和加压下皆可操作。(4) 大多数脱硫剂可以再生,运行成本低。

几种典型的液相催化脱硫工艺,有砷基工艺、钒基工艺和铁基工艺^[3]。工艺流程大致相同,均有脱硫和再生两大部分组成。

Thylox 工艺是典型的砷基工艺,洗液是 K_2CO_3 或 Na_2CO_3 和 As_2O_3 组成,硫氧化剂的主要成分为 $Na_4As_2S_5O_2$ 。G. Vsulphur 工艺是对砷基工艺的改进,是加入氢醌作反应催化剂。

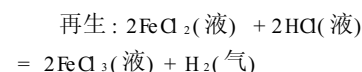
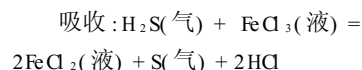
由于该工艺所用的吸收液剧毒,目前该工艺装置使用甚少。Stretford 工艺是典型的钒基工艺,即 A. D. A 法,是采用醌二磺酸钠(A. D. A)作为还原态砷的再生氧载体,洗液以碳酸盐为介质。国内对该工艺进行了改进:洗液中添加酒石酸钠或钾,以防止盐类生成。加入少量 $FeCl_3$, EDTA 及螯合剂起稳定作用,称为改良的 A. D. A 工艺。郑州大学开发了 MSQ 法,是用硫酸锰-水杨酸盐-对苯二酚混合物代替 A. D. A. 与 $NaVO_3$ 作为脱硫液,其特点是反应速度快,副反应少,不必另加络合剂。LOCAT 工艺是典型的铁基工艺,采用螯合铁法。国

内对 LOCAT 工艺进行了改进,用磺基水杨酸代替 EDTA,两者的脱除效率相似,但磺基水杨酸的价格便宜。还有龙胆酸-铁法,ATMP-Fe 法等。

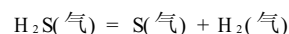
金属酞菁(变价金属和酞菁)脱硫技术是近几年发展起来的脱硫技术,有双核酞菁钴磺酸盐和 PDS 法。用杂多酸溶液化学吸收 H_2S 制取硫磺工艺已有报道^[4]。吸收最佳酸度为 0.1 mol/L H_2SO_4 ,此时 H_2S 的脱除率可达 99% 以上。通过对比纯硫磺和 H_2S 转化物的热分析图谱和化学分析,确证了杂多酸在吸收 H_2S 的过程中, H_2S 被氧化为硫磺,杂多酸被还原为单电子杂多兰,而杂多酸易被 Cl_2 , $FeCl_2$ 和 NO_2 氧化而再生。

2.2 湿式吸收-电化学氧化

以 $FeCl_3$ 溶液为 H_2S 的吸收液,吸收后的溶液通过电解再生,再生后的吸收液循环使用。反应如下:



总反应:



郑士远 1992 年提出的一种电解法,该法旨在把 S^{2-} 氧化为 SO_4^{2-} ,从而达到消除 S^{2-} 污染的目的。是一种“去除类”的湿法氧化技术。原理是在含硫废水中加入适量 $NaCl$ 溶液进行电解,利用电解产生的氧化物种氧化溶液中的 S^{2-} 使之转化为高价硫酸盐。用此电解法在适当的条件下,对含量 $< 5.324 \times 10^{-6}$ 的硫化物具有超过 99.99% 的去除率且处理费用较低。含硫皮革废水中的电解法^[5],是在废水中加



入适量的 Mn^{2+} ，在电流密度较低 ($0.2 \sim 1.0 A/dm^2$) 的条件下， Mn^{2+} 对硫化物还原具有高选择性和催化活性。硫化物被氧化为硫，硫酸盐或硫代硫酸盐，其中占比例最大的是硫酸盐。

2.3 超声波辐射技术

据 Anattasla Kotronarou 等人介绍，超声波的化学作用由声波的气穴现象引起。频率高于 16 kHz 的声波穿过液体时迫使因声波的“扩张”和“收缩”而产生的细微水泡长大和破裂。水泡破裂瞬间会产生将近 500 K 的温度和数百个大气压的压强。初步研究表明，无论是作为一种单独的处理方法还是与臭氧

法和紫外线辐射法联合使用，超声波辐射都是一种水和废水消毒以及有机质氧化的有效方法。

3 结语

氧化法属于回收类处理方法，脱除效率高且速度快，适用于含硫量较高，浓度较大的 H_2S 尾气或含硫污水的净化，与普通氧化法相比，电化学氧化法具有设备操作简单，经济，投资较低等优点。与干法氧化相比，湿法氧化可在常温常压下进行，而干法氧化则需较高温度和压力。

主要参考文献

1 侯保荣. 腐蚀研究与防护技术. 北

京:海洋出版社, 1998, 276 ~ 279

2 何运昭. 环境导报, 1997, 1: 16 ~ 19

3 刘立斌, 鲍晓军, 王贤清. 油气田环境保护, 1997, 7(1): 54 ~ 58

4 赵由才. 环境科学学报, 1996, 16(1): 82 ~ 88

5 Rajalo, G., Petrovskaya, T. . *Environmental Technology*, 1996, 17: 605 ~ 612

6 Shelley, S. . *Environmental Manager*, 1997, 3: 125 ~ 128

7 Virender, K., Jeremy, O., Frank, J. . *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31: 2 486 ~ 2 491

(本文编辑:张培新)