

# 硫化铜脱汞剂的制备及脱汞性能研究

齐璞<sup>1</sup>, 刘学武<sup>1\*</sup>, 陈淑花<sup>2</sup>, 邹久朋<sup>1</sup>

(1.大连理工大学化工机械与安全学院, 辽宁 大连 116024;

2.大连大学环境与化学工程学院, 辽宁 大连 116622)

**摘要:**以氧化铝分子球为载体、硫化铜为活性物质,采用浸渍工艺制备了硫化铜脱汞剂。利用固定床汞吸附装置研究了铜盐浓度、浸渍比、焙烧温度及烘干温度等工艺参数对硫化铜脱汞剂脱汞性能的影响,结合XPS对制备的各个步骤中前驱体有效成分进行了表征。实验结果表明,铜盐质量分数为15%、浸渍比为60 mL铜盐溶液:20 g氧化铝、焙烧温度为150℃及烘干温度为30℃时,实验制备得到的硫化铜脱汞剂脱汞性能最佳,汞容达到 $8.925 \times 10^{-4}$  g/g。其脱汞性能随焙烧温度、铜盐质量分数和浸渍比的增大先升后降,随烘干温度升高持续降低。

**关键词:**汞;浸渍法;硫化铜;天然气;汞吸附量

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)04-0094-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.04.021

## Preparation of copper sulfide for removing mercury and study on its properties

QI Pu<sup>1</sup>, LIU Xue-wu<sup>1\*</sup>, CHEN Shu-hua<sup>2</sup>, ZOU Jiu-peng<sup>1</sup>

(1.School of Chemical Machinery and Safety Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2.College of Environmental and Chemical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, China)

**Abstract:** Copper sulfide for removing mercury is prepared through impregnation process with alumina molecular ball as carrier and copper sulfide as active substance, and the effective components of precursors in each step of preparation are characterized by XPS. The influences of technological parameters such as copper salt concentration, impregnation ratio, calcination and drying temperature on the performance of copper sulfide for removing mercury are studied in a fixed bed mercury adsorption device. Experimental results show that the prepared copper sulfide exhibits the best performance in removing mercury, with a mercury capacity of  $8.925 \times 10^{-4}$  g·g<sup>-1</sup> when the copper salt concentration is 15%, the impregnation ratio is 60 ml of copper salt solution to 20 g of alumina, the calcination temperature maintains at 150℃ and the drying temperature is at 30℃. The mercury-removing performance of copper sulfide increases at first and decreases later with the rising calcination temperature, copper salt concentration and immersion ratio, but continuously decreases with the increase of drying temperature.

**Key words:** Hg<sup>0</sup>; impregnation method; copper sulfide; natural gas; adsorption capacity to mercury

汞是一种痕量元素,广泛存在于世界各地的天然气气田中,汞质量浓度范围一般在1~200 μg/m<sup>3</sup>[1-3],具有极强腐蚀性,能与绝大多数金属发生汞齐反应,造成汞穿孔腐蚀甚至导致起火爆炸事故[4-5]。汞具有极强的迁徙性,在经历不同的温度压力变化之后,大量富集在外输气和富液中,不仅会污染其他工段还会使昂贵的催化剂失效[6-7],汞一旦发生泄漏直接进入环境中会造成严重的汞污染。

目前,天然气脱汞的主要工艺有低温分离脱汞工艺和化学吸附脱汞工艺[8]。低温分离工艺是一种物理脱汞工艺,该方法因能耗巨大、脱汞深度低、脱汞精度差而被化学吸附脱汞工艺所替代[9-11]。硫化铜脱汞剂因脱汞精度高、汞容大、脱汞效率高而被

广泛采用。GB系列硫化铜脱汞吸附剂脱汞效率高、操作灵活,但价格昂贵且废弃脱汞剂难以处理[12];英国PURASPECJM系列硫化铜脱汞剂可以脱除有机汞和无机汞,但只适用于温度低于95℃的烃类气体,其抵御夹带液滴的能力较差,且造价不菲[13-14];法国AxTrap系列硫化铜脱汞剂适用于干气和湿气脱汞,但不可再生且价格昂贵[15]。国内制备的硫化铜脱汞剂大都是混合多重金属氧化物和硫化物的挤出物,煅烧活化得到成品,载体负载量低且受液滴影响较大等问题[16]。笔者以氧化铝分子球为载体,硫化铜为活性物质,采用浸渍工艺制备硫化铜脱汞剂,能弥补国内脱汞剂性能的不足,得到脱汞性能好、价格廉价、适应性强的硫化铜脱汞剂。

收稿日期:2019-05-31;修回日期:2020-02-06

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21776029);大连市科技创新基金资助(2018J12GX059)

作者简介:齐璞(1992-),男,硕士研究生,研究方向为天然气净化脱汞,312824350@qq.com;刘学武(1974-),男,博士,副教授,研究方向为天然气净化及分离,通讯联系人,liuxuewu@dlut.edu.cn。

## 1 实验方法

### 1.1 实验材料与试剂

活性氧化铝(A),广东鑫陶科技有限公司生产;碱式碳酸铜,分析纯,天津市福晨化学试剂厂生产;浓氨水,分析纯,天津市大茂化学试剂厂生产; $N_2$  (99.9%),大连浚风气体有限公司生产;汞蒸气,苏州市青安仪器有限公司生产;实验室用水均为去离子水。

### 1.2 实验步骤

#### 1.2.1 载体预处理

选择氧化铝分子球作为载体材料,氧化铝球具有多孔、化学稳定性好、强度高及比表面积大等优点,氧化铝球具有很大的比表面积,内部的多孔孔道可以为活性物质提供很多的载体位点。将氧化铝球分子筛在马弗炉中焙烧 2~3 h,除去载体内部的水分和多余的杂质。

#### 1.2.2 浸渍载体

将碱式碳酸铜溶于氨水溶液中,生成碳酸四氨合铜络合物和氢氧四氨合铜络合物的铜盐溶液。采用直径为 2~3 mm 的氧化铝分子球为载体,将载体倒入铜氨络合物溶液中浸渍,浸渍比为 60 mL 铜盐溶液:20 g  $Al_2O_3$ 。置于振荡器上水浴加热到 60℃,震荡 12 h 后取出,将其过滤载体沥干。

#### 1.2.3 煅烧、硫化

将制备好待用的前驱体置于真空管式炉中,通入氮气将管内的空气排干净后,加热到一定温度将载体焙烧一段时间。取一定质量分数的硫化铵溶液,将前驱体在硫化铵溶液中进行硫化,最后在烘箱内以一定温度煅烧即可得硫化铜脱汞剂。

### 1.3 实验流程

利用固定床反应器评价硫化铜脱汞剂的性能,固定床反应器所组成的系统如图 1 所示。由氮气和甲烷组成模拟天然气,气体流量为 500 mL/min,汞渗透管在 75℃ 的水浴温度下以 500 ng/min 的速度

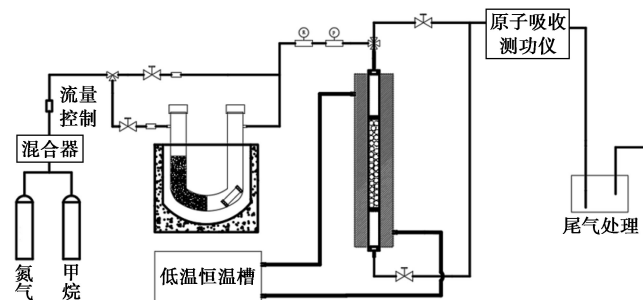


图 1 固定床反应器示意图

挥发出汞。混合气通过装有样品的吸附柱后进入测汞仪。实验过程中用 QM208B 原子吸收测汞仪检测固定床出口混合气体中汞浓度。

固定床反应系统主要由汞发生系统、气体控制系统、温度控制系统、汞分析测试系统和尾气处理系统组成。固定床反应系统的实验条件:混合器流量为 500 mL/min,汞的挥发速率(75℃)为 500 ng/min,吸附柱中硫化铜脱汞剂的填充质量为 2 g。为了保证汞挥发速率的稳定,待温度和气流速度稳定后测量。当出口汞质量浓度连续 3 次超过  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,实验认定脱汞剂被穿透。实验中脱汞剂的性能评价指标为达到穿透点以后脱汞剂对汞的吸附量:

$$\omega = (QC_0t - Q \int_0^t C_t dt) / m \quad (1)$$

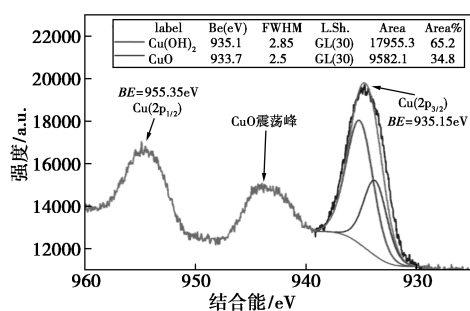
式中: $Q$  为气体流量, mL/min;  $\omega$  为汞容,  $\mu\text{g}/\text{g}$ ;  $t$  为脱汞剂吸附反应的时间, min;  $m$  为填充脱汞剂的质量, g。

## 2 结果讨论

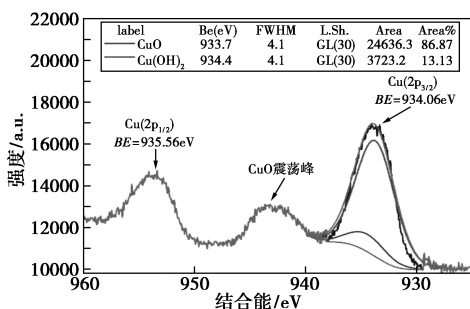
### 2.1 脱汞剂的 XPS 分析

对焙烧前后前驱体中 Cu 的  $\text{Cu}(2p)$  峰进行扫描分析,结果如图 2 所示。从图 2(a) 和图 2(b) 中可以看出,在  $\text{Cu}(2p_{1/2})$  和  $\text{Cu}(2p_{3/2})$  之间存在较为明显的 CuO 震荡峰,表明前驱体中存在部分氧化铜,在对  $\text{Cu}(2p_{3/2})$  峰进行具体分峰以后,可以判断出焙烧前的前驱体中的主要成分为 CuO 和  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,前驱体焙烧前  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  的质量分数为 65.2%, CuO 的质量分数为 34.8%;前驱体焙烧后  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  的质量分数为 13.13%, CuO 的质量分数为 86.87%。因此可以判断出浸渍铜盐失去水分后产物为  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  和 CuO,焙烧前  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  的质量分数占优,焙烧后部分  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  受热分解为 CuO。

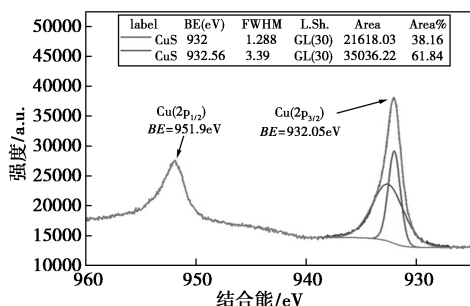
从图 2(c) 中可以看出,成品脱汞剂  $\text{Cu}(2p_{3/2})$  峰和  $\text{Cu}(2p_{1/2})$  峰之间部分变得光滑平整, CuO 震荡峰消失不见,证明样品内部 CuO 消失不见。对  $\text{Cu}(2p_{3/2})$  峰进一步分峰处理后发现,硫化并经过煅烧后的前驱体中有效成分从 CuO 和  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  几乎全部生成了  $\text{CuS}$ ,硫化后生成产物效果接近 100%。从图 2(d) 中可以看出,通过对汞蒸气穿透的脱汞剂废料中的  $\text{Cu}(2p)$  峰进行 XPS 检测发现,脱汞剂的主要有效成分  $\text{CuS}$  变成  $\text{Cu}_2\text{S}$  和 Cu,二者质量分数分别为 41.46% 和 58.39%。通过确定反应前后产物的成分可以判断汞发生的反应机理。



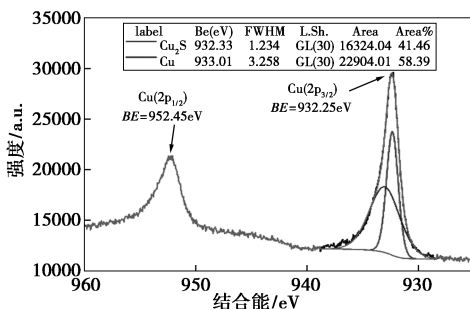
(a) 焙烧前前驱体 Cu 2p 峰 XPS 分析图



(b) 焙烧后前驱体 Cu 2p 峰 XPS 分析图



(c) 成品脱汞剂 Cu 2p 峰 XPS 分析图



(d) 穿透后脱汞剂 Cu 2p 峰 XPS 分析图

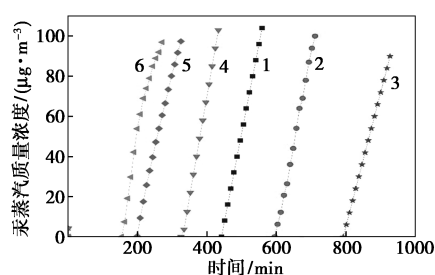
图 2 硫化铜脱汞剂的 Cu 2p 峰 XPS 光谱图

## 2.2 制备工艺参数对脱汞剂脱汞性能影响

### 2.2.1 焙烧温度对硫化铜脱汞剂影响

在铜盐质量分数为 20%、浸渍比为 60 mL 铜盐溶液:20 g 氧化铝、烘干温度为 120℃ 的条件下,考察焙烧温度对脱汞剂吸附性能的影响,其穿透曲线如图 3 所示。

由图 3 可以看出,焙烧温度由 50℃ 上升到 150℃ 时,所制备样品穿透时间逐渐增加,到达 150℃ 左右时,穿透时间最长可达 14.5 h;随着焙烧



1—50℃;2—100℃;3—150℃;4—200℃;5—250℃;6—300℃

图 3 不同焙烧温度制备脱汞剂的穿透曲线

温度继续升高至 200℃ 时,脱汞穿透时间急降到 5.12 h,并伴随着温度上升穿透时间逐渐降低并趋于稳定。

随着焙烧温度的上升,前驱体中 Cu(OH)<sub>2</sub> 的质量分数减少,相应的主组分 CuO 的质量分数逐渐增多,生成 CuO 晶体的结构和结晶度较好,活性较高。故所制备脱汞剂活性增加,脱汞穿透时间变长。当焙烧温度过高时,所有的成分都转化为 CuO 晶体,CuO 晶体的结构被破坏,此时的 CuO 晶体会因过度高温而失活,因此产物的活性越来越低。由此可以看出,在焙烧温度为 150℃ 时,穿透脱汞剂需要更长的时间,所制备的脱汞剂汞容最大,脱汞效果相对较好,因此制备脱汞剂的最佳焙烧温度为 150℃。

焙烧温度和汞容的关系如表 1 所示。

表 1 不同焙烧温度脱汞剂的汞容

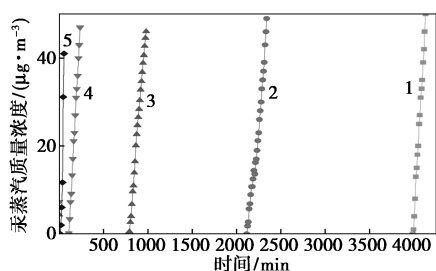
温度/℃	50	100	150	200	250	300
穿透时间/h	8.12	10.92	14.5	5.12	3.62	2.87
汞容/(μg·g <sup>-1</sup> )	44.82	60.28	80.04	28.26	19.98	15.84

由表 1 可以看出,随着焙烧温度的上升,脱汞剂汞容呈先增大后减小的趋势,当温度为 150℃ 时,汞容达到最大 80.04 μg/g。因此,在保持其他条件不变的前提下,最佳的焙烧温度为 150℃,该条件下的硫化铜脱汞剂汞容为 80.04 μg/g。

### 2.2.2 烘干温度对硫化铜脱汞剂性能影响

在铜盐质量分数为 20%、浸渍比为 60 mL 铜盐溶液:20 g 氧化铝、焙烧温度为 150℃ 的条件下,考察烘干温度对脱汞剂吸附性能的影响,其穿透曲线如图 4 所示。

当烘干温度为 30℃ 时,脱汞剂的穿透时间为 71 h,脱汞剂穿透时间最长,脱汞性能最好;烘干温度升高到 240℃,脱汞剂脱汞性能变差,吸附时间仅为 0.6 h,脱汞的能力大大降低。烘干温度过高不仅



1—30℃;2—60℃;3—120℃;4—180℃;5—240℃

图4 不同烘干温度制备的脱汞剂的穿透曲线导致纳米粒子的尺寸增大和团聚,而且还会影响反应动力学导致产物发生相转变。高温下 CuS 会与空气中的 O<sub>2</sub> 反应生成 Cu<sub>2</sub>O,大大降低产品的纯度。从保护产物 CuS 的角度出发,硫化后的脱汞剂尽量在真空温度相对较低的范围内干燥。这样得到的 CuS 产物颗粒大小均匀、纯度较高且活性较强。

硫化铜脱汞剂的汞容与烘干温度的关系如表2所示。

表2 烘干温度和汞容的关系

温度/℃	30	60	120	180	240
穿透时间/h	71	34.88	14.5	2.08	0.6
汞容/(μg·g <sup>-1</sup> )	391.92	192.54	80.04	11.48	3.31

由表2可以看出,硫化铜烘干温度从30℃上升到240℃,所制备硫化铜脱汞剂的穿透时间由71 h减小到0.6 h,脱汞剂的脱汞性能随着温度的升高而减弱。脱汞剂的穿透时间越长,汞容就越大,脱汞剂性能就越好,在30℃烘干温度条件下,穿透时间最长为71 h,该条件下脱汞剂的汞容最大,为391.92 μg/g。

### 2.2.3 浸渍比对脱汞性能影响

在铜盐质量分数为20%、焙烧温度为150℃、烘干温度为30℃的条件下,考察浸渍比对脱汞剂吸附性能的影响,其穿透曲线如图5所示。

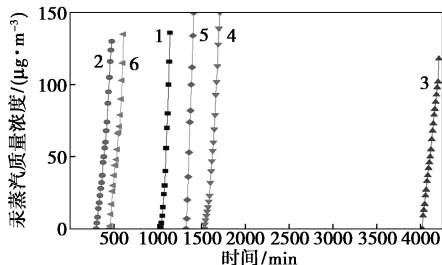
1—1 mL/g;2—2 mL/g;3—3 mL/g;4—4 mL/g;  
5—5 mL/g;6—6 mL/g

图5 不同浸渍比制备脱汞剂的穿透曲线

由图5可以看出,改变前驱体和浸渍液的浸渍比,脱汞剂的脱汞性能变化明显,浸渍比从小变大,

脱汞剂的穿透时间先增大后减小。在浸渍比为60 mL铜盐溶液:20 g氧化铝时,脱汞剂的性能最佳,穿透时间可达71 h。因此,浸渍比为3 mL/g时,所制备硫化铜脱汞剂的脱汞性能最佳。

浸渍比与相应条件制备的脱汞剂的汞容的关系如表3所示。

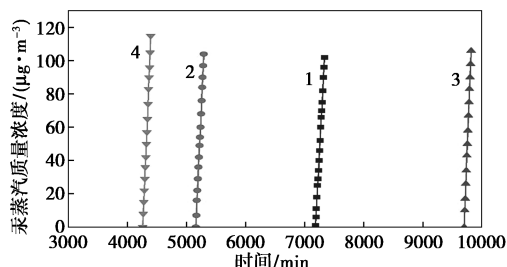
表3 浸渍比与汞容关系

浸渍比/(mL·g <sup>-1</sup> )	1	2	3	4	5	6
穿透时间/h	16	2.3	26.13	24.58	23	6.6
汞容/(μg·g <sup>-1</sup> )	240	34.5	391.92	368.7	345	99

由表3中可以看出,浸渍比从1 mL/g增大到6 mL/g,所制备硫化铜脱汞剂的穿透时间呈现出先增大后减小的趋势,脱汞剂汞容在浸渍比为3 mL/g时达到最高,为391.92 μg/g。脱汞剂汞容在最佳烘干温度为391.92 μg/g时,比较了不同浸渍比条件下的汞容,脱汞剂浸渍比为3时,汞容再没有变化。

### 2.2.4 铜盐质量分数对脱汞性能影响

在浸渍比为60 mL铜盐溶液:20 g氧化铝、焙烧温度为150℃、烘干温度为30℃的条件下,考察铜盐质量分数对脱汞剂吸附性能的影响,其穿透曲线如图6所示。



1—5%;2—10%;3—15%;4—20%

图6 不同铜盐质量分数下制备脱汞剂的穿透曲线

由图6可以看出,随着前驱体浸渍铜盐溶液质量分数从5%上升到20%的过程中,所制备硫化铜脱汞剂脱汞吸附时间先增大后减小。当所配置前驱液盐的质量分数为15%时,脱汞剂的穿透时间最高可达161.84 h。

前驱体铜盐质量分数和汞容的关系如表4所示。

表4 铜盐质量分数和汞容关系

铜盐质量分数/%	5	10	15	20
穿透时间/h	119.68	86.14	161.84	71
汞容/(μg·g <sup>-1</sup> )	660	475.05	892.5	391.92

由表 4 可以看出,前驱体所浸渍的铜盐质量分数从 5% 增大到 20%,所制备硫化铜脱汞剂的穿透时间总体呈现出先增大后减小的趋势。穿透所用时间越长汞容越大,在铜盐质量分数为 15% 时,汞容最大,为 892.5  $\mu\text{g/g}$ 。

### 3 结论

(1) 浸渍法制备硫化铜脱汞剂中,使用 XPS 确定了浸渍后载体上铜盐主要以  $\text{CuO}$  和  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  的形式存在,硫化、煅烧后前驱体铜盐全部变成  $\text{CuS}$ 。硫化铜脱汞剂和汞吸附反应后产物为  $\text{HgS}$ 。

(2) 硫化铜制备工艺参数中,对脱汞剂性能影响因素从大到小依次为铜盐质量分数、烘干温度、浸渍比和焙烧温度。

(3) 通过比较不同制备参数对硫化铜脱汞剂性能的影响,得到最佳合成工艺参数为:碱式碳酸铜盐溶液质量分数为 15%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体和浸渍液质量比为 3:1、前驱体焙烧温度为 150 $^\circ\text{C}$ 、烘干温度为 30 $^\circ\text{C}$ 。该参数下制备硫化铜脱汞剂负载量为 5.12%,汞容为  $8.925 \times 10^{-4} \text{g/g}$ 。

### 参考文献

- [1] Amin Chemrak M, Bendorouche N, Bestani B, *et al.* Removal of mercury from natural gas by a new activated adsorbent from olive stones[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2017, 96(1): 241-249.
- [2] 蒋洪,梁金川,严启团,等.天然气脱汞工艺技术[J].石油与天然气化工,2011,40(1):26-31.
- [3] Hsi H, Chen S G, Rostam-Abadi M, *et al.* Preparation and evaluation of coal-derived activated carbons for removal of mercury vapor from simulated coal combustion flue gases[J]. Energy Fuel, 1998, 12(6): 1061-1070.
- [4] Lei J, Abu-Daibes M, Pinto N G. Thermally robust chelating adsorbents for the capture of gaseous mercury: Fixed-bed behavior[J]. Chemical Engineering Science, 2009, 64(3): 486-491.
- [5] Mahmoud A E E, Nabawi M H, Ahmed A A. Behavior of the mercury removal adsorbents at Egyptian gas plant[C]//Society of Petroleum Engineers, 2008.
- [6] Wilhelm S M, Bloom N. Mercury in petroleum[J]. Fuel Processing Technology, 2000, 63(1): 1-27.
- [7] Ezzeldin M F, Gajdosechova Z, Masod M B, *et al.* Mercury speciation and distribution in an Egyptian natural gas processing plant[J]. Energy & Fuels, 2016, 30(12): 10236-10243.
- [8] Abbas T, *et al.* Developments in mercury removal from natural Gas-A short review[J]. Applied Mechanics and Materials, 2014, 625: 223-228.
- [9] Spiric Z. Innovative approach to the mercury control during natural gas processing [C]. Engineering Technology Conference on Energy, 2001.
- [10] Faramawy S, Zaki T, Sakr A E. Natural gas origin, composition, and processing: A review[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2016, 34(1): 34-54.
- [11] 蒋洪,刘志强,严启团,等.天然气低温分离工艺中汞的分布模拟[J].天然气工业,2011,31(3):80-84.
- [12] Echt, William, Meister, *et al.* Design, fabrication and startup of an offshore membrane  $\text{CO}_2$  removal system[C]. 88th Annual Convention-UOP LLC. Gas Processors Association, 2009.
- [13] Johnson Matthey Catalysts. PURASPECJMTM 1157 combined  $\text{H}_2\text{S}$  & mercury removal [R]. Billingham: Johnson Matthey Catalysts, 2007.
- [14] Spencer J Washburn, Joel D Isotopic. Characterization of mercury in natural gas via analysis of mercury removal unit catalysts[J]. ACS Earth and Space Chemistry, 2018, 2(5): 462-470.
- [15] Jubin C, Ducreux O. Mercury removal units operation at front-end location[J]. Journal of Aerosol Medicine the Official Journal of the International Society for Aerosols in Medicine, 2014, 19(3): 803-807.
- [16] 牛瑞.天然气脱汞剂开发及现场试验[D].成都:西南石油大学, 2016. ■
- [6] 补朝阳.水杨酸甲酯的合成新工艺[J].当代化工,2017,28(4): 449-452.
- [7] 李玉文,马翠丽.水杨酸苯酯的绿色合成[J].中国食品添加剂, 2014, 4: 58-60.
- [8] 赵志刚,邵太丽,秦国正,等.H-732 阳离子交换树脂催化酯化反应[J].化工进展,2012,31(7): 1592-1596.
- [9] 苏小威,彭伟才,王峰,等.介孔硅铝材料上合成水杨酸甲酯的研究[J].燃料化学学报,2011,39(4): 315-320.
- [10] 魏田升,沈健,陈南,等.Nb-SBA-15 介孔分子筛催化合成水杨酸酯[J].石化技术与应用,2010,28(3): 190-194.
- [11] 林进.稀土固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{La}$  催化合成水杨酸异丁酯[J].有机化学,2000,20(5): 805-807.
- [12] 左卫元,全海娟,欧阳辉祥.甘蔗渣炭基固体酸的制备及催化合成乙酸甲酯研究[J].化学试剂,2018,40(8): 725-728.
- [13] Kuriakose G, Nagaraju N. Selective synthesis of phenyl salicylate (salol) by esterification reaction over solid acid catalysts [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004, 223: 155-159.
- [14] Yang Hungming, Hung Yuhung, Tu Chiyuan. Synthesis of butyl salicylate by phase-transfer catalysis with dual-site phase-transfer catalyst and ionic liquid in tri-liquid system[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014, 45: 1421-1427.
- [15] 郝二军,陈粤华.离子液体中微波辅助水杨酸酯的合成[J].精细石油化工,2011,28(3): 21-22.
- [16] 刘勇,王永秋.二氧化硅负载的磷钨酸催化合成马来酸二丁酯[J].广东化工,2015,42(308): 20-21.
- [17] 陈维林,王恩波.多酸化学[M].北京:科学出版社,2016: 47-65.
- [18] 张敏,袁先友.杂多酸催化精细有机合成反应研究[M].吉林:吉林大学出版社,2008: 2-10.
- [19] 温朋友,沈师孔,闵恩泽.二氧化硅负载磷钨杂多酸催化剂的表征及催化性质[J].催化学报,2000,21(6): 524-528. ■

(上接第 93 页)