改性活性炭脱除沼气中硫化氢的性能及其再生研究

张存胜[1*],王文娟[1],苏海佳[2],王振斌[1],王恩彪[2]
(1.江苏大学食品与生物工程学院,江苏 镇江 212013;
2.北京市生物加工重点实验室,北京化工大学,北京 100029)

摘要:为了提高活性炭对沼气中硫化氢的脱除性能,研究了改性剂($FeCl_3$)对活性炭处理的影响和改性活性炭的再生方法,确定了最佳的活性炭再生工艺。实验结果表明,质量分数为20%的$FeCl_3$溶液改性效果最佳,对应单批次H_2S吸附量为8.51 mg/g。载水率为10%时改性活性炭的吸附量可达14.2 mg/g。经过26次干燥法再生,改性活性炭的H_2S吸附量高达127.9 mg/g,是单批次H_2S吸附量的9倍。硫酸溶液法可显著提高活性炭活性,可作为再生过程的强化手段。

关键词:改性活性炭;沼气脱硫;硫化氢;活性炭再生
中图分类号:X424.1 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2016)12-0059-04
DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.12.014

Desulfurization of biogas by modified activated carbon and its regeneration

ZHANG Cun-sheng[1*], *WANG Wen-juan*[1], *SU Hai-jia*[2], *WANG Zhen-bin*[1], *WANG En-biao*[2]
(1. School of Food and Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;
2. Beijing Key Laboratory of Bioprocess, Beijing University of Chemical Technology, Beijing100029, China)

Abstract: In order to improve the desulfurization performance of biogas by activated carbon, the effect of modifying agent ($FeCl_3$) on the treatment of activated carbon (AC), the regenerate methods of modified AC and the optimum technology of its regeneration are investigated. The experimental results show that the highest adsorption capacity is obtained when the concentration of $FeCl_3$ is 20%, which is 8.51 mg/g for single batch H_2S adsorption. The adsorption capacity of modified activated carbon can reach 14.2 mg/g when the water loading is 10%. After 26 times of regeneration, the adsorption capacity of modified activated carbon is 127.9 mg/g, which is 9 times than the amount of single adsorption. Sulfuric acid solution method can significantly improve the activity of activated carbon, which can be used as a means of strengthening the regeneration process.

Key words: modified activated carbon; biogas desulphurization; hydrogen sulfide; activated carbon regeneration

厌氧发酵产生的沼气以CH_4和CO_2为主,还含有微量的杂质气体,如N_2和H_2S等[1-3]。微量的H_2S会产生较大的臭鸡蛋气味,会造成环境污染和危害人们身体健康。有水存在的条件下,沼气中硫化氢容易对金属设备造成腐蚀[1],不利于沼气的运输和储存。因此,厌氧发酵产生的沼气在进行纯化之前必须首先进行脱硫。

活性炭是一种多孔物质,由于其比表面积较大,活性位点较多,对气体具有较强的吸附能力。但未改性的活性炭对杂质气体的吸附能力不高,需对其进行改性处理[4]。另外,活性炭再生是提高活性炭经济性能的重要手段,再生方法包括微波处理法[5]、热处理法[6]、湿式氧化法[7]和电化学法[8]等,但上述方法的再生效果不理想。

为了提高活性炭对硫化氢的吸附性能,降低沼气脱硫工艺的经济成本,利用改性剂($FeCl_3$)对活性炭进行了处理并考察了改性活性炭对生物沼气的脱硫性能,研究了3种活性炭的再生方法,确定了最佳的沼气脱硫及活性炭再生工艺。

1 材料与方法

1.1 餐厨垃圾厌氧发酵制备沼气

餐厨垃圾厌氧发酵采用半连续发酵,负荷为6 g/(L·d),厌氧发酵罐体积为20 L,沼气采用40 L集气袋收集。沼气脱硫前进行干燥处理以除去气体中水蒸气,活性炭脱硫过程中采用蠕动泵(BT100-2J型,保定兰格生产)输送气体,硫化氢浓度采用硫化氢测试仪(T40型,美国英思科生产)检测,活性炭制备成活性炭柱进行脱硫,装置如图1所示。

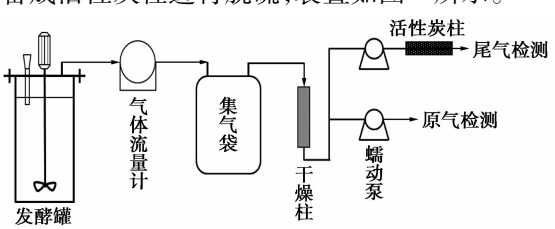


图1 餐厨垃圾厌氧发酵制备沼气及活性炭脱硫装置

收稿日期:2016-05-03
基金项目:中国博士后科学基金(2014M561589);江苏大学高级人才科研启动基金(14JDG025);江苏高校优势学科建设工程资助项目(201401)
作者简介:张存胜(1983-),男,博士,讲师,研究方向为生物质能源、食品废弃物资源化利用,通讯联系人,zhangcs@mail.ujs.edu.cn。

1.2 活性炭改性与载水处理

改性处理:配制 $FeCl_3$ 溶液,编号 1–5,对应的 $FeCl_3$ 质量分数分别为 1.0%、7.0%、15.0%、20.0%、25.0%,将活性炭于上述溶液中分别改性 24 h,改性后于干燥箱中保持 105℃恒温至恒重。

载水处理:将活性炭水平展开,采用喷雾瓶进行喷水,翻动活性炭 3 ~4 次,通过电子天平称量确定活性炭载水率。

1.3 改性活性炭再生

干燥法:将脱硫后的活性炭于 105℃下干燥至恒重,载水后直接进行脱硫实验。

水洗法:将脱硫后的活性炭进行多次蒸馏水洗涤,于 105℃干燥至恒重,载水后直接进行脱硫实验。

化学强化法:选用浓度均为 1.5 mol/L 的硫酸溶液、1.0 mol/L 氢氧化钠溶液、1.0 mol/L 重铬酸钾溶液作为强化剂,每隔 5 次吸附实验对水洗法的活性炭进行强化处理 2 h,处理后用蒸馏水清洗 5 次,烘干后进行改性及载水(方法见 1.2)处理,再次进行吸附实验。

1.4 活性炭脱硫实验

常压室温条件下,将活性炭装填在 6 mm × 9 mm 的玻璃管中,采用蠕动泵以 50 mL/min 流速进行脱硫实验,当尾气 H_2S 体积分数超过 10 μL/L 时视为活性炭脱硫实验结束,计算硫化氢吸附量。

2 结果与讨论

2.1 沼气中硫化氢的体积分数

发酵过程中,硫化氢的体积分数变化规律如图 2 所示。发酵初始阶段,硫化氢的体积分数在 420 μL/L 左右,随着进料的添加,硫化氢的体积分数在初始 1 h 内迅速增至 750 μL/L 左右,维持至第 4 h 后其体积分数逐渐下降,发酵 1 个周期后其质量分数降至同批次最初水平。单批次发酵结束后,沼气中各组分的平均体积分数如表 1 所示,其中硫化氢的体积分数为 567.2 μL/L,远高于燃气标准中的硫化氢最高限值。

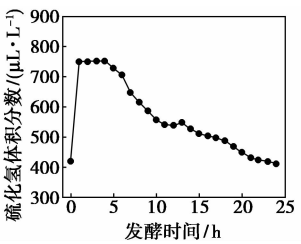


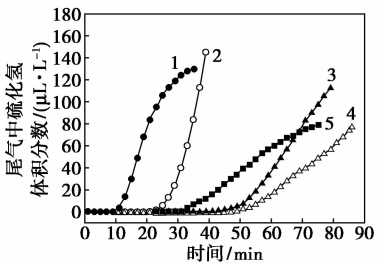
图 2 半连续发酵单批次过程硫化氢体积分数的变化

表 1 沼气中各组分的体积分数

组分	$\varphi(CH_4)$/%	$\varphi(CO_2)$/%	φ(水蒸气)/%	$\varphi(H_2S)$/($\mu L \cdot L^{-1}$)
平均体积分数	66.4	33.2	0.3	567.2

2.2 改性剂质量分数对硫化氢吸附量的影响

不同质量分数 $FeCl_3$ 溶液改性后的活性炭对硫化氢的吸附曲线如图 3 所示。由图 3 可知,$FeCl_3$ 溶液质量分数对活性炭脱硫具有显著的影响,质量分数为 20% 时,改性活性炭对 H_2S 的吸附能力最大,如表 2 所示,尾气中 H_2S 体积分数达到 10 μL/L 时,改性活性炭对 H_2S 的累计吸附量达 8.51 mg/g。



1—1% ;2—7% ;3—15% ;4—20% ;5—25%

图 3 不同质量分数 $FeCl_3$ 溶液改性后的活性炭对硫化氢的吸附曲线

表 2 $FeCl_3$ 溶液质量分数对负载率及硫吸附量的影响

$FeCl_3$ 溶液质量分数/%	0	1	7	15	20	25
$FeCl_3$ 负载率/%	0	1.6	9.6	34.0	37.5	45.0
H_2S 吸附量/($mg \cdot g^{-1}$)	0.92	2.31	4.06	6.40	8.51	7.90

由表 2 可知,随着 $FeCl_3$ 溶液质量分数的增大,活性炭上的 $FeCl_3$ 负载率也逐渐增大,$FeCl_3$ 溶液质量分数为 20% 时,负载率达 37.5%。活性炭有无数的微孔结构构成其较大的比表面积,当负载率低于 37.5% 时,随着 $FeCl_3$ 改性剂在活性炭活性位点上的增多,硫化氢与 $FeCl_3$ 的反应面积逐渐增大,促进了硫化氢的吸附;当负载率高于 37.5% 时,较多的 $FeCl_3$ 颗粒堆积在活性炭表面,堵塞了活性炭微孔通道,降低了活性位点数,不利于改性活性炭对硫化氢的吸收。

2.3 载水率的影响

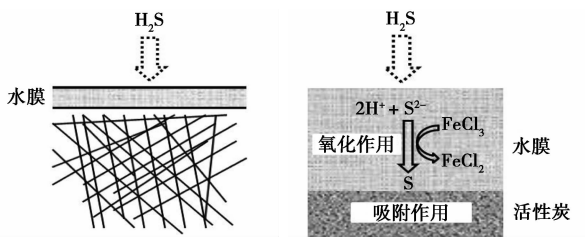
尾气中 H_2S 的体积分数达到 10 μL/L 时,不同载水率的改性活性炭对 H_2S 的吸附量如表 3 所示。实验结果表明,载水率为 10% 时,改性活性炭对 H_2S 的吸附量最高,单批次可达 14.2 mg/g,与未载水的活性炭相比,载 10% 水的改性活性炭的 H_2S 吸附量提高了 67.6%,当载水率超过 10% 时,载水率的增大会导致活性炭的硫吸附量的降低。与文献研究结

果类似,Sun 等[9]同样指出,适当的湿度能够增大活性炭对 H_2S 处理性能。

表 3　不同载水率时改性活性炭的硫的吸附量

载水率/%	0	5	10	15	20
吸附量/(mg·g^{-1})	8.5	9.1	14.2	12.9	13.0

载水活性炭吸附 H_2S 机理如图 4 所示。由图 4(a)可以看出,少量的水可在活性炭表面及微孔内形成一层水膜,当 H_2S 经过带有水膜的活性炭时,首先溶解于水膜内,H_2S 分子在水中迅速由气体一侧转往活性炭一侧,被活性炭的微孔结构吸附,此过程中,水膜起到固定 H_2S 的作用,同时部分 H_2S 溶于水增加了活性炭对 H_2S 的吸附量。载水率低于 10%,活性炭表面及微孔不能完全被水膜覆盖,载水率增加促使活性炭对硫化氢吸附能力提高;载水率超过 10% 时,多余的水将活性炭微孔堵塞,阻碍了气体进入活性炭微孔内,导致活性炭的硫的吸附量下降;载水量为 10% 时,水膜基本能够完全覆盖活性炭表面且对活性炭的微孔结构无堵塞,此时活性炭对硫化氢的吸附能力最强。



(a)硫化氢溶于水示意图　　(b)硫化氢反应示意图

图 4　载水活性炭吸附 H_2S 机理示意图

肖永厚等[10]认为,水膜中有氧存在的条件下,硫化氢溶于水后生成 HS^-,HS^- 将与氧反应生成单质硫附着于活性炭表面。Primavera 等[11]也指出,在生物碳的孔径中,水膜的存在会使水中溶解氧与 H_2S 会发生催化反应,加速气体中 H_2S 的去除。然而,本实验中沼气是在无氧条件下生成,气体中不存在氧气。根据改性剂、活性炭和 H_2S 性质,提出如下推测(如图 4(b)所示):①首先活性炭表面喷涂水膜后,部分 $FeCl_3$ 溶于水,形成 $FeCl_3$ 溶液,H_2S 溶于水后 S^{2-} 与 $FeCl_3$ 发生反应生成 S 单质和 $FeCl_2$,改性剂失去氧化性,而 S 单质则进一步被活性炭吸附沉积在活性炭表面,反应机理如式(1)和(2)所示;②水膜的存在降低了活性炭活性位点的钝化速度,促进活性炭吸附更多的硫化氢或单质硫。水膜降低活性炭钝化速度的理论与 Coskun 和 Tollefson 的报道一致[12]。随着吸附和化学反应进行,活性炭上 $FeCl_3$ 逐渐转化为 $FeCl_2$,同时,由于活性炭表面覆盖了一定量的单质 S,失去活性,最终不再有对 H_2S 的吸附能力。因此,改性活性炭去除沼气中硫化氢是改性剂的氧化作用和活性炭吸附作用共同作用的结果。

$$H_2S \longrightarrow 2H^+ + S^{2-} \tag{1}$$

$$S^{2-} + FeCl_3 \longrightarrow S\downarrow + FeCl_2 \tag{2}$$

3　活性炭再生

3.1　干燥法

干燥法再生活性炭时硫吸附量的变化情况如图 5 所示。

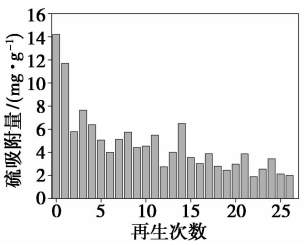


图 5　干燥法再生条件下活性炭硫容量变化

由图 5 可以看出,再生后的改性活性炭的硫的吸附量明显低于初始活性炭的硫的吸附量,随着再生次数的增加,改性活性炭的硫的吸附量逐渐降低,这说明干燥法不能完全恢复改性活性炭对 H_2S 的吸附性能。同时,改性活性炭第 1 次对 H_2S 吸附量为 14.2 mg/g,经过 26 次的烘干再生,活性炭对 H_2S 的总吸附量达 127.9 mg/g,经过烘干再生的活性炭对 H_2S 的吸附量是单批次吸附量的 9 倍,这说明虽然烘干法不能将活性炭恢复至初始的吸附能力,但通过再生,活性炭对 H_2S 的总吸附量有了明显的提高。

3.2　水洗法

与干燥法再生的规律类似,水洗法再生的活性炭的硫的吸附量随再生次数增加明显下降,如图 6 所示。不同的是,水洗法再生的活性炭的硫的吸附量下降得更为明显,再生第 4 次时,活性炭的硫的吸附量仅 0.88 mg/g,几乎失去对 H_2S 的吸附能力,这说明水洗法活性炭再生不能有效地改善其吸附能力。

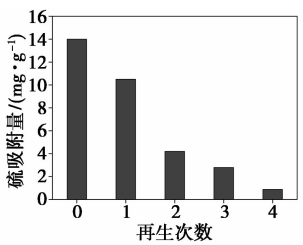


图 6　水洗法再生条件下活性炭的硫容量变化

随着再生次数的增加，活性炭上 $FeCl_3$ 的负载率明显下降，如表 4 所示，这是由于水洗降低了活性炭的比表面积。另外，活性炭表面的部分活性位点可能被单质硫或硫化物覆盖，而水洗法不能将活性炭的活性位点上的单质硫去除，这两个因素是水洗法不能提高活性炭性能的原因。类似的结论也曾有文献报道，程继光[13]在研究载铜活性炭改性时发现，改性后的活性炭的比表面积有所降低。肖永厚等[10]认为硫化氢在活性炭上发生化学反应后，生成的单质硫会覆盖活性炭的活性中心。

表 4　水洗再生次数与 $FeCl_3$ 负载率

再生次数	初始	1	2	3	4
$FeCl_3$ 负载率/%	39.68	35.58	31.70	28.47	27.82

3.3　化学强化法

3 种化学溶液对活性炭的改性效果如表 5 所示。由表 5 可以看出，3 种化学溶液中仅硫酸溶液可以提高活性炭的活性，$K_2Cr_2O_7$ 和 NaOH 溶液均不能实现活性炭活性再生。

表 5　化学法再生改性活性炭的可行性

试剂	$K_2Cr_2O_7$	H_2SO_4	NaOH
可否再生	否	可	否

第 5、10 和 15 次硫酸溶液对活性炭强化再生后，活性炭对 H_2S 的吸附量如图 7 所示。经过强化再生处理后，活性炭的 H_2S 吸附量明显提高，这说明硫酸溶液是较好的强化再生方法。硫酸溶液能够提高活性炭再生能力的主要原因是：在酸性条件下，硫酸溶液对活性炭的活性位点上的单质硫或硫化物有脱除作用，使活性炭的活性位点复活。

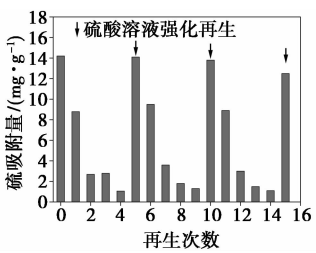


图 7　硫酸溶液强化再生结果

通过对 3 种再生方法比较，干燥法再生活性炭工艺最为简单，再生时间最短，能够实现活性炭多次重复利用，环保性能较好。化学强化法能够显著提高活性炭的脱硫性能，但硫酸溶液是强酸性溶液，酸洗废水容易污染环境。因此，在实际应用过程中，建议采用干燥法与硫酸溶液强化法相结合，最大化重复利用活性炭，并且将酸液重复利用，进而降低酸性废水的排放。

4　结论

改性剂质量分数对活性炭的硫吸附量影响较大，当 $FeCl_3$ 质量分数为 20% 时，改性活性炭对 H_2S 的吸附量最大，单次实验中，改性活性炭的 H_2S 吸附量达 8.51 mg/g。载水率为 10% 时，改性活性炭的硫的吸附量提高了 67.6%。干燥法是一种绿色活性炭再生工艺，活性炭可多次再生使用。硫酸溶液法再生活性炭可作为强化手段提高活性炭活性。酸性条件下硫酸溶液促进硫单质或硫化物的脱除是活性炭性能提高的主要原因。

参考文献

[1] 吴丹，任立人，相凤欣，等. 沼气生物净化脱硫技术研究进展[J]. 环境科技，2012，3(6)：63－66.

[2] 孙秋君，陈晓晔，朱建良，等. 沼气脱硫技术的研究进展[J]. 现代化工，2012，32(6)：30－33.

[3] 刘少俊，高翔，曹飞飞，等. 孔隙结构对活性炭脱硫影响的实验研究[J]. 中国电机工程学报，2012，32(32)：46－52.

[4] Mochizuki T，Kubota M，Matsuda H，*et al*. Adsorption behaviors of ammonia and hydrogen sulfide on activated carbon prepared from petroleum coke by KOH chemical activation[J]. Fuel Process Techn，2016，144：164－169.

[5] Nor N M，Sukri M F F，Mohamed A R. Development of high porosity structures of activated carbon via microwave-assisted regeneration for H_2S removal[J]. J Environ Chem Eng，2015，http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.02.007.

[6] Yuan Y，Gu P，Yang Y，*et al*. Regeneration of PAC used for reverse osmosis concentrate treatment by wet oxidation[J]. J Ind Eng Chem，2016，34：98－104.

[7] Ledesma B，Román S，Sabio E，*et al*. Improvement of spent activated carbon regeneration by wet oxidation processes[J]. J of Supercritical Fluids，2015，104：94－103.

[8] Huang L，Xue J，Jin F，*et al*. Study on mechanism and influential factors of the adsorption properties and regeneration of activated carbon fiber felt (ACFF) for Cr(Ⅵ) under electrochemical environment[J]. J Taiwan Inst Chem E，2014，45：2986－2994.

[9] Sun Y，Zhang J P，Wen C，*et al*. An enhanced approach for biochar preparation using fluidized bed and its application for H_2S removal[J]. Chemical Engineering and Processing：Process Intensification，2016，104：1－12.

[10] 肖永厚，王树东，袁权. 浸渍活性炭脱除硫化氢研究进展[J]. 化工进展，2006，25(9)：1025－1029.

[11] Primavera A，Trovarelli A，Andreussi P，*et al*. The effect of water in the low-temperature catalytic oxidation of hydrogen sulfide to sulfur over activated carbon[J]. Appl Catal A Gen，1998，173：185－192.

[12] Coskun I，Tollefson E L. Oxidation of low concentrations of hydrogen sulfide over activated carbon[J]/Can J Chem Eng，1980，58：72－76.

[13] 程继光. 载铜改性活性炭精细脱除硫化氢的研究[D]. 太原：太原理工大学，2004. ■