

前 言

近年来,随着我国工业化进程持续推进以及生态文明建设战略的深入实施,大气污染治理已成为环境保护领域的重要研究方向。磷化氢(PH_3)和硫化氢(H_2S)作为典型的含磷、含硫有毒有害气体,广泛存在于黄磷生产、有色金属冶炼、煤化工、石油化工、废弃物资源化利用等工业过程中。由于其毒性强、腐蚀性高且易造成二次环境污染,不仅威胁生产安全和人体健康,也制约着相关行业绿色低碳转型的发展进程。随着国家“双碳”战略和污染防治攻坚战深入推进,开发高效、低耗、可持续的 PH_3 和 H_2S 净化与资源化利用技术,已成为环境工程、材料科学、化学工程、资源循环利用等领域共同关注的重要研究方向。

本书以工业废气中 PH_3 和 H_2S 协同净化与资源化利用为主线,围绕吸附、催化氧化及吸附—氧化耦合等关键技术展开系统论述,既注重基础理论与反应机理研究,又兼顾工程应用与产业化需求。书中汇集近年来国内外在气体净化材料设计、催化反应机制、过程强化及资源化利用方面的重要研究成果,力求反映该领域的发展现状和前沿趋势。书中介绍工业废气中 PH_3 、 H_2S 的来源与危害,详细列举碳基和金属氧化物材料吸附剂、催化剂的合成方法、影响因素和运行参数等,总结分子筛材料、碳基材料、铝基材料和铜基材料的合成方法及其对应的工作特性。本书的写作是在 2023 年 12 月结题的国家自然科学基金项目“低温等离子体表面修饰活性炭纤维催化剂同时催化氧化 PH_3 和 H_2S 及机理研究”和 2017 年 12 月结题的国家自然科学基金项目“生物炭载体催化剂同时脱除黄磷尾气中 H_2S 、 COS 和 CS_2 研究”的研究报告基础上,增加了一些笔者认为有参考价值的资料。同时,结合本团队目前的研究进展,总结 PH_3 、 H_2S 净化—资源化技术当前存在的技术障碍和应对策略,为从事相关行业气体净化的研究人员、工程技术人员和管理人员提供参考。

本书由李凯、宁平、赵劼及王飞担任主要的撰写工作,其中第 1 章~第 4 章由李凯撰写,第 5 章由赵劼撰写,第 6 章由王飞撰写,宁平负责全书的审定;其他参加撰写的人员有:彭潇、李山、赵如恒、刘沿伶、王英伍、张宁、土馨雨、张世涛、代长熙、杨宇等。在本书撰写过程中,许多兄弟院校及研究单位给予了大力的支持和帮助,宋春风、代忠德、吕学斌、郝润龙教授对本书进行了认真的审校,在此致以衷心感谢。同时,谨向国家自然科学基金委员会及相关科研项目的资助表示诚挚感谢,向长期关心和支持本书写作工作的同行专家、合作单位及课题组成员表示衷心谢意。

由于编者学识和水平所限,加之相关技术领域发展迅速,书中难免存在疏漏之处,恳请广大读者和同行专家批评指正,以便在今后的修订与完善过程中不断提高本书质量。

作者

2026 年 5 月 26 日

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 危害与来源	1
1.1.1 PH_3 的危害与来源分析	1
1.1.2 H_2S 的危害与来源分析	4
1.2 湿法脱除方法	5
1.2.1 氯水法	5
1.2.2 次氯酸钠法	6
1.2.3 浓硫酸法	7
1.2.4 液相催化氧化法	8
1.2.5 其他湿法脱除方法	9
1.3 干法脱除方法	10
1.3.1 吸附法	10
1.3.2 氧化法	12
1.3.3 吸附-氧化耦合脱除方法	17
1.4 其他脱除方法	17
1.4.1 燃烧法	17
1.4.2 光催化法	18
1.4.3 电解氧化再生法	18
1.4.4 生物法	19
参考文献	20
第 2 章 分子筛材料-酸改性 Cu-Fe/SBA-15 吸附-氧化耦合净化 PH_3 和 H_2S	25
2.1 材料性质与制备	25
2.1.1 分子筛材料 SBA-15	25
2.1.2 酸改性 Cu-Fe 催化剂	26
2.2 吸附性能	27
2.2.1 Cu/SBA-15 吸附剂活性评价	28
2.2.2 酸改性 Cu/SBA-15 吸附剂活性评价	32
2.2.3 P-Cu ₄₅ -M _y /SBA-15-[N ₈] 吸附剂活性评价	38
2.2.4 吸附剂的结构优化	46
2.2.5 吸附剂再生实验研究	51
2.3 吸附-氧化耦合净化机理	54

2.3.1	H ₂ S 和 PH ₃ 吸附-氧化反应动力学	55
2.3.2	H ₂ S 和 PH ₃ 吸附-氧化反应机理	60
2.4	本章小结	63
	参考文献	63
第 3 章	碳基材料-改性活性炭纤维催化剂低温微氧净化 PH ₃ 和 H ₂ S	65
3.1	材料特性与制备	65
3.1.1	活性炭纤维的特性	65
3.1.2	催化剂制备与改性	66
3.2	低温微氧脱硫磷性能	66
3.2.1	温度对金属改性炭纤维催化剂同时脱除 H ₂ S、PH ₃ 的影响	66
3.2.2	金属种类对 ACF 同时脱除 H ₂ S 和 PH ₃ 的影响	67
3.2.3	前驱体对金属 ACF 同时脱除 H ₂ S 和 PH ₃ 的影响	70
3.2.4	焙烧温度对金属 ACF 同时脱除 H ₂ S 和 PH ₃ 的影响	70
3.2.5	金属浓度对 ACF 同时脱除 H ₂ S 和 PH ₃ 的影响	71
3.2.6	二金属对 Cu-ACF 同时脱除 H ₂ S 和 PH ₃ 的影响	75
3.3	低温脱硫磷的机理	76
3.3.1	空速对 H ₂ S、PH ₃ 同时脱除的影响	76
3.3.2	O ₂ 浓度对 H ₂ S、PH ₃ 同时脱除的影响	77
3.3.3	单组分 ACF 样品的失活分析	78
3.3.4	双组分 ACF 样品的失活分析	80
3.4	本章小结	81
	参考文献	81
第 4 章	铝基材料-铝基催化剂催化氧化净化 PH ₃ 和 H ₂ S	83
4.1	铝基催化剂制备工艺	83
4.1.1	铝基材料制备方法	83
4.1.2	铝基材料制备的影响因素	84
4.2	催化氧化性能	97
4.2.1	反应温度的影响机理	97
4.2.2	O ₂ 含量的影响机理	98
4.2.3	空速的影响机理	99
4.3	催化机理与反应动力学	100
4.3.1	反应机理的探究	100
4.3.2	催化氧化反应动力学	104
4.4	本章小结	110
	参考文献	111
第 5 章	铜改性材料-铜改性吸附剂吸附氧化净化 PH ₃	114
5.1	铜改性吸附剂的制备与特性	114
5.1.1	吸附剂制备方法	114

5.1.2 吸附剂特性·····	117
5.2 对 PH_3 的吸附性能·····	118
5.2.1 Ce 掺杂 CuO/HZSM-5 吸附剂·····	118
5.2.2 新型 3D 铜改性吸附剂·····	118
5.2.3 碳氮掺杂 CuO 吸附剂·····	119
5.3 对 PH_3 的氧化性能·····	120
5.4 吸附-氧化机理探究·····	121
5.4.1 实验条件对 $2\text{CuO}@\text{NC}$ 吸附剂性能的影响·····	122
5.4.2 $2\text{CuO}@\text{NC}$ 吸附剂脱除 PH_3 动力学·····	127
5.4.3 反应机理·····	129
5.4.4 理论计算·····	132
5.5 本章小结·····	141
参考文献·····	141
第 6 章 结语及展望·····	143
6.1 结语·····	143
6.1.1 PH_3 与 H_2S 净化技术研究回顾·····	143
6.1.2 关键发现与技术创新·····	143
6.2 当前挑战与应对策略·····	144
6.2.1 技术实施的障碍·····	144
6.2.2 环境与经济可持续性考虑·····	145
6.3 未来研究方向·····	146
6.3.1 新材料与技术的开发·····	146
6.3.2 跨学科研究与合作的机会·····	148
6.4 应用前景与发展趋势·····	149
6.4.1 工业与环保领域的应用·····	149
6.4.2 未来发展趋势·····	150

第1章 绪 论

近年来,随着经济的快速增长,化工行业迅速发展,由此产生的有毒有害气体急剧增多。 PH_3 和 H_2S 是化工行业常见的大气污染物,其引起的大气污染已经成为人们日益关注的问题。以磷化工为例,我国是全球最大的黄磷生产国,黄磷不仅是精细磷化工的基础原料,也是高端磷化工产品的必需原料。但由于技术发展相对不成熟,我国黄磷生产仍然存在高污染、高能耗的现象。黄磷生产过程中伴随着大量富含一氧化碳的混合气体生成,每生产 1t 黄磷的同时会排放 $2500\sim 3000\text{m}^3$ 的尾气,其中 CO 含量高达 $85\%\sim 95\%$ 、 H_2S 含量为 $800\sim 1300\text{mg}/\text{m}^3$ 、 PH_3 含量为 $500\sim 1300\text{mg}/\text{m}^3$,此外,还含有少量的 H_2O ($1\%\sim 5\%$) 和微量的 O_2 ($0.5\%\sim 1\%$)。

目前,大多数黄磷企业的黄磷尾气仍采取较为简单的燃烧的方式进行排放,这不仅会造成 CO 的浪费,而且会带来二次污染。 CO 是碳一化工的重要原料,使用 CO 作为原材料可以合成很多具有经济价值的化工产品。如果将黄磷尾气直接作为碳一化工的原料,其中的 PH_3 和 H_2S 会造成催化剂中毒。因此将黄磷尾气作为工业原料的前提是要将 PH_3 和 H_2S 杂质脱除。本章主要介绍 PH_3 和 H_2S 的危害与来源,阐述 PH_3 和 H_2S 的干法净化、湿法净化以及其他净化技术及其资源化技术应用。

1.1 危害与来源

1.1.1 PH_3 的危害与来源分析

磷化氢(PH_3), 又称作磷烷, 英文名 hydrogen phosphide。在正常状态下 PH_3 气体是一种无色、强生物毒性、易燃的无机气体, 纯 PH_3 在浓度低于 $200\text{ppm}^{①}$ 时是无味的, 但工业生产的 PH_3 常带有鱼腐烂的味道或者大蒜味^[1, 2]。其分子结构与 NH_3 分子结构相似, 如图 1.1 所示, 中心的 P 原子呈 sp^3 杂化, P—H 键长为 1.43nm , HPH 键角约为 93° , 整体呈现三角锥结构。

PH_3 化学性质极为活泼, 是一种酸性气体, 同时具有强还原性, 能与多种物质发生反应。 PH_3 能与大部分卤素发生反应, 生成卤化磷; 在一定条件下 PH_3 能与 O_2 发生反应, 生成 H_3PO_4 :

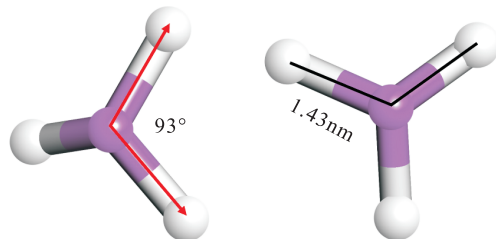


图 1.1 PH_3 分子结构

① $1\text{ppm}=1\text{mg}/\text{m}^3$ 。

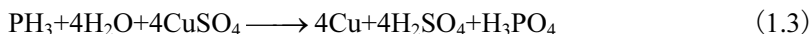


在加热状态下，它能与金属单质发生反应生成金属磷化物并释放出 H_2 ：

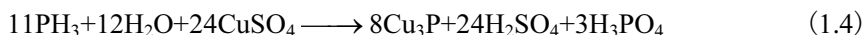


它也能与一系列金属盐发生反应，比如跟硫酸铜 (CuSO_4) 发生反应，在 PH_3 不足和过量时方程式如下。

PH_3 不足时：



PH_3 过量时：



当 PH_3 被加热超过 500°C 时，它会分解为单质 P 和 H_2 ：



除此之外， PH_3 中 P 元素的价态可以从 -3 升至 +5，这种较大的价态变化范围使其具有强还原性。在一定条件下 PH_3 可以把一些金属化合物还原，例如，把 PH_3 气体通入 AgNO_3 溶液，能把 Ag^+ 还原为 Ag；许多非金属化合物也能被 PH_3 还原，如把 PH_3 气体通入浓 H_2SO_4 时，可以将其还原为单质 S 并释放 SO_2 气体。由于较强的生物毒性和高反应活性，在 2003 年， PH_3 被列入中国卫生部印发的《高毒物品目录》，其中规定工作场所空气中 PH_3 的浓度不允许超过 $0.3\text{mg}/\text{m}^3$ ^[3]。 PH_3 气体的物理性质如表 1.1 所示。

表 1.1 PH_3 的物理性质

物理性质指标	参数
分子式	PH_3
分子量	33.998
熔点	-133.8°C
沸点	-87.5°C
密度	$1.379\text{kg}/\text{m}^3$ (气态)
CAS 号 ^①	7803-51-2
临界温度	52°C
临界压力	6.58MPa

PH_3 在地球大气环境中是广泛存在的，它的来源既有自然源，也有人为源^[4]。据报道，在湖泊沉积物、动物粪便、污泥、稻田、盐碱湿地等自然环境中都检测到不同浓度的 PH_3 ^[5-9]。而自然界中 P 的循环过程与生物息息相关，根据最新报道，在金星的大气层中也检测到 PH_3 的存在^[10]。人类生产活动也会产生大量 PH_3 并排放至大气环境中。其中，磷化工行业排放尾气是大气环境中 PH_3 的主要来源之一。以云南省为例，每生产 1t 黄磷将会产生尾气 $2500\sim 3000\text{m}^3$ ，在这些尾气中 PH_3 浓度高达 $500\sim 1300\text{mg}/\text{m}^3$ ^[11]。粮

① CAS 号是美国化学文摘社 (chemical abstracts service, CAS) 为每一种出现在文献中的物质分配的唯一识别号。

食熏蒸剂和灭鼠剂是 PH_3 另一个人为源^[12]，全球每年有约 $9.8 \times 10^3 \text{ t}$ PH_3 被用于粮食熏蒸^[13]。在半导体和电子工业中也会有 PH_3 的排放问题^[14]。另外，乙炔生产、污水处理^[15]和垃圾填埋^[16]等也会造成 PH_3 排放。在自然环境中，气态 PH_3 的不同来源及浓度如图 1.2 和表 1.2 所示。

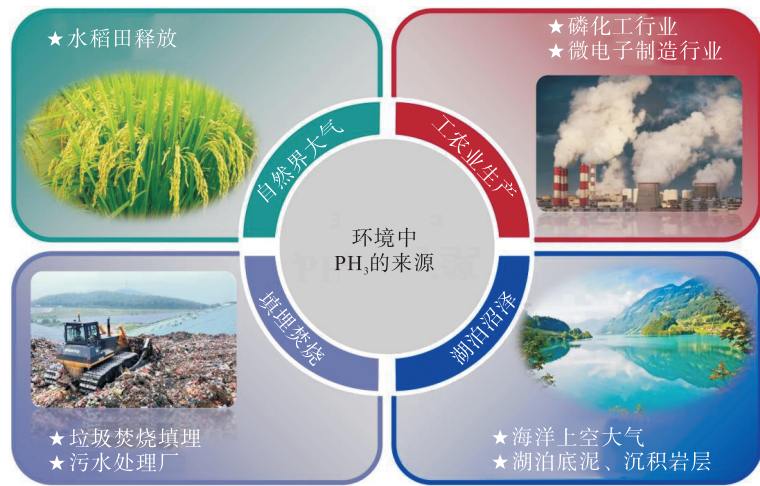


图 1.2 环境中 PH_3 的来源

表 1.2 PH_3 的环境介质及浓度

环境介质	PH_3 浓度	文献来源
污水处理厂	$11.6 \sim 382 \text{ ng/m}^3$	Dévai 等 ^[17]
中国北方水稻田上空	137 ng/m^3	Han 等 ^[9]
填埋场大气	$0 \sim 24646 \text{ ng/m}^3$	Glindemann 等 ^[18]
黄磷生产厂尾气	$500 \sim 1300 \text{ mg/m}^3$	Ning 等 ^[11]
微电子工厂生产车间	$0.15 \sim 0.17 \text{ mg/m}^3$	贾晖和高金平 ^[19]
粮食仓储熏蒸仓内	$1257.8 \sim 2532.6 \text{ mg/m}^3$	姜开友等 ^[20]

PH_3 具有较强的综合生物毒性，因此被广泛用作廉价杀虫剂或灭鼠剂。 PH_3 中毒的临床体征和症状通常是非特异性的。这些体征和症状涵盖一系列中毒症状，包括心肺系统在内的多个器官和器官系统的毒性反应。当成年人暴露于低浓度 PH_3 空气中时，会有眩晕、精神恍惚、头痛、反胃等症状，而暴露于高浓度 PH_3 空气中时， PH_3 进入人体呼吸系统会首先刺激呼吸道，长时间暴露则会导致出现呼吸系统黏膜充血、水肿及浆液渗出等症状，严重时会导致急性肺水肿等病理反应，个体差异会有不同症状^[21]。同时， PH_3 中毒还会引发心脏毒性作用，并诱发心律失常^[22, 23]，而 PH_3 诱发心脏毒性作用的机制尚不清楚，并且难以对毒性作用机制进行预测。当成年人暴露于不同浓度的 PH_3 气氛中时，中毒情况如表 1.3 所示。

表 1.3 不同 PH_3 浓度对应的中毒情况

PH_3 浓度/ppm	对应症状
2000	立即死亡
400~600	0.5~1h 内死亡
290~430	1h 后有生命危险
7	数小时后对人体健康有严重影响
5	6h 后有中毒症状

尽管 PH_3 具有较强的综合生物毒性,但是 PH_3 诱导毒性的确切机制仍然未知,先前的研究表明它可能是一种代谢毒物^[24]。 PH_3 与含血红蛋白的铁中心结合,并可能通过抑制线粒体电子传递链末端的细胞色素氧化酶来发挥毒性。 PH_3 介导的电子传递链被阻断会减少细胞腺苷三磷酸(adenosine triphosphate, ATP)的产生,并可能导致细胞应激和死亡^[25]。另外一些报道猜测, PH_3 能够通过抑制人体细胞色素氧化酶活性、干扰线粒体形态、引起胆碱酯酶异常来削弱机体的抗氧化能力,同时还会产生高活性的自由基,这些高活性自由基会导致人类细胞被破坏,甚至造成细胞死亡^[13]。

据报道, PH_3 也是一种温室气体,它可以与大气环境中的其他温室气体(如 CO_2 和 CH_4 等)竞争消耗自由基,从而间接造成或加剧温室效应。实验结果表明, PH_3 在大气环境中是一种高活性物质,可以快速地迁移和转化^[26]。Chen 等^[27]研究 PH_3 、 CO_2 和 CH_4 在稻田中的排放和分布,通过皮尔逊(Pearson)相关分析和多重分析的方法,推测温室气体和 PH_3 释放的相互关系。其研究结果指出,在水稻生长期间,水稻田上空 CO_2 和 CH_4 的释放通量与 PH_3 释放通量具有明显的正相关关系,这从侧面揭示了 PH_3 与温室效应之间的间接关系。在大气层中, PH_3 也会发生一系列化学反应,在高空大气层中,强烈的紫外线可以诱导臭氧(O_3)解离产生 $\cdot\text{OH}$,这些 $\cdot\text{OH}$ 会攻击 PH_3 分子中的 P—H 键使其断裂。正是因为 PH_3 对 $\cdot\text{OH}$ 的抢夺,降低了温室气体(如 CO_2 和 CH_4 等)的清除速率,并增加了温室气体在大气环境中的存在时间,从而间接地加剧了温室效应^[28]。

1.1.2 H_2S 的危害与来源分析

硫化氢(H_2S)是一种有害气体,以其恶臭气味而著称,具有高毒性。它在石油和天然气开采、废水处理、纸浆和造纸工业等多个行业中均有释放。本小节将详细探讨 H_2S 的危害特性,以及其在工业和环境中的来源和释放源。硫化氢是一种在标准状况下无色、有臭鸡蛋气味的酸性气体,易燃,有剧毒,能溶于水,易溶于醇类、石油溶剂,属于易燃的危险化学药品,与空气混合能形成爆炸性混合物,遇明火、高热能引起爆炸^[29]。磷化氢是一种无色、有刺激性气味的弱碱性气体,微溶于水,易溶于乙醇等有机溶剂,毒性比硫化氢更强,且与其他磷的氢化物混合时有自燃危险^[30]。硫化氢与磷化氢都具有较强的还原性, H_2S 可与氧气发生反应生成单质 S 和水, PH_3 可以与水和氧气发生反应最终生成 H_3PO_4 。硫化氢属于酸性气体,因此易被碱吸收,生成硫化物与硫氢化物,而 S^{2-} 还原

性较强,易与氧气反应生成 SO_2 与 H_2O ,氧气含量不足时则生成单质 S 与 H_2O 。磷化氢则属于弱碱性气体,很难与碱发生反应,因此主要利用 PH_3 的还原性对其进行氧化生成磷酸根与水。 H_2S 和 PH_3 的性质不稳定, H_2S 在 300°C 以上的环境中能够自行分解为单质 S 和氢气,而 PH_3 在空气中易发生自燃,是极其危险的气体。

H_2S 在工业生产中会腐蚀金属、堵塞管道,造成生产设备的损坏,从而增加生产成本^[31]。同时 H_2S 会造成催化剂中毒,使催化剂失活^[32]。 H_2S 是强烈神经毒物,主要从呼吸道侵入人体而致人中毒,浓度较低时会出现眼睛刺痛、流泪、呕吐等症状,有时会引起肺炎、肺水肿;当吸入高浓度 H_2S 时,可能导致意识突然丧失、昏迷,甚至窒息而死^[33]。

1.2 湿法脱除方法

目前,根据其反应相的不同,国内外对 H_2S 、 PH_3 的脱除方法可主要分为干法与湿法两大类,两类脱除工艺都具有各自的优点与不足。其中,湿法脱除工艺是在催化剂/氧化剂存在于水溶液中的条件下,在水溶液中实现对 H_2S 、 PH_3 气体的吸收、催化或氧化,优点在于污染物处理总量大,净化效果好,目前较为成熟的方法有氯水法、次氯酸钠法、浓硫酸法、离子液吸收法等。根据对气体的净化原理,湿法脱除法又可分为物理吸收法、液相氧化还原法、液相催化氧化法等。物理吸收法通常利用 H_2S 、 PH_3 在醇、胺、醚等有机溶剂中的溶解性直接将其吸收脱除,然后再通过加热等方式分离回收吸收液。液相氧化还原法、液相催化氧化法、离子液吸收法都属于化学吸附的范畴,多是利用 H_2S 、 PH_3 的还原性,将它们转化为单质硫以及硫酸盐和磷酸盐,最终达到净化气体的目的。湿法脱除具有处理量大、脱除效率高的特点,但是其投资费用大,运行成本也较高,需要大量水资源,废水处理也是湿法处理气体污染物的主要问题之一。

1.2.1 氯水法

氯水法是将氯气溶入水中,生成次氯酸和盐酸,利用次氯酸的强氧化性对水中的硫化氢和磷化氢加以脱除,是自工业革命以来最古老的净化方法之一。在 20 世纪 90 年代,根据国家《溶解乙炔》(GB 6819—1986)标准,氯水对乙炔的溶解度可达 98%,并且可净化其中 99.9%的磷化氢与硫化氢^[34]。氯水法的脱除效果虽好,但由于其工业流程复杂,存在一定程度的耐腐蚀问题和设备造价问题,投资运营成本较高,需要根据实际情况进一步加以改良。付汉卿等^[35]对氯水直接排放的老旧工艺进行优化改进,将氯水由直接排放改为回收利用,增加了其经济和社会效益。杨文书^[36]对比了多种湿法工艺,认为氯水法净化效果好且稳定,综合其液氯成本低廉、废水较少的特点,认为氯水法是国内较为先进的方法之一。但同时也可以看出,氯水法也存在一些明显的不足,氯水法在脱除 H_2S 、 PH_3 的同时也会脱除气体中的乙炔与 CO 等还原性气体,不利于资源的回收利用。氯气溶于水的速度较慢,不完全溶于水的氯气有泄漏风险,同时氯气的运输和保存也有安全隐患。另外,过量的氯水需要先用碱液中和后排放,产生大量含盐废液,直接

排放会使土地盐碱化, 因此二次污染问题也需要加以重视。

1.2.2 次氯酸钠法

次氯酸钠是一种强氧化剂, 其水溶液具有很强的氧化性, 俗称漂白水。次氯酸钠溶液与氯水溶液的性质类似, 但由于次氯酸钠的投加更加精准可控, 不会出现氯气溶解不完全的问题, 而且次氯酸钠方便管理和运输, 能减少很多管理风险和安全隐患, 因此近年来在湿法脱除领域中次氯酸钠法有替代氯水法的趋势。次氯酸钠法能有效脱除各种有机污染物与无机污染物, 应用范围广, 操作简便, 净化效果佳, 是一种能广泛应用于各种气体脱除的工艺。次氯酸钠法脱除硫化氢、磷化氢的原理是 NaClO 在水溶液中发生水解, 即 $\text{NaClO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{NaOH}$, 随后不稳定的 HClO 继续分解生成具有较强氧化能力的次氯酸根, 次氯酸根离子价层电子对空间结构的不对称性, 使得次氯酸根具有很强的氧化能力, 氧化液相中的其他物质^[37]。在室温和碱性条件下, 利用次氯酸钠的强氧化性, 将硫化氢和磷化氢氧化为硫酸和磷酸^[38]。

发生以下反应:



除了以上的反应, 需要注意 ClO^- 在水中并不稳定, 容易分解成 ClO_3^- 和 Cl^- , 为了保证次氯酸钠溶液的氧化性, 通常控制溶液的 pH 在 9 左右, 以控制次氯酸钠溶液中的游离碱质量分数为 0.6%~1%^[39]。对于过量的次氯酸钠, 通过投加碱性溶液将其中和, 最终将液相中的废碱和废液一起排出, 从而达到脱除污染物的目的。尽管次氯酸钠法存在用水量、具有安全隐患等问题, 次氯酸钠法依然是我国脱除硫化氢、磷化氢, 尤其是净化乙炔气体重要方法之一。其工艺设备投资适中, 净化效果好, 成本低廉且能广泛应用于大部分气体污染物处理, 深受投资厂商的认可^[40]。同时次氯酸钠法容易通过投药量来控制溶液中的次氯酸根浓度, 可控性更强。姜晓辉^[41]探讨了利用次氯酸钠吸收氧化法治理恶臭型气体的问题, 表示可通过调节加药量和溶液循环速率以适应不同浓度的变化, 具有较强的操作弹性, 同时通过分级吸收系统, 能够广泛地处理多种气体。花飞等^[42]的研究中, 将次氯酸钠法与生物过滤技术相结合, 对炼化企业污水处理厂中的恶臭物质进行处理, 净化后的混合气体中硫化氢浓度仅为 0.004mg/m³。

次氯酸钠法需要耗费大量水资源, 因此为了进一步达到节能减排的目的, 研究者们开始考虑如何对其废液进行回收利用。李剑锋^[43]将次氯酸钠废水用于烟气脱硫工艺, 结果表明, 次氯酸钠废液对脱硫有着良好的效果, 但是工艺中依然存在设备腐蚀问题, 且由于使用的是废液作氧化剂, 二次废液中含有复杂的阴阳离子, 如何处理二次废液也需要进一步探讨。高建业^[44]探讨了使用乙炔生产工艺中废碱的回收利用问题, 使用废碱液制备次氯酸钠, 一方面解决了碱液外排的问题, 另一方面降低了企业的运行成本, 而且废

碱液又可以控制次氯酸钠溶液的 pH，保证稳定的脱除效率，可以说一举多得。雷昕^[45]对次氯酸钠的制备方法进行了研究，结果表明，液碱氯化制备法的重点在于严格控制温度、压力、氯气浓度等反应条件，减缓液碱氯化过程中次氯酸根的分解，提高生产稳定性，否则容易导致次氯酸钠制备失败。郑杰和张慧^[46]就尾氯净化乙炔的工艺进行了研究，实践结果证明，使用尾氯净化 H_2S 、 PH_3 的方法工艺可靠，设备简单，适合氯碱企业进行应用，可达到以废治废的目的，降低企业运行成本。

总体上说，次氯酸钠法对 H_2S 、 PH_3 处理效果佳，尤其对于高浓度气体的脱除效果良好，所需次氯酸钠溶液可结合企业自身情况通过工业废料制得，起到回收利用、节能减排的作用，而水资源消耗、废液污染等问题可以通过对工艺流程的优化和改良来解决，但是溶液中有效氯的控制是一大难题，次氯酸钠的安全隐患问题也需要进行妥善处理。

1.2.3 浓硫酸法

相较于氯水法，浓硫酸法显得更加简单直接，研究者们直接借助硫酸的强氧化性，将混合气体尾气中的硫化氢和磷化氢氧化为硫酸盐和磷酸盐，脱除效果稳定、安全性好、运行成本低。与氯水法和次氯酸钠法相比，浓硫酸法产生的废液量明显降低，过量的硫酸可以用碱进行无害化处理，基本实现废液的零排放，适合在还原性气体脱除领域推广应用。需要注意的是，浓硫酸法在净化结束后会存在较高浓度的酸液，酸液排入地下会造成水体污染等问题。寻克义^[47]指出将酸液循环使用时较低浓度酸液清洗排放可以减少废液污染，但是酸液浓度的降低会影响浓硫酸的氧化性，且净化工段产生的废硫酸成分复杂，在运输过程中容易出现结晶造成管线堵塞。王一鸣和李长峰^[48]使用浓硫酸法净化乙炔中的硫化氢与磷化氢，认为浓硫酸法在节水、环保和安全方面均有独到的优势，在对工艺进行改良后降低了浓硫酸的消耗量和废酸浓度，解决结晶堵塞问题，进一步提升工艺的经济性和稳定性。

与次氯酸钠法相比，浓硫酸法最大的优势在于其废液量明显少于次氯酸钠法，蔡生吉等^[49]比较了浓硫酸法和次氯酸钠法脱除乙炔中硫化氢、磷化氢的效果，结果表明，浓硫酸法在保证脱除效率的同时节省了 30% 的运行费用，同时次氯酸钠与乙炔混合会生成不稳定的化合物，遇到空气有可能发生爆炸；相比之下，浓硫酸法在运输、保存上都比次氯酸钠法更加安全；成本造价上，浓硫酸法也比次氯酸钠法更低。综上所述，浓硫酸法净化硫化氢、磷化氢的特点主要是操作简便，安全隐患小，以及对水资源依赖小，但是浓硫酸法也存在废酸和废碱的问题，增加了部分处理成本。废硫酸早已列入《国家危险废物名录》，将来国家很有可能会出台对废硫酸的使用进行更严格规范和控制的环保政策。在这样的背景下，采用浓硫酸工艺进行 H_2S 、 PH_3 的脱除不符合今后的发展方向，存在较大的风险。因此需要在今后的研究中对其进行改良，探寻对废硫酸进行回收的合理途径，通过对废硫酸的回收利用，一方面减少对环境的危害，另一方面提高企业自身的经济效益，这样才能进一步拓宽浓硫酸法的应用领域。

1.2.4 液相催化氧化法

H_2S 和 PH_3 都属于强还原性气体, 所以它们能与 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ag^+ 、 Hg^{2+} 等金属离子发生氧化还原反应, 这是液相催化氧化法的理论依据。常用的氧化剂包括金属盐溶液、过氧化氢、高锰酸钾溶液等。张家忠等^[50]使用铁离子吸收液吸收净化 H_2S , 研究发现铁离子浓度、氧含量、活性剂的含量均对 H_2S 的脱除效果有显著影响。李军燕等^[51]对 Cu 、 Co 混合溶液催化氧化 PH_3 进行了研究, 结果表明, Cu 和 Co 质量比为 1:1 时对 PH_3 的脱除效果最佳, 脱除效果受氧浓度和温度的影响, 温度和氧浓度越高, 对 PH_3 的脱除效果越好。Zhang 和 Tong^[52]使用 Fe/Cu 溶液液相催化氧化 H_2S , 常温下 Fe^{3+} 对 H_2S 拥有较好的脱除能力, 但是随着反应的进行, 溶液中的 H^+ 含量增加, H_2S 的水解反应减弱, 需要提高金属浓度以及提高氧含量才能保证较高的反应效率。鄂利海等^[53]将铁盐溶液作吸收液处理 H_2S 气体, 利用 Fe^{3+} 的氧化性将 H_2S 转化为单质 S , 然后使用电解法将 Fe^{2+} 重新转化为 Fe^{3+} 回收利用, 最后使用沉降法对硫黄进行过滤分离, 该工艺简单可靠, 投资费用低, 具有一定的应用价值。宁平等^[54]研究了 Pd 离子液相催化氧化黄磷尾气中 PH_3 的效果, 当质量配比 $\text{Pd}:\text{Cu}=10:1$, 氧含量 2%, pH 为 1 时效果较好, 但贵金属的成本较高, 不适合推广使用。为了提高单一类型氧化剂的净化效率, 提高吸收液稳定性, 部分研究者将离子液应用于催化氧化反应中。

离子液是一种通过人工设计合成获得特定官能团的功能性溶液, 相比简单的金属溶液, 离子液中络合物的催化效率更高, 稳定性更好, 选择性更高, 是液相催化氧化研究的热点。与次氯酸钠法相比, 离子液中的活性物质不会因挥发和分解而损失, 可根据实际需求进行调整和设计, 基本不产生工业三废, 是一种绿色化学试剂。

在离子液脱除硫化氢方面, 钟永飞等^[55]制备了己内酰胺四丁基溴化铵离子液吸收硫化氢。结果表明, 离子液对 H_2S 的最佳吸收温度为 25°C , 离子液对 H_2S 的吸附能力先不断增大, 达到饱和后随时间微微减小, 造成这种现象的原因可能是随着离子液对 H_2S 的不断吸收, 离子液的黏度不断增大, 吸收能力下降。解析最佳温度为 90°C , 反复的吸收-解吸实验对离子液脱硫效果的影响很小, 可以重复循环使用。何义等^[56]进行了铁基离子液湿法氧化 H_2S 的研究, 由于产物中的硫黄不溶于离子液, 可以轻易进行分离, 再将离子液氧化后重复使用, 最终测得铁基离子液的硫容为 0.31g/L 。王建宏和朱玲^[57]研究了 $[\text{bmim}]\text{FeCl}_4$ 离子液催化氧化 H_2S 的性能, 结果表明铁基离子液对 H_2S 的吸收速度很快, 几分钟即可达到最大吸收效率, 离子液的效率随温度的升高而降低, 其原因可能是较高的温度降低了离子液中 FeCl_4 的稳定性, 黏度的增大不利于脱硫反应的进行, 这与何义等^[56]的研究结果相一致。

在磷化氢脱除方面, 亚铜、氯、钡等多种离子液可用于净化黄磷尾气中的磷化氢气体, 从而得出亚铜基离子液对 PH_3 、 O_2 拥有较好的吸收能力, 最佳温度在 $50\sim 70^\circ\text{C}$, 但是离子液中起作用的不光是亚铜离子, Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 等具有强配位能力的离子以及 Pd^{2+} 等可以与金属形成配合物的离子对 PH_3 的催化氧化会起到较好的促进作用。需要注意的是, 离子液的黏度、气液间传质能力等因素都可能会影响离子液的催化效率, 需要

对其规律多加研究。综上所述,离子液中离子种类多、可设计,溶液稳定,可在较低温度下进行;并且净化效率持续时间长,催化剂溶液可再生,具有独到的优势。离子液的不足之处在于:①离子液的设计过程并不容易,特别是亲水性离子液难以筛选分析;②气体在离子液中的溶解性能评价方法仍不完善,难以确定反应机理;③离子液的抗中毒能力参差不齐,还需要进行进一步的评估和改善。

1.2.5 其他湿法脱除方法

吸收法是工业脱除气体污染物的常用方法之一。除了较为传统的填料塔吸收的方式外,一些较新颖的吸收方法也早已开始研究,中空纤维膜可用来吸收气体 H_2S 的实验,通过膜组件配合甲基二乙醇胺(MDEA)作吸收剂,在实验条件下对 H_2S 的吸收率可达 95.8%, H_2S 传质系数为 $4.8 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 气速为 0.064m/s, 吸收液流速为 78.1mL/s, 证明利用膜吸收法吸收 H_2S 也具有一定的可行性。在脱除 PH_3 方面,郭超等^[58]使用次氯酸钙溶液吸收气体中的 PH_3 , 结果表明,在 PH_3 进口浓度为 100~1000mg/m³ 的范围内,吸收效果均保持在 90%以上,同时,次氯酸钙吸收剂无论是气体还是固体都能有较好的吸收效果。张文俊^[59]以动态吸收法为实验方法,对固体吸收剂的配方进行研究,他使用了固体次氯酸钙颗粒,在固定床反应器上吸收 PH_3 气体,配以少量疏松剂、防结块剂以加强对 PH_3 的脱除效果。实验结果表明,加入添加剂可以有效降低装置长时间运行后的床层压,减少系统阻力。最终吸收剂的磷容达到 45.92mg/g,除此之外,研究中还进行了中试试验,并将中试试验结果与实验室结果进行对比,结果表明,中试结果与实验结果水平相近,可以达到放大使用的标准。

除了对污染物的脱除外,对三废的回收利用也是近年来环境领域的重要课题,吸收法可以从废气中吸收 H_2S 生产甲硫醇、硫化钠、硫代硫酸钠等含硫化学物质,既去除了工业烟气中的有害物质,又能缓解国内含硫化工产品供不应求的局面,可谓一举两得^[60]。从轮刚等^[61]总结了硫化氢甲醇法合成甲硫醇的研究进展,指出虽然甲硫醇的合成对催化剂与工艺条件的要求较高,但我国地方煤化工、石油化工数量众多,可针对其排放的大量硫化氢废气进行回收利用,生产甲硫醇,保证经济效益。

另外还有一些概念较新的湿法脱除方法,如超重力法,超重力法是使用离心力制造人为的超重力环境,从而加大气液接触面以提高吸收效率。与传统吸收设备相比,电机高速转动产生的巨大离心力将液体切割成更加细小的液滴颗粒,加速了物料间的传质和混合过程,所以超重力吸收装置的体积和占地面积也会更小,具有不错的开发潜力。丁子豪^[62]研究了超重力环境下吸收脱除焦炉煤气中硫化氢的效果,使用旋转填充床为吸收设备、碳酸钠溶液为吸收液吸收硫化氢,探讨吸收液浓度、进口气浓度、气液比、温度等因素对吸收率的影响。在 16g/L 碳酸钠、1800r/min 的条件下对 1000ppm 浓度的 H_2S 的吸收率可以达到 99%以上,并且在进口 H_2S 浓度逐渐增加的过程中,超重力装置比普通填料塔具有更好的脱除效率与稳定性。

1.3 干法脱除方法

尽管湿法脱除方法已广泛应用于我国大气污染物净化领域,但如上文所说,湿法工艺的确也存在不少问题。湿法工艺或是氧化剂腐蚀性强、二次污染严重,或是工艺复杂、耗水量大,次氯酸钠和浓硫酸在运输保存过程中的安全隐患等也让人们开始考虑寻找合适的方法替代湿法工艺。对此,研究者们开始从干法脱除工艺上寻找突破点。干法脱除工艺是指使用固态吸附剂或催化剂对气体中的 H_2S 、 PH_3 气体进行催化氧化,将 PH_3 和 H_2S 吸附到催化剂表面,或转化为无害的物质。干法脱除由于其吸附速率快,操作简便,能同时吸附多种气体污染物质,是干法同时脱除的首选方法,特别适合应用于低浓度气体污染物的脱除与净化中。干法脱除具有能耗低、催化效率高、无二次污染等优点,因此在工业中具有较高的经济价值,常用的方法包括活性炭法、分子筛法、金属氧化物法等。干法脱除的吸附剂和催化剂通常具有良好的再生性能,通过氮气、水蒸气的吹扫、酸浸渍、加热焙烧等方式可以恢复 70%以上的吸附容量。干法脱除工艺设备简单,操作方便,不会产生二次污染,催化剂可再生,在安全、经济和环保方面具有明显的优势^[63]。本节将对几种主要的干法脱除方法进行介绍。

1.3.1 吸附法

吸附法是一种有效的 PH_3 和 H_2S 净化方法,通过吸附剂捕获有害气体分子,将其从气流中脱除。本小节将深入研究吸附法的原理、吸附剂的类型和性能,以及其在各个工业和环境应用中的效果。

吸附法是利用某些多孔物质的吸附性能净化气体的方法,常见的吸附剂有活性炭、介孔二氧化硅等。此外,还可以根据不同气体组分的吸附剂在不同压力和温度下的吸附特性,采用变温变压吸附法来吸附 PH_3 和 H_2S 。

活性炭是一种常用的气体脱除剂,活性炭主要成分为碳,还包括两类掺杂物:一类是化学结合的元素,主要是氧和氢;另一类是灰分。活性炭具有较大的比表面积、较高的机械强度、较好的耐酸碱性能、较好的耐高温特性,且可以重复再生,因此被广泛地应用于气体脱除中。活性炭种类较多,分为生物质活性炭、煤质活性炭、石油类活性炭、矿物质活性炭、再生炭。单纯的活性炭吸附能力相对较差,因此需要对活性炭进行活化处理,活化处理分为物理活化和化学活化,物理活化通常是 CO_2 活化和水活化,化学活化常用的活化剂有 KOH 、 NaOH 、 HNO_3 、 H_3PO_4 和 ZnCl_2 。之前的研究表明,经过活化处理的活性炭孔结构发生改变,对于 PH_3 和 H_2S 的吸附效果显著提高^[64-66]。

介孔二氧化硅是一种以二氧化硅为骨架,具有较多表面官能团和较大比表面积的材料,介孔二氧化硅还具有有序的孔道结构、较好的水热稳定性以及孔径易调控等优点。介孔二氧化硅材料有人工合成和自然形成两种,自然形成的介孔二氧化硅材料是硅藻土,人工合成的介孔二氧化硅材料是 MCM-41 (Mobil Composition of Matter No.41) 和