(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105771902 A
(43)申请公布日 2016.07.20

(21)申请号 201610364462.0

(22)申请日 2016.05.27

(71)申请人 北京三聚环保新材料股份有限公司
地址 100080 北京市海淀区人大北路33号大行基业大厦9层

(72)发明人 李新 王春艳 樊俐 成峻青

(74)专利代理机构 北京三聚阳光知识产权代理有限公司 11250
代理人 李静

(51)Int.Cl.
B01J 20/20(2006.01)
B01J 20/30(2006.01)
B01D 53/02(2006.01)
C02F 1/28(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种巯基活性炭脱汞剂的制备方法与应用

(57)摘要

本发明提供了一种巯基活性炭脱汞剂的制备方法，其首创性地采用由巯基乙酸、乙酸酐和浓硫酸所形成巯基改性液对活性炭进行改性处理，由此可使活性炭表面的羟基与巯基乙酸发生反应以将巯基固定于活性炭上，从而制得巯基活性炭。采用本发明的制备方法制得的巯基活性炭对含汞气体或液体进行脱汞处理时，表现出相当高的脱汞精度和穿透汞容，这说明本发明制得的巯基活性炭可作为脱汞剂使用。

CN 105771902 A

1.一种巯基活性炭脱汞剂的制备方法，包括如下步骤：

(1)将活性炭粉碎得活性炭粉体，备用；

将巯基乙酸与乙酸酐、浓硫酸混合形成巯基改性液，备用；

(2)采用所述巯基改性液对所述活性炭粉体进行改性处理，得改性活性炭；

(3)将所述改性活性炭洗涤并干燥，即得巯基活性炭脱汞剂。

2.根据权利要求1所述的巯基活性炭脱汞剂的制备方法，其特征在于，所述活性炭粉体的粒度不小于100目，优选地大于200目。

3.根据权利要求1或2所述的巯基活性炭脱汞剂的制备方法，其特征在于，所述巯基乙酸与所述乙酸酐、所述浓硫酸的体积比为(180～220):(120～150):(1～2)。

4.根据权利要求1-3任一项所述的巯基活性炭脱汞剂的制备方法，其特征在于，所述改性处理具体为：将所述活性炭粉体浸泡于所述巯基改性液中，于20～80℃静置5～48h；优选地，于30～60℃静置10～24h。

5.根据权利要求1-4任一项所述的巯基活性炭脱汞剂的制备方法，其特征在于，步骤(3)中采用去离子水将所述改性活性炭洗涤至中性，并于80～120℃下干燥至含水率不大于5wt％。

6.根据权利要求1-5任一项所述的巯基活性炭脱汞剂的制备方法，其特征在于，在步骤(2)之前还包括对所述活性炭粉体进行预处理的步骤，其包括：

将所述活性炭粉体与含羟基的粘结剂水溶液混合形成混合物，所述混合物经成型、干燥、及热处理后，得活性炭成型物。

7.根据权利要求6所述的巯基活性炭脱汞剂的制备方法，其特征在于，所述含羟基的粘结剂水溶液的质量百分含量为1～20％；所述含羟基的粘结剂为聚乙烯醇或羧甲基纤维素。

8.根据权利要求6或7所述的巯基活性炭脱汞剂的制备方法，其特征在于，将所述混合物挤条成型，控制挤条时的压力为4～12MPa；成型后的湿条于50～110℃下干燥至含水率不大于20wt％，再于160～240℃下热处理0.5～2h，即得所述活性炭成型物。

9.一种由权利要求1-8任一项所述的制备方法制得巯基活性炭脱汞剂在脱汞技术中的应用。

10.根据权利要求9所述的应用，其特征在于，气相脱汞条件为：温度-20～80℃、压力0～15MPa、空速≤5000h^{-1}；

液相脱汞条件为：温度5～80℃、压力0～15MPa、空速≤5h^{-1}。

一种巯基活性炭脱汞剂的制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及脱汞剂技术领域，具体涉及一种巯基活性炭脱汞剂的制备方法与应用。

背景技术

[0002] 汞是一种剧毒物质，因具有挥发性、难降解性及在生物体内的沉积性等特性而成为继二氧化硫和氮氧化合物之后最受关注的大气有毒污染物，目前，大气中的汞主要来自燃煤过程中的烟气排放，除此之外，垃圾焚烧、冶金、电子、化工等工业过程中也会有汞释放。汞在自然界中的存在形态主要有三种，分别为气态单质汞(Hg^0)、氧化态汞(Hg^{2+})以及颗粒态汞(Hg^P)，不同形态的汞具有不同的物理化学特性和环境迁徙能力。例如，颗粒态汞易于被吸附，可使用除尘设备脱除；而单质汞的挥发性高(沸点357℃)、难溶于水(6×10^{-5}g/L，25℃)、常温时呈蒸汽态、且很难被捕获，是大气环境中稳定的汞存在形态，极易通过长距离的大气传输形成全球性的汞污染；氧化态汞由于能溶于水，故而烟气中大部分的氧化态汞可由湿法脱硫装置捕集，但仍有少部分的氧化态汞会随气态单质汞排放。因此，汞污染问题受到了越来越多的重视，如何有效治理汞污染已成为当前亟待解决的环境问题，这就促使汞的监测与脱除技术应运而生。

[0003] 在现有的汞监测及汞脱除技术中，固体吸附剂吸收法是最为实用且方便的方法。活性炭因具有发达的孔隙结构和较大的比表面积，可用作脱汞吸附材料，但如果活性炭是洁净的且未经过改性处理，那么在操作温度及烟气中的酸性气体和水分的影响下，汞与活性炭之间的范德华力会被轻易地破坏，造成汞从活性炭上脱附下来，另外，烟气中的酸性气体还可将吸附后形成的汞化合物还原为单质汞而降低吸附率，从而导致汞的逃逸。

[0004] 为解决活性炭脱汞剂所存在的上述缺陷，中国专利文献CN103977763B公开了一种改性活性炭脱汞剂的制备方法，该方法先对活性炭进行水浸泡和酸洗涤得到洁净的活性炭，再将其浸入含溴化碘、氯化钾和二巯基丁二酸钠的水溶液中，超声震荡一段时间后取出，并于氮气保护下烘干即可。该技术制得的改性活性炭脱汞剂通过向活性炭表面引入卤素、羰基等活性官能团，有利于促进活性炭对元素汞和二价汞的化学吸附，提高了活性炭的脱汞性能。但由于上述技术中的二巯基丁二酸钠水溶液的稳定性差，需新鲜配制且不可被加热，导致活性炭对二巯基丁二酸钠的负载量较少，进而影响活性炭的脱汞效果，除此之外还将造成活性炭的改性操作繁杂、难以控制，因而不利于改性活性炭脱汞剂的大规模生产与应用。并且，令人匪夷所思的是，上述技术的改性液中，溴化碘是强氧化剂，其与二巯基丁二酸钠接触便即刻发生氧化还原反应，从而消耗掉溴化碘和巯基，这似乎与该技术的初衷(即利用溴化碘氧化单质汞)相悖。

[0005] 综上所述，如何对活性炭进行改性处理以获得可满足产业化生产的高活性脱汞剂，是本领域尚未解决的一个技术难题。

发明内容

[0006] 本发明要解决的技术问题在于克服现有的改性活性炭脱汞剂所存在的脱汞活性差、难以大规模生产和应用的缺陷，进而提供一种脱汞活性高、可实现产业化生产与应用的巯基活性炭脱汞剂的制备方法及其应用。

[0007] 为此，本发明实现上述目的的技术方案为：

[0008] 一种巯基活性炭脱汞剂的制备方法，包括如下步骤：

[0009] (1)将活性炭粉碎得活性炭粉体，备用；

[0010] 将巯基乙酸与乙酸酐、浓硫酸混合形成巯基改性液，备用；

[0011] (2)采用所述巯基改性液对所述活性炭粉体进行改性处理，得改性活性炭；

[0012] (3)将所述改性活性炭洗涤并干燥，即得巯基活性炭脱汞剂。

[0013] 所述活性炭粉体的粒度不小于100目，优选地大于200目。

[0014] 所述巯基乙酸与所述乙酸酐、所述浓硫酸的体积比为(180～220):(120～150):(1～2)。

[0015] 所述改性处理具体为：将所述活性炭粉体浸泡于所述巯基改性液中，于20～80℃静置5～48h；优选地，于30～60℃静置10～24h。

[0016] 步骤(3)中采用去离子水将所述改性活性炭洗涤至中性，并于80～120℃下干燥至含水率不大于5wt％。

[0017] 在步骤(2)之前还包括对所述活性炭粉体进行预处理的步骤，其包括：

[0018] 将所述活性炭粉体与含羟基的粘结剂水溶液混合形成混合物，所述混合物经成型、干燥、及热处理后，得活性炭成型物。

[0019] 所述含羟基的粘结剂水溶液的质量百分含量为1～20％；所述含羟基的粘结剂为聚乙烯醇或羧甲基纤维素。

[0020] 将所述混合物挤条成型，控制挤条时的压力为4～12MPa；成型后的湿条于50～110℃下干燥至含水率不大于20wt％，再于160～240℃下热处理0.5～2h，即得所述活性炭成型物。

[0021] 一种由上述制备方法制得巯基活性炭脱汞剂在脱汞技术中的应用。

[0022] 气相脱汞条件为：温度-20～80℃、压力0～15MPa、空速≤5000h^{-1}；

[0023] 液相脱汞条件为：温度5～80℃、压力0～15MPa、空速≤5h^{-1}。

[0024] 本发明的上述技术方案具有如下优点：

[0025] 1、本发明所述的巯基活性炭脱汞剂的制备方法，首创性采用由巯基乙酸、乙酸酐和浓硫酸所形成巯基改性液对活性炭进行改性处理，由此可使活性炭表面的羟基与巯基乙酸发生酯化反应以将巯基固定在活性炭上，从而实现对活性炭的巯基改性，制得巯基活性炭。在本发明的巯基改性液中添加乙酸酐的原因在于，上述酯化反应是一个可逆反应，要想确保酯化反应顺利进行，就必须得除去反应生成的水，而乙酸酐作为一种强吸水剂，不仅可促进活性炭与巯基乙酸间酯化反应的发生，而且其吸水后发生水解产生的乙酸还可作为酯化反应的催化剂，并不会给上述体系引入杂质。

[0026] 采用本发明所述的制备方法制得的巯基活性炭对含汞气体或液体进行脱汞处理时，表现出相当高的脱汞精度和穿透汞容，这得益于巯基活性炭上的巯基可与汞形成稳定的络合物，以使巯基活性炭对汞产生强有力的化学吸附作用，有效避免了汞的脱附和逃逸，由此说明本发明制得的巯基活性炭可作为脱汞剂使用。

[0027] 2、本发明所述的巯基活性炭脱汞剂的制备方法，限定改性处理时的温度为20～80℃优选为30～60℃的原因是，上述温度条件能够有效加快活性炭上的羟基与巯基乙酸间的酯化反应的进行，且基本不会破坏巯基，从而最大程度地保留了巯基，以此有利于促进活性炭的改性处理。

[0028] 由于活性炭本身具有丰富的孔道结构、较大的比表面积和孔容，这也正是它具有良好吸附性能的原因所在，因此本发明所述的制备方法还限定将改性活性炭干燥至含水率不大于5wt％，以避免活性炭的孔道被水占据，同时避免形成的水膜阻碍其他物质吸附在活性炭上，而大大减弱活性炭的吸附性能。

[0029] 3、本发明所述的巯基活性炭脱汞剂的制备方法，进一步包括在改性处理之前将活性炭粉体与含羟基的粘结剂水溶液混合形成混合物，再将该混合物成型、干燥、热处理后得到活性炭成型物的步骤，通过将活性炭粉体与含羟基的粘结剂混合，可在活性炭上引入大量的羟基，从而利用羟基与巯基乙酸间的反应有利于在活性炭上固定尽可能多的巯基，更好地实现对活性炭的巯基改性处理，进而可获得脱汞效果更好的巯基活性炭脱汞剂。

[0030] 进一步地，本发明的制备方法限定在160～240℃下对干燥后的湿条进行热处理，优选在抽真空的惰性气氛中进行，以进一步除去残留在活性炭内部的水分、乙酸及未被固定的巯基乙酸，尤其对于可能会被乙酸、巯基乙酸污染的物料而言，上述热处理步骤是非常必要的。

具体实施方式

[0031] 下面结合具体实施例对本发明所提供的巯基活性炭脱汞剂的制备方法进行详细说明。

[0032] 实施例1

[0033] 本实施例所述的巯基活性炭脱汞剂的制备方法，包括如下步骤：

[0034] (1)将活性炭粉碎至粒度为100目得活性炭粉体，备用；

[0035] 将巯基乙酸与乙酸酐、浓硫酸以体积比180:130:2混合形成巯基改性液，备用；

[0036] (2)将所述活性炭粉体浸泡于所述巯基改性液中，于50℃下静置24h，以使所述巯基改性液对所述活性炭粉体进行改性处理，得改性活性炭；

[0037] (3)采用去离子水将所述改性活性炭洗涤至中性，并于80℃下干燥至含水率为5wt％，即得巯基活性炭脱汞剂，记为脱汞剂1#。

[0038] 实施例2

[0039] 本实施例所述的巯基活性炭脱汞剂的制备方法，包括如下步骤：

[0040] (1)将巯基乙酸与乙酸酐、浓硫酸以体积比220:120:1.5混合形成巯基改性液，备用；

[0041] 将聚乙烯醇溶解于沸水中配制成聚乙烯醇的质量百分含量为10％的粘结剂水溶液，备用；

[0042] (2)将活性炭粉碎至粒度为200目得活性炭粉体，将所述活性炭粉体与所述粘结剂水溶液混合均匀形成混合物，再将所述混合物于8MPa下挤条成型，成型后的湿条于110℃下干燥至含水率为20wt％，再于200℃下热处理0.5h，得活性炭成型物；

[0043] (3)将所述活性炭成型物浸泡于所述巯基改性液中，于20℃下静置48h，以使所述

巯基改性液对所述活性炭粉体进行改性处理，得改性活性炭；

[0044] (4)采用去离子水将所述改性活性炭洗涤至中性，并于100℃下干燥至含水率为4wt％，即得巯基活性炭脱汞剂，记为脱汞剂2#。

[0045] 实施例3

[0046] 本实施例所述的巯基活性炭脱汞剂的制备方法，包括如下步骤：

[0047] (1)将巯基乙酸与乙酸酐、浓硫酸以体积比200:140:1混合形成巯基改性液，备用；

[0048] 将羧甲基纤维素溶解于沸水中配制成羧甲基纤维素的质量百分含量为5％的粘结剂水溶液，备用；

[0049] (2)将活性炭粉碎至粒度为200～300目得活性炭粉体，将所述活性炭粉体与所述粘结剂水溶液混合均匀形成混合物，再将所述混合物于4MPa下挤条成型，成型后的湿条于65℃下干燥至含水率为15wt％，再于240℃下热处理2h，得活性炭成型物；

[0050] (3)将所述活性炭成型物浸泡于所述巯基改性液中，于80℃下静置5h，以使所述巯基改性液对所述活性炭粉体进行改性处理，得改性活性炭；

[0051] (4)采用去离子水将所述改性活性炭洗涤至中性，并于120℃下干燥至含水率为5wt％，即得巯基活性炭脱汞剂，记为脱汞剂3#。

[0052] 实施例4

[0053] 本实施例所述的巯基活性炭脱汞剂的制备方法，包括如下步骤：

[0054] (1)将巯基乙酸与乙酸酐、浓硫酸以体积比190:150:1.2混合形成巯基改性液，备用；

[0055] 将羧甲基纤维素溶解于沸水中配制成羧甲基纤维素的质量百分含量为1％的粘结剂水溶液，备用；

[0056] (2)将活性炭粉碎至粒度为150～220目得活性炭粉体，将所述活性炭粉体与所述粘结剂水溶液混合均匀形成混合物，再将所述混合物于12MPa下挤条成型，成型后的湿条于50℃下干燥至含水率为17wt％，再于160℃下热处理1h，得活性炭成型物；

[0057] (3)将所述活性炭成型物浸泡于所述巯基改性液中，于30℃下静置16h，以使所述巯基改性液对所述活性炭粉体进行改性处理，得改性活性炭；

[0058] (4)采用去离子水将所述改性活性炭洗涤至中性，并于90℃下干燥至含水率为3wt％，即得巯基活性炭脱汞剂，记为脱汞剂4#。

[0059] 实施例5

[0060] 本实施例所述的巯基活性炭脱汞剂的制备方法，包括如下步骤：

[0061] (1)将巯基乙酸与乙酸酐、浓硫酸以体积比210:140:1.8混合形成巯基改性液，备用；

[0062] 将聚乙烯醇溶解于沸水中配制成聚乙烯醇的质量百分含量为20％的粘结剂水溶液，备用；

[0063] (2)将活性炭粉碎至粒度为200～350目得活性炭粉体，将所述活性炭粉体与所述粘结剂水溶液混合均匀形成混合物，再将所述混合物于6MPa下挤条成型，成型后的湿条于90℃下干燥至含水率为18wt％，再于180℃下热处理1.5h，得活性炭成型物；

[0064] (3)将所述活性炭成型物浸泡于所述巯基改性液中，于60℃下静置10h，以使所述巯基改性液对所述活性炭粉体进行改性处理，得改性活性炭；

[0065] (4)采用去离子水将所述改性活性炭洗涤至中性，并于110℃下干燥至含水率为4wt%，即得巯基活性炭脱汞剂，记为脱汞剂5#。

[0066] 实施例6

[0067] 本实施例所述的巯基活性炭脱汞剂的制备方法，包括如下步骤：

[0068] (1)将巯基乙酸与乙酸酐、浓硫酸以体积比200:150:1.5混合形成巯基改性液，备用；

[0069] 将聚乙烯醇溶解于沸水中配制成聚乙烯醇的质量百分含量为15%的粘结剂水溶液，备用；

[0070] (2)将活性炭粉碎至粒度为250～400目得活性炭粉体，将所述活性炭粉体与所述粘结剂水溶液混合均匀形成混合物，再将所述混合物于10MPa下挤条成型，成型后的湿条于80℃下干燥至含水率为20wt%，再于220℃下热处理2h，得活性炭成型物；

[0071] (3)将所述活性炭成型物浸泡于所述巯基改性液中，于45℃下静置24h，以使所述巯基改性液对所述活性炭粉体进行改性处理，得改性活性炭；

[0072] (4)采用去离子水将所述改性活性炭洗涤至中性，并于120℃下干燥至含水率为4wt%，即得巯基活性炭脱汞剂，记为脱汞剂6#。

[0073] 对比例1

[0074] 本对比例中巯基活性炭脱汞剂的制备方法同实施例2，但唯一与实施例2不同的是，在本对比例中巯基改性液是由巯基乙酸与50wt%的硫酸水溶液混合形成，最终制得脱汞剂7#。

[0075] 实验例

[0076] 采用气相固体床动态评价法对上述巯基活性炭脱汞剂1#～7#的气相脱汞活性进行了测试，具体为：使用简易汞发生器向载气中配入5000ng/m^3的汞，使其通过装填有2mL脱汞剂的固体床反应器，并在60℃、5MPa、空速3000h^{-1}的条件下进行脱汞处理，尾气采用《GBT 16781.2-1997天然气中汞含量的测定冷原子荧光分光光度法》进行测定，当出口汞浓度连续三次超过200μg/m^3时认为穿透；将废脱汞剂取下，混匀后，采用《GBT17136-1997土壤质量总汞的测定冷原子吸收分光光度法》进行汞容测定，出口尾气中的汞含量即为脱汞剂的脱汞精度。测试结果如表1所示。

[0077] 表1羟基活性炭脱汞剂1#～7#的气相脱汞性能

[0078]

脱汞剂	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#
汞容(%)	3.8	5.0	5.5	4.0	4.1	4.5	1
脱汞精度 (ng/m^3)	20	10	8	16	16	13	100

[0079] 采用液相固体床动态评价法对上述巯基活性炭脱汞剂1#～7#的液相脱汞活性进行了测试，具体为：配制500ng/L的硝酸汞水溶液，使其通过装填有2mL脱汞剂的固体床反应器，并在40℃、10MPa、空速2h^{-1}的条件下进行脱汞处理，出口采用《HJ 597-2011水质总汞的

测定冷原子吸收分光光度法》进行测定，当出口汞浓度连续三次超过100μg/m^{3}时认为穿透；将废脱汞剂取下，混匀后，采用《GBT 17136-1997土壤质量总汞的测定冷原子吸收分光光度法》进行汞容测定，出口尾液中的汞含量即为脱汞剂的脱汞精度。测试结果如表2所示。

[0080] 表2羟基活性炭脱汞剂1#～7#的液相脱汞性能

[0081]

脱汞剂	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#
汞容(%)	1.4	2.2	2.3	1.8	1.9	2.0	0.4
脱汞精度 (ng/m^3)	30	18	15	25	24	20	200

[0082] 从表1-2可以看出，与脱汞剂7#相比，脱汞剂1#～6#具有更高的汞容和脱汞精度，这说明采用本发明特定的巯基改性液对活性炭进行改性处理有利于获得高脱汞性能的改性活性炭脱汞剂。另外脱汞剂2#～6#的汞容和脱汞精度均明显优于脱汞剂1#，表明在对活性炭改性之前将其与含羟基的粘结剂混合有助于巯基在活性炭上的负载，从而能够进一步增强改性活性炭脱汞剂的脱汞活性。

[0083] 需要说明的是，本发明制得的巯基活性炭脱汞剂并不局限于仅在上述实施例所给出的条件下脱汞，经研究发现，本发明制得的巯基活性炭脱汞剂的气相脱汞条件可以是：温度-20～80℃、压力0～15MPa、空速≤5000h^{-1}；液相脱汞条件为：温度5～80℃、压力0～15MPa、空速≤5h^{-1}。

[0084] 显然，上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例，而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说，在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之中。