

# 硫化氢 (H<sub>2</sub>S) 气体的有效去除方法：热分解综述

崔伟婷

福建师范大学环境与资源学院, 中国·福建 福州 350000

**摘要:** 硫化氢 (H<sub>2</sub>S) 是一种无色、剧毒且具有强腐蚀性的气体, 对动植物、人体和环境都有着较大的危害。因此, 找到高效的方式去除 H<sub>2</sub>S 是学术界和工业领域的迫切需求。长久以来, 热分解方法是将 H<sub>2</sub>S 转化为 H<sub>2</sub> 和 S 等增值产品的最直接的方法, 具有很高的潜力。其中, 克劳斯工艺是最常用的热分解方法, 但因该方法成本高且效率低, 因此近年来, 越来越多的人着眼于其他热分解 H<sub>2</sub>S 相关研究, 即通过合适催化剂把 H<sub>2</sub>S 分解为 S 和 H<sub>2</sub>, 该反应过程相较克劳斯工艺来说, 性能高效且成本低廉。目前, 常用于热分解 H<sub>2</sub>S 的催化剂有贵金属、金属氧化物、二维材料等。论文介绍了不同热分解工艺的优劣性, 对比了不同催化剂在热分解 H<sub>2</sub>S 反应过程工艺化中的优缺点, 为热分解 H<sub>2</sub>S 找到合适的催化剂提供了理论支撑。

**关键词:** 硫化氢; 克劳斯工艺; 热分解; 催化剂

## Effective Removal Methods for Hydrogen Sulfide (H<sub>2</sub>S) Gas: A Review of Thermal Decomposition

Weiting Cui

College of Environment and Resources, Fujian Normal University, Fuzhou, Fujian, 350000, China

**Abstract:** Hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) is a colorless, highly toxic, and highly corrosive gas that poses significant harm to animals, plants, human health, and the environment. Therefore, finding an efficient way to remove H<sub>2</sub>S is an urgent need in the academic and industrial fields. For a long time, thermal decomposition has been the most direct method for converting H<sub>2</sub>S into value-added products such as H<sub>2</sub> and S, with high potential. Among them, the Claus process is the most commonly used thermal decomposition method, but due to its high cost and low efficiency, in recent years, more and more people have focused on other research related to the thermal decomposition of H<sub>2</sub>S, that is, using appropriate catalysts to decompose H<sub>2</sub>S into S and H<sub>2</sub>. This reaction process is more efficient and cost-effective than the Claus process. At present, catalysts commonly used for the thermal decomposition of H<sub>2</sub>S include precious metals, metal oxides, two-dimensional materials, etc. The paper introduces the advantages and disadvantages of different thermal decomposition processes, compares the advantages and disadvantages of different catalysts in the process of thermal decomposition of H<sub>2</sub>S, and provides theoretical support for finding suitable catalysts for thermal decomposition of H<sub>2</sub>S.

**Keywords:** hydrogen sulfide; Claus process; thermal decomposition; catalyzer

### 1 引言

硫化氢 (H<sub>2</sub>S) 是一种无色、剧毒且具有强腐蚀性的气体, 处理不当的话, 对动植物、人体和环境都有着较大的危害。目前, H<sub>2</sub>S 的来源分为天然来源和人为来源, 天然来源包括自然界向环境中排放的含硫化合物, 如火山喷射和生物活动等, 且 H<sub>2</sub>S 自然存在于原油、天然气、火山气体和温泉中; 人为来源主要包括农业加工、煤化工、沼气净化、原油和天然气精炼厂等。通过这些途径, H<sub>2</sub>S 直接排放进入大气中, 但 H<sub>2</sub>S 毒性极大, 对人体神经系统和呼吸黏膜有强烈的刺激作用。人体处于低浓度 H<sub>2</sub>S 气体下时, 会引发虚弱、胸闷、咳嗽、恶心、流鼻涕等轻度中毒现象。高浓度的 H<sub>2</sub>S 气体可麻痹人体的嗅觉神经末梢, 使人体因对其气味的敏感性降低而吸入大量 H<sub>2</sub>S 气体, 最终导致昏迷、内脏损伤、肺水肿、

酸中毒, 甚至死亡。H<sub>2</sub>S 除了对人体造成严重危害外, 还会对环境、各行业等其他领域带来不良影响。H<sub>2</sub>S 自然会被氧化为 SO<sub>2</sub>, 形成酸雨, 对农作物和基础设施造成严重破坏。在工业过程中, H<sub>2</sub>S 的存在会引起设备和管道的腐蚀和催化剂中毒, 从而降低产品质量, 造成经济损失, 甚至对操作人员的安全构成很大威胁。H<sub>2</sub>S 遇明火后发生燃烧, 会产生许多剧毒副产物, 如二氧化硫、硫酸、羰基硫化物和二硫化碳等<sup>[1-2]</sup>。因此, 找到高效的方式适当去除 H<sub>2</sub>S 是学术界和工业领域的迫切需求。

### 2 克劳斯工艺

在过去的几十年里, 人们探索出了吸附法、膜分离法、热分解法等许多典型的方法用于去除 H<sub>2</sub>S。其中, 应用最广泛的技术是热分解法中的克劳斯工艺。该工艺最早由卡

尔·弗里德里希·克劳斯于 1883 年提出<sup>[3-4]</sup>。它是一种典型的选择性氧化法，首先通过热氧化法将气化煤气中的一部分硫化氢通过燃烧转化为二氧化硫，剩余的硫化氢通过催化反应在催化剂上转化为单质硫，这个过程还会排放二氧化碳和二氧化硫。H<sub>2</sub>S 中的氢源随着反应进行，与氧气生成产物水，造成大量宝贵的氢源浪费，且由于反应热力学的限制，有 2%~5% 的 H<sub>2</sub>S 仍会残留在废气中。综上，克劳斯反应所需温度较高，消耗成本大，转化效率低且只能生成唯一有用的产品，就是硫。这就需要我们找到更可持续、更节能的 H<sub>2</sub>S 转化技术。图 1 为克劳斯工艺的具体流程<sup>[5]</sup>。

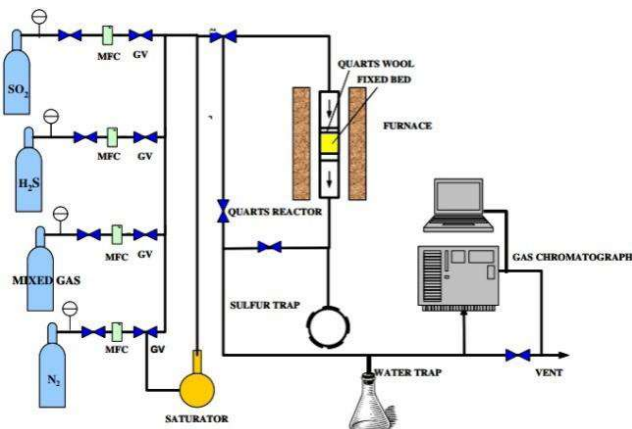


图 1 克劳斯工艺流程图

### 3 其他热分解法

如今，寻找高效的低成本 H<sub>2</sub>S 气体处理方法仍是当下十分重要的课题。目前，H<sub>2</sub>S 热分解是利用高温将 H<sub>2</sub>S 分解为 H<sub>2</sub> 和 S 的一种可行方法，可分为非催化和催化两种。H<sub>2</sub>S 的非催化热分解研究过程如今已经成为大多数热分解途径研究的基准，但因其 1400℃ 以上的高温反应条件和低效率转化，因此它并不是有利的 H<sub>2</sub>S 转化过程<sup>[6]</sup>。为了降低反应要求，提高反应效率，越来越多的热分解 H<sub>2</sub>S 研究开始加入催化剂（见图 2）。

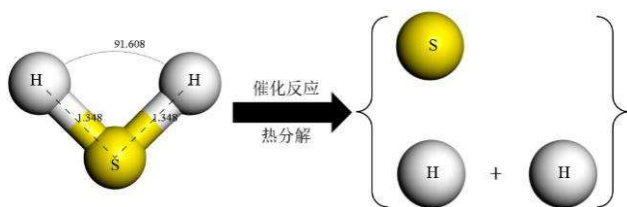


图 2 催化剂分解 H<sub>2</sub>S 的反应机理

研究表明，催化剂的使用成功地提高了反应效率，降低了操作温度。目前，用于 H<sub>2</sub>S 的热分解的常用传统催化剂为贵金属，如 Fe、Cu、Pd、Ge、Ru、Ni、Au、Ag 和 Pt 等。传统贵金属催化剂虽然具有较高的催化效率，由于成本过高，阻碍了其实际应用。因此，人们广泛地研究开发

廉价、含量丰富且容易制备的新兴催化剂，进行 H<sub>2</sub>S 的热分解研究。

### 4 新兴催化剂

在这种需求下，二维材料以良好的性能，更大的比表面积和较多的活性位点进入大众视野，主要包括石墨烯、过渡金属硫化物、过渡金属碳氮化物等。然而，许多研究表明，石墨烯对大多数小气体分子并没有表现出优异的敏感性，而且研究数据表明石墨烯与这些小气体分子吸附能绝对值较小，吸附距离较远且电荷转移作用较弱，这代表石墨烯与小气体分子之间的相互作用仅限于弱物理吸附，不能很好地将气体分子稳定吸附在催化剂表面。因此更多的研究方向转向了其他的二维材料，过渡金属硫化物和过渡金属碳氮化物在许多研究中表明是一种较好的加氢、脱氢和氢解催化剂，且对 H<sub>2</sub>S 具有耐受性，种种特性表明这两类材料有望用于 H<sub>2</sub>S 的吸附与解离反应，且同时因其对 H<sub>2</sub>S 具有耐受性，可以一定程度上降低 H<sub>2</sub>S 对催化剂的腐蚀影响（见图 3）。

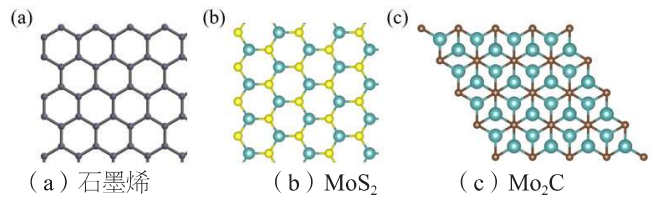


图 3 催化剂模型

这三种催化剂，前两种已在实验中成功合成并剥离出单层，第三种目前局限于计算方面（见表 1）。

表 1 不同材料吸附 H<sub>2</sub>S 性能对比

催化剂类型	吸附能(E <sub>ad</sub> /eV)
石墨烯	+0.88
MoS <sub>2</sub> (TMDs)	-0.49
Mo <sub>2</sub> C(Mxenes)	-1.69

对比图中不同催化剂性能数据，我们可以发现 H<sub>2</sub>S 在单层石墨烯上的吸附能为正值，这代表该反应为吸热反应，即需要外界对其提供能量才能发生，不可以自发进行。而 H<sub>2</sub>S 在单层 MoS<sub>2</sub> 材料和单层 Mo<sub>2</sub>C 材料上的吸附值均为负值，这代表 H<sub>2</sub>S 气体在这两种材料上的吸附都是可以自发进行的，不需要外界对其提供额外的能量。且 H<sub>2</sub>S 在单层 Mo<sub>2</sub>C 上的吸附能绝对值要高于 H<sub>2</sub>S 在单层 MoS<sub>2</sub> 材料上的吸附能绝对值，这代表 H<sub>2</sub>S 吸附在单层 Mo<sub>2</sub>C 上时整体结构更稳定。这是因为单层 MoS<sub>2</sub> 材料表面无活性位点，表面上的 Mo 原子是惰性的，单层 MoS<sub>2</sub> 材料的活性位点聚集在边缘处，而单层 Mo<sub>2</sub>C 材料表面的 Mo 原子配位是不饱和的，因此表面有很多活性位点，故 H<sub>2</sub>S 吸附在单层 Mo<sub>2</sub>C 上时性能更好。如果想要提高 H<sub>2</sub>S 在单层 MoS<sub>2</sub> 材料上的吸附性能

可以通过掺杂其他金属离子、构建缺陷等方法使其表面 Mo 原子配位不饱和, 出现活性位点。

## 5 结语

H<sub>2</sub>S 气体所带来的问题一直困扰着人们, 它所造成的气体污染、金属腐蚀和危害动植物安全等问题的解决迫在眉睫。而找到合适的分解方法, 提高 H<sub>2</sub>S 气体转化率后不仅可以缓解其带来的污染问题, 还可以提供氢能和硫单质用于工业化, 为社会带来很大的经济效益。热分解法被认为是一种可行的将 H<sub>2</sub>S 气体转化为 H 和 S 的方法, 为此, 论文对比了传统克劳斯工艺与其他热分解 H<sub>2</sub>S 法的优劣处, 为热分解 H<sub>2</sub>S 筛选了几种可行的催化剂材料, 并提供了理论支撑。

### 参考文献:

- [1] 刘晓丽, 李建军, 李新. 多孔碳材料室温下催化氧化 H<sub>2</sub>S 的研究进展[J]. 低碳化学与化工, 2023, 48(5): 135-146.
- [2] 张剑辉, 邓奇根. 煤矿 H<sub>2</sub>S 气体的危害、成因及防治[J]. 煤, 2015, 24(12): 19-22.
- [3] 刘永根, 孙文国. 克劳斯法硫磺回收工艺技术的应用及进展[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2023, 43(1): 178-180.
- [4] Hashemi M, Pourfayaz F, Mehrpooya M. Energy, exergy, exergoeconomic and sensitivity analyses of modified Claus process in a gas refinery sulfur recovery unit[J]. Clean. Prod, 2019 (220): 1071-1087.
- [5] Park N K, Han D C, Lee T J, et al. A study on the reactivity of Ce-based Claus catalysts and the mechanism of its catalysis for removal of H<sub>2</sub>S contained in coal gas[J]. Fuel, 2011, 90(1): 288-293.
- [6] Chan Y H, Loy A C M, Cheah K W, et al. Hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) conversion to hydrogen (H<sub>2</sub>) and value-added chemicals: Progress, challenges and outlook[J]. Chemical Engineering Journal, 2023(458): 141398.