

ZnS 粒径对其氧化行为及产物 ZnO 脱硫再生循环性能的影响

杨婷婷¹, 寇佳伟¹, 杨超², 樊惠玲¹

(1. 太原理工大学 化学与化工学院 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 山西 太原 030024;
2. 太原理工大学 环境与生态学院 大气复合污染识别与控制山西省重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要: 氧化锌(ZnO)是工业生产中广泛使用的一种精脱硫剂,因再生困难,难以循环利用。现有研究主要集中于温度、氧气浓度和空速等操作条件对 ZnO 再生率、组成和结构等的影响,而脱硫产物硫化锌(ZnS)粒径对 ZnO 脱硫再生循环性能的影响尚不明确。采用水热法制备了不同粒径(13.98 nm、18.48 nm 和 33.00 nm)的 ZnS,并进行了氧化再生/脱硫循环测试。利用 XRD、N₂吸/脱附和 XPS 等表征手段,比较了 3 次氧化再生中样品的组成和结构,研究了 ZnS 粒径对 ZnO 脱硫再生循环性能的影响。结果表明,ZnS 粒径对氧化再生速率、再生 ZnO 晶粒尺寸和结构性质具有显著影响。ZnS 粒径越小,氧化再生速率越快,氧化时间最大缩短了 60 min,氧化再生产物 ZnO 的晶粒尺寸越小、比表面积越大,在氧化再生/脱硫循环测试中具有越高的脱硫活性。但是,3 次循环后,小粒径 ZnS 的氧化再生产物 ZnO 晶粒尺寸增幅最大(68.7%),比表面积减幅最大(29.0%),生成硫酸锌(ZnSO₄)最多,因此脱硫性能降幅最大(32.6%)。

关键词: ZnS; ZnO; 氧化再生; 脱硫; 粒径影响

中图分类号: TQ546.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 2097-2547(2026)06-095-09

Effect of ZnS particle size on its oxidation behavior and cyclic desulfurization-regeneration performance of resulting ZnO

YANG Tingting¹, KOU Jiawei¹, YANG Chao², FAN Huiling¹

(1. State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China; 2. Shanxi Key Laboratory of Compound Air Pollutions Identification and Control, College of Environment and Ecology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China)

Abstract: Zinc oxide (ZnO) is widely used as a precise desulfurization agent in industrial processes, but its regeneration is difficult, making recycling challenging. Existing studies mainly focus on the effects of operating conditions, such as temperature, oxygen concentration and space velocity, on the regeneration rate, composition and structure of ZnO. However, the effect of the particle size of the desulfurization product zinc sulfide (ZnS) on the cyclic desulfurization-regeneration performance of ZnO remains unclear. ZnS samples with different particle sizes (13.98 nm, 18.48 nm and 33.00 nm) were prepared via a hydrothermal method, and oxidative regeneration/desulfurization cycle tests were conducted. Characterization techniques including XRD, N₂ adsorption/desorption and XPS were used to compare the composition and structure of the samples during three oxidative regeneration cycles, and to investigate the effect of ZnS particle size on the cyclic desulfurization-regeneration performance of ZnO. The results show that ZnS particle size has a significant effect on the oxidation regeneration rate, the crystallite size and the textural properties of regenerated ZnO. Smaller ZnS particles lead to faster oxidation regeneration, with the oxidation time shortened by up to 60 min, and produce regenerated ZnO with smaller crystallite sizes and larger specific surface areas, resulting in higher desulfurization activity during the oxidative regeneration/desulfurization cycles tests. However, after three cycles, ZnO regenerated from small-particle ZnS exhibits the largest increase in crystallite size (68.7%), the greatest decrease in specific surface area (29.0%), and generates the most zinc sulfate (ZnSO₄), thereby showing the largest decrease in desulfurization performance (32.6%).

Keywords: ZnS; ZnO; oxidative regeneration; desulfurization; particle size effect

收稿日期: 2025-04-29; 修回日期: 2025-05-29。

基金项目: 国家自然科学基金(22078223)。

第一作者: 杨婷婷(2000—), 硕士研究生, 研究方向为气体分离与净化, E-mail: 2783629300@qq.com。

通信作者: 樊惠玲(1968—), 博士, 教授, 博士研究生导师, 研究方向为气体分离与净化, E-mail: fanhuiling@tyut.edu.cn。

硫化氢(H_2S)是一种酸性气体,无序排放会对环境、人体健康和工业生产产生不利影响^[1]。因此,有效脱除 H_2S 十分重要。氧化锌(ZnO)脱硫剂凭借其优异的热力学性能和较高的脱硫效率,成为化工、环保领域广泛使用的一类精脱硫剂^[2]。然而,现有 ZnO 脱硫剂在工业应用中仅能一次使用,产生的硫化锌(ZnS)作为固废处理面临高昂的费用^[3]。实现 ZnO 脱硫剂的循环再生、高效利用十分重要。高温氧气(O_2)再生工艺($2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 = 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2$)具有反应速率快、操作简便等特性,是实现 ZnO 脱硫剂循环再生的有效手段^[4]。然而,现有研究表明,再生后的 ZnO 脱硫剂结构会发生烧结、晶粒粗化和比表面积减小;更重要的是,再生过程中生成硫酸锌(ZnSO_4),其在高温下不易分解,导致活性位点减少,使再生后脱硫剂的脱硫性能下降20%~60%^[5-6]。因此,如何实现废弃 ZnS 的高效再生是脱硫领域研究的重要课题。

目前,调控 ZnO 脱硫剂再生性能主要从调节反应温度、 O_2 浓度和反应空速等方面进行^[7-8]。李芬^[9]以管式炉为再生反应装置,对FZ5.0($n(\text{Fe})/n(\text{Zn}) = 5.0\%$)废脱硫剂进行再生性能研究,考察了温度370~570 °C、 O_2 浓度(体积分数)1.5%~100.0%条件下脱硫剂的再生率。结果表明,温度为370 °C、 O_2 浓度为21%时,再生率可达最大值(79%),第3次脱硫时脱硫剂性能仅为新鲜样品的40%。FENG等^[7]在温度550~700 °C、 O_2 浓度2%~8%,以及空速2000~5000 h^{-1} 条件下,对 ZnS /红粘土进行了交叉测试。结果表明,温度为650 °C、 O_2 浓度为6%和空速为3000 h^{-1} 条件下,样品具有最高的再生率(86.2%);第4次再生后,脱硫剂的穿透时间缩短了18.17%。这些研究均通过调节反应条件来调控再生性能,为其他脱硫剂的再生条件选择提供了参考,但再生后脱硫剂的脱硫性能仍然减弱。JUNG等^[10]制备了脱硫剂ZT-cp(均匀沉淀法)和ZT-700(物理混合法),并在相同条件下进行了脱硫/再生循环,发现ZT-cp脱硫性能优于ZT-700,这归因于其粒径较小、比表面积和总孔体积较大。上述研究表明,在调控反应条件的基础上,脱硫剂的本征特性(如脱硫剂粒径)在循环再生过程中更为重要。粒径的差异不仅会影响脱硫剂的比表面积和反应的接触位点,还会影响气固反应的扩散路径,且对脱硫剂表面活性位点的数量和分布也存在显著影响。然而, ZnO 粒径对其循环再生的影响机制却鲜有研究。

基于文献分析,发现不同粒径 ZnO 脱硫后的硫

含量存在明显差异,这一差异会直接干扰粒径因素对脱硫剂再生循环性能的考察。故本文以 ZnS 作为研究对象,通过制备不同粒径的 ZnS ,考察 ZnS 粒径对高温氧化再生产物组成和结构的影响,明确再生后脱硫剂性能的差异,探究脱硫剂微观结构与其脱硫性能之间的关系,以期对 ZnO 脱硫剂的循环再生研究提供参考。

1 实验部分

1.1 实验试剂

乙酸锌($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),分析纯,天津市光复精细化工研究所;硫脲($(\text{NH}_2)_2\text{CS}$),分析纯,天津市光复精细化工研究所;无水乙醇,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;去离子水,实验室自制。

1.2 ZnS制备

采用水热法^[11]制备纳米 ZnS 。将0.016 mol $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和一定量 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 溶于60 mL去离子水中配成溶液,搅拌10 min后,将其置于配备100 mL聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中,反应温度为180 °C,反应时间10~20 h。反应结束后,自然冷却至室温。将所得产物置于布氏漏斗内抽滤,滤饼用去离子水和无水乙醇分别洗涤3次,最后在60 °C下真空干燥12 h得到 ZnS 粉末。通过改变反应物配比($n(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) : n((\text{NH}_2)_2\text{CS})$)和反应时间(1:2、10 h; 1:3、10 h; 1:4、20 h)制备不同粒径的 ZnS ,分别记为A- ZnS (1:2、10 h)、B- ZnS (1:3、10 h)和C- ZnS (1:4、20 h)。

1.3 样品表征

采用JEM-F200型透射电子显微镜(日本JEOL公司)观察样品的颗粒尺寸。测试前将样品在无水乙醇中超声分散20 min。

采用DX-2700型X射线衍射仪(丹东方圆仪器有限公司)测试样品的晶体结构。以 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射为衍射源($\lambda = 0.154184 \text{ nm}$),工作电压为40 kV,工作电流为30 mA。扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$,扫描速率为 $8^\circ/\text{min}$ 。

采用ASAP 2020 Plus型 N_2 物理吸附仪(美国Micromeritics公司)测试样品的比表面积和孔结构。样品测试时先在120 °C下真空脱气5 h。采用Brunauer-Emmett-Teller(BET)法计算样品的比表面积,采用Barrett-Joyner-Halenda(BJH)法计算样品的孔体积和孔径。

采用Setsys型热重分析仪(法国Setaram公司)测试样品的氧化温度,采用HPR20型质谱仪(英国Hiden Analytical公司)测试程序升温氧化过程产生

的气体。将样品均匀平摊于氧化铝坩埚内,空气气氛下以 10 °C/min 的升温速率从室温加热至 800 °C, 气体流量为 100 mL/min, 测试气体为 H₂O 和 SO₂。

采用 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司)对氧化再生样品上 C、Zn、S 和 O 元素进行测试。采用 Al K α 射线源,以污染碳 C 1s 峰位(位于 284.8 eV)作为标准校正其他元素峰位。

采用 INVENIO S 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Bruker 公司)对氧化再生样品进行官能团及化学键表征分析。样品与 KBr 按质量比 1:100 混合,充分研磨后压片测试,扫描范围 400~4000 cm⁻¹。

采用 SDS-V 型定硫仪(湖南三德科技股份有限公司)测试氧化再生样品中的硫含量。以 1150 °C 下燃烧 50 mg 煤物理化学成分分析标准物质、测得其硫质量分数 4.54% 作为校准基准,测试其他样品中的硫含量。

采用 ICS-5000+ 型离子色谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司)检测氧化再生产物中的 ZnSO₄ 含量。标准曲线为 $Y = 0.3168x + 0.0012$, $R^2 = 0.9999$ 。将 50 mg 氧化再生后的样品置于 20 mL 去离子水中,50 °C 下超声处理 2 h,混合溶液经过滤、定容后用于测试。

1.4 氧化再生/脱硫性能评价

1.4.1 氧化再生实验

采用微型固定床反应器进行 ZnS 氧化再生实验。ZnS 粉末经压片、研磨和过筛,选择颗粒尺寸为 60~80 目的样品装填到 U 型反应器中(反应器内径为 6 mm),装填高度固定为 2 cm。以 10 °C/min 进行升温,同时通入气速为 100 mL/min 的 N₂ 作为保护气体,当达到指定氧化温度 600 °C 时,切换成同等气速的氧化气氛($\varphi(\text{O}_2) = 4\%$, $\varphi(\text{N}_2) = 96\%$)。出口 SO₂ 的质量浓度采用碘量法^[12]结合 TXS-II 型气相色谱仪(山西天新分析仪器厂)测得。气相色谱仪配备火焰光度检测器(FPD),操作温度为 60 °C,每次进气量为 10 mL。开展氧化再生实验直到出口 SO₂ 质量浓度低于 60 mg/m³。尾气经过装有氢氧化钠溶液的洗气瓶后排空。

1.4.2 脱硫实验

采用微型固定床开展氧化再生样品的脱硫性能评价。进口气为 H₂S 与 N₂ 下的混合气。脱硫反应开始前,100 mL/min N₂ 下加热反应炉至 300 °C。之后以相同的气速通入由 H₂S + N₂ 组成的混合气体,其中 H₂S 质量浓度为(9000 ± 90) mg/m³,实验过程采

用气相色谱仪检测出口气体中 H₂S 质量浓度。当出口 H₂S 质量浓度达到 12 mg/m³ 时视为穿透,此时所得硫容为穿透硫容(BSC, mg/g);当出口 H₂S 质量浓度达到进口浓度的 80%(7200 mg/m³)时,定义为脱硫达到饱和。BSC 的计算方法见式(1)。

$$\text{BSC} = \frac{F \times M_s \times \int_0^t (C_{\text{in}} - C_{\text{out}}) dt}{10^6 \times m \times M_{\text{H}_2\text{S}}} \quad (1)$$

式中, F 为总气速, mL/min; M_s 为 S 的摩尔质量, 32.06 g/mol; t 为穿透时间, min; C_{in} 、 C_{out} 分别为进、出口气体中 H₂S 质量浓度, mg/m³; m 为样品的填装质量, g; $M_{\text{H}_2\text{S}}$ 为 H₂S 的摩尔质量, 34.08 g/mol。

第一次脱硫达到饱和后的 ZnS 样品在相同条件下重复氧化再生-脱硫实验,即为第 2 次氧化再生/脱硫循环,以此类推。初始制备的 ZnS,如 A-ZnS,对应的氧化再生样品记为 A-ZnO- n , n 为氧化再生/脱硫循环次数,其对应的饱和脱硫产物记为 A-ZnS- n ;对于达到穿透吸附的脱硫产物,以 Breakthrough 的缩写 B 进行标记,记为 A-ZnS- n B。

2 结果与讨论

2.1 ZnS 的结构分析

通过调节反应物配比和反应时间制备了不同粒径的 ZnS,其 TEM 照片见图 1(a)~图 1(c)。在照片中选出约 100 个具有代表性的颗粒,通过 Image 软件测量其粒径。3 种样品的平均粒径分别为 13.98 nm、18.48 nm 和 33.00 nm。B-ZnS 一次氧化再生反应后(B-ZnO-1)的 TEM 照片见图 1(d)。由图 1(d)可知,第一次氧化再生后样品的平均粒径为 24.1 nm,氧化再生后的粒径略大于后文 XRD 测试得到的晶粒尺寸,说明氧化再生后 ZnS 发生了一定程度的团聚。

ZnS 的 XRD 谱图见图 2(a)。样品在 $2\theta = 28.9^\circ$ 、 48.1° 和 57.1° 处均展现出明显的衍射峰,与标准 ZnS(111)、(220)和(311)晶面的 PDF 卡片(PDF#80-0020)谱图吻合,说明制备的 ZnS 均为闪锌矿晶型。除 ZnS 特征衍射峰以外,谱图中不存在其他物质的特征衍射峰,说明得到的产物纯度较高。根据 Scherrer 公式计算得到 ZnS 样品的晶粒尺寸,结果见表 1。对 ZnS 进行了 N₂ 吸/脱附测试,结果见图 2(b)和表 2。由图 2(b)可知,所有样品均呈现 IV 型等温线和 H3 型滞后环特征,表明均具有介孔结构。由表 2 可知,所有样品的比表面积随 ZnS 粒径增大而减小,总孔体积和平均孔径随 ZnS 粒径增大而增大。说明粒径较小的 ZnS 具有较大的比表面积。

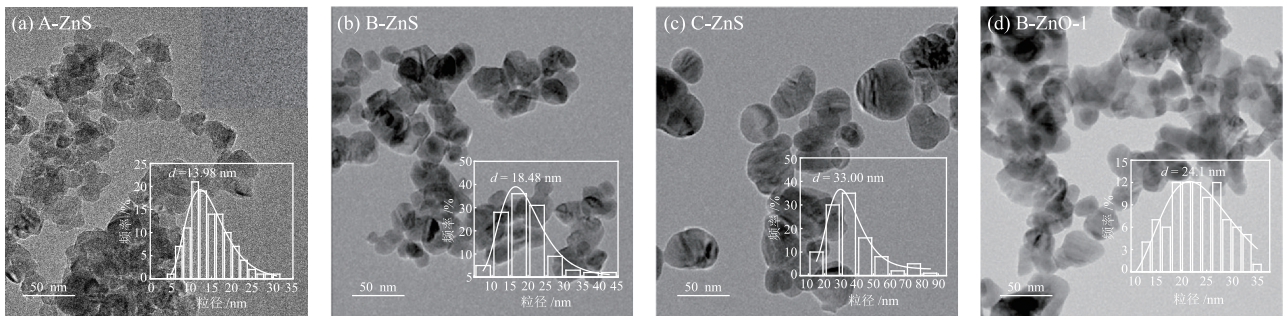


图1 ZnS和B-ZnO-1的TEM照片和粒径分布

Fig. 1 TEM images and particle size distributions of ZnS and B-ZnO-1

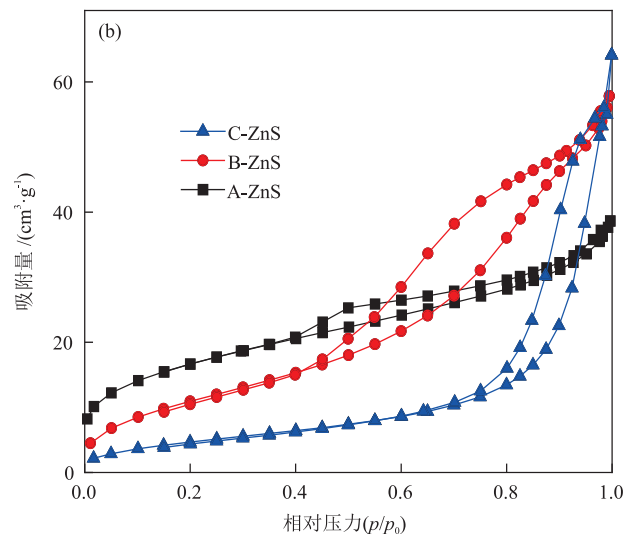
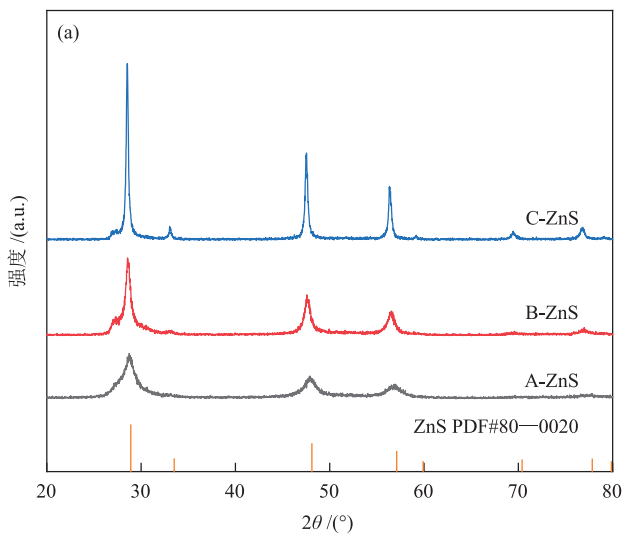


图2 ZnS的XRD谱图(a)和N₂吸/脱附曲线(b)

Fig. 2 XRD patterns (a) and N₂ adsorption/desorption curves (b) of ZnS

表1 ZnS的平均晶粒尺寸

Table 1 Average crystallite sizes of ZnS

样品	平均晶粒尺寸 /nm
A-ZnS	5
B-ZnS	10
C-ZnS	31

表2 ZnS的结构性质

Table 2 Textural properties of ZnS

样品	比表面积 / (m ² ·g ⁻¹)	总孔体积 / (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径 /nm
A-ZnS	59.8	0.049	4.5
B-ZnS	42.4	0.090	6.2
C-ZnS	18.4	0.093	15.3

2.2 ZnS的氧化性能分析

ZnO脱硫剂的主要再生方法是利用O₂氧化脱硫产物ZnS,将其转化为ZnO^[13]。氧化温度是ZnO再生过程的重要参数之一,对其再生程度和脱硫剂结构均有重要影响。为了探究ZnO高温氧化再生温度,对A-ZnS进行了TG-MS测试,结果见图3。

由图3可知,3条曲线分别为MS检测得到的H₂O、SO₂信号和DTG。A-ZnS在加热过程中,其DTG曲线显示出两个明显的质量损失峰,结合质谱分析,第一个失重峰位于0~150 °C,是自由水去除引起的^[14];第二个失重峰位于550~650 °C,是ZnS氧化生成ZnO过程中释放SO₂所致^[15]。以上结果与文献^[16]报道的一致。

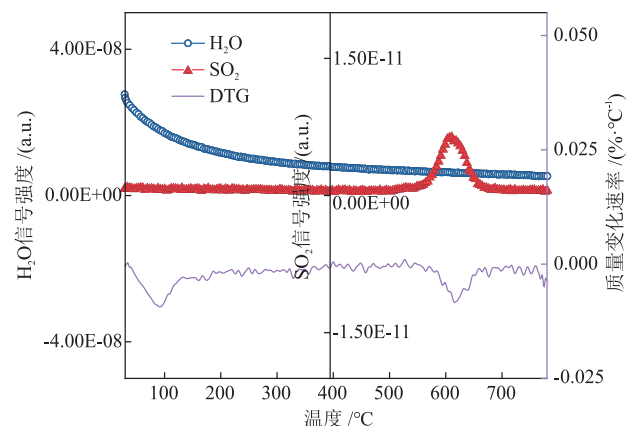


图3 A-ZnS的TG-MS曲线

Fig. 3 TG-MS curves of A-ZnS

根据 TG-MS 测试结果中 SO_2 的释放温度,将 ZnS 于 600°C 下进行了等温氧化再生实验。反应中 O_2 浓度为 4%, N_2 作平衡气。ZnS 氧化过程中,出口 SO_2 质量浓度随时间的变化见图 4。由图 4 可知,所有样品的出口 SO_2 质量浓度均在反应初期达到最大值,随着反应时间延长,释放浓度逐渐减小,表明 ZnS 氧化速率先快后慢。对比不同样品发现,粒径较小的 A-ZnS 能在较短时间内完成氧化,相较粒径较大的 C-ZnS 缩短了 60 min。这可能是由于小粒径 ZnS 具有较大比表面积,且气体传质路径较短。

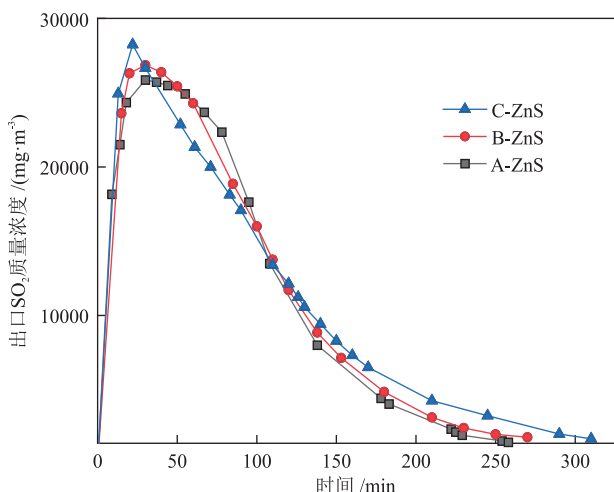


图 4 出口 SO_2 质量浓度随时间的变化

Fig. 4 Variation of outlet SO_2 mass concentration with time

对第一次氧化再生后的样品进行了 XRD 测试,结果见图 5。由图 5 可知,ZnS 氧化后在 $2\theta = 31.8^\circ$ 、 34.4° 、 36.3° 、 47.5° 、 56.6° 和 62.9° 处出现 ZnO 的特征衍射峰,分别对应 ZnO(100)、(002)、(101)、(102)、(110) 和 (103) 晶面,归属于六方纤锌矿结构 ZnO (PDF#36-1451)^[17],说明 ZnS 氧化再生产物为 ZnO。

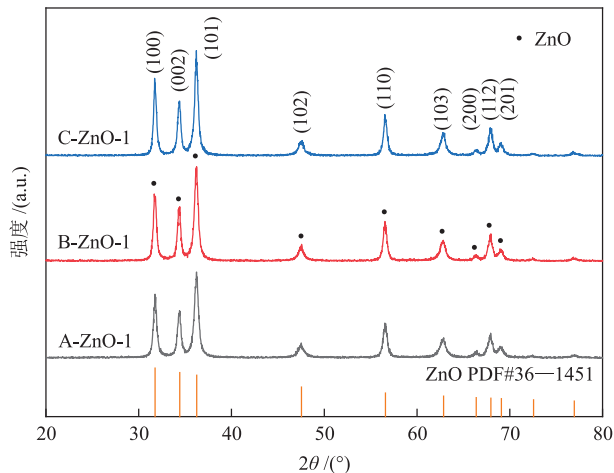


图 5 氧化再生后 ZnS 的 XRD 谱图

Fig. 5 XRD patterns of ZnS after oxidative regeneration

2.3 再生 ZnO 的循环脱硫性能分析

为进一步探究 ZnS 的初始粒径对 ZnO 脱硫再生循环性能的影响,对氧化再生后的样品开展了 3 次脱硫循环性能评价,并通过 XRD、 N_2 吸/脱附和 XPS 等手段对氧化再生的样品进行了表征分析。

2.3.1 再生 ZnO 的循环脱硫性能

将 B-ZnS 的氧化产物 B-ZnO-1 用于脱硫反应,考察其脱硫性能。脱硫后样品的 XRD 谱图见图 6。纤锌矿结构 ZnO 脱硫后,产物中存在 3 种物相:位于 26.9° 和 28.49° 处的衍射峰归属于纤锌矿结构 ZnS 的 (100) 和 (002) 晶面 (PDF#36-1450)^[18],位于 28.6° 和 47.5° 处的衍射峰归属于闪锌矿结构 ZnS 的 (111) 和 (220) 晶面 (PDF#05-0566)^[19],位于 31.8° 、 34.4° 和 36.3° 处的衍射峰归属于残余纤锌矿结构 ZnO 的 (100)、(002) 和 (101) 晶面 (PDF#36-1451)^[20]。根据峰的相对强度,脱硫产物以闪锌矿结构 ZnS 为主,即纤锌矿结构 ZnO 与 H_2S 发生化学反应,转变为闪锌矿和纤锌矿结构的 ZnS。

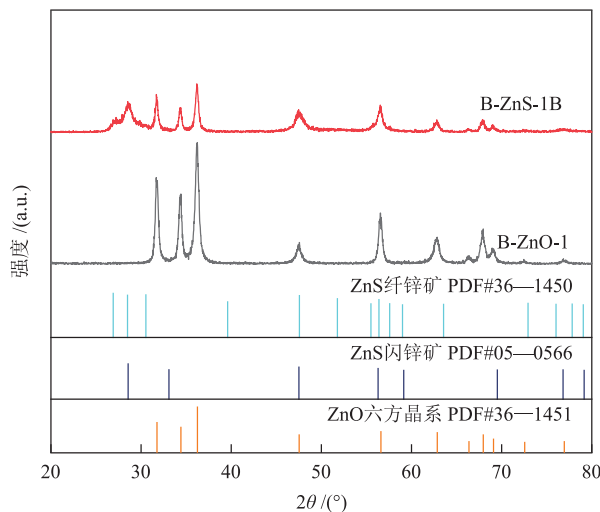


图 6 脱硫前后 B-ZnO-1 的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD patterns of B-ZnO-1 before and after desulfurization

3 次氧化再生中样品的穿透曲线和穿透硫容见图 7。由图 7 可知,ZnS 粒径与其再生后脱硫剂的脱硫性能成正相关。粒径最小的 ZnS 氧化再生得到的 A-ZnO-1 穿透时间最长 (170 min),穿透硫容为 180.5 mg/g ;粒径最大的 ZnS 氧化再生得到的 C-ZnO-1 穿透时间最短 (130 min),对应穿透硫容为 133.3 mg/g 。为考察脱硫剂的循环脱硫性能,继续开展了两次氧化再生/脱硫循环。随着氧化再生/脱硫循环次数增加,所有样品的脱硫性能均有所降低。其中,A-ZnO-1 的穿透硫容下降幅度最大,3 次

氧化再生后,由180.5 mg/g下降至121.6 mg/g,降低了32.6%;B-ZnO-1的穿透硫容由145.5 mg/g下降至110.9 mg/g,降低了23.8%;C-ZnO-1的穿透硫容下降幅度最小,由133.3 mg/g下降至110.6 mg/g,降低

了17.0%。上述结果表明,小粒径ZnS(A-ZnS)再生的脱硫剂在3次循环中的脱硫性能相对较好;大粒径ZnS(C-ZnS)再生的脱硫剂在3次循环中的稳定性相对较好。

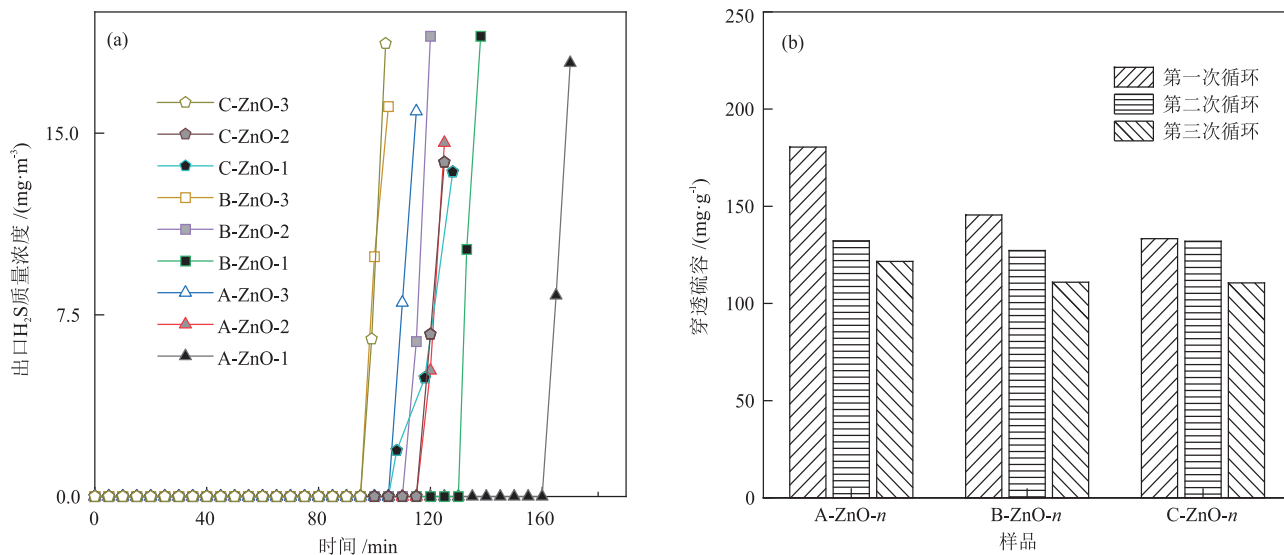


图7 3次氧化再生中样品的穿透曲线(a)和穿透硫容(b)

Fig. 7 Breakthrough curves (a) and breakthrough sulfur capacities (b) of samples during three oxidative regeneration cycles

2.3.2 氧化再生后 ZnO 的表征分析

3次氧化再生中样品的XRD谱图见图8。由图8可知,所有样品的衍射峰位置基本保持不变,随着循环次数增加,峰强度逐渐增大,峰型更加尖锐。3次氧化再生中样品的平均晶粒尺寸见表3。结合表3与表1可知,A-ZnS、B-ZnS经氧化后,其晶粒尺寸增大较为显著,归因于二者初始粒径较小,在高温氧化过程中更易发生烧结导致晶粒长大^[17,21]。但C-ZnS经氧化后,其晶粒尺寸并未增大,反而大幅减小,可能归因于氧化过程中产物SO₂气体的逸出导致颗粒内部形成孔隙或裂纹,从而破坏原有结构,使颗粒分裂^[22]。随着氧化再生/脱硫循环次数增多,样品的晶粒尺寸逐渐增大。其中,A-ZnO-1的晶粒尺寸增长幅度较大,两次氧化再生后,晶粒尺寸由17.9 nm增长至30.2 nm,增幅为68.7%;B-ZnO-1的晶粒尺寸由19.7 nm增长至32.6 nm,增幅为65.5%。C-ZnO-1的晶粒尺寸增长幅度较小,由21.1 nm增长至33.8 nm,增幅为60.2%。结合图7和表3可知,晶粒尺寸的增长趋势与穿透硫容的下降趋势存在相关性,说明ZnS粒径是影响其氧化再生后样品脱硫性能的关键因素之一。总体来看,氧化再生后ZnO的晶粒尺寸随循环次数增多而增大,且较大粒径ZnS氧化再生后,仍具有相对较大的晶粒尺寸;多次氧化再生后,样品间的晶粒尺寸差距缩小。

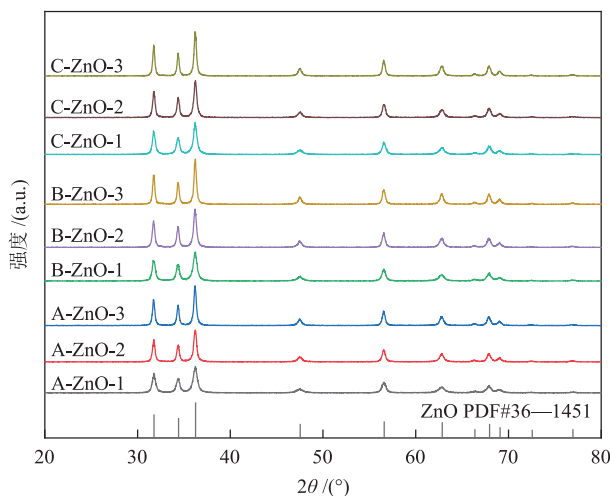


图8 3次氧化再生样品的XRD谱图

Fig. 8 XRD patterns of samples during three oxidative regeneration cycles

表3 3次氧化再生中样品的平均晶粒尺寸

Table 3 Average crystallite sizes of samples during three oxidative regeneration cycles

样品	平均晶粒尺寸/nm		
	第一次循环	第二次循环	第三次循环
A-ZnO	17.9	25.7	30.2
B-ZnO	19.7	27.1	32.6
C-ZnO	21.1	27.2	33.8

3次氧化再生中样品的N₂吸/脱附曲线见图9。由图9可知,所有样品的N₂吸/脱附曲线均为典型的

IV型等温线且带有H3型滞后环,说明其主要具有裂隙型介孔结构^[17]。

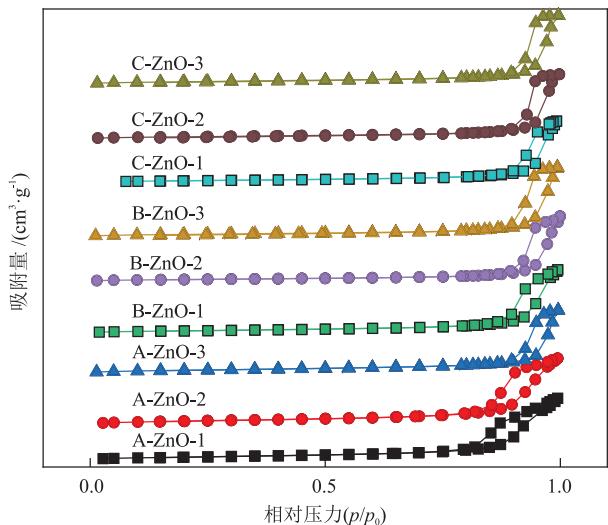


图9 3次氧化再生中样品的N₂吸/脱附曲线

Fig. 9 N₂ adsorption/desorption curves of samples during three oxidative regeneration cycles

3次氧化再生中样品的结构性质见表4。结合表4与表2可知,A-ZnO-1和B-ZnO-1因烧结作用比表面积减小,而总孔体积则因ZnS与ZnO的摩尔体积差有所增大。相比之下,C-ZnS经氧化后比表面积和总孔体积均增大。氧化再生后样品之间总孔体积相差不大,比表面积随ZnS粒径的增大而减小,平均孔径随ZnS粒径的增大而增大。随着再生循环次数增加,所有样品的比表面积均减小。其中,A-ZnO-1的比表面积减小最为显著,3次氧化再生后,比表面积由34.5 m²/g减小至24.5 m²/g,减小了29.0%;B-ZnO-1

的比表面积由27.3 m²/g减小至22.3 m²/g,减小了20.2%;C-ZnO-1的比表面积变化最小,由22.6 m²/g减小至22.3 m²/g,基本保持不变。结果表明,氧化再生的ZnO比表面积随ZnS粒径的增大而减小,同时减小率随ZnS粒径的增大而降低。氧化再生后样品的总孔体积均减小,分别减小了16.8%、32.0%和12.2%。比表面积和总孔体积减小是导致再生循环过程脱硫剂脱硫能力下降的另一重要原因。相比A-ZnO-1和B-ZnO-1,大粒径ZnS(C-ZnS)氧化再生的C-ZnO-1在循环过程中比表面积和总孔体积的减小幅度较小,因此其脱硫性能表现出更好的循环稳定性。

表4 3次氧化再生中样品的结构性质

Table 4 Textural properties of samples during three oxidative regeneration cycles

样品	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	总孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/nm
A-ZnO-1	34.5	0.196	16.9
A-ZnO-2	28.4	0.174	17.6
A-ZnO-3	24.5	0.163	21.0
B-ZnO-1	27.3	0.197	23.9
B-ZnO-2	25.1	0.162	20.4
B-ZnO-3	22.3	0.134	19.2
C-ZnO-1	22.6	0.189	28.7
C-ZnO-2	22.4	0.183	23.5
C-ZnO-3	22.3	0.166	20.4

采用XPS进一步研究了3次氧化再生中样品的表面元素组成,结果见图10。

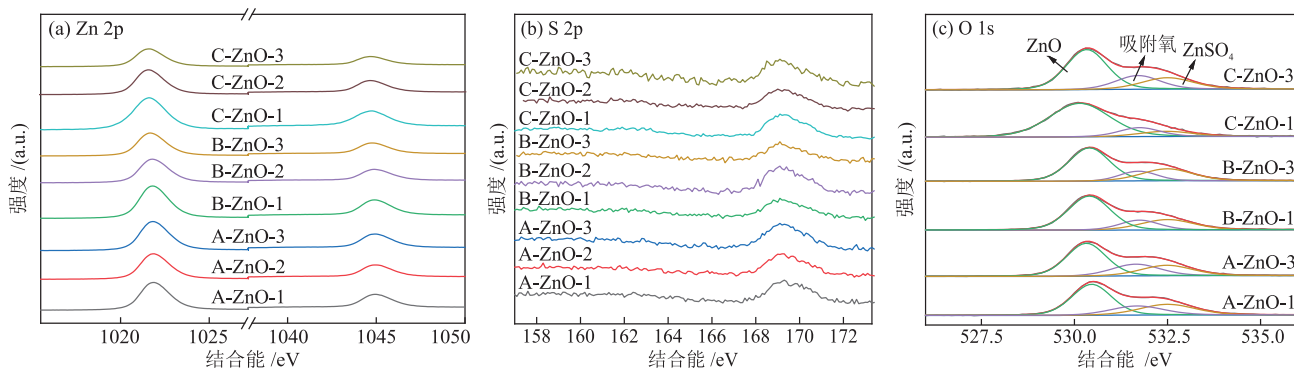


图10 3次氧化再生中样品的XPS谱图

Fig. 10 XPS spectra of samples during three oxidative regeneration cycles

由图10(a)可知,氧化再生后样品的Zn 2p XPS谱图中两个特征峰分别位于1021.8 eV和1044.8 eV,对应Zn 2p_{3/2}和Zn 2p_{1/2}轨道^[8,23],其结合能相差23.0 eV,说明样品中Zn以Zn(II)的形式存在。氧化再生后样

品的结合能位置未发生明显变化,说明再生循环中Zn元素周围化学环境基本相同。氧化再生后样品的S 2p XPS谱图中两个特征峰分别位于169.0 eV和170.0 eV,对应S 2p_{3/2}和S 2p_{1/2}轨道^[9,24],推测氧化

再生后样品中硫元素主要以 $ZnSO_4$ 的形式存在。由于 $ZnSO_4$ 含量过低或以非晶态存在,XRD谱图中未观察到其相关的特征衍射峰。样品表面含有3种含氧物质,分别为O 1s XPS谱图中530.3 eV处对应的ZnO中的晶格氧(O^{2-})^[25]、531.7 eV处对应的吸附氧^[26]和532.5 eV处对应的 $ZnSO_4$ 中的氧^[9]。

采用FT-IR对3次氧化再生中样品的官能团和化学键进行了分析,结果见图11。所有样品FT-IR谱图相似,说明其表面具有相似的官能团和化学键组成。具体而言,位于3400~3600 cm^{-1} 和1630.7 cm^{-1} 处分别出现了宽泛的吸收带和较弱的吸收峰,分别归属于吸附水分子O—H键的伸缩振动^[27]和H—O—H键的弯曲振动^[28];位于1384.1 cm^{-1} 处的吸收峰归属于C=O键的伸缩振动^[29];位于440.5 cm^{-1} 处的吸收峰归属于Zn—O键的伸缩振动。此外,位于1120.4 cm^{-1} 左右发现归属于硫酸盐的吸收峰^[29-30],说明氧化再生过程中均生成了 $ZnSO_4$,该结果与XPS分析结果一致。

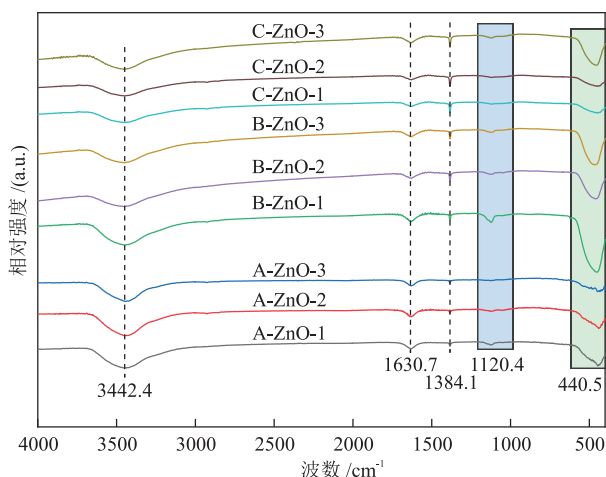
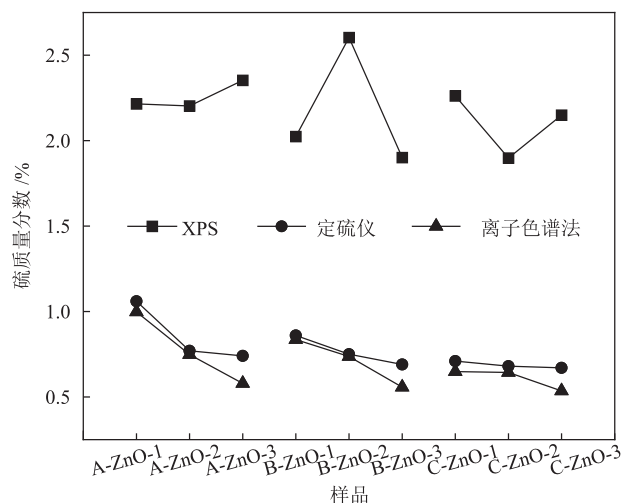


图11 3次氧化再生中样品的FT-IR谱图

Fig. 11 FT-IR spectra of samples during three oxidative regeneration cycles

XPS和FT-IR分析结果表明,氧化再生过程中有 $ZnSO_4$ 生成。3次氧化再生中样品的硫质量分数见图12。由图12可知,由定硫仪测得的总硫含量与通过离子色谱法测得的硫酸盐中硫含量基本一致,表明氧化再生后样品中硫物种主要以 $ZnSO_4$ 形式存在,其余为少量ZnS。比较离子色谱法和XPS测定的氧化再生后样品中硫含量,发现样品表面硫含量大于体相硫含量。这可能归因于表面ZnS与 O_2 的接触更为充分,或逸出的 SO_2 经过ZnO表面层与 O_2 发生反应生成 $ZnSO_4$ 。这表明氧化再生后脱硫剂脱硫活性下降的原因为,样品表面活性点上覆盖的

$ZnSO_4$ 未全部转化为活性物种。氧化再生后样品的 $ZnSO_4$ 含量随循环次数增多而减小,且随ZnS粒径增大而减小,表明硫酸盐含量受到ZnS粒径和氧化反应时间的影响。



基于XPS的结果是根据样品中S的原子百分比计算 $ZnSO_4$ 质量,以Zn与S的原子百分比差值计算ZnO质量,进而计算硫质量分数。

图12 3次氧化再生中样品的硫质量分数

Fig. 12 Sulfur mass fraction in samples during three oxidative regeneration cycles

为排除氧化反应时间差异导致的 $ZnSO_4$ 分解程度不同的影响,进一步考察了ZnS粒径对氧化再生后样品中 $ZnSO_4$ 含量的影响,将制备的ZnS氧化6h后测定了 $ZnSO_4$ 含量(以硫质量分数计),结果见表5。由表5可知, $ZnSO_4$ 含量随ZnS粒径增大而减小,这是因为较小粒径的ZnS与 O_2 分子接触面积较大,更易发生深度氧化。

表5 氧化6h后ZnS的硫质量分数

Table 5 Sulfur mass fractions in ZnS after 6 h of oxidation

样品	硫质量分数 /%
A-ZnS	0.998
B-ZnS	0.966
C-ZnS	0.929

3 结论

本文制备了不同粒径的纯纳米ZnS材料,通过氧化再生/脱硫循环实验,探究了ZnS粒径对ZnO再生及循环脱硫性能的影响,得到如下主要结论。

(1) ZnS粒径越小,氧化再生速率越快,氧化再生产物ZnO的脱硫活性越高,但其循环稳定性越差。

(2) 在循环过程中,ZnS的氧化再生产物ZnO均

表现出晶粒尺寸增大、比表面积和总孔体积减小的趋势,导致脱硫剂脱硫性能下降。经历 3 次循环后, A-ZnS 再生的 ZnO 穿透硫容下降了 32.6%; B-ZnS 再生的 ZnO 穿透硫容下降了 23.8%; C-ZnS 再生的 ZnO 穿透硫容下降了 17.0%。

(3) ZnS 粒径越小,氧化再生后生成的 ZnO 晶粒尺寸越小、比表面积和总孔体积越大,在 3 次氧化再生中脱硫活性越高。然而, ZnS 粒径越小, 3 次氧化再生后 ZnO 晶粒尺寸增大更显著,比表面积减小更显著,生成 ZnSO₄ 含量较大,导致循环稳定性变差。

参考文献

- [1] WANG Y S, DUAN M X, SU Z L, et al. Fe²⁺-triggered unexpected room temperature H₂S catalytic oxidation activity in MIL-100(Fe) [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 365: 132695.
- [2] DUAN X W, MI J, LI Q C, et al. Dendritic fibrous nanosilica supported Zn-based sorbents towards enhanced hot-coal-gas desulfurization: Structural design and metal modification [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2025, 491: 137864.
- [3] FENG Y, LU J J, WANG J C, et al. Desulfurization sorbents for green and clean coal utilization and downstream toxics reduction: A review and perspectives [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 273: 123080.
- [4] YIN M X, PILLAI S C, BOLAN N, et al. Low temperature selective catalytic oxidation of H₂S: Influencing factors, mechanisms and regeneration [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 479: 147854.
- [5] LI L, ZHOU P, ZHANG H B, et al. Mid-temperature deep removal of hydrogen sulfide on rare earth (RE = Ce, La, Sm, Gd) doped ZnO supported on KIT-6: Effect of RE dopants and interaction between active phase and support matrix [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 407: 197-208.
- [6] 苏哲林, 李敏麒, 杨超, 等. Co 掺杂 ZnO/SiO₂ 复合脱硫剂常温脱硫性能及再生性能[J]. *煤炭学报*, 2023, 48(10): 3928-3936.
SU Z L, LI M Q, YANG C, et al. Desulfurization and regeneration performance of Co doped ZnO/SiO₂ composite desulfurizer at room temperature [J]. *Journal of China Coal Society*, 2023, 48(10): 3928-3936.
- [7] FENG Y, MI J, WU M M, et al. In situ preparation and regeneration behaviors of zinc oxide/red clay desulfurization sorbents [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31: 1015-1022.
- [8] WU M M, LEI J, FAN H L, et al. Hot coal gas desulfurization using regenerable ZnO/MCM41 prepared via one-step hydrothermal synthesis [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31: 9814-9823.
- [9] 李芬. 纳米锌基脱硫剂室温脱硫效能及再生研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.
- [10] LI F. Study on desulfurization performance at ambient temperature and regeneration of nanocrystalline zinc-base sorbent [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007.
- [10] JUNG S Y, JUN H K, LEE S J, et al. Improvement of the desulfurization and regeneration properties through the control of pore structures of the Zn-Ti-based H₂S removal sorbents [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(23): 9324-9330.
- [11] 韩健. 硫化锌硫化镉微纳米材料的液相控制合成及表征[D]. 济南: 山东大学, 2008.
HAN J. Liquid-phase controlled synthesis and characterization of zinc sulfide and cadmium sulfide micro-nano materials [D]. Jinan: Shandong University, 2008.
- [12] 冯宇. 微波强化制备氧化铁脱硫剂及其硫化-再生特性研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2018.
FENG Y. Microwave strengthened preparation and desulfurization-regeneration characteristics of iron oxide desulfurizer [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2018.
- [13] 张然, 杨梦滋, 武蒙蒙, 等. Ni/Fe/Co 助剂对 ZnO/MCM-41 高温煤气脱硫过程中放硫的抑制作用及改性脱硫剂再生行为[J]. *化工进展*, 2024, 43(11): 6173-6183.
ZHANG R, YANG M Z, WU M M, et al. Inhibition effect of Ni/Fe/Co additives on sulfur-emission behavior during coal gas desulfurization over ZnO/MCM-41 at high temperatures and the regeneration behavior of modified sorbent [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2024, 43(11): 6173-6183.
- [14] KAKARNDI S, JUABRUM S, NANAN S. Low temperature synthesis, characterization and photoluminescence study of plate-like ZnS [J]. *Materials Letters*, 2016, 164: 198-201.
- [15] MAO M L, JIANG L, WU L C, et al. The structure control of ZnS/graphene composites and their excellent properties for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(25): 13384-13389.
- [16] GENG Q, WANG L J, YANG C, et al. Room-temperature hydrogen sulfide removal with zinc oxide nanoparticle/molecular sieve prepared by melt infiltration [J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 185: 26-37.
- [17] CHANKHANITTHA T, WATCHARAKITTI J, PIYAVARAKORN V, et al. ZnO/ZnS photocatalyst from thermal treatment of ZnS: Influence of calcination temperature on development of heterojunction structure and photocatalytic performance [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2023, 179: 111393.
- [18] WU M M, CHANG B W, LIM T T, et al. High-sulfur capacity and regenerable Zn-based sorbents derived from layered double hydroxide for hot coal gas desulfurization [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 360: 391-401.