

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2024112502

CSTR:32061.14.hjhx.2024112502

陈修容, 韩彩芸, 谢晶, 等. 吸附法处理甲硫醇恶臭气体的研究进展[J]. 环境化学, 2025, 44(6): 2233-2241.

CHEN Xiurong, HAN Caiyun, XIE Jing, et al. Research progress in the treatment of methanethiol odor gas by adsorption[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (6): 2233-2241.

## 吸附法处理甲硫醇恶臭气体的研究进展\*

陈修容 韩彩芸\*\* 谢晶 徐纯燕

(广西民族大学材料与环境学院, 广西高校环境友好材料及生态修复重点实验室, 广西先进结构材料与碳中和重点实验室, 南宁, 530105)

**摘 要** 甲硫醇作为一种典型的恶臭气体, 严重威胁着大气环境和人类健康, 其脱除工作受到广泛关注. 通过对各种处理方法的分析发现, 吸附法具有高脱除效率、低二次污染和易再生等特点. 重点综述了国内外现有吸附剂活性炭、沸石、MOFs、铝氧化物和新型吸附剂等甲硫醇处理效果和吸附机理, 并就吸附剂不饱和位点数量、水蒸气含量、反应气体氛围等因素对甲硫醇吸附行为和机理的影响进行揭示. 提出多活性位点联合技术及表面性质的影响理论将成为未来研究热点.

**关键词** 甲硫醇, 恶臭气体, 吸附法, 影响因素.

中图分类号 X512; O6 文献标识码 A

## Research progress in the treatment of methanethiol odor gas by adsorption

CHEN Xiurong HAN Caiyun\*\* XIE Jing XU Chunyan

(College of Materials and Environment, Guangxi University for Nationalities, Guangxi University Key Laboratory of Environmentally Friendly Materials and Ecological Restoration, Guangxi Key Laboratory of Advanced Structural Materials and Carbon Neutrality, Nanning, 530105, China)

**Abstract** Methanethiol is one of the typical malodorous gases. More attention has been focused on the effectively removal of methanethiol due to the seriously threat to atmospheric environment and human health. From the analysis of remedy method, it was found that the advantages of high removal efficiency, low secondary pollution and easy regeneration are exhibited in the method of adsorption. In this manuscript, the characteristics and the mechanism of adsorption methyl mercaptan over adsorbent surface have been investigate, including activated carbon, zeolite, MOFs, aluminum oxide and new kind materials. Then, various affecting parameters such as the number of unsaturated active sites, water vapor content and reaction gas atmosphere are discussed in detail. The results indicate that the combination of multiple active sites and the influence theory of surface properties would be the central issue in the future.

**Keywords** methyl mercaptan, odor gas, adsorption method, influencing factor.

2024 年 11 月 25 日收稿(Received: November 25, 2024).

\* 国家自然科学基金(22066013, 22466007), 广西科技基地和人才专项(桂科 AD 2302 6195), 广西高校中青年教师科研基础能力提升项目(2022KY0154)和广西自然科学基金(2024GXNSFBA010203, 2021GXNSFBA196056)资助.

**Supported by** the National Natural Science Foundation of China (22066013, 22466007), Guangxi Science and Technology Base and Talent Special Project (Guike AD 2302 6195), Guangxi University Young and Middle-aged Teachers Basic Research Ability Improvement Project (2022KY0154), and Natural Science Foundation of Guangxi (2024GXNSFBA010203, 2021GXNSFBA196056).

\*\* 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: 20220039@gxmzu.edu.cn

甲硫醇是一种典型的挥发性含硫有机污染物(VOCs),广泛存在于制药<sup>[1]</sup>、炼油<sup>[2]</sup>、橡胶制造加工<sup>[3]</sup>和餐厨垃圾<sup>[4]</sup>等工业废气中,并且其嗅阈值仅为  $0.67 \times 10^{-10} \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ <sup>[5]</sup>,极少量的甲硫醇便会作用于人类中枢神经,刺激呼吸道黏膜,使人呼吸困难,恶心头痛,严重时可导致窒息<sup>[6]</sup>,对人类健康造成严重威胁。此外,甲硫醇排放至大气环境会被氧化为硫酸盐颗粒或二硫化物,进而导致雾霾、酸雨等恶劣天气现象<sup>[7]</sup>,给生态环境带来剧烈影响。鉴于此,在污染防控方面,“十四五”规划将 VOCs 纳入重点减排目标,我国《恶臭污染物排放标准》(GB-14554-93)也明确限定了甲硫醇的一级排放标准为  $0.004 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,故研发高效处理甲硫醇恶臭气体的方法迫在眉睫。本文对吸附法中不同种类吸附剂的特性、吸附机理及相关研究进展进行详细阐述,并指出吸附法的影响因素和未来发展趋势。

## 1 甲硫醇处理方法(Methyl mercaptan treatment method)

甲硫醇恶臭气体具有显著毒性<sup>[8]</sup>,严重危害大气环境及人体健康,如何有效降低废气中甲硫醇浓度被人们广泛研究。目前常用的方法有:稀释法<sup>[9]</sup>、掩蔽法<sup>[10]</sup>、生物法<sup>[11]</sup>、碱液吸收法<sup>[12]</sup>、催化分解法<sup>[13]</sup>、催化氧化法<sup>[14]</sup>、光催化法<sup>[15]</sup>、化学吸附法<sup>[8]</sup>等。各种方法均有其自身特点,如:稀释法需消耗大量稀释气体,成本高且处理效率低;掩蔽法对环境危害大且并未真正将其去除;生物法中微生物养殖条件苛刻,适用性较低;碱液吸收法产生难处理的二次污染物<sup>[16]</sup>;催化分解法中催化剂活性与稳定性难以维持,催化氧化法需增加额外氧化剂,能耗大且易造成副产物;光催化法处理机制要求高,经济消耗大,目前尚未投入工业应用中;此外,三种催化法均需联合其他装置才可使用,步骤复杂,催化剂处理条件难以控制。吸附法利用吸附剂的高比表面积,通过吸附剂表面高暴露的活性基团与甲硫醇分子的结合,从而有效去除甲硫醇<sup>[17]</sup>。由于吸附法操作简单,去除效果好,且吸附剂原料廉价易得,可循环使用,现已成为了最具发展前景的甲硫醇处理方法之一。

## 2 吸附剂种类(Sorbent type)

### 2.1 活性炭吸附剂

在甲硫醇吸附脱除中,活性炭因其具有大的比表面积,发达的孔结构和表面化学特性而广泛应用于污染物的吸附<sup>[18]</sup>。但在实际运用中,由于原始活性炭受到孔结构、孔径、表面性质、活性基团和微孔数量的影响<sup>[7]</sup>,甲硫醇的吸附效果并不理想,因此研究人员常采用酸液、碱液、金属、氨基等方法对原始活性炭进行修饰与改性,通过增加活性炭表面暴露的活性基团数量和种类来有效提高其吸附性能。

#### 2.1.1 酸、碱改性活性炭

酸、碱改性通过改变活性炭表面酸碱性质,能够有效提高甲硫醇吸附效率。其中,酸改性通过侵蚀活性炭,能够扩大其孔隙<sup>[19]</sup>,增加暴露的活性位点数量。酸性活性位点能与硫醇官能团结合以及与氢原子形成氢键,同时能促进电子从硫转移到氧<sup>[20]</sup>,增强吸附作用力,以此提高甲硫醇吸附效果。目前有研究采用硝酸/硫酸( $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ )的混合酸溶液对活性炭进行酸改性<sup>[21]</sup>,其强氧化作用扩大了活性炭的孔径,并且使活性炭表面产生大量的酸性基团,甲硫醇脱除效率得到提升。而在碱改性活性炭中,通过向其表面引入羟基,可以提高吸附剂的静电势,增加活性炭的极性,改善偶极-偶极相互作用,削弱羟基带正电的硫原子和带负电的氧原子之间的氢键强度<sup>[22]</sup>。目前常用碱性溶液浸渍活性炭来增加碳表面羟基数量,研究发现经过 KOH 活化改性的活性炭含有 COO 等含氧官能团<sup>[23]</sup>,且活性炭结构会被钾化合物破坏,导致孔隙率增大<sup>[24]</sup>,碳晶格扩张,形成大量微孔<sup>[25]</sup>,生成大量碱性活性位点,能够有效提高甲硫醇的脱除。上述研究可以发现,吸附剂表面酸性位点增加与碱性位点增加均可以提高活性炭对甲硫醇的脱除性能,但该方法适用的吸附剂表面性质仍无定论,材料表面性质对甲硫醇吸附行为的影响还需进一步探究。

#### 2.1.2 金属修饰活性炭

现有金属改性活性炭主要集中在单一金属和复合双金属改性。在单一金属研究中,Zn、Ni、Fe、Cu、Al 等金属分别被负载在活性炭(AC)表面<sup>[8]</sup>,在煅烧后它们以金属氧化物的形式存在,并参与甲硫醇脱除反应。其中:Fe 由于分散性差,暴露的活性中心数量少,使其效果较差;而 Cu 由于高分散性,较

其他金属暴露出的活性中心最多, 故表现出最高吸附效率. 其反应机理如式(1—5)所示, 甲硫醇与氢氧官能团反应生成甲基硫离子并氧化成为甲基硫自由基, 可相互结合成二甲基二硫醚, 也可与金属及其金属氧化物结合转化为金属甲烷磺酸盐和甲硫醇盐.



为进一步增加活性位点类型与数量, 双金属也被嫁接在活性炭表面, 如 Cu-Ce<sup>[26]</sup>、Pd-Ce<sup>[27]</sup>、Fe-Cu<sup>[28]</sup>. 其中, Cu-Ce 改性后活性炭发生“孔封闭”现象<sup>[29]</sup>, 导致其孔隙被破坏, 吸附容量仅为 15 mg·m<sup>-3</sup>; Pd-Ce 改性活性炭仅对低浓度甲硫醇有较好效果, 当甲硫醇的浓度大于 42.9 mg·m<sup>-3</sup> 时, 吸附效率开始明显下降; Fe-Cu 双金属改性活性炭, 当 Fe 的质量分数为 2%, Fe: Cu 摩尔比为 10: 3 时, 甲硫醇脱除效率最高(为原始活性炭的 6.75 倍, 单一铁改性的 1.35 倍), 其主要是因为 Fe 和 Cu 氧化物的相互作用能够避免 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的团聚, 使其纳米颗粒更小, 分散性更好<sup>[28]</sup>. 同时 CuO 还可作为含硫气体吸附位点与甲硫醇发生如式(4)和(5)的反应<sup>[30]</sup>, 可以在反应中活化氧, 促进甲硫醇吸附; Fe<sup>3+</sup>可以通过促进甲基硫离子的形成和氧的还原来促进电子转移. 根据自由基反应机理<sup>[31]</sup>, Fe<sup>3+</sup>与甲基硫离子发生氧化还原反应如式(6—10), 一方面 Fe<sup>3+</sup>还原成 Fe<sup>2+</sup>, 甲基硫离子氧化成为甲基硫自由基, 随后结合成二甲基二硫醚, 其毒性较甲硫醇大幅降低<sup>[32]</sup>; 另一方面, Fe<sup>2+</sup>又被氧化成 Fe<sup>3+</sup>并生成过氧氢根自由基, 与甲基硫离子反应可使其变成甲基硫自由基和过氧氢根离子, 过氧氢根离子结合成双氧水后也可将甲硫醇分子氧化成甲基硫自由基, 两步反应均可得到甲基硫自由基, 其相互结合可转变为二甲基二硫醚, 提升甲硫醇脱除效率的同时也实现了氧化还原循环.



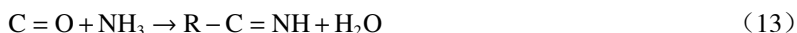
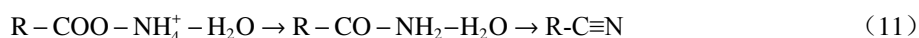
金属改性活性炭的方法在吸附法中研究较多, 且目前大都达到较好的甲硫醇处理效果, 机理也较为清晰, 但其经济效益有待提高, 实际应用和再生性能方面仍需深入探究.

2.1.3 氮掺杂活性炭

在碳基吸附剂中掺杂氮有利于硫化合物通过极性或酸碱相互作用被吸附<sup>[33]</sup>, 现有的氮掺杂实验主要负载物为尿素和三聚氰胺, 或通过氨溶液热处理法, 将氮负载至吸附剂, 以期提高甲硫醇的脱除效率.

以尿素作为氮源<sup>[17]</sup>, 将其嫁接在 KOH 活化过的活性炭后, 发现吸附剂存在大量的吡啶-N 和吡咯-N 基团, 其能够改善碳骨架的侵蚀和碳网状结构的拓展<sup>[34]</sup>, 提高甲硫醇吸附效率. 使用三聚氰胺改性椰壳活性炭<sup>[35]</sup>, 发现氮掺杂时吸附活性中心主要是吡啶氮和季氮, 其中, 吡啶氮可以作为具有孤电子对的碱性位点, 促进 CH<sub>3</sub>SH 解离为甲基硫离子后结合为 CH<sub>3</sub>SSCH<sub>3</sub>, 季氮增强了碳离子的交换性能. 此外, 它们的额外电子均占据高能态可依赖其强电子转移能力利于含硫和含氮化合物的氧化<sup>[36]</sup>. 为了增加更多的吡啶氮和季氮等活性氮物种, Zhang 等<sup>[37]</sup> 对其合成的多孔炭球进行氨热处理, 引入含氮官能团的活性位点, 这些活性位点能够与氨分子或自由基反应, 在脱氢过程将亚胺和吡啶官能团结合到碳球表面, 当氮含量为 7.13 % 时, 其对 CH<sub>3</sub>SH 的吸附容量达到最高: 622.8 mg·m<sup>-3</sup>, 经过 10 次脱附循环后,

CH<sub>3</sub>SH 的吸附容量仍能达到 97%。反应过程中: 氨分子与碳球表面的羧酸位点结合, 形成铵盐, 经脱水反应后转化成酰胺或腈基; 另外, 氨分子也可以取代 OH 基团, 在碳球表面上产生胺; 同时, 表面含氧基团如醚也可被 -NH- 取代, 其具体过程可用式子(11—13)表示<sup>[38]</sup>。



经证实, 氮掺杂为活性炭提供的吡啶氮和季氮等活性氮物种, 可显著提高吸附剂对甲硫醇的吸附效率, 且再生性能和经济效益均较高, 发展潜力良好, 但活性氮物种类型较少, 需不断进行机理研究。

## 2.2 沸石吸附剂

沸石具有结构稳定、含大量酸性位点等优点, 常用作吸附剂。将不同拓扑结构和 Si/Al 比的沸石用于甲硫醇脱除, 发现具有三维结构的 ZSM-5(MFI, Si/Al = 15)沸石凭借其 0.55 nm 的孔径, 能够限制焦炭形成, 拥有最佳的吸附效率以及稳定性<sup>[39]</sup>。由于甲硫醇的强酸性使其容易被碱性中心吸附<sup>[40]</sup>, 因此常通过向沸石(ZSM-5)负载强碱性的稀土元素, 调节其酸碱性质, 继而提高甲硫醇的吸附效果<sup>[41]</sup>。

将稀土元素钕(Nd)、铒(Er)、钇(Y)分别负载至沸石分子筛(HZSM-5)<sup>[42]</sup>, 发现 3 种稀土元素均提高了甲硫醇的吸附效率。其中 Nd 具有三者中最大的阳离子半径<sup>[43]</sup>, 能够引入更多的氧配体, 促进表面碱性位点形成<sup>[44]</sup>的同时, 还降低了 HZSM-5 中强酸位点的量, 使吸附剂的活性中心更稳定, 提高甲硫醇脱除效率。Nd 添加量至 17% 时会导致孔径堵塞, 活性位点重叠, 使有效吸附中心减少, 改变其表面性质与结构, 降低甲硫醇处理效果; 负载量为 13% 时甲硫醇去除效率较原沸石提高了 8 倍, 效果最佳的同时还延长了沸石的使用寿命, 可令使用过的改性沸石通过空气吹扫后实现再生, 重复利用。为探究不同稀土元素及其负载量对于沸石吸附甲硫醇的效果, 使用钠(Na)、铬(Cr)、镧(La)三种金属分别对沸石分子筛(HZSM-5)进行改性<sup>[45]</sup>。其中, 钠(Na)对 HZSM-5 分子筛结构的破坏作用, 会严重影响沸石的稳定性; 铬(Cr)由于其强氧化还原能力, 能够加速甲硫醇脱除效率, 但在循环实验中, Cr 氧化物是一种酸性氧化物<sup>[46]</sup>, 易堵塞孔道, 最终影响其反应稳定性; 负载 13% 的镧(La)可令吸附剂表面碱性位点大量增多, 对甲硫醇处理效率最高。此时, 甲硫醇去除率是原 HZSM-5 分子筛的 11 倍, 为 13% 钕(Nd)改性 HZSM-5 的 1.4 倍。

## 2.3 氧化铝吸附剂

氧化铝基吸附剂中的共轭  $\pi$  键与金属之间具有强相互作用, 易实现  $\pi$  键络合<sup>[47]</sup>, 且硫与金属之间也可以直接结合为 S—金属键<sup>[48]</sup>, 同时, 氧化铝表面容易形成氧空位, 且具有大量酸性位点, 有利于硫化化合物的吸附<sup>[49]</sup>, 因此常用氧化铝做吸附剂原材料。目前研究中, 碱改性、负载单金属和嫁接双金属均可提高甲硫醇的吸附效率。

在碱改性中, 通过将碳化-热油柱造粒法制备的碱性氧化铝微球与三种商业氧化铝进行比较, 发现碱性氧化铝微球能够为硫分子吸附提供大量的结合位点, 可以对游离硫化物分子表现出很强的亲和力, 将其快速吸附, 实现甲硫醇有效脱除<sup>[50]</sup>。为了探究单金属、双金属改性对于氧化铝吸附剂脱除甲硫醇的机理与差异, 铁(Fe)、铜(Cu)、锰(Mn)、钴(Co)分别通过单一和协同方式负载至  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸附剂上<sup>[51]</sup>。负载金属经煅烧后转变为相应金属氧化物, 为甲硫醇提供吸附位点, 其吸附效率均得到提升。其中, 单金属改性负载 Cu 时, 形成的 CuO 比其他金属氧化物更有活性, 甲硫醇脱除效果最好; 协同负载 Cu-Fe 时, Fe 的团聚现象使甲硫醇吸附效率降低; 协同负载 Cu-Co 时, 对吸附剂活性中心影响不大, 协同负载 Cu-Mn 时, 反应过程中的锰氧化物能够增强 CuO 在载体表面的分散性, 效果最佳<sup>[52]</sup>。此外, 在 H<sub>2</sub>O 存在的情况下, 氧气更容易被活化和解离, 在金属表面的氧空位上生成活性氧<sup>[53]</sup>, 而双金属之间的强相互作用能够让吸附剂中不对称氧空位自发形成, 有效促进活性氧的生成<sup>[54]</sup>, 从而使甲硫醇吸附效率提高。当 Cu-Mn 负载量均为 15% 时, 吸附效率达到最佳—穿透时间为 85 min。反应过程与式(1—5)类似, 最终硫醇盐在吸附剂上结合为低毒性的二甲基二硫醚<sup>[31]</sup>, 实现甲硫醇的脱除。

2.4 MOFs 吸附剂

金属-有机骨架材料(MOF)具有比表面积大, 高孔隙率, 且可对其孔径和结构进行控制的优点, 是常见的高效吸附材料. 目前有研究人员将 MOFs 材料用于甲硫醇吸附实验, 发现其原始孔径、形貌、通道结构均能通过调控使吸附剂甲硫醇脱除效率提高, 同时, 研究人员还引入了 Cu 负载物用于增加吸附活性中心种类, 进一步对 MOFs 材料的甲硫醇吸附性能进行优化.

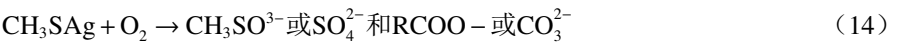
在形貌方面, Ma 等<sup>[55]</sup>将 Cu 负载到纳米级 MOF-199 上, 并分别制成三种不同形貌、大小的吸附剂: 大八面体(LO)、小八面体(SO)、球状, 用于脱除低浓度 CH<sub>3</sub>SH. 其中, 大八面体(LO)具有最大的比表面积使其不饱和位点数量最多, 能够与 Cu 大量结合, 甲硫醇脱除效果达商业活性炭的 10 倍. 反应过程主要是吸附剂中的 Cu 和 CH<sub>3</sub>SH 的巯基(—SH)提供的孤对电子结合进行相互作用, 导致 Cu—O 键断裂, 形成新的化学键(O—Cu—S—CH<sub>3</sub>), 从而释放出—COO 键, 然后—COO 键质子化, —SCH<sub>3</sub> 化学键会进一步断裂, 最终形成 CuS, 逐渐达到吸附平衡. 在通过增加比表面积使吸附活性位点数量增加的基础上, Zhao 等<sup>[56]</sup>又对 Cu-MOFs 的孔径大小和通道结构对甲硫醇吸附效果进行研究, 发现在保证 MOFs 材料骨架的完整性下, 将不稳定的末端配体去除可增加金属不饱和位点的暴露. 此外, 随着配体中键合位点的增加, MOFs 的通道孔径增大 6.5 倍, 甲硫醇吸附位点增多, 甲硫醇吸附容量增大了近 3 倍.

通过对 MOFs 材料结构进行调控, 能够有效增加吸附位点的数量和使更多不饱和位点暴露, 增强对甲硫醇的处理效果. 但目前对适用于甲硫醇脱除的 MOFs 材料以及材料机理研究方面仍有所欠缺.

2.5 新型吸附剂

为进一步提高甲硫醇脱除效率, 有研究人员就新型吸附剂的研制开展了大量工作. 现有的新型吸附剂有: 多孔配位聚合物(PCP)、聚丙烯腈基活性炭纤维(PAN)以及 MnO<sub>2</sub> 多孔空心微球(MnO<sub>2</sub>-PHMS), 同时, 研发过程还通过负载金属的改性方法对甲硫醇脱除工作进行深入探究.

使用多孔配位聚合物(PCP)负载 Cu 构成复合吸附剂<sup>[57]</sup>, Cu<sup>2+</sup>作为开放金属位点<sup>[58]</sup>. 与甲硫醇相互作用致使甲硫醇分子的 S-H 键断裂, 甲硫醇转变成甲基硫离子, 生成的两个甲基硫离子结合为 CH<sub>3</sub>SSCH<sub>3</sub>, 使毒性降低并实现甲硫醇的脱除. 该吸附剂中 Cu<sup>2+</sup>具有氧化性, 能够使吸附剂的吸附容量增大, 且吸附饱和后吸附剂上的产物仅有 CH<sub>3</sub>SSCH<sub>3</sub>. 采用浸渍法分别将 Fe、Mn、Cu 负载至聚丙烯腈基活性炭纤维(PAN)吸附剂<sup>[59]</sup>, 其中, Cu 改性 PAN 具有最大的比表面积: 154.49 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 能够为甲硫醇提供大量吸附位点, 提高甲硫醇处理效率. Xia 等<sup>[60]</sup>在三维(3D)的 MnO<sub>2</sub> 多孔空心微球(MnO<sub>2</sub>-PHMS)制备后使用纳米级银(Ag)对其进行改性. 实验结果表明: 0.3% Ag/MnO<sub>2</sub>-PHMS 可以在 600 s 内 100% 去除进口浓度为 150.3 mg·m<sup>-3</sup> 的甲硫醇, 且使用乙醇和盐酸对吸附剂进行解析再生, 可实现 100% 再生, 循环性能良好. 通过表征发现, 该反应主要以化学吸附为主: 甲硫醇解离后相互结合成二甲基二硫醚, 或者与银结合为硫醇银, 如式(3—4)所示, 硫醇银又可与氧气反应分别转化为甲磺酸离子、硫酸根离子与酯基以及部分碳酸根离子, 其过程可用式(14)表示:



目前研发的新型吸附剂大都能够高效吸附甲硫醇, 且吸附剂经济效益和制作过程可调节, 易合成环境友好型材料, 但效果和机理仍需大量研究工作来论证.

3 影响因素(Influencing factor)

吸附法由于易操作、适用性广, 在甲硫醇脱除工作中具有显著优势. 在吸附反应体系中, 除吸附剂性质以外, 脱除效率还受其他因素影响, 具体如表 1 所示.

基于表 1 可看出, 甲硫醇的脱除效率受到诸多因素影响. 其中, 吸附剂对于低浓度甲硫醇比高浓度甲硫醇具有更长的吸附时间. 吸附剂表面的甲硫醇浓度低时, 能与甲硫醇气体形成较大浓度差, 形成比高浓度甲硫醇更强的传质推动力, 使甲硫醇被快速脱除, 且低浓度甲硫醇对吸附剂活性位点数量消耗更慢, 因此穿透时间更长. 此外反应气体氛围<sup>[32]</sup>也会影响甲硫醇的脱除效果, 空气气氛下能够为吸附剂提供部分氧原子, 有益于甲硫醇吸附; 而氮气气氛可使高价态金属离子被还原成低价态金属离子, 从

而使其金属氧化物活性中心具有更强氧化性能,从而大幅提高吸附剂对甲硫醇的吸附能力.应根据实际工况选择相应实验气体氛围.水分<sup>[56]</sup>的引入也是重要的影响因素之一,水溶液可以将 CH<sub>3</sub>SH 解离成质子和甲基硫离子,电子从硫醇盐离子转移到吸附氧上,形成硫醇盐自由基和超氧离子,超氧离子与水反应后能够形成羟基自由基,同时水蒸气活化能够引起孔扩大或坍塌现象,使吸附剂表面形成新的含氧基团,均可促进甲硫醇吸附;此外,也有研究表明,水蒸气会与甲硫醇形成竞争吸附<sup>[61]</sup>,占据活性位点,降低甲硫醇脱除效率.水蒸气的引入对于甲硫醇吸附性能的影响目前还存在歧义,其对不同吸附剂的适用性还有待揭示.

表 1 各类甲硫醇吸附剂性能及影响因素  
Table 1 Adsorption properties and influencing factors of methyl mercaptan

| 吸附剂类型及代表性吸附剂<br>Adsorbent type and<br>representative adsorbent |                                                     | 比表面积/<br>(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )<br>Specific<br>surface<br>area | 主要吸附<br>活性中心<br>Main<br>adsorption<br>active<br>center | 甲硫醇进<br>口浓度/<br>(mg·m <sup>-3</sup> )<br>Methyl<br>mercaptan<br>import<br>concentration | 固定床<br>高度/mg<br>Fixed bed<br>height | 水分引入<br>Introduction<br>of moisture | 穿透时间/h<br>Penetration<br>time | 尾气成分<br>Tail gas<br>component                  | 再生<br>Regeneration |
|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------------------|--------------------|
| 活性炭                                                            | 原始活性炭 <sup>[8]</sup>                                | 606.1                                                                      | —COOH、<br>—OH                                          | 1073.7                                                                                  | —                                   | 是 <sup>[28]</sup>                   | 3.3                           | CH <sub>3</sub> SSCH <sub>3</sub>              | 氮气热再生              |
| 沸石吸附剂                                                          | HZSM-5 <sup>[42]</sup>                              | 402.6                                                                      | 酸性中心                                                   | 214.7                                                                                   | 200                                 | —                                   | 13                            | H <sub>2</sub> S、C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 氮气吹扫后<br>550 °C煅烧  |
| 氧化铝                                                            | 铜改性γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[51]</sup> | 199.8                                                                      | CuO                                                    | 858.9                                                                                   | —                                   | —                                   | 0.8                           | CH <sub>3</sub> SSCH <sub>3</sub>              | 氮气热再生              |
| Mofs                                                           | LO <sup>[55]</sup>                                  | 903.9                                                                      | Cu <sub>2</sub> O                                      | 10.7                                                                                    | 100                                 | 是                                   | 25.8                          | —                                              | —                  |
| 新型吸附剂                                                          | Ag/MnO <sub>2</sub> PHMS <sup>[60]</sup>            | 124.1                                                                      | Ag                                                     | 150.3                                                                                   | 100                                 | 是                                   | 1.7                           | CH <sub>3</sub> SSCH <sub>3</sub>              | 乙醇、盐酸<br>再生        |

注:“—”代表无数据. Note: “—”represent no data.

4 结语与展望(Conclusion and prospect)

甲硫醇恶臭气体随工业发展,广泛存在于生产生活中,对生态环境以及人类身心发展产生的负面影响日益突出.吸附法以高效、便于操作等优势在传统恶臭气体污染处理中被广泛应用,随着吸附剂性能的不断开发,部分研究已经取得了较好成果,为了使甲硫醇脱除工作得到更大提升,未来甲硫醇处理的具体研究方向可以从以下方面进行着重发展:

- 1)可对不同种类、价态的金属离子、活性氮物种及其相互作用进行深入探究,此外还应根据实际工况的复杂性将酸碱改性与负载金属、氨基等多种方法相联合,以及调控吸附剂的形貌、孔径大小、不饱和位点,深度研发能使吸附剂活性中心数量、类型增加且分散的改性方法.
- 2)材料表面的酸碱性质对甲硫醇脱除的影响程度研究较少,对于酸、碱改性吸附剂无明确适用范围,可对其进行深度挖掘.
- 3)水分子的引入在吸附剂对甲硫醇的脱除效果上存在观点冲突,可深入研究水在各吸附剂上的影响程度及其机理.
- 4)工业废气通常成分复杂,可对甲硫醇混合废气的吸附剂进行研发,探究吸附剂对于污染物协同脱除的效果和机理.

参考文献 (References)

[ 1 ]   窦红,姜建彪,刘翠棉,等.发酵类制药企业污水处理厂废气中 VOCs 及厂界恶臭物质特征分析 [J]. *河北工业科技*, 2019, 36(3): 215-220.  
DOU H, JIANG J B, LIU C M, et al. Feature analysis of VOCs and odorous substances in waste gas from sewage treatment plant of fermentation pharmaceutical enterprises[J]. *Hebei Journal of Industrial Science and Technology*, 2019, 36(3): 215-220 (in Chinese).

[ 2 ]   郭兵兵,卢琴芳,何凤友,等.治理炼油污水处理场恶臭污染的试验 [J]. *化工进展*, 2006, 25(3): 301-304.  
GUO B B, LU Q F, HE F Y, et al. Adsorption of foul gas from wastewater treatment plant in petroleum refinery[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2006, 25(3): 301-304 (in Chinese).

[ 3 ]   RATCHA M, SUADEE E, PHARAMAT T, et al. Biodegradation Kinetics of Odorants from Block Rubber Drying Process Using

- Laboratory Scale Biofilter[J]. *Science & Technology Asia*, 2021, 26(2): 114-119.
- [4] 黄欣怡, 张珺婷, 王凡, 等. 餐厨垃圾资源化利用及其过程污染控制研究进展 [J]. *化工进展*, 2016, 35(9): 2945-2951.  
HUANG X Y, ZHANG J T, WANG F, et al. Research progress in resource utilization of kitchen waste and its process pollution control[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2016, 35(9): 2945-2951 (in Chinese).
- [5] 王亘, 翟增秀, 耿静, 等. 40 种典型恶臭物质嗅阈值测定 [J]. *安全与环境学报*, 2015, 15(6): 348-351.  
WANG G, ZHAI Z X, GENG J, et al. Testing and determination of the olfactory thresholds of the 40 kinds of typical malodorous substances[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2015, 15(6): 348-351 (in Chinese).
- [6] 包景岭, 邹克华, 王连生. 恶臭环境管理与污染控制 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- [7] WU T, WANG X M, LI D J, et al. Emission of volatile organic sulfur compounds (VOSCs) during aerobic decomposition of food wastes[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(39): 5065-5071.
- [8] ZHAO S Z, YI H H, TANG X L, et al. Methyl mercaptan removal from gas streams using metal-modified activated carbon[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 87: 856-861.
- [9] 王亚恩, 易红宏, 唐晓龙, 等. 甲硫醇气体治理方法的研究进展 [J]. *现代化工*, 2016, 36(6): 37-41.  
WANG Y E, YI H H, TANG X L, et al. Research progress of treatment methods for methyl mercaptan[J]. *Modern Chemical Industry*, 2016, 36(6): 37-41 (in Chinese).
- [10] 赵银中. 恶臭气体危害及其处理技术 [J]. *广东化工*, 2014, 13(41): 170-171.  
ZHAO Y Z. Harmfulness of malodorous gas and its treatment technology[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2014, 13(41): 170-171 (in Chinese).
- [11] BEN JABER M, ANET B, AMRANE A, et al. Impact of nutrients supply and pH changes on the elimination of hydrogen sulfide, dimethyl disulfide and ethanethiol by biofiltration[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 258: 420-426.
- [12] ZHOU J, JIANG Y H, LI W H, et al. Kinetics and removal formula of methyl mercaptan by ethanol absorption without neglecting solute accumulation[J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2018, 53(14): 1229-1234.
- [13] LIU J P, HE D D, CHEN D K, et al. Promotional effects of rare-earth (La, Ce and Pr) modification over HZSM-5 for methyl mercaptan catalytic decomposition[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 80: 262-268.
- [14] MA Y M, KANG D J, WEN Y F, et al. Synergistic effects of Pt single atomic site and Cu nanoclusters for catalytic oxidation of methyl mercaptan[J]. *Applied Surface Science*, 2024, 657: 159718.
- [15] HU B, GUO F S, LI S R, et al. Facile fabrication of oxygen-doped carbon nitride with enhanced visible-light photocatalytic degradation of methyl mercaptan[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2022, 48: 2295-2311.
- [16] CHARRON I, FÉLIERS C, COUVERT A, et al. Use of hydrogen peroxide in scrubbing towers for odor removal in wastewater treatment plants[J]. *Water Science and Technology*, 2004, 50(4): 267-274.
- [17] YAO X L, ZHOU J Y, LIU Z. Study on adsorption of low-concentration methyl mercaptan by starch-based activated carbon[J]. *Chemosphere*, 2022, 302: 134901.
- [18] 余杰, 陈定凯, 路继长, 等. 挥发性有机污染物甲硫醇治理方法及反应过程研究进展 [J]. *环境化学*, 2017, 36(12): 2016-2026.
- [19] BAGREEV A, MENENDEZ J A, DUKHNO I, et al. Oxidative adsorption of methyl mercaptan on nitrogen-enriched bituminous coal-based activated carbon[J]. *Carbon*, 2005, 43(1): 208-210.
- [20] ShamsiJAZEYI H, KAGHAZCHI T. Investigation of nitric acid treatment of activated carbon for enhanced aqueous mercury removal[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2010, 16(5): 852-858.
- [21] TAMAI H, NAGOYA H, SHIONO T. Adsorption of methyl mercaptan on surface modified activated carbon[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 300(2): 814-817.
- [22] ZHANG S H, WANG L W, ZHANG Y, et al. Effect of hydroxyl functional groups on SO<sub>2</sub> adsorption by activated carbon[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(6): 108727.
- [23] 王海沛, 陈绍云, 张永春. KOH 改性活性炭吸附羰基硫及再生性能的研究 [J]. *现代化工*, 2019, 39(1): 128-132.  
WANG H P, CHEN S Y, ZHANG Y C. Study on adsorption of carbonyl sulfide by KOH modified activated carbon and regeneration performance[J]. *Modern Chemical Industry*, 2019, 39(1): 128-132 (in Chinese).
- [24] LV Y Y, ZHANG F, DOU Y Q, et al. A comprehensive study on KOH activation of ordered mesoporous carbons and their supercapacitor application[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(1): 93-99.
- [25] WABO S G, KLEPEL O. Nitrogen release and pore formation through KOH activation of nitrogen-doped carbon materials: An evaluation of the literature[J]. *Carbon Letters*, 2021, 31(4): 581-592.
- [26] GUO S M, YU Q J, ZHAO S Z, et al. Research progress on the adsorption of sulfocompounds in flue gas[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 476: 146677.
- [27] REN S D, LIANG W J, FANG H P, et al. Performance and poisoning analysis of organic sulfur resistance of Pd-Ce catalyst in catalytic oxidation of VOCs[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6): 106640.
- [28] LIU Q, KE M, YU P, et al. High performance removal of methyl mercaptan on metal modified activated carbon[J]. *Korean Journal of*

- [Chemical Engineering](#), 2018, 35(1): 137-146.
- [29] RU Z W, ZHANG X, ZHANG M, et al. Bimetallic-MOF-derived  $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ /carbon nanofiber composited sorbents for high-temperature coal gas desulfurization[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(23): 17288-17297.
- [30] BASHKOVA S, BAGREEV A, BANDOSZ T J. Catalytic properties of activated carbon surface in the process of adsorption/oxidation of methyl mercaptan[J]. *Catalysis Today*, 2005, 99(3/4): 323-328.
- [31] LIU X L, GUO J X, CHU Y H, et al. Desulfurization performance of iron supported on activated carbon[J]. *Fuel*, 2014, 123: 93-100.
- [32] ROUT K, MOHAPATRA M, ANAND S. A critical analysis of cation adsorption from single and binary solutions on low surface area  $\beta\text{-MnO}_2$ [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 270: 205-218.
- [33] SHI Y W, LIU G Z, WANG L, et al. Efficient adsorptive removal of dibenzothiophene from model fuel over heteroatom-doped porous carbons by carbonization of an organic salt[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 259: 771-778.
- [34] LI Z, GUO K K, CHEN X L. Controllable synthesis of nitrogen-doped mesoporous carbons for supercapacitor applications[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(49): 30521-30532.
- [35] LIU Q, KE M, LIU F, et al. High-performance removal of methyl mercaptan by nitrogen-rich coconut shell activated carbon[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(37): 22892-22899.
- [36] STRELKO V V, KUTS V S, THROWER P A. On the mechanism of possible influence of heteroatoms of nitrogen, boron and phosphorus in a carbon matrix on the catalytic activity of carbons in electron transfer reactions[J]. *Carbon*, 2000, 38(10): 1499-1503.
- [37] ZHANG C M, WANG Y Q, ZHANG X C, et al. Preoxidation-assisted nitrogen enrichment strategy to decorate porous carbon spheres for catalytic adsorption/oxidation of methyl mercaptan[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(62): 37644-37656.
- [38] SHAFEEYAN M S, DAUD W M A W, HOUSHMAND A, et al. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2010, 89(2): 143-151.
- [39] BAYOUT A, CAMMARANO C, MEDEIROS-COSTA I, et al. Friedel-Crafts alkylation of toluene by methyl mercaptan: Effect of topology and acidity of zeolite catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14(6): 3867-3877.
- [40] LAOSIRIPOJANA N, ASSABUMRUNGRAT S. Conversion of poisonous methanethiol to hydrogen-rich gas by chemisorption/reforming over nano-scale  $\text{CeO}_2$ : The use of  $\text{CeO}_2$  as catalyst coating material[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 102(1/2): 267-275.
- [41] ANGELESCU E, PAVEL O D, CHE M, et al. Cyanoethylation of ethanol on Mg-Al hydrotalcites promoted by  $\text{Y}^{3+}$  and  $\text{La}^{3+}$ [J]. *Catalysis Communications*, 2004, 5(10): 647-651.
- [42] HE D D, HAO H S, CHEN D K, et al. Effects of rare-earth (Nd, Er and Y) doping on catalytic performance of HZSM-5 zeolite catalysts for methyl mercaptan ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ) decomposition[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 533: 66-74.
- [43] GENG F X, MATSUSHITA Y, MA R Z, et al. General synthesis and structural evolution of a layered family of  $\text{Ln}_8(\text{OH})_{20}\text{Cl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, and Y}$ )[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(48): 16344-16350.
- [44] JIANG Q, CHENG J Y, GAO Z Q. Direct synthesis of dimethyl carbonate over rare earth oxide supported catalyst[J]. *Frontiers of Chemical Engineering in China*, 2007, 1(3): 300-303.
- [45] 余杰, 何德东, 陈定凯, 等. 不同金属助剂对 HZSM-5 分子筛催化分解甲硫醇性能的影响[J]. *化工进展*, 2018, 37(3): 1021-1029.
- YU J, HE D D, CHEN D K, et al. Promoter effects on HZSM-5 zeolite catalysts for catalytic decomposition of methyl mercaptan[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37(3): 1021-1029 (in Chinese).
- [46] CUESTA ZAPATA P M, PARENTIS M L, GONZO E E, et al. Acid sites development on  $\text{Cr}^{3+}/\text{SiO}_2$  catalysts obtained by the Sol-gel method and hydrothermal treatment: Effect of calcination temperature[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2013, 457: 26-33.
- [47] HERNÁNDEZ-MALDONADO A J, QI G, YANG R T. Desulfurization of commercial fuels by  $\pi$ -complexation: Monolayer  $\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 61(3/4): 212-218.
- [48] VELU S, MA X L, SONG C S, et al. Desulfurization of JP-8 jet fuel by selective adsorption over a Ni-based adsorbent for micro solid oxide fuel cells[J]. *Energy & Fuels*, 2005, 19(3): 1116-1125.
- [49] ZHENG M Q, WANG J W. Effects of  $\text{B}_2\text{O}_3$  on the adsorption desulfurization performance of  $\text{Ag-CeOx}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  adsorbent as well as its adsorption-diffusion study[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6): 106378.
- [50] LI H, WANG B J, YANG H, et al. Deep desulfurization of alkylated oil by alumina adsorbents: Characteristics and mechanism study[J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 2022, 100(11): 814-827.
- [51] YI H H, TAO T, ZHAO S Z, et al. Promoted adsorption of methyl mercaptan by  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst loaded with Cu/Mn[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, 21: 101349.
- [52] WANG T, MENG Y L, ZENG L, et al. Selective oxidation of methanol to dimethoxymethane over  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts[J]. *Science Bulletin*, 2015, 60(11): 1009-1018.
- [53] ZHAO S Z, WEN Y F, LIU X J, et al. Formation of active oxygen species on single-atom Pt catalyst and promoted catalytic oxidation of toluene[J]. *Nano Research*, 2020, 13(6): 1544-1551.

- [54] ZHAO S Z, KANG D J, LIU Y P, et al. Spontaneous formation of asymmetric oxygen vacancies in transition-metal-doped CeO<sub>2</sub> nanorods with improved activity for carbonyl sulfide hydrolysis[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(20): 11739-11750.
- [55] MA X, LIU H D, LI W M, et al. Reactive adsorption of low concentration methyl mercaptan on a Cu-based MOF with controllable size and shape[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(99): 96997-97003.
- [56] ZHAO J C, WANG Y X, ZHANG J, et al. Accessibility control of Cu sites to enhance adsorption capacity of ultra-low-concentration methyl mercaptan[J]. *Chemosphere*, 2022, 305: 135511.
- [57] MORITA M, WAKITA H, NOMURA T, et al. Highly efficient oxidative adsorption of methanethiol from hydrocarbon gas using Cu<sup>2+</sup>-based porous coordination polymers[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 243: 351-354.
- [58] CHUI S S, LO S M, CHARMANT J P H, et al. A chemically functionalizable nanoporous material [Cu<sub>3</sub>(TMA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>[J]. *Science*, 1999, 283(5405): 1148-1150.
- [59] ZHANG Y S, LI K, SUN X, et al. The role of H<sub>2</sub>O in the removal of methane mercaptan (CH<sub>3</sub>SH) on Cu/C-PAN catalyst[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 567: 150851.
- [60] XIA D H, XU W J, WANG Y C, et al. Enhanced performance and conversion pathway for catalytic ozonation of methyl mercaptan on single-atom Ag deposited three-dimensional ordered mesoporous MnO<sub>2</sub>[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(22): 13399-13409.
- [61] MA X, PENG S P, LI W M, et al. Efficient removal of low concentration methyl mercaptan by HKUST-1 membrane constructed on porous alumina granules[J]. *CrystEngComm*, 2018, 20(4): 407-411.