

纳米 Ce/CuO 的改性及室温脱硫性能

李 芬, 杨光辉, 魏 进, 李 梁

(哈尔滨理工大学, 黑龙江 哈尔滨 150080)

摘 要: 采用直接沉淀法制备出铁、钴和锌元素改性的纳米 Ce/CuO 脱硫剂, 在室温常压条件下吸附含 H₂S 恶臭气体, 研究其脱硫活性。通过 X 射线衍射(XRD)仪、透射电子显微镜(TEM)、X 射线光电子能谱(XPS)等技术分析了改性元素对纳米 Ce/CuO 脱硫剂结构的影响, 探讨脱硫剂结构变化与脱硫性能的关系。结果表明, 改性元素钴添加到纳米 Ce/CuO 脱硫剂中具有最好的脱硫活性, 钴的添加使纳米 Ce/CuO 脱硫剂的粒径明显变小, 材料中存在 Cu³⁺, 且 Cu³⁺/Cu²⁺的摩尔比值要高于纳米 CuO 和 Ce/CuO 样品, 说明 Co/Ce/CuO 表面对脱硫反应有利的氧空位增加; 当 Co 添加量为 4.9% 时, Co/Ce/CuO 脱硫剂的穿透时间可达 525 min, 比 Ce/CuO 脱硫剂的穿透时间延长了近 300 min。

关键词: 纳米氧化铜; 室温脱硫; 硫化氢

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)12-3218-05

随着现代化工的发展, 废气产生量越来越多, 大气污染也日益严重, 据统计目前有 70 多个行业在生产过程中会产生恶臭物质, 恶臭污染公众投诉量逐年增加, 引起了世界各国的普遍重视。而硫化氢作为硫系恶臭物质的主要成分, 是许多工业生产中的副产物, 分布广泛, 无论从安全、环境、还是经济角度考虑, 都必须对 H₂S 进行脱除处理^[1,2]。由于大量的硫系恶臭气体均在室温条件下向环境中排放, 所以研究室温脱硫技术具有重要意义。铜基脱硫剂作为化学脱硫的代表, 其研究主要集中在中、高温脱硫, 但室温脱硫前景看好。哈尔滨工业大学的闫波等人研制的纯纳米 CuO 其室温脱硫活性明显好于纳米 ZnO, 并得出了材料微观结构的差异明显影响其脱硫活性的结论^[3]; 调整材料的结构多采用掺杂其它元素的形式, 其中稀土元素铈可起分散剂的作用, 增进材料的稳定性和抗烧结能力^[4]。如郭婷^[5]通过往脱硫剂中添加氧化铈提高了氧化物的分散性, 延长了脱硫剂的穿透时间; 另有研究显示添加适量的铈还有利于具有强氧化性的活性羟基产生、减小 CuO 粒径、增大脱硫剂的比表面积^[6]。鉴于上述研究成果, 本研究首先制备出具有较高活性的纳米 Ce/CuO 脱硫剂, 优化了铈的添加量, 随后通过添加铁、锌和钴等过渡金属氧化物来调整 Ce/CuO 脱硫剂的微观结构^[7-10], 以进一步提高其室温脱硫性能。

1 实 验

采用直接沉淀法制备纳米 Ce/CuO 脱硫剂。分别按铈元素占铜元素的 4.4%、8.8%、13.2%、17.6%、22% (质量分数), 称取 4.832 g Cu(NO₃)₂·6H₂O 和相应比例的 Ce(NO₃)₃·6H₂O 并按硝酸铜与氢氧化钠的摩尔比为 1: 2.8, 称取 2.24 g 氢氧化钠, 分别溶于 25 和 70 mL 去离子水中, 同时添加 25 mL 无水乙醇作为分散剂, 充分搅拌硝酸铜溶液并在此过程中缓慢滴加 NaOH 溶液。将反应后的混合液静置 0.5 h, 制得的前驱体过滤、洗涤至中性后, 放入恒温干燥箱设置 80 °C 烘干 2 h, 在马弗炉中 300 °C 焙烧 1 h 制得纳米 Ce/CuO 脱硫剂。

按照改性元素占铜元素的质量分数在 1.5%~9.0% 范围内对 Ce/CuO 进行改性, 制备出钴、铁、锌元素改性的 Ce/CuO 脱硫剂, 并分别标记为 Co/Ce/CuO、Zn/Ce/CuO 和 Fe/Ce/CuO, 只需按照相应比例称取原料, 其它制备工艺条件同上。

脱硫活性时间定义为开始通入反应混合气到出口 H₂S 浓度不大于 10.0 μL/L 的时间。脱硫剂活性的测定: 将纳米脱硫剂在 20 MPa 下压片、破碎、砸成粒度约 300 μm 的小颗粒, 称取 0.1050 g 装入玻璃管连续反应装置中, 在一定空速的条件下, 通入反应混合气, 控制 H₂S 的进气浓度为(1000.0±5.0) μL/L, 用美国华瑞公司的 (PGM-1700) 有毒气体检测仪对出气中 H₂S 浓度 (C_{out}) 进行检测, 检测仪对 H₂S 浓度的最低检出限为 0.1 μL/L。

XRD 分析采用 panalytical 多功能粉末 X 射线衍射仪 XPert Powder (荷兰帕纳科公司, Cu 靶 Kα 作为辐

收稿日期: 2015-12-05

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51108144); 黑龙江省教育厅科学技术研究项目 (12521093)

作者简介: 李 芬, 女, 1975 年生, 博士, 教授, 哈尔滨理工大学化学与环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150080, E-mail: hgxyllf@126.com

射源, 管压 45 kV, 管流 50 mA), 利用 XRD 可分析改性元素对 Ce/CuO 晶粒大小及晶形的影响; 用日立 H-7650 透射电子显微镜 (TEM) 观察脱硫剂粒径和形貌; XPS 测试用美国产 PHI5700ESCA 型 X 射线光电子能谱仪, X 射线源用 Al K α 射线($h\nu=1486.6$ eV), 靶电压为 13 kV, 靶功率为 300 W, 分析材料表面组成及化学状态。

2 结果与讨论

2.1 Ce 的添加量对 Ce/CuO 室温脱硫活性的影响

图 1 为 Ce/CuO 脱硫剂的穿透时间曲线。由图可见, 铈元素的添加提高了 CuO 的脱硫活性, 当铈的添加量从 4.4% 增加到 13.2% 时, Ce/CuO 的脱硫活性呈现上升趋势, 尤其当 Ce 添加量为 13.2% 和 17.6% 时, 其穿透时间可达 245 min; 当铈的添加量进一步提高为 22.0% 时, Ce/CuO 的穿透时间缩短, 仅为 205 min。研究显示, 铈添加到金属氧化物中, 当焙烧温度较低时, 铈以非晶态覆盖在颗粒表面, 随着铈添加量的增大, 金属氧化物晶粒尺寸减小, 有利于脱硫反应的进行; 但当铈的添加量进一步增加, 铈氧化物覆盖了 CuO 表面活性点, 减小了 CuO 和 H₂S 之间的碰撞频率。因此, 脱硫活性下降^[11]。本研究从成本和脱硫活性考虑, 最终确定 Ce/CuO 脱硫剂中 Ce 的质量分数为 13.2%, 后续实验在此基础上进行改性研究。

2.2 不同元素改性对 Ce/CuO 室温脱硫活性的影响

图 2~图 4 分别为采用直接沉淀法制备的不同元素改性 Ce/CuO 脱硫剂的穿透时间曲线。由图可知, 3 种改性元素均使 Ce/CuO 的脱硫活性提高, 但又存在明显的差异。其中钴元素的改性明显提高了脱硫剂的穿透时间, 当 Co 添加量为 4.9% 时, 其穿透时间可达 525 min, 比 Ce/CuO 的穿透时间延长了近 300 min; 锌元素改性后, Ce/CuO 的脱硫活性没有明显改善, 当 Zn 的添加量为 3.6% 时, 其脱硫活性最好, 穿透时间为 342 min, 而 Zn 添加量超过 5.4% 后, 其穿透时间明显低于 Ce/CuO 脱硫剂; 铁元素的掺杂也明显提高了 Ce/CuO 的脱硫活性, 当 Fe 添加量为 6.2% 时, 其穿透时间为 430 min, 要明显好于 Ce/CuO 和 Zn/Ce/CuO 脱硫剂。

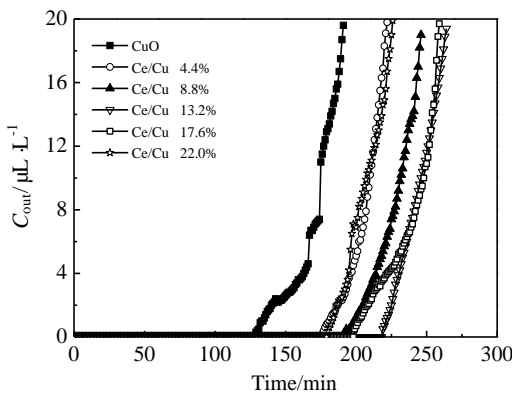


图 1 Ce/CuO 脱硫剂的穿透时间曲线
Fig.1 Breakthrough time curves of Ce/CuO

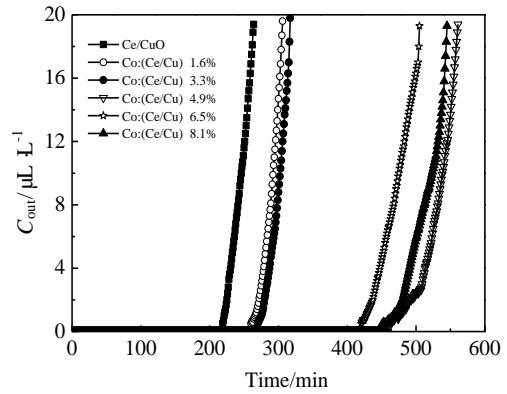


图 2 钴改性 Ce/CuO 脱硫剂的穿透时间曲线
Fig.2 Breakthrough time curves of Ce/CuO modified by cobalt

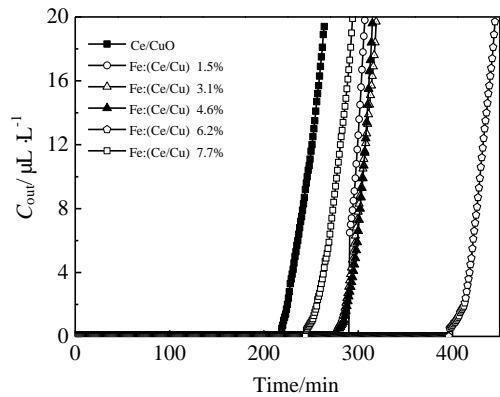


图 3 铁改性 Ce/CuO 脱硫剂的穿透时间曲线
Fig.3 Breakthrough time curves of Ce/CuO modified by iron

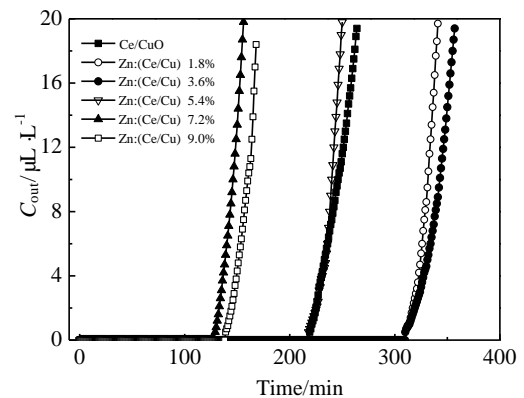


图 4 锌改性 Ce/CuO 脱硫剂的穿透时间曲线
Fig.4 Breakthrough time curves of Ce/CuO modified by zinc

而 Zn 添加量超过 5.4% 后, 其穿透时间明显低于 Ce/CuO 脱硫剂; 铁元素的掺杂也明显提高了 Ce/CuO 的脱硫活性, 当 Fe 添加量为 6.2% 时, 其穿透时间为 430 min, 要明显好于 Ce/CuO 和 Zn/Ce/CuO 脱硫剂。

2.3 材料表征

2.3.1 XRD 分析

图 5 为 CuO、Ce/CuO、Co/Ce/CuO 脱硫剂的 XRD 图谱。由图 5 可见，改性材料的主要成分仍为纳米氧化铜，峰位没有发生大的变化，晶型较好，经与 PDF 卡(050661)对比，都在 CuO ($\bar{1}11$)，(111)晶面(35.5°、38.6°)的位置出峰；但是改性材料的衍射峰强度变弱、峰明显变宽，且改性元素的峰位不明显，这可能是由于部分衍射峰与氧化铜的重叠，或焙烧温度低导致改性元素以非晶态形式存在；依据脱硫剂($\bar{1}11$)，(111)晶面的半峰宽数据，通过 Scherrer 公式计算(结果取均值)得出 Ce/CuO 的平均粒径为 8.6 nm，Co/Ce/CuO 的平均粒径为 7.7 nm，而 CuO 的平均粒径为 12.1 nm，制备的脱硫剂均为纳米材料。铈添加到 CuO 中，使 CuO 的晶粒减小，这是因为铈原子较大很难进入 CuO 晶格中，只能以非晶态覆盖在颗粒表面，抑制颗粒的烧结生长；而钴添加到 Ce/CuO 材料中，使材料的粒径进一步减小，这是因为掺杂氧化物的熔点与被掺杂物的结晶有一定关系^[12]，当掺杂氧化物的熔点高于被掺杂物时，会阻碍被掺杂物的结晶，此时钴氧化物的熔点高，进一步抑制氧化铜颗粒的结晶，同时铈以非晶态覆盖在颗粒表面，抑制颗粒的烧结成长。

2.3.2 TEM 分析

图 6 为 CuO、Ce/CuO、Ce/Co/CuO 脱硫剂放大 20 万倍的 TEM 照片。由图可知，制备的 CuO 脱硫剂颗粒较小，形状不规则且分散性良好、无明显的团聚现象出现。但元素改性的 Ce/CuO 脱硫剂的颗粒尺寸在 7.0~10.0 nm 之间，要小于 CuO (10.0~14.0 nm) 的颗粒尺寸，这是因为改性元素铈使活性组分细化，脱硫剂粒径减小；而 Co/Ce/CuO 脱硫剂的颗粒尺寸在 6.0~9.0 nm 范围内，也明显小于 CuO、Ce/CuO 的颗粒

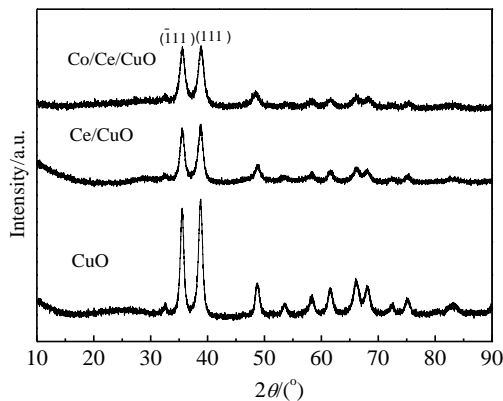


图 5 脱硫剂的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of the desulfurizers

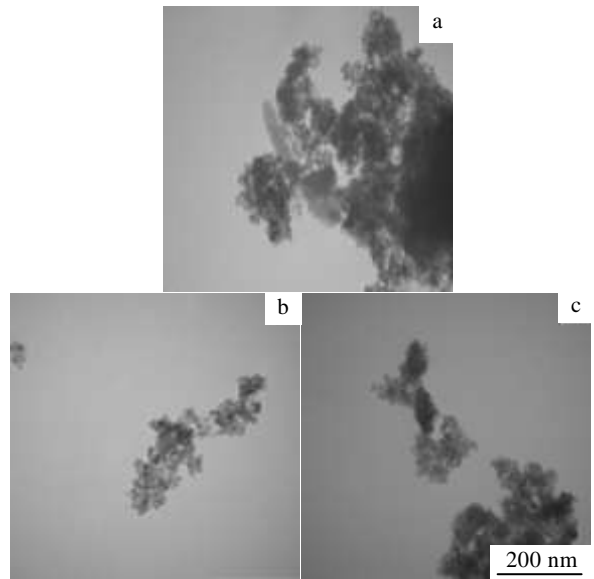


图 6 脱硫剂的 TEM 照片

Fig.6 TEM images of the desulfurizers: (a) CuO, (b) Ce/CuO, and (c) Ce/Co/CuO

大小，这与 XRD 测试结果基本相一致。综上分析认为改性元素使 CuO 脱硫剂的粒径减小，比表面积明显增大，从而提高了其脱硫活性。

2.3.3 XPS 分析

XPS 谱图均用 C1s(284.6 eV)的标准谱图进行了校正。图 7 为 CuO、Ce/CuO、Ce/Co/CuO Cu 2p 的 XPS 谱图，图中的特征峰与 XPS 标准谱图中的 CuO (933.7 eV)出峰位置相对应，说明添加改性元素以后样品的主要成分仍是 Cu²⁺，但铈和钴元素的添加，导致峰强度增大，峰宽明显变大，且不对称，同时还伴随着很多杂峰出现。图 8 为 Cu 2p_{3/2}的 XPS 拟合曲线，根据不同价态铜离子拟合曲线的峰面积值之比，表示不同价态铜离子所占的比例，计算数据见表 1。根据文献结果^[13]，可将图 8 中 934.6 eV 左右的 Cu 2p_{3/2} XPS 拟合峰归属为 Cu³⁺，而 933.6 eV 左右的 Cu 2p_{3/2} XPS 峰(在 940~945 eV 范围内伴有 shake-up 峰)归属为 Cu²⁺。

由表 1 可知，当添加元素铈后，Cu³⁺/Cu²⁺的摩尔比由 0.62 提高到 0.94，说明铈元素提高 Ce/CuO 脱硫剂中 Cu³⁺的含量；同时钴元素使 Ce/Co/CuO 中 Cu³⁺/Cu²⁺的摩尔比提高到 1.21，而 Cu³⁺/Cu²⁺摩尔比的

增加能形成更多的氧空位, 有利于 H_2S 中硫和铜的结合, 从而提高了脱硫活性, 这与改性元素的添加使脱硫时间提高相一致。

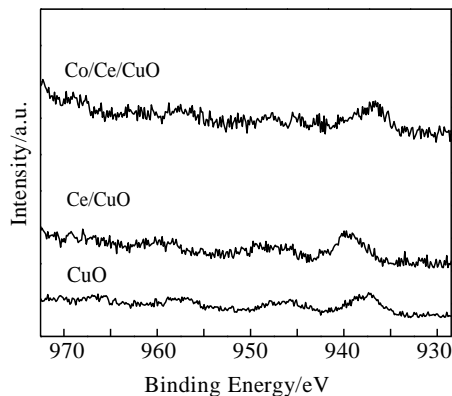


图 7 Cu 2p 的 XPS 谱图

Fig.7 XPS spectrum of Cu 2p

表 1 Cu 2p_{3/2} 的拟合数据

Table 1 Fitting data of Cu 2p_{3/2}

Material	CuO	Ce/CuO	Co/Ce/CuO
Cu ²⁺ (eV)	933.6	933.7	933.5
Cu ³⁺ (eV)	934.5	934.7	934.8
Cu ³⁺ : Cu ²⁺	0.62	0.94	1.21

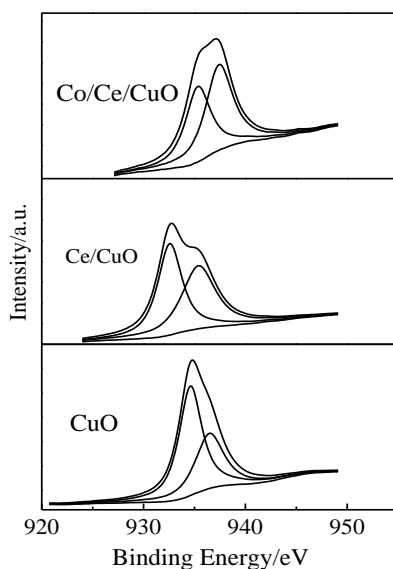


图 8 Cu 2p_{3/2} 的 XPS 拟合曲线

Fig.8 XPS fitting curve of Cu 2p_{3/2}

3 结 论

1) 铈元素的添加提高了氧化铜脱硫剂脱硫活性。改性元素铁、钴、锌进一步明显提高了 Ce/CuO 的脱

硫活性, 并且 Co/Ce/CuO 的脱硫活性要优于 Fe/Ce/CuO 和 Zn/Ce/CuO 脱硫剂, 当 Co 添加量为 Ce/Cu 质量的 4.9% 时, 其穿透时间可达 525 min, 比 Ce/CuO 的穿透时间要高出约 1.1 倍。

2) Co/Ce/CuO 脱硫剂的主要成分仍为纳米氧化铜, 且粒径明显减小, Cu³⁺/Cu²⁺摩尔比的增大导致氧空位增加, 有利于脱硫剂活性的提高。利用直接沉淀法制备的改性脱硫材料, 脱硫活性明显好于已报道的纯纳米 CuO 脱硫剂。

参考文献 References

- [1] Han J Y, Wu Y L, Li Y. *Chemical Industry and Engineering Progress*[J], 2003(5): 529
- [2] Shareefdeen Z, Herner B, Wilson S. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*[J], 2002, 77(12): 1296
- [3] Yan Bo(闫波), Wang Xin(王新), Shao Chunhong(邵纯红) et al. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 2007, 23(11): 1870
- [4] Zhu Wanpeng(祝万鹏), Yang Hongwei(杨宏伟), Yin Tong(殷彤) et al. *Environmental Chemistry*(环境化学)[J], 2004, 23(4): 361
- [5] Guo Ting(郭婷). *Removal of Sulfur Hydrogen at Medium and High Temperature Using Cerium Doping on the Desulfurizer Zinc Ferrite Supported on Semi-coke* (添加 CeO₂ 对 ZnFe₂O₄/ASC 脱除中高温煤气中 H₂S 的影响) [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2010
- [6] Li F, Yan B, Zhang J et al. *Journal of Rare Earths*[J], 2007, 25(3): 306
- [7] Hartman M, Trnka O. *Ind Eng Chem Res*[J], 2006, 45(4): 1548
- [8] Yi K B, Podlaha E J, Harrison D P. *Ind Eng Chem Res*[J], 2005, 44(18): 7086
- [9] Gong Zhijian(巩志坚), Tian Yuanyu(田原宇), Li Wenhua(李文华) et al. *Materials Review*(材料导报)[J], 2006, 20(7): 19
- [10] Zhang Jiachong(张家忠), Ning Ping(宁平). *Yunnan Environmental Science*(云南环境科学)[J], 2011, 23(2): 41
- [11] Wang Chengyun(王成云), Qian Yitai(钱逸泰). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2002, 31(4): 291
- [12] Feng Wangjun(冯旺军), He Zuming(何祖明), Xia Yongmei(夏咏梅) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(10): 75
- [13] Dai H X, Ng C F, Au C T. *J Catal*[J], 2001, 197(2): 251

Desulfurization Performance of Modified Nano-Ce/CuO at Room Temperature

Li Fen, Yang Guanghui, Wei Jin, Li Liang

(Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

Abstract: Nano-Ce/CuO desulfurizers modified by iron, cobalt and zinc were prepared by direct deposition precipitation, and the performance of the nanoparticles for H₂S desulfurization at ambient temperature was evaluated by the break-through tests. X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and other characterization approaches were adopted to explore the relationship between structural changes and desulfurization performance. The results show that nano-Ce/CuO desulfurizer modified by cobalt has the best desulfurization activity, and Co addition decreases significantly the particle size, and increases the molar ratio of Cu³⁺/Cu²⁺, indicating more oxygen vacancies in the surface in favor of the desulfurization. When the addition amount of Co in Ce/Cu desulfurizer is 4.9%, Co/Ce/CuO exhibits the best desulfurization activity with a H₂S breakthrough time of 525 min, and the extension is nearly 300 min compared with that of Ce/CuO desulfurizer.

Key words: nano-copper oxide; room temperature desulfurization; hydrogen sulfide

Corresponding author: Li Fen, Ph. D., Professor, College of Chemical and Environmental Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, P. R. China, E-mail: hgxy1f@126.com