

选择性吸附氧化硫代硫酸盐催化剂的研究*

陈红萍^{1,2} 齐雪^{1,2} 王超¹ 韩景皓¹

(1.华北理工大学化学工程学院,河北省环境光电催化材料重点实验室,河北 唐山 063009;

2.河北省煤化工工程技术研究中心,河北 唐山 063600)

摘要 采用共沉淀法制备铜改性 MgAl 类水滑石 (CLDH),并对制得的 CLDH 进行结构表征。结果表明,铜镁比(摩尔比)为 0.1,450 °C 下焙烧 4 h 时制得的 CLDH 层状结构相对维持的最好,BET 表面积、孔容积和孔直径最大。类水滑石层状结构和高分散氧化铜是 CLDH 活性提高的主要原因。将制得的 CLDH 作为催化剂选择性吸附脱除模拟脱硫废液中的硫代硫酸根,CLDH 用量为 5 g/L,反应温度为 60 °C,反应时间为 6 h 时,硫代硫酸根脱除率为 93.0%,而硫氰酸根的脱除率不足 8%,CLDH 再生 3 次后对硫代硫酸根仍然表现出良好的脱除效果和选择性。

关键词 类水滑石 选择性吸附 硫代硫酸钠

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2017.04.015

Study on the catalyst for selective absorption and oxidation of thiosulfate CHEN Hongping^{1,2}, QI Xue^{1,2}, WANG Chao¹, HAN Jinghao¹. (1. College of Chemical Engineering, North China University of Science and Technology, Hebei Key Laboratory for Environment Photocatalytic and Electrocatalytic Materials, Tangshan Hebei 063009; 2. Hebei Province Coal Chemical Engineering Technology Research Center, Tangshan Hebei 063600)

Abstract: Cu doped calcined layered double hydroxides (CLDH) was prepared by co-precipitation method, and the obtained CLDH was characterized by different methods. Results showed that when molar ratio of Cu to Mg was 0.1, roasting 4 h at 450 °C, the CLDH kept the best layer structure and had the largest BET surface area, pore volume and pore diameter. The layered structure hydrotalcite and the high dispersed CuO were the major factors to the high activity of CLDH. The catalyst was proposed to selective removal of thiosulfate in simulate desulfurized waste solution. The sodium thiosulfate removal rate could reach 93.0% at 60 °C with CLDH dosage of 5 g/L and 6 h of reaction time. The thiocyanate removal rate was less than 8%. The CLDH still kept the high activity and selectivity after 3 times regeneration.

Keywords: hydrotalcite; selective adsorption; sodium thiosulfate

随着钢铁工业的高速发展,我国焦化行业也随之不断壮大。焦炉煤气作为炼焦企业的主要副产品之一,含有大量的 H₂S 和少量的 HCN,具有很强的刺激性和毒性,不仅会造成环境污染,还会腐蚀生产设备,因此必须对焦炉煤气进行脱硫脱氰处理。目前,焦化厂一般采用湿式碱吸收催化氧化脱硫脱氰工艺处理焦炉煤气,处理过程中需要定期排出脱硫废液^[1-3]。脱硫废液含有高浓度 COD、硫氰酸根及大量难降解无机盐,直接处理会严重降低污泥活性,影响废水处理工段的正常运行,因此需对脱硫废液进行单独处理。脱硫废液中的硫氰酸根可作为高附加值产品回收,但由于回收产品硫氰酸盐和硫代硫酸盐的溶解度差异很小,导致硫氰酸盐产品纯度低,硫氰酸根回收率通常低于 70%^[4-5]。针对这一问

题,通常采用氧化硫代硫酸盐从而获得硫氰酸盐和硫酸盐的合格产品,该工艺不仅可有效处理废液中难降解的硫氰酸根和硫代硫酸根,并且回收了高附加值产品硫氰酸盐,是非常有发展前景的处理技术。

回收脱硫废液中硫氰酸盐的关键问题是选择性脱除硫代硫酸盐,目前研究较多的有物理分离法和选择性氧化分离法。物理分离法主要有两种方式,吸附分离法和选择透过性膜分离法^[6-10]。物理分离法虽可选择性吸附硫代硫酸盐,但其主要对低浓度废水有较好的处理效果,受吸附剂吸附容量的限制,不适于脱硫废液的处理。选择性氧化分离法在脱除硫代硫酸盐时存在催化剂回收困难及催化活性较低等问题。MgAl 类水滑石是选择性氧化分离硫代硫酸盐的常用催化剂,鉴于铜离子具有氧化性,将其引

第一作者:陈红萍,女,1970年生,博士,副教授,研究方向为煤化工下游产品加工和环保催化剂研制。

* 河北省科技计划国际合作项目(No.15391403D)。

入到 MgAl 类水滑石上可提高 MgAl 类水滑石的表面碱性位点^[11-14], 增强 MgAl 类水滑石对硫代硫酸盐的活性和选择性。为此, 本研究采用共沉淀法制备铜改性 MgAl 类水滑石 (CLDH), 将其作为催化剂选择性吸附氧化脱除硫代硫酸盐, 考察了 CLDH 用量、反应温度、反应时间等对硫代硫酸盐脱除效率的影响, 评估了 CLDH 回收再利用的性能。

1 实验部分

1.1 实验试剂

研究中所用的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 NaOH 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 Na_2CO_3 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 NaSCN 均为分析纯。

1.2 CLDH 的制备

分别以 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 为镁、铝、铜源, 配置 3 种试剂的混合溶液, 根据实验要求调节混合溶液中各试剂的比例, 采用 NaOH 、 Na_2CO_3 的混合溶液为沉淀剂, 调节 pH 为 9, 90 °C 下水浴加热 12 h, 室温下陈化 12 h, 离心分离出沉淀物, 并用蒸馏水洗涤至中性, 于 120 °C 真空干燥 4 h, 得到 Cu-MgAl 类水滑石 (简称 Cu-MgAl-LDH)。将 Cu-MgAl-LDH 以 5 °C/min 升温至一定温度焙烧 4 h, 制得具有不同铜镁比 (摩尔比, 下同) 的 CLDH。

1.3 催化剂的表征

采用 D/MAX2500PC 型 X 射线粉末衍射仪对测试材料进行表征, 扫描波长为 0.154 06 nm, 扫描范围为 5°~80°, 扫描速度为 5°/min。

采用 NETZSCH STA 449 F3 型综合热分析仪对 Cu-MgAl-LDH 焙烧过程中的热重 (TG)—差热 (DTA) 进行分析, 焙烧温度 40~1 000 °C, 升温速度 10 °C/min。

采用化学吸附分析仪对 CLDH 进行 H_2 程序升温还原 (H_2 -TPR) 分析。分析条件: 通入氦气吹扫, 控制升温速率为 10 °C/min, 升温至 300 °C, 稳定 30 min, 降至 50 °C, 稳定 10 min; 通入氦气和氢气的混合气体, 稳定 10 min, 从 50 °C 升至 800 °C, 控制升温速率为 10 °C/min, 在 800 °C 停留 10 min; 桥电流为 140 mA, 气体流速 100 mL/min。

采用 3H-2000PS1 型比表面积及孔径分析仪测试催化剂的比表面积。样品用量约为 0.1 g, 采用 N_2 进行吸附。采用 BET 模型计算催化剂的比表面积, 采用 BJH 模型对脱附曲线进行计算获得孔结构信息。

1.4 吸附实验

配制硫氰酸钠和硫代硫酸钠混合溶液为模拟脱硫废液, 模拟脱硫废液中硫氰酸钠、硫代硫酸钠摩尔浓度分别为 0.16、0.01 mol/L。在模拟脱硫废液中加入一定量的催化剂, 在一定温度下搅拌反应一定时间, 取上层清液, 过滤后测定溶液中的硫代硫酸根和硫氰酸根的含量。

1.5 分析检测方法

采用碘量法测定硫代硫酸根的浓度; 用分光光度法测定硫氰酸根的浓度, 硫酸高铁铵为显色剂, 吸收波长为 460 nm。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

将铜镁比为 0.1 的 Cu-MgAl-LDH 与 CLDH (焙烧温度 450 °C) 进行 XRD 表征, XRD 谱图见图 1。由图 1 可见, Cu-MgAl-LDH 样品在 2θ 为 11.6°、23.5°、34.9°、47.0° 处出现类水滑石的 4 个特征衍射峰, 对应 (003)、(006)、(222)、(228) 面, 表明合成的样品是类水滑石物质^[15], 具有良好的层状结构。经过 450 °C 焙烧之后, 获得的 CLDH 在 2θ 为 11.6°、23.5°、47.0° 处的特征衍射峰消失, 在 34.9° 处的特征峰强度变小, 峰宽变宽, 在 2θ 为 43.0°、63.3° 处出现 Cu-MgAl 复合氧化物的特征峰, 表明焙烧使得类水滑石的层状结构发生坍塌但并没有完全消失, 同时有镁、铝和铜氧化物间相互作用形成的新产物。值得说明的是 CLDH 在 2θ 为 29.50° 附近的特征峰更加明显, 可能焙烧后铜与类水滑石层状结构结合得更紧密有关。

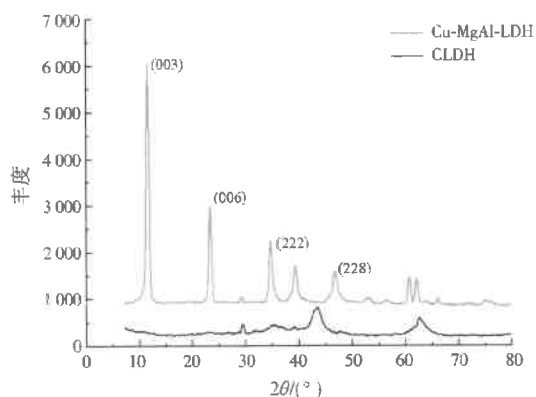


图 1 Cu-MgAl-LDH 与 CLDH 样品的 XRD 谱图
Fig.1 XRD patterns of Cu-MgAl-LDH and CLDH samples

为考察铜掺杂量对 CLDH 的影响, 对铜镁比分别为 0.1、2.0, 焙烧温度为 450 °C 的 CLDH 进行 XRD 分析, XRD 谱图见图 2。

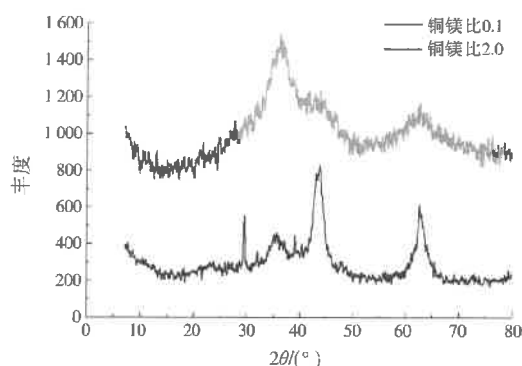


图2 铜镁比为0.1、2.0的CLDH样品XRD谱图
Fig.2 XRD patterns of CLDH with Cu/Mg molar ratio of 0.1 and 2.0

由图2可见,铜镁比为2.0时,CLDH在 2θ 为 43.0° 、 63.3° 处Cu-MgAl复合氧化物特征峰峰宽变大,属于类水滑石结构的衍射峰峰强减小,说明Cu的掺杂导致类水滑石的结构被破坏;而铜镁比为0.1时的CLDH仍保持了部分类水滑石的特征峰。说明Cu掺杂过量会破坏类水滑石的结构从而降低活性组分的分散性,影响催化活性。

为考察焙烧温度对CLDH结构的影响,对铜镁比为0.1,焙烧温度分别为350、450、550℃下制得的CLDH进行XRD分析,结果见图3。

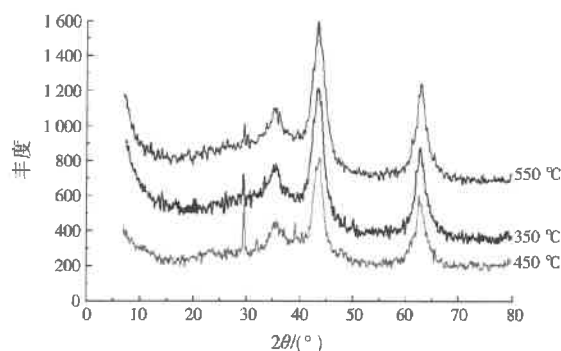


图3 不同焙烧温度下的CLDH样品XRD谱图
Fig.3 XRD patterns of CLDH calcined under different temperature

由图3可见,焙烧温度为350、550℃时,在 $2\theta=29.5^\circ$ 处的特征衍射峰均较弱,可见焙烧温度过高或过低均不利于Cu掺杂到类水滑石的层板结构中,也难以保持类水滑石的层状结构,影响CLDH的比表面积和降低活性组分含量。

2.2 TG—DTA 分析

对铜镁比为0.1的Cu-MgAl-LDH在空气气氛下的焙烧过程中进行TG—DTA分析,结果如图4所示。由图4可见,Cu-MgAl-LDH在焙烧过程中有3个明显的失重阶段:第1阶段发生在室温到200℃左右,主要是层板表面的水分散失所导致;第2阶

段出现在330~540℃,这主要是层间 CO_3^{2-} 和 OH^- 分解导致,此阶段Cu-MgAl-LDH的部分层状结构发生坍塌;第3阶段发生在580~630℃,是层间结晶水进一步散失导致,此时类水滑石结构最终转化为尖晶石结构。从DTA分析曲线可以看出,失重过程出现4个吸热峰,第1个吸热峰对应第1阶段失重,为脱除层板表面水的吸热峰。第2个吸热峰是 CO_3^{2-} 脱除时的吸热峰,第3个吸热峰是层板 OH^- 脱除的吸热峰;第4个吸热峰是层状结构完全坍塌, OH^- 以 H_2O 的形式释放所导致,此吸热峰的出现表明类水滑石的晶型发生改变。Cu-MgAl-LDH在450℃的焙烧下,主要发生前3个吸热峰,即层间水分散失以及层状结构中的 OH^- 、 CO_3^{2-} 分别以 H_2O 、 CO_2 的形式释放所导致的吸热,此时生成的CLDH仍具有类水滑石的部分层状结构,因此表现出较好的硫代硫酸根脱除能力,而350℃焙烧所得催化剂,虽然仍保持较好的层状结构,但由于层间含较多的 OH^- ,使得硫代硫酸根进入层间的阻力增加,脱除能力较低,550℃焙烧所得催化剂,由于大部分层状结构形成尖晶石结构,吸附容量大幅降低,导致铜的分散性下降,造成CLDH对硫代硫酸根的脱除活性降低。

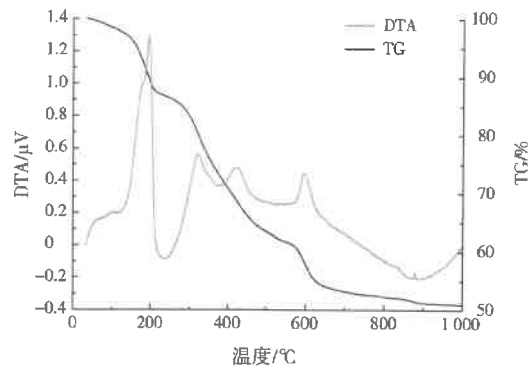


图4 焙烧过程的TG—DTA曲线
Fig.4 TG-DTG curve during calcination process

2.3 H_2 -TPR结果分析

对铜镁比分别为0.1、2.0的CLDH进行 H_2 -TPR表征,结果如图5所示。由图5可见,铜镁比为0.1时,制得的CLDH在350℃出现还原峰,说明铜以高分散氧化铜的形式存在于CLDH中,且高分散氧化铜与周围原子发生相互作用,导致其还原温度提高,而铜镁比为2.0时,制得的CLDH在250、290℃两处出现还原峰,说明铜以两种状态存在于CLDH中^[16],即聚集态氧化铜和高分散氧化铜,而高分散氧化铜的还原温度又不同于铜镁比为0.1的CLDH,结合XRD分析,说明铜镁比为0.1时,铜参与到类水滑石层板结构中,从而使铜的还原

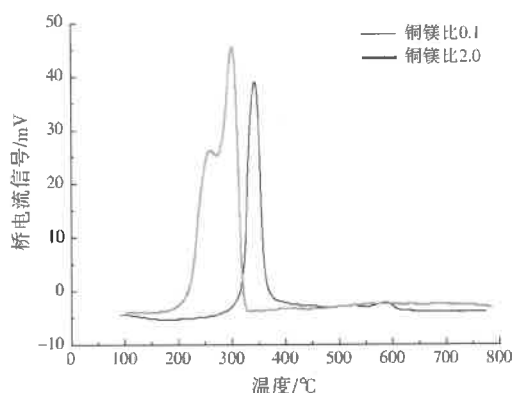


图5 2种CLDH的H₂-TPR谱图
Fig.5 H₂-TPR patterns of two types of CLDH

温度升高,此时制得的CLDH催化剂表现出较高的硫代硫酸盐脱除性能,可见层状类水滑石结构和高分散氧化铜是CLDH催化活性提高的主要原因。

2.4 比表面积及孔径分析

不同焙烧温度下制得CLDH(铜镁比0.1)的BET表面积、孔容积及孔直径见表1。由表1可见,随着焙烧温度由350℃提高到450℃,CLDH的BET表面积、孔容积和孔直径都有明显增加,由TG—DTA的表征结果可知,在该温度范围内,层间的CO₃²⁻和OH⁻脱除,部分层状结构坍塌,孔结构扩大,所以BET表面积、孔容积和孔直径会出现增加;当焙烧温度继续升高到550℃时,CLDH的BET表面积、孔容积和孔直径又有所下降。这是因为当焙烧温度较高时,层间大部分CO₃²⁻和层板中的OH⁻脱除,层状结构破坏严重,较多金属氧化物开始烧结,形成了尖晶石相,与XRD谱图分析结果一致。

表1 CLDH的BET表面积、孔容积和孔直径
Table 1 BET surface area, pore volume and pore diameter of CLDH

焙烧温度/℃	孔直径/nm	BET表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔容积/(mL·g ⁻¹)
350	9.59	54.52	0.1644
450	15.94	88.66	0.4763
550	12.70	84.52	0.3517

2.5 硫代硫酸钠脱除率的影响因素

反应温度、CLDH用量、反应时间等都会影响CLDH对硫代硫酸钠的脱除率。采用铜镁比为0.1、450℃下焙烧制得的CLDH为催化剂,选择性吸附脱除模拟脱硫废液中的硫代硫酸根,考察各因素对硫代硫酸根脱除率的影响。

2.5.1 反应温度的影响

向模拟脱硫废液中投加5 g/L CLDH,分别在40、60、80℃下进行吸附实验,硫代硫酸根脱除率的

变化如图6所示。由图6可见,反应温度为40、60℃时,随着反应时间的延长,硫代硫酸根的脱除率明显增加,而反应温度为80℃时,硫代硫酸根的脱除率增幅相对缓慢。反应时间为2 h时,硫代硫酸根在80℃下的脱除率要高于60、40℃下的脱除率,这可能是因为吸附为放热反应,随着温度的升高吸附反应很快达到平衡,但是继续升高温度,吸附反应会向解吸的方向移动,因此硫代硫酸根的脱除率不再增加。反应时间为4、6 h时,硫代硫酸根均在60℃下的脱除率最高。

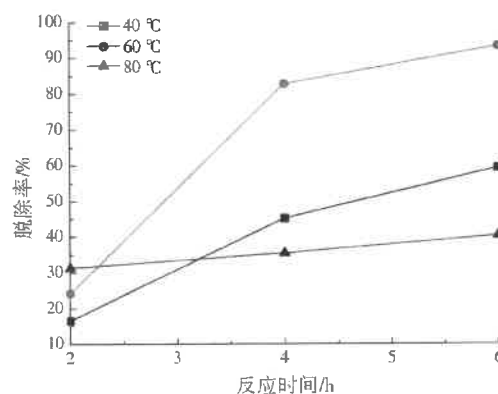


图6 反应温度对硫代硫酸根脱除率的影响
Fig.6 Effect of reaction temperature on thiosulfate removal rate

2.5.2 CLDH用量的影响

向模拟脱硫废液中分别投加2、5、10 g/L CLDH,在60℃下进行吸附实验,硫代硫酸根脱除率的变化如图7所示。由图7可见,不同CLDH用量下,随着反应时间的延长,硫代硫酸根的脱除率均有所增加,且CLDH用量越大,硫代硫酸根的脱除率越高,这是因为CLDH的吸附容量有限,增加CLDH用量可以提高其对硫代硫酸根的吸附容量,有助于进一步增加硫代硫酸根的脱除率。综合考虑处理效果与处理成本,CLDH用量宜为5 g/L。

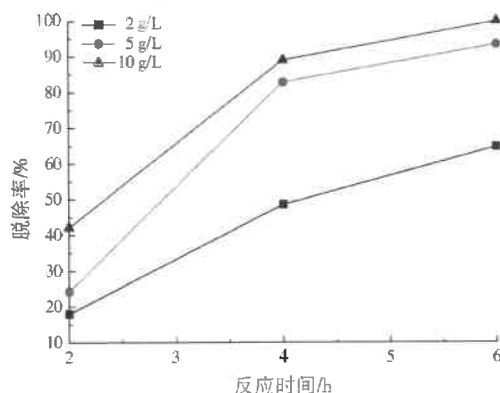


图7 CLDH用量对硫代硫酸根脱除率的影响
Fig.7 Effect of CLDH dosage on thiosulfate removal rate

2.5.3 CLDH对硫代硫酸根的选择性

向模拟脱硫废液中投加5 g/L CLDH,在60℃下进行吸附实验,分别测定2、4、6 h时硫代硫酸根和硫氰酸根的脱除率,结果如图8所示。由图8可见,反应4 h时硫氰酸根的脱除率达到最高,为9.1%,随着反应时间继续延长,硫氰酸根的脱除率出现下降趋势。反应6 h时,硫代硫酸根的脱除率最高,达到93.0%,而硫氰酸根的脱除率不足8%,说明CLDH对硫代硫酸根具有较好的选择性脱除效果。

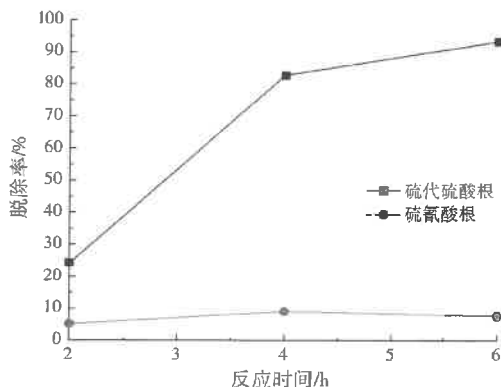


图8 反应时间对硫代硫酸根和硫氰酸根脱除率的影响

Fig.8 Effect of reaction time on thiosulfate and thiocyanate removal rate

2.5.4 CLDH的再生性能

将使用后的CLDH干燥后用200 mL、0.20 mol/L的碳酸钠溶液浸泡12 h,离心分离洗涤至pH等于7,将提取的CLDH在5℃/min下升温至450℃焙烧4 h,研磨后使用。将再生CLDH以5 g/L的用量,在60℃下进行吸附实验,分别测定反应2、4、6 h时硫代硫酸根的脱除率,结果如图9所示。由图9可见,3次再生后,CLDH对硫代硫酸根的脱除率仍可达到70%以上,经检测,再生不同次数的CLDH

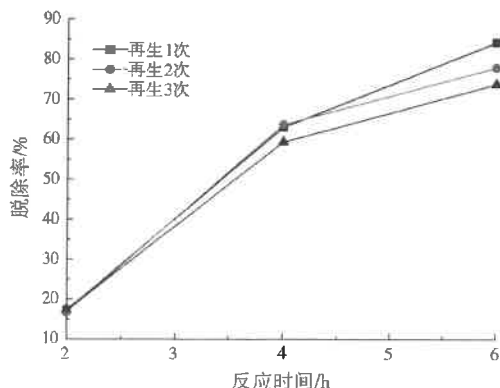


图9 CLDH再生性能

Fig.9 The regeneration of CLDH

对硫氰酸根的脱除率均维持3%左右。反应2、4 h时,3种再生CLDH对硫代硫酸根的脱除率差异不明显,但反应6 h时,再生CLDH对硫代硫酸根的脱除率随再生次数的增加依次降低。

3 结论

(1) 采用共沉淀法制备CLDH,其中铜镁比为0.1、焙烧温度为450℃制得的CLDH BET表面积、孔容积和孔直径最大,类水滑石层状结构和高分散性氧化铜是CLDH活性提高的主要原因。

(2) 以铜镁比为0.1、焙烧温度为450℃制得的CLDH为催化剂,选择性脱除模拟脱硫废液中的硫代硫酸根,当CLDH用量为5 g/L,反应温度为60℃,反应时间为6 h时,硫代硫酸根脱除率为93.0%,而硫氰酸根的脱除率不足8%。CLDH再生3次后对硫代硫酸根仍然表现出良好的脱除效果和选择性。

参考文献:

- [1] 段素兰,马兴敏,刘君红.焦炉煤气HPF脱硫废液无害化处理技术[J].冶金动力,2013,139(9):15-17.
- [2] 曹友宝,卢元俭.HPF法脱硫废液外排量的探讨[J].燃料与化工,2013,44(2):47-48.
- [3] 刘显清,吴海珍,李国保,等.化学沉淀结合Fenton法预处理脱硫废液的原理与效果分析[J].环境化学,2012,31(10):1527-1534.
- [4] XI Bai, SHI Qingzhong. Removal of thiocyanate from industrial waste water by microwave - Fenton oxidation method [J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25(S1): 201-204.
- [5] 陈迅.D241树脂分离焦炉煤气脱硫废液中硫氰酸根的研究[D].重庆:重庆大学,2005.
- [6] YU Xiao, CHANG Zheng, SUN Xiaoming, et al. Co-production of high quality NH_4SCN and sulfur slow release agent from industrial effluent using calcined MgAl -hydrotalcite [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 169(1/2/3): 151-156.
- [7] GENG Guiyu, XU Tianhao, LI Yaping, et al. Effect of synthesis method on selective adsorption of thiosulfate by calcined MgAl -layered double hydroxides [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 232: 510-518.
- [8] YIN Na, YANG Gang, ZHONG Zhaoxiang, et al. Separation of ammonium salts from coking wastewater with nanofiltration combined with diafiltration [J]. Desalination, 2011, 268(1/2/3): 233-237.
- [9] 王晓晖,庄燕,徐晓.焦化脱硫废液回收硫氰酸亚铜试验[J].化工生产与技术,2011,18(5):49-51.
- [10] 刘晨明,王波,曹宏斌,等.焦炉煤气HPF脱硫工艺废液处理新技术[J].煤化工,2011,152(1):11-14.
- [11] THEO K J, FROST R L. Infrared emission spectroscopic study of the dehydroxylation of synthetic Mg/Al and $\text{Mg}/\text{Zn}/\text{Al}$ -hydrotalcites [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 1999, 7(1): 1641-1647.

(下转第431页)