

镍钙铝复合氧化物对废碱液催化氧化脱硫性能的研究

张革利¹, 郑若琦², 梁帅亭², 姜振胜¹

¹湖北大峪口化工有限责任公司, 湖北 钟祥

²武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2024年2月2日; 录用日期: 2024年3月16日; 发布日期: 2024年3月25日

摘要

以过渡金属硫酸盐 MSO_4 ($M = Ni, Cu, Mn, Co$)为催化剂活性组分, 以钙铝水滑石为载体, 通过浸渍法负载然后通过焙烧制得非均相负载型催化剂。分别对样品进行X射线衍射(XRD), 热重量分析(TG)和扫描电子显微镜(SEM)表征, 分析催化剂的物相组成及其微观结构。在常温常压下, 以空气为氧化剂, 对含硫废碱液进行催化氧化脱硫性能的研究, 分别筛选金属前驱体种类、载体含量、催化剂的添加量、催化剂焙烧、反应温度等因素对脱硫率的影响。结果表明以镍基为催化剂活性组分, 钙铝水滑石为载体, 通过浸渍法负载后经 $600^{\circ}C$ 焙烧5 h制得催化剂, 负载比为3%。在鼓气量 $2.5 L/min$, 温度 $85^{\circ}C$ 条件下, 处理初始硫离子浓度为 $6000 ppm$, 反应2 h脱硫率可达95%。催化剂重复反应12次以上, 催化活性基本不变, 具有很好的稳定性。

关键词

含硫废碱液, 镍基催化剂, 钙铝水滑石, 脱硫, 负载型催化剂

Catalytic Oxidative Desulfurization of Waste Alkali Liquid with Nickel Calcium Aluminum Composite Oxides

Geli Zhang¹, Ruoqi Zheng², Shuaiting Liang², Zhensheng Jiang¹

¹Hubei Dayukou Chemical Co., Ltd., Zhongxiang Hubei

²School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

Received: Feb. 2nd, 2024; accepted: Mar. 16th, 2024; published: Mar. 25th, 2024

文章引用: 张革利, 郑若琦, 梁帅亭, 姜振胜. 镍钙铝复合氧化物对废碱液催化氧化脱硫性能的研究[J]. 化学工程与技术, 2024, 14(2): 106-114. DOI: 10.12677/hjct.2024.142012

Abstract

A heterogeneous supported catalyst is prepared using transition metal sulfate MSO_4 as an active component and hydrocalumite as a carrier. The catalyst is loaded by impregnation and then calcined. An analysis of the phase composition and microstructure of the catalyst was conducted using X-ray diffraction (XRD), thermo gravimetric analysis (TG), and scanning electron microscopy (SEM). The catalytic oxidative desulfurization performance of sulfur-containing waste alkali liquid was evaluated at normal temperature and pressure, using air as the oxidant. The type of catalyst, the amount of catalyst addition, the roasting temperature of the catalyst, as well as other factors were screened for their effects on the desulfurization rate. A nickel sulfate catalyst is employed as an active component, and calcium-aluminum hydrotalcite serves as the carrier. The catalyst was prepared via the impregnation method, and it was then roasted for five hours at 600°C . The initial concentrations of sulfur ions were 6000 ppm, and the reduction rate reached 95% after two hours. It is noteworthy that the catalyst was able to repeat the reaction over 12 times with essentially unchanged catalytic activity.

Keywords

Sulfur-Containing Waste Alkali Liquid, Nickel-Based Catalyst, Calcium Aluminum Hydrotalcite, Desulfurization, Supported Catalyst

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

当今, 随着我国工业生产的高速发展, 煤化工、石油化工、染料、皮革行业等工业会排放大量工业废水。含硫废碱液便是其中一种危害较大的废水, 该废水通常具有毒性大和伴有强烈的臭味的特性, 如果不处理直接排放会对其他水体造成严重的污染[1] [2]。同时含硫废碱液预处理不彻底直接向污水处理厂排放时, 因水质的复杂特性将导致整个污水处理厂的生化处理系统出现剧烈波动。如何经过合适的脱硫处理, 快速降低含硫废碱液中硫化物含量是水处理行业的一个难题。

根据处理目的不同, 含硫废碱液的处理方法主要可分为两类: 一类是将废液中的一些可回收组分(例如硫化钠、硫单质等)经过处理回收作为其他化工生产的原料二次利用, 但工艺较为复杂, 对设备本身要求也高; 一类是将硫离子等危险化合物转化为无害化合物(例如硫酸根), 使处理后污水达到排放标准, 之后可以直接排放。目前, 工业上对于含硫废碱液的处理方法主要有化学沉淀法、吸附法、综合利用法、中和法、氧化法等[3] [4] [5], 其中效果较好的方法是空气催化氧化法[6] [7]。

目前影响空气催化氧化法广泛应用的困难点在于催化剂的选择, 而催化剂的存在形态也会对反应装置的搭建, 处理能力及运行成本带来很大的影响。通常来说以金属离子形态存在的均相脱硫催化剂由于与反应溶液充分接触导致其反应活性一般大于负载状态的金属氧化物非均相催化剂, 但均相催化剂若不进行负载, 则难以与反应溶液分离, 造成催化剂的流失, 随反应进行需要持续补加, 同时随处理过的废水一道排放的废催化剂又会造成对环境的二次污染, 这带来了不小的运行成本和二次处理成本。为增强催化剂可回收利用性, 需要将催化剂进行负载处理。目前研究较多的负载过渡金属配合物催化剂载体有 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和水铝钙石、凹凸棒土、硅藻土、活性炭、沸石、分子筛等[8] [9] [10]。

本文选用硫酸镍为金属催化剂前驱体、钙铝水滑石为载体,通过浸渍法负载后经 600℃焙烧 5 h 制得镍钙铝复合氧化物催化剂。应用于自制废碱液氧化催化脱硫研究。以期为三元金属复合氧化物在催化氧化脱硫方面的工业应用提供参考。

2. 实验

2.1. 材料及仪器

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, MnSO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$, KI 均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。钙镁水滑石(纯度 99%)购于上海凯茵化工有限公司。

2.2. 纳米复合催化剂的合成

采用浸渍法制备催化剂,以过渡金属硫酸盐为前驱体,钙镁水滑石为载体。称取 0.01 mol MSO_4 ($\text{M} = \text{Ni, Cu, Mn, Co}$)溶于 30 mL 去离子水中,搅拌使之完全溶解。另取 15.0 g 钙镁水滑石缓慢加入至含 50 mL 去离子水中,搅拌至均匀。将上述溶液缓慢加入混合,搅拌均匀,缓慢滴加稀 NaOH 溶液调节 pH 在 9~12。继续搅拌 30 min,停止搅拌并静置陈化 2 h。将上述浊液进行减压抽滤,并用清水清洗滤饼至近中性。后将滤饼放于烘箱以 70℃鼓风干燥 2 h。将上述固体从烘箱中取出,碾碎均匀放于马弗炉中焙烧,设置升温程序 5℃/min,升至 600℃后维持温度不变 300 min,后经自然降温至常温取出,制得镍钙铝复合氧化物催化剂。

2.3. 表征测试

使用德国布鲁克 AXS 有限公司生产的 D8-Focus 型多晶粉末衍射仪对样品进行物相分析(XRD)。使用日本日立冷场发射扫描电镜 Regulus8100 对样品进行扫描电镜(SEM)分析。催化剂的热重分析采用 DTA-60 热重分析仪对载体和催化剂的质量进行分析。

2.4. 氧化脱硫工艺实验

自制含硫废碱液:自制模拟废水在催化剂筛选阶段为硫离子浓度 6000 ppm 的含硫废碱液,并以氢氧化钠调节自制废液 pH 值至近似实际废水,一份自制含硫废碱液以九水合硫化钠 22.5 g、氢氧化钠 3.0 g 与去离子水 500 mL 配置。

反应在 1000 mL 圆底烧瓶中进行,以水浴加热锅加热保证全程恒温,圆底烧瓶底部放置磁子搅拌确保催化剂不会沉底影响催化效率,圆底烧瓶口连接冷凝回流管确保不会有水分损失导致硫离子浓度测量误差,气泡石悬挂于圆底烧瓶内部中下部保证气体与液体充分接触。

催化剂的活性对比通过脱硫反应的脱硫率来对比:

脱硫率:相同时间内硫离子转化率。

$$\eta = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100\%$$

其中: C_1 = 初始的硫离子浓度 C_2 = 处理后的硫离子浓度。

3. 结果与讨论

3.1. 催化剂镍钙铝复合氧化物的表征分析

3.1.1. X 射线衍射

钙铝水滑石载体和硫酸镍结合后的前驱体的 X 射线粉末衍射光谱图,如图 1 所示。焙烧前的催化剂

在 2θ 为 11.7° 、 23.5° 、 32.8° 、 35.4° 、 37.1° 均具有钙铝水滑石特征衍射峰[11]，结合标准卡对比和文献分析，该前驱体结晶性好，晶相完整。将上述固体样品经过 600°C 焙烧得镍钙铝复合氧化物催化剂，由图中可以看出， 2θ 为在 37° 、 43° 、 63° 为 NiO 的特征峰[12]。 2θ 为 29° 的 CaO 特征衍射峰强度增强[13]，出现 2θ 为 18° 和 33° 的特征衍射峰，说明高温可以使钙铝水滑石失去层间结晶水、碳酸根和氢氧根，破坏其层状结构，变成主要含有 CaO 的 Ca/Al 复合氧化物。经过催化反应后的催化剂的衍射峰位置与特征谱线都能很好的温和，表面经过反应后的催化剂也能保持原来的框架结构。

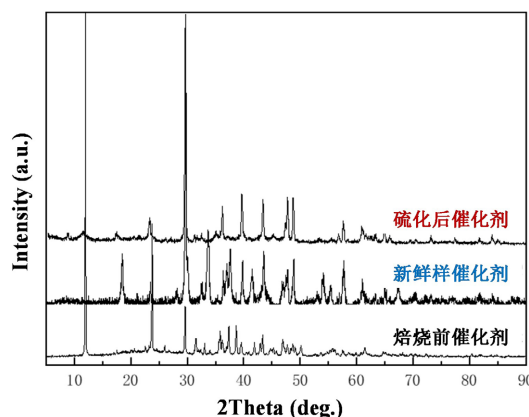


Figure 1. XRD patterns of catalyst before roasting, nickel calcium aluminum composite oxide, and nickel calcium aluminum composite oxide after sulfidation

图 1. 焙烧前催化剂、镍钙铝复合氧化物和硫化后的镍钙铝复合氧化物样品的 XRD 谱图

3.1.2. 扫描电镜

焙烧前催化剂、镍钙铝复合氧化物和硫化后的镍钙铝复合氧化物样品的扫描电镜图 2。如图 2(a)所示，未焙烧之前的催化剂具有明显的层状结构，且平面光滑，为典型的钙铝水滑石状态。在层状钙铝水滑石表面有很多大小均一的片状固体，说明存在有氢氧化镍薄片成功依附在钙铝水滑石表面。从图 2(b)可以看出经过随着焙烧后的样品，依然保持类水滑石的结构，片层结构变为疏松多孔状且堆叠在一起，说明钙铝水滑石失去了层间水，羟基和其他无机基团。具有片状多孔结构的催化剂可以提供更大的接触面积，有利于 S^{2-} 与催化剂之间的传质。经过催化硫化后的样品如图 2(c)所示，片层表面复原为原来的光滑层状结构，且表面有均匀颗粒状凸起。

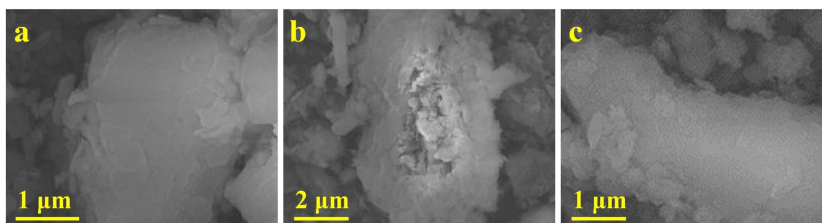


Figure 2. SEM images of catalyst before roasting, nickel calcium aluminum composite oxide, and nickel calcium aluminum composite oxide after sulfidation

图 2. 焙烧前催化剂、镍钙铝复合氧化物和硫化后的镍钙铝复合氧化物样品的 SEM 谱图

3.1.3. 热重分析

热重分析结果如图 3 所示，可以看出催化剂热分解过程存在不同阶段，包括脱表面吸附水、脱层间结晶水、脱羟基、脱阴离子等过程。从 $20\sim 800^\circ\text{C}$ 包含两个连续失重过程，第一个失重过程在 $100\sim 600^\circ\text{C}$

之间,失重百分比为 28.75%,此处失重是因为水滑石表面吸附的水分子和水滑石层间水分子的损失以及水滑石层板坍塌形成金属氧化物;第二个失重过程发生在 600~800℃之间,失重百分比为 7.26%,此处失重是可能是由于水滑石晶体结构遭到破坏所致,逐渐变为尖晶石。

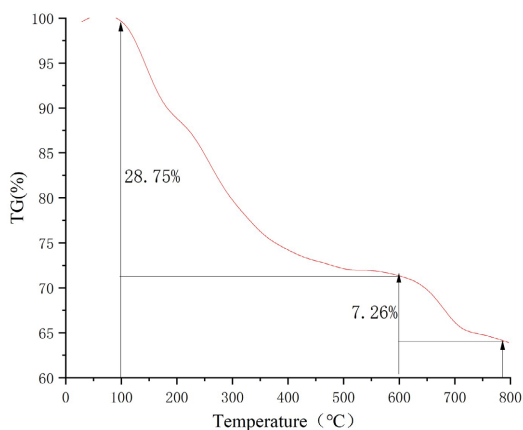


Figure 3. TGA curves of catalyst before roasting

图 3. 焙烧前催化剂固体样品的热重分析

3.2. 催化剂氧化脱硫性能

3.2.1. 前驱体的选择

在常温常压下非均相催化空气氧化处理含硫废碱液的体系中,不同过渡金属盐催化剂的催化性能取决于催化剂主体元素,不同的过渡金属元素因为其共同拥有空的价层 d 轨道,电子构型中有可脱除的单电子,因此均存在较好的价态改变能力与电子转移能力,具备作为氧化还原反应催化剂的潜力。选取了第四周期 4 种常见的过渡金属,统一以硫酸根为阴离子,分别以 CuSO_4 、 CoSO_4 、 MnSO_4 和 NiSO_4 为金属盐催化剂。在 65℃ 的温度,空气流量为 2 L/min,催化剂用量为 1 mmol/L 的条件下,处理硫化钠初始浓度为 6000 ppm 的 500 mL 含硫废碱液,筛选最优过渡金属盐,取 4 h 时废水测量硫离子浓度,反应均重复 3 次求平均值,不同催化剂对硫离子的脱硫率如图 4 所示。对于含硫废碱液的催化氧化反应,不同的过渡金属盐脱硫效率有所不同,其中 Mn^{2+} 的催化活性较差,反应 4 h 后硫离子脱硫率仅为 53.80%,而 Ni^{2+} 的催化活性较好,反应 4 h 后硫离子脱除率可至 98.00%。因此,镍基催化剂具备更高的催化氧化活性。

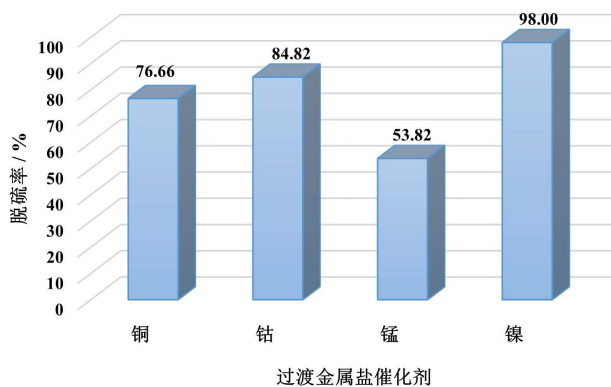


Figure 4. Comparison of the catalytic activities of different transition metal salt precursors

图 4. 不同过渡金属盐前驱体催化活性对比

3.2.2. 不同焙烧温度对氧化脱硫反应的影响

研究镍基催化剂前驱体负载在钙铝水滑石表面在焙烧温度下制备多金属复合氧化物催化剂对脱硫效率的影响。分别选择焙烧温度 400, 500, 600, 700℃, 其结果如图 5 所示随着焙烧温度的不断提高, 脱硫效率呈现先增加后减少的趋势。水滑石加热到一定温度发生分解, 热分解过程包括脱层间水, 脱碳酸根离子, 层板羟基脱水等步骤。不同的焙烧温度会导致生成不同的最终产物。在选择焙烧温度为 600℃ 时, 在 4 h 反应时间内其脱硫率已达到 100.00%。由此当煅烧温度从 300℃ 上升到 400℃ 时, 水滑石的层状结构被部分破坏, 但未形成稳定的多孔混合金属氧化物结构。当煅烧温度达到 500℃ 以上时, 水滑石层间的碳酸盐和羟基被基本完全去除, 形成稳定的多孔复合金属氧化物结构, 吸附性能提高。当加热温度超过 600℃ 时, 则分解后形成的金属氧化物开始烧结, 致使表面积降低, 孔体积减小, 通常形成尖晶石 CaAl_2O_4 。但是过高的煅烧温度(如 600℃)会导致结构坍塌从而降低吸附率。此外, 钙镁水滑石在高温焙烧后失去了结构记忆效应, 不能还原为层状结构, 其催化效率大大减弱。因此, 我们选择 600℃ 为最优的焙烧温度。

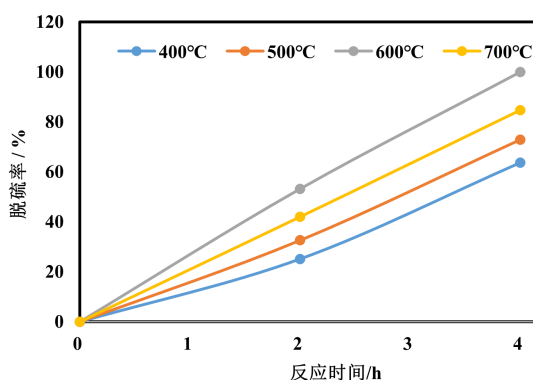


Figure 5. Effect of different roasting temperatures on the efficiency of oxidative desulfurization

图 5. 不同焙烧温度对氧化脱硫效率的影响

3.2.3. 不同载体用量对氧化脱硫反应的影响

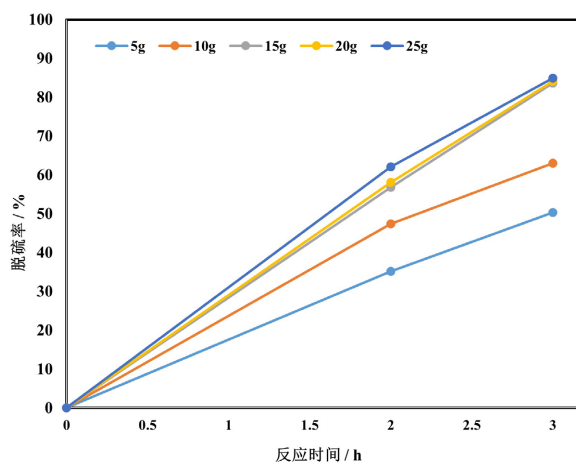


Figure 6. Effect of different amounts of calcium magnesium hydroxide carrier on oxidative desulfurization

图 6. 不同钙镁水滑石载体用量对氧化脱硫反应的影响

图 6 为探究不同载体含量对所制备的镍钙铝复合氧化物催化剂氧化脱硫反应的影响。在硫酸镍含量一定的前提下,分别与 5.0、10.0、15.0、20.0、25.0 g 的钙铝水滑石复合并煅烧制备复合氧化物催化剂。对所制备的催化剂进行氧化脱硫反应的测试,如图 6 所示在反应 3 h 时,当载体含量为 5.0、10.0、15.0、20.0、25.0 g 时,所制备的初级硫离子去除率分别为 63.58%, 62.98%, 83.60%, 81.60%, 78.12%。随着载体含量的增加,硫离子去除率呈现增加趋势,由此可推测当载体量较少时,氧化镍颗粒会堵塞水滑石载体孔道,降低硫离子去除率。

3.2.4. 催化剂不同用量对氧化脱硫反应的影响

在催化氧化脱硫体系中,催化剂的用量是另一个需要控制的变量,其他变量不变的情况下,我们探究了不同催化剂的量对脱硫效果的影响。当加入镍钙铝复合氧化物催化剂用量为 0.3, 0.6, 0.9, 1.2, 1.5 g/L 时,在其他反应条件一致的情况下,其氧化脱硫反应效果如图 7 所示。可以看出随着催化剂含量增加,催化效率不断增加。当催化剂添加量为 0.9 g/L, 反应 3 h 对硫离子去除率可达 70.00%。随着再次催化剂用量继续提升,催化效果无明显增加。

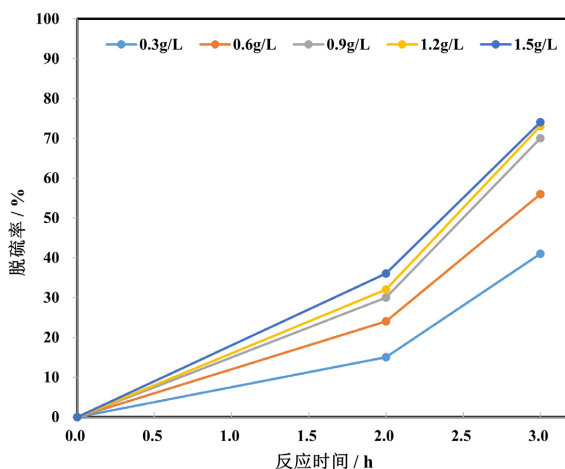


Figure 7. The effect of different amounts of catalyst on the oxidative desulfurization process

图 7. 催化剂不同用量对氧化脱硫反应的影响

3.2.5. 不同反应温度对氧化脱硫效率的影响

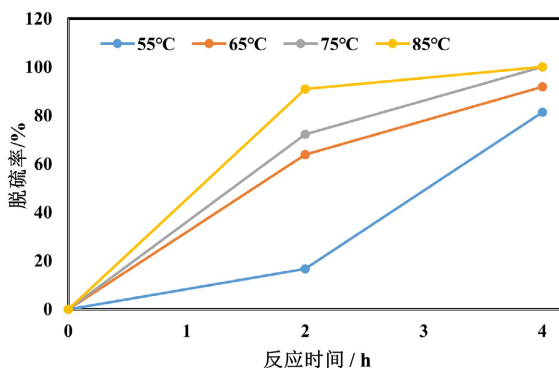


Figure 8. Effect of different reaction temperatures on the efficiency of oxidative desulfurization

图 8. 不同反应温度对氧化脱硫效率的影响

在催化氧化脱硫体系中，反应温度是一个需要控制的变量，其他变量不变的情况下，不同反应温度对脱硫效果的影响如图 8 所示，从 55℃ 到 85℃，随着温度升高脱硫效率增加，我们认为提高温度能够增强催化剂的氧化能力，进而提升催化氧化脱硫的反应速率，因此接下来的脱硫反应均采用反应温度为 85℃。

3.2.6. 催化剂的重复使用性

探究催化剂使用寿命效能评价，进行多次重复实验。设置反应温度 85℃，以流速 2.5 L/min 进行鼓气，选择镍钙铝复合氧化物催化剂浓度为 0.9 g/L，在 6000 ppm 模拟废碱液下进行实验，评价催化剂使用寿命，每次试验完成，进行过滤并鼓风干燥，再次重复上述过程，结果如图 9 所示，在反应 12 次内每次在 2 h 时脱硫效率已达 97.00%，效果稳定，表明该催化剂具有很好的使用寿命。

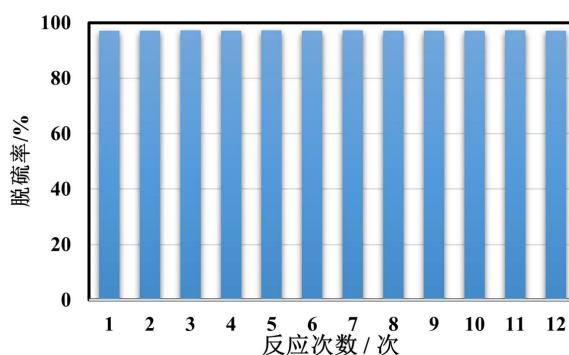


Figure 9. Recyclability of nickel calcium aluminum composite oxide catalysts

图 9. 镍钙铝复合氧化物催化剂的重复使用性

4. 结论

本文采用浸渍法制备负载型镍钙铝金属氧化物催化剂，并使用该催化剂处理含硫废碱液，进行了详细的研究，得出以下结论：

1) 通过 X 射线衍射、扫描电镜和热重分析等表征手段，表明成功合成了镍钙铝复合氧化物。

2) 通过对不同条件下筛选得出催化效果最优的实验条件以硫酸镍为催化剂活性组分，以 600℃ 焙烧 5 h，鼓气 2.5 L/min，反应温度 85℃。

催化剂重复反应 12 次以上，催化活性基本不变，具有很好的稳定性，避免复合催化剂活性成分易流失的弊端。

参考文献

- [1] 王金亮. 废碱液脱硫氧化工艺工程化研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西北大学, 2019.
- [2] Vaipoulou, E., Melidis, P. and Aivasidis, A. (2005) Sulfide Removal in Wastewater from Petrochemical Industries by Autotrophic Denitrification. *Water Research*, **39**, 4101-4109. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.07.022>
- [3] 游韶玮, 张欣, 毛祥, 等. 工业废碱处理及再利用研究进展[J]. *湿法冶金*, 2023, 42(2): 107-115.
- [4] 邓勇. 废碱液烟气脱硫技术的研究与应用[D]: [硕士学位论文]. 大庆: 东北石油大学, 2019.
- [5] 王凤荣, 马克存, 王天成, 等. 沉淀-氧化法处理乙烯废碱液[J]. *化工进展*, 2019, 38(8): 3896-3901.
- [6] 李俊, 刘晓晶, 张哲, 等. 湿式空气催化氧化处理废碱液的研究进展[J]. *应用化工*, 2021, 50(11): 3161-3164.
- [7] 王婷婷. 硫化钠废碱液的催化氧化研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2012.
- [8] 王嘉, 李文翠, 吴凡, 等. NiMo/Al₂O₃ 催化剂活性组分分布调控及其加氢脱硫应用[J]. *化工进展*, 2023: 1-15.

- [9] 张正, 吕克洪, 蔡建成, 等. 活性炭脱硫脱硝技术在烧结中的应用[J]. 冶金设备, 2023(S1): 103-105.
- [10] 尹佳彬. Co-Mo 负载型沸石催化噻吩脱硫的理论研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 上海应用技术大学, 2022.
- [11] Choi, W., Choi, J., Hwang, H., *et al.* (2022) Transformation of Natural Pollucite into Hexacelsian under High Pressure and Temperature. *Physics and Chemistry of Minerals*, **49**, Article No. 15. <https://doi.org/10.1007/s00269-022-01190-w>
- [12] Srivastava, N. and Srivastava, P.C. (2010) Realizing NiO Nanocrystals from a Simple Chemical Method. *Bulletin of Materials Science*, **33**, 653-656. <https://doi.org/10.1007/s12034-011-0142-0>
- [13] Singh, J.P., Lim, W.C., Won, S.O., *et al.* (2018) Synthesis and Characterization of Some Alkaline-Earth-Oxide Nanoparticles. *Journal of the Korean Physical Society*, **72**, 890-899. <https://doi.org/10.3938/jkps.72.890>