

纳米氧化铜的制备及常温脱硫效能研究

闫 波¹ 王 新² 邵纯红³ 李 芬¹ 姜安玺^{*,1}

(¹ 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

(² 中国纺织工业设计院, 北京 100037)

(³ 黑龙江工程学院, 哈尔滨 150050)

摘要: 采用硝酸铜为原料、氢氧化钠溶液为沉淀剂、使用体积比为 1:1 的乙醇-水溶液为分散剂的直接沉淀法制备, 通过改变工艺条件得到了三种纳米氧化铜产品, 平均粒径分别为 25.63, 10.74 和 7.57 nm。采用 TG-DTA, FIR, XRD 和 TEM 等对纳米氧化铜进行表征。对产品的常温脱硫活性进行了穿透试验, 并与已开发的其他常温精脱硫产品进行了比较, 结果表明纳米氧化铜应用于 H₂S 脱硫, 可在常温条件下具有优异的脱硫活性, 对 H₂S 的脱除精度可以达到 0.05 mg·m⁻³ 以下。经过优选, 产品在 3 000 h⁻¹ 空速下穿透硫容达到 25.3%, 高于同类型的其他脱硫剂产品。

关键词: 纳米氧化铜; 常温; 精脱硫; 脱硫剂

中图分类号: X701.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)11-1869-06

CuO Nanoparticles: Preparation and Desulfurization Performance at Normal Temperature

YAN Bo¹ WANG Xin² SHAO Chun-Hong³ LI Fen¹ JIANG An-Xi^{*,1}

(¹ School of Municipal and Environment Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090)

(² China Textile Industrial Engineering Institute, Beijing 100037)

(³ Heilongjiang Institute of Technology, Harbin 150050)

Abstract: CuO nanoparticles were prepared by direct deposition method using copper nitrate as the raw material, sodium hydroxide as the precipitator and a 1:1 water-ethanol solution as the dispersant. Three kinds of nanoparticles were synthesized by changing the preparation conditions. The average particle size was 25.63, 10.74 and 7.57 nm, respectively. The CuO nanoparticles were characterized by TG-DTA, FTIR, XRD and TEM. The performance of the nanoparticles for H₂S desulfurization at ambient temperature was evaluated by the break-through tests. The result was compared with other desulfurization products for desulfurization at ambient temperature. The results show that the CuO nanoparticles have an excellent desulfurization activity. At ambient temperature with a space velocity of 3 000 h⁻¹, the precision for desulfurization was below 0.05 mg·m⁻³. The optimized product has the break-through sulfur capacity up to 25.3%, which is better than other commercially available desulfurization products.

Key words: CuO nanoparticles; normal temperature; precise desulfurization; desulfurizer

硫化氢等硫系臭味气体具有嗅阈值低、毒性大等特点, 不但危害人们的健康, 而且在工业生产中还可导致催化剂中毒, 影响正常生产。随着经济的

不断进步和对环境保护的要求的提高, 对各种含硫气体的处理标准日益严格。在各种脱硫方法中, 干法脱硫因其脱硫效率高, 效果稳定等特点被广泛采

收稿日期: 2007-06-05。收修改稿日期: 2007-09-05。

国家自然科学基金资助项目(No.50478026)。

*通讯联系人。E-mail: jax320@sohu.com; Tel: 0451-86282358

第一作者: 闫 波, 女, 50 岁, 副教授; 研究方向: 大气污染控制。

用^[1]。目前已开发的干法脱硫剂,主要有活性碳、氧化锌、氧化铁等系列以及各种复合型脱硫剂,不同的脱硫剂在不同的温度区脱硫效率不同。根据脱硫效果的不同,脱硫分为粗脱硫(H_2S 含量小于 $10 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$)、半精脱硫 (H_2S 含量小于 $1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$) 和精脱硫 (H_2S 含量小于 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$)^[2]。开发高硫容、高精度的常温脱硫剂对于安全生产,环境保护及能源等多个领域具有重要意义,但目前可满足常温精脱硫且具有高硫容的产品有限^[3]。

热力学的一些研究表明, CuO 相对于其他金属氧化物与硫结合有优势^[4],国内外已有将 CuO 用于中高温脱硫的研究^[5-7],研究发现 CuO 系脱硫剂在高温脱硫中具有很好的脱硫精度和硫容。 CuO 应用于常温条件下的脱硫研究还未见报道。

纳米粉体材料粒径小,比表面积大,能加快传质效率,其表面原子多,表面原子的晶场环境和结合能与内部原子不同,由于配位不全而具有不饱和性质。因纳米晶粒存在的许多点阵缺陷,可以形成具有高活性的反应中心^[8]。邵春红等^[9]的研究表明,金属氧化物在纳米粒径范围内可以大大降低反应活化能,使反应条件更加缓和。他们还制得了脱硫性能较好,室温条件下可实现精脱硫,且性能稳定的纳米氧化锌脱硫剂。

本工作采用经改进的直接沉淀法制备了不同粒径及晶体形貌的纳米氧化铜颗粒,并对其常温常压下的硫化氢脱硫活性进行了评价。

1 实验部分

1.1 方法、主要仪器与试剂

XRD-6000X 射线衍射仪(日本岛津公司), Cu 靶 $K\alpha$ 为辐射源,石墨单色器, $\lambda=0.15418 \text{ nm}$,电压 45 kV , 电流 50 mA , 步长 0.02° ;TAS-100 型热分析仪(日本理化学电机株式会社),升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$;Spectrum One 型 FTIR(美国 Perkin Elmer 公司),KBr 压片;JEX-1200EX 型透射电子显微镜(日本),将纳米 CuO 粉体溶于少量乙醇溶液(95%),用研钵研磨 20 min ,再用超声波分散 20 min 后,将样品滴在具有支持膜的铜网上,在透射电镜下进行观察;PH15700 型 X 射线光电子能谱仪(美国物理电子公司),Al $K\alpha$ 射线激发源 $h\nu=1486.6 \text{ eV}$,靶电压 12.5 kV ,靶功率 250 W ,靶电流 20 mA ;SP-2000 型气相色谱仪,色谱柱:填充柱(自装),柱长 2 m ,内径 3 mm ,不锈钢柱,25% β,β -氧二丙腈为固定相,

Chromosorbw,AW,DMCS 担体,60~80 目 ($177\sim250 \mu\text{m}$),装填量 8.6 g ;FPD 检测器,柱温 $60 \text{ }^\circ\text{C}$,检测器 $140 \text{ }^\circ\text{C}$,气化室 $110 \text{ }^\circ\text{C}$;硝酸铜(天津化学试剂三厂)分析纯,氢氧化钠(天津市东丽区天大化学试剂厂)分析纯,无水乙醇(天津市东丽区天大化学试剂厂)。

纳米 CuO 粉体经过压片-破碎-筛分,得到粒径分布在 $0.25\sim0.425 \text{ mm}$ 。

穿透硫容的测量采用燃烧-酸碱滴定法。

1.2 纳米氧化铜脱硫剂的制备

以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸铜为原料,加入等体积的无水乙醇作为分散剂调节溶液环境,在室温 25°C 充分搅拌的条件下,逐滴加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液。以硝酸铜溶液与氢氧化钠溶液的比例分别为 1:1.1 和 1:2.2 加入氢氧化钠溶液,充分搅拌,待反应完全后抽滤,沉淀物经去离子水 5~8 次洗涤, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥得到前驱体,分别编号 A_p 和 B_p 。将两前驱体在 $270 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度条件下焙烧 1 h ,得到产品分别编号为 A 和 B。

对制备工艺进行调整,改变投加顺序,以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液为母液,加入等体积的无水乙醇分散剂, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 充分搅拌的条件下,逐滴加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸铜溶液,投加量为氢氧化钠溶液体积的一半,反应完全后抽滤,沉淀物经去离子水 5~8 次洗涤, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥后得到产品 C。

2 结果与讨论

直接沉淀法为制备纳米粉体较常用的一种工艺,该方法通过沉淀获得前驱物,前驱物焙烧后得到纳米粉体。有文献报道,分析纯碱式碳酸铜分解可以得到粒径为 $16\sim43 \text{ nm}$ 的氧化铜粉体^[10]。本工作以碱式硝酸铜为前驱体,通过对溶液环境的调整改变前驱体的微观结构,对最终纳米 CuO 进行控制。

2.1 差热热重分析(TG-DTA)

前驱体分解温度对纳米产品的粒径造成影响,前驱物分解焙烧温度过高,会导致纳米颗粒的增大,为了得到小粒径的纳米氧化铜颗粒,选择分解完成的最低温度作为最佳焙烧温度。对 A_p 、 B_p 进行差热热重分析以确定前驱物最佳分解温度,结果如图 1a 和 1b 所示。从图中可以看出, A_p 、 B_p 的分解温度一致,在 $220\sim259 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内有明显的吸热峰,伴随着明显的失重。 $270 \text{ }^\circ\text{C}$ 后不再有失重发生,焙烧温度最后确定为 $270 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

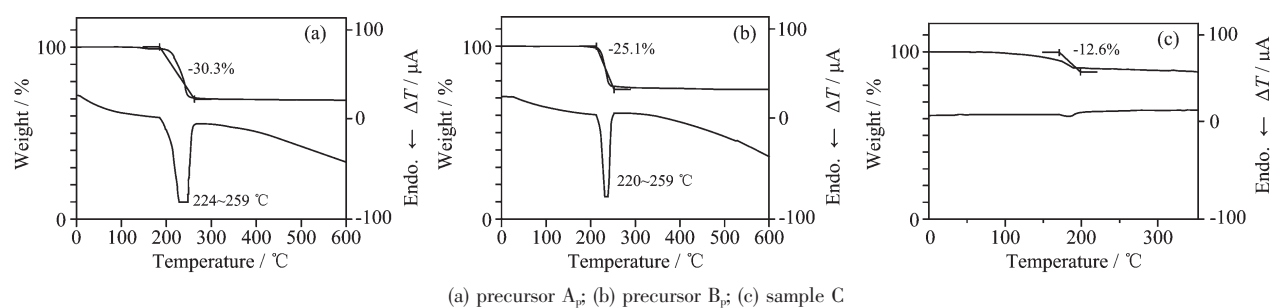
(a) precursor A_p; (b) precursor B_p; (c) sample C

图 1 前驱物及 C 的差热热重曲线

Fig.1 TG-DTA curves of the precursors and C

此外,从热重分析结果中发现,A_p、B_p的失重率分别为30.3%和25.1%,均小于Cu₂(OH)₃NO₃分解的理论失重率46.9%,同时也小于Cu(OH)₂分解的理论失重率32.7%。可以推测A_p、B_p发生部分分解。

对C进行差热热重分析如图1c所示,曲线显示,C几乎没有明显吸热峰,失重率在10%左右,结合X射线衍射试验,可判断其已充分分解为氧化铜,失重部分为吸附水。C的制备通过简单的工艺,一步得到CuO产品,减少了前驱物焙烧的过程,避免因高温烧结导致的粒径变化。

2.2 X射线衍射分析(XRD)

各样品的XRD图如图2所示。图2a为样品A、B、C的XRD分析结果,3种样品主要特征衍射峰对应2θ值完全一致,说明其具有相同物相,经与PDF卡(050661)比对,确证均为单斜晶系纯CuO。其中A结晶完好,Scherrer公式计算其粒径为25.63 nm。B和C特征衍射峰宽化现象明显,显示它们具有更小的粒径,由Scherrer公式计算的粒径分别为10.74 nm和7.57 nm。

图2b为前驱物A_p、B_p的XRD图,与PDF卡比对,主要成分为Cu₂(OH)₃NO₃的两种晶形(450594,150014),结晶性较差。其中B_p并未检出CuO特征吸收峰,270 °C条件下焙烧后可完全转化为CuO。

B_p颜色蓝灰色,这是由于表面Cu²⁺结合OH⁻后分解,有生成CuO的趋势,但XRD分析表明B_p体相仍然为Cu₂(OH)₃NO₃。根据Fajans规则^[1],推测沉淀发生的初期结合生成的Cu₂(OH)₃NO₃,沉淀质点表面易吸附能与之组成质点的离子,持续加入碱溶液,OH⁻结合在固液界面形成了一层负电荷保护膜,阻止了体相Cu₂(OH)₃NO₃的转变,在乙醇溶液环境下,表面Cu(OH)₄²⁻不断失水^[12]分解转化为非晶态的CuO。最终B获得比A更小的粒径,说明B_p的这种

部分发生分解的前驱物,有利于生成更小粒径的CuO。

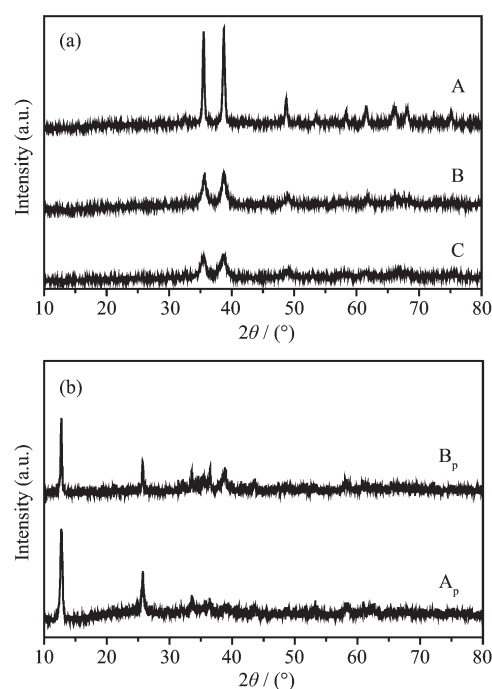
(a) Samples A, B, C; (b) Precursors A_p, B_p

图 2 纳米 CuO 产品及前驱物的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of CuO nanoparticles and their precursors

2.3 透射电镜(TEM)

得到TEM照片如图3所示。图中显示A样品颗粒呈棒状,分散均匀,平均粒径在30 nm左右;B样品颗粒分散均匀,100 kV测试电压下观察为平均粒径10 nm左右;C产品结晶形貌为规则的梭形,宽度为10~50 nm,长度达50~200 nm不等。这一结果与XRD分析结果存在一定差异。分析认为,XRD反映的是一次结晶的信息,TEM观察到的是结晶晶粒的直观反映,C产品TEM出现大尺寸的颗粒为二次结晶或者多次结晶的结果。

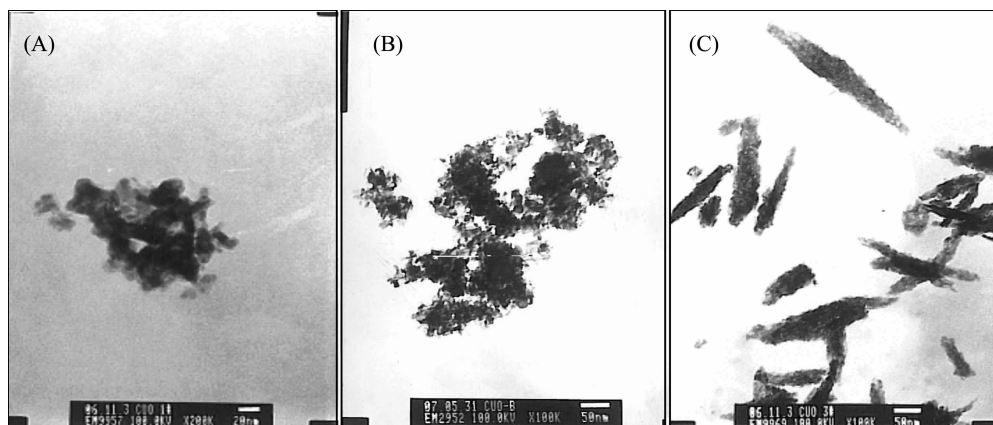


图 3 样品 A、B、C 的 TEM 照片
Fig.3 TEM images of samples A, B, C

2.4 红外吸收光谱分析(FTIR)

对所得纳米 CuO 产品及前驱物 A_p、B_p 进行红外吸收光谱分析,结果如图 4 所示。图 4a 为产品 A、B、C 的红外吸收光谱,三者在 530 cm⁻¹ 附近的 Cu-O 键伸缩振动特征峰出现精细结构,在 585 cm⁻¹ 出现 CuO 晶格振动峰特征峰峰位,A、B 发生了蓝移现象,分别蓝移了 8 cm⁻¹ 和 15 cm⁻¹,C 则发生了红移,红移 4 cm⁻¹。纳米材料红外吸收光谱的变化是量子效应、晶体场效应及表面效应等多种因素综合作用

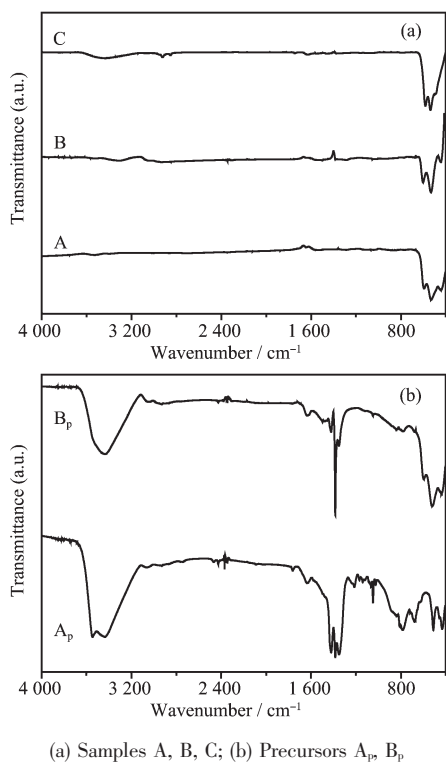
的结果^[13,14],其中量子效应使吸收峰发生蓝移;大量悬空键使吸收峰蓝移;表面效应引起的晶格膨胀使吸收峰红移;晶体场效应也使吸收峰红移。实际中纳米材料的峰位变化是这几个因素共同作用的结果,A、B、C 在红外谱图特征峰位的区别说明了它们在结构上存在差异。

图 4b 为 A_p、B_p 的红外吸收光谱。其中 A_p 在 1635.97 cm⁻¹ 存在 O-H 键弯曲震动峰,在 1384.49 cm⁻¹ 和 783.92 cm⁻¹ 有 NO₃⁻ 特征吸收峰,并发生劈裂;B_p 在 1384.46 cm⁻¹ 存在强吸收峰,发生劈裂,在 778.96 cm⁻¹ 存在较弱的吸收峰,可以判断存在 NO₃⁻,这与 XRD 分析中 A_p、B_p 均为 Cu₂(OH)₃NO₃ 一致。而 B_p 在 522.95 cm⁻¹ 和 439.09 cm⁻¹ 的精细结构,是已分解未成晶的 Cu-O 键吸收峰,有 8 cm⁻¹ 的红移。A_p、B_p 在 3300 cm⁻¹ 至 3600 cm⁻¹ 均有吸附水吸收峰。而 B_p 的 XRD 结果中并未检出 CuO 结晶相,说明该前驱体虽有部分分解,但并没有明显 CuO 结晶相。

2.5 硫化氢脱硫效能试验及比较

脱硫活性的评价是在自制的固定管式连续反应装置上进行,如图 5 所示。将制得的脱硫剂颗粒,取 0.5 g 装入长 450 mm、内径 10 mm 的石英反应器中,使之处于恒温区中部,控制炉温 25 ℃。在常压、3000 h⁻¹ 空速的条件下,通入反应混合气,控制 H₂S 的进气浓度为 1000±0.1 mg·m⁻³,每隔 10 min 对进出气样进行色谱检测。同时检测出口气体 H₂S 浓度,穿透终点定为 10 mg·m⁻³,用穿透活性时间评价脱硫剂的活性。

图 6 为 3000 h⁻¹ 空速条件下,对 A、B、C 分别进行硫化氢脱硫试验的试验结果,它们的穿透活性时



(a) Samples A, B, C; (b) Precursors A_p, B_p

图 4 纳米 CuO 产品及前驱物的 FTIR 谱图
Fig.4 FTIR spectra of CuO nanoparticles and their precursors

间分别为 28, 68, 25 h, 平均硫容分别达到 14.5%, 25.3% 和 10.7%。

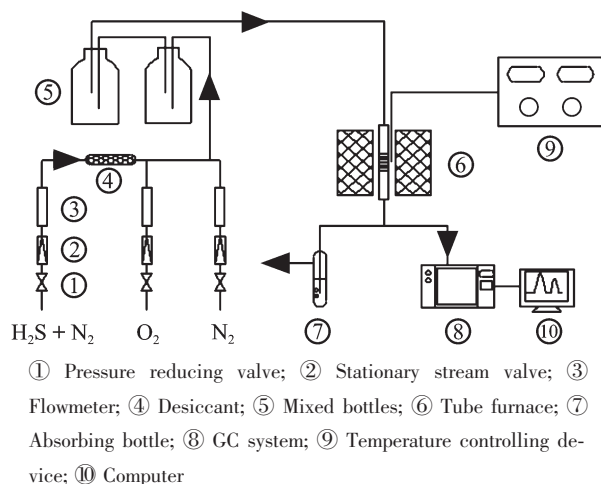


图 5 脱硫反应装置

Fig.5 Desulfurization setup

A、B 脱除硫化氢后出气浓度可达 $0.03 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 以下, 实现了精脱硫, 且脱硫效果稳定。而 C 出气 H_2S 浓度较高, 但也在 $1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 以下。粒径减少使得表面缺陷增多, 获得更多的反应活性中心, 表面原子增多, 粒径减小使比表面积增大, 活性增强, 因此 B 比 A 有更好的脱硫活性。C 活性时间和硫容都小于 B, 这说明脱硫活性除了与粒径有关, 还与结晶的晶体形态有一定关系。B 由前驱物分解而得

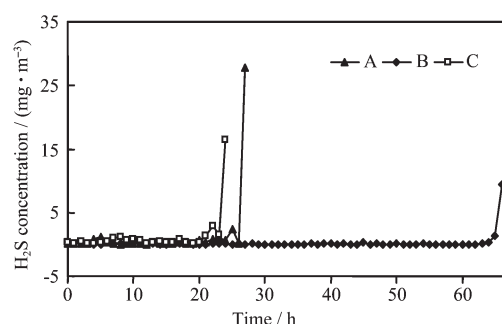


图 6 A、B、C 的活性表现

Fig.6 Desulfurization performance of A, B, C

到, 结晶形貌不定, 形成具有较高活性的结构。C 产品在结晶的后期不断地发生团聚和二次粒子生长, 脱硫活性受到影响。

2.6 CuO 脱硫剂产品优化及比较

经过活性比较, 筛选出以 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 为前驱物, 270°C 分解制备得到的 CuO 脱硫剂产品 B。该制备方法所得纳米 CuO 常温脱硫剂, 可实现稳定的脱硫效果, 具有更大的穿透硫容和活性时间。

表 1 所示为 3 种商业常温脱硫剂与试验制得的编号 B 纳米 CuO 脱硫剂的比较。可以发现, 纳米 CuO 脱硫剂除了具有高硫容和高脱硫精度外, 在高浓度和高空速条件下仍然有优异的脱硫表现, 工作条件更加宽松, 可适用于浓度变化较大, 气量变化大的脱硫应用环境。

表 1 本试验中 B 产品与国内几种常温脱硫剂性能比较

Table 1 Comparison of lab product B with some commercial available ambient temperature desulfurizing agents

Ambient temperature desulfurizing agent	Main content	H_2S concentration of the inflow / ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	Space velocity / h^{-1}	Sulfur capacity / %	H_2S concentration of the outflow / ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)
Lab product B	CuO	1 000	3 000	25.3	<0.03
T102	Active carbon	≤ 15	800~2 000	19	<0.05
KT310	ZnO	<100	1 000~2 000	10	<0.05
T703	Fe_2O_3	<100	1 000~2 000	23	<0.04

3 结 论

采用直接沉淀法, 无水乙醇作为分散剂, 以硝酸铜和氢氧化钠溶液为原料, 通过改变加碱量、改变投加顺序的方法制备得到了 3 种不同粒径、晶体形貌的纳米 CuO。对以此 3 种纳米 CuO 为材料制得的脱硫剂进行常温脱硫试验表明 3 种脱硫剂脱硫效能有一定差异。其中小粒径 CuO 具有更好的脱硫能力。纳米 CuO 脱硫剂作为常温脱硫剂的一个新品种, 具有更优异的脱硫性能, 其反应速度快, 工作硫容高, 在 $3\,000 \text{ h}^{-1}$ 空速条件, $1\,000 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 硫化氢浓

度的高强度工作条件下具有稳定的精脱硫能力, 硫容高达 25.3%。

参考文献:

- [1] LI Fen(李 芬), JIANG An-Xi(姜安玺), YU Min(余 敏), et al. *Huagong Huanbao(Environmental Protection of Chemical Industry)*, **2006**, *26*(2):115~118
- [2] JI Rong-Xin(纪容昕). *Huaxue Gongye Yu Gongcheng Jishu (Journal of Chemical Industry & Engineering)*, **2002**, *23*(1):29~33

- [3] CHENG Ji-Guang(程继光), SHANGGUAN Ju(上官炬), LI Chun-Hu(李春虎). *Shanxi Huagong(Shanxi Chemical Industry)*, **2004**,**24**(2):14~16
- [4] Ko T H, Chu H, Chaung L K. *Chemosphere*, **2005**,**58**(4):467~474
- [5] Slimane R B, Abbasian J. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2000**,**39**(5):1338~1344
- [6] Alonso L, Palacios J M, Garcia E, et al. *Fuel Processing Technology*, **2000**,**62**(1):31~44
- [7] Li Zh J, Flytzani S M. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**,**36**(1):181~196
- [8] LI Quan(李 泉), ZENG Guang-Fu(曾广赋), XI Shi-Quan(席时权). *Huaxue Tongbao(Chemistry)*, **1995**,**(6)**:29~34
- [9] SHAO Chun-Hong(邵纯红), JIANG An-Xi(姜安玺), LI Fen(李 芬), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**,**21**(8):1149~1154
- [10] WANG Wen-Liang(王文亮), LI Ding-Sheng(李东升), QIN Zhen-Ping(秦振平), et al. *Cuihua Xuebao(Chinese J. Catal.)*, **2001**,**22**(3):301~305
- [11] FENG Xu-Sheng(冯绪胜), LIU Hong-Guo(刘洪国), HAO Jing-Cheng(郝京城), et al. *Colloid Chymistry(胶体化学)*. Beijing: Chemical Industry Press, **2005**.49~57
- [12] Cao M H, Hu C W, Wang Y H, et al. *Chem. Commun.*, **2003**, **15**:1884~1888
- [13] WANG Wen-Liang(王文亮), LI Ding-Sheng(李东升), WANG Zhen-Jun(王振军), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**,**18**(8):823~826
- [14] YANG Hu-Xia(杨护霞), XIANG Jin-Zhong(项金钟), YANG Hai-Gang(杨海刚), et al. *Hongwai Jishu(Infrared Technology)*, **2005**,**27**(4):319~323