

氢氧化锆改性对 NH_3 和 SO_2 吸附性能的影响

武越^{1,2}, 赵婷^{2*}, 金彦任², 宋振超², 王德周², 赵晴², 张昊¹, 梁栋^{1*}

(1. 中北大学化学工程与技术学院, 山西太原 030051;

2. 山西新华化工有限责任公司, 山西太原 030008)

摘要:以氢氧化锆为载体,采用浸渍法将铜、钾金属活性组分负载到载体表面。通过动力管评价改性氢氧化锆吸附剂对二氧化硫、氨气的吸附性能影响。通过 XRD、FT-IR、氮气吸脱附与 XPS 等对改性材料进行表征。结果表明,改性材料的比表面积、官能团类别、衍射峰强度与位置等结构参数并未发生明显变化;金属铜、钾的引入会提升改性氢氧化锆吸附剂对氨气的吸附能力,这可从 XPS 能谱图中结合能的变化迁移得到验证。

关键词:吸附性能;金属;浸渍;氢氧化锆;氨气;二氧化硫

中图分类号:TQ116.02

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)01-0154-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.01.031

Effect of zirconium hydroxide modification on its adsorption performance for NH_3 and SO_2

WU Yue^{1,2}, ZHAO Ting^{2*}, JIN Yan-ren², SONG Zhen-chao², WANG De-zhou²,

ZHAO Qing², ZHANG Hao¹, LIANG Dong^{1*}

(1.School of Chemical Engineering and Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2.Shanxi Xinhua Chemical Co., Ltd., Taiyuan 030008, China)

Abstract: Zirconium hydroxide powder is impregnated with metal active components such as copper and potassium to prepare modified zirconium hydroxide particles. Adsorption performance of the modified zirconium hydroxide particles against sulfur dioxide and ammonia is evaluated through a power tube. The modified materials are analyzed by means of XRD, FT-IR, nitrogen adsorption-desorption and XPS characterization. Results show that the addition of potassium can promote the complexation between copper and ammonia, thereby increasing the adsorption ability of the modified materials to ammonia. However, the structural parameters of zirconium hydroxide, such as specific surface area, functional group types, and the intensity and position of diffraction peak, do not show significant changes due to modification, which can be verified by the change and migration of binding energy in XPS spectra.

Key words: adsorption performance; metal; impregnation; zirconium hydroxide; ammonia; sulfur dioxide

随着城市化和工业化进程的加快,有毒有害气体的排放量也越来越高^[1-2],其中二氧化硫、氨气等气体污染被各国环境及卫生部门确定为最受关注的环境问题之一^[3]。污染物性质不同,净化时需要不同的吸附剂,只有当吸附剂上存在差异活性位点时,才能同时吸附不同的气体,这类吸附剂也可称为广谱吸附剂。目前市场上主流的广谱吸附剂仍然是炭基材料,尤其是活性炭或负载活性组分的活性炭材料^[4]。活性炭吸附剂须通过浸渍各种活性组分,才可适宜不同污染气体的处理^[5]。但多种不同性质

活性组分在活性炭表面又存在此消彼长的制约作用,使得炭基吸附剂难以对酸碱性有害气体同时达到优异的防护效果。

氢氧化锆性质稳定、有较高的比表面积和丰富的羟基官能团,常用于吸附溶液中的氟离子、磷酸根等离子,由于其结构兼具酸碱两性特征,故可用于酸催化和碱催化合成,在多种气体防护分离方面也有优异的潜力^[6-7]。Gregory 等^[8]发现氢氧化锆对氯化氢的防护时间是普通活性炭的 1.42 倍。Peterson 等^[9]研究表明,氢氧化锆基底材料在干湿 2 种条件

收稿日期:2020-06-13;修回日期:2020-11-08

基金项目:山西省自然科学基金(201901D111171)

作者简介:武越(1992-),男,硕士研究生,研究方向为有毒有害气体吸附材料,1508235620@qq.com;梁栋(1979-),男,博士,副教授,研究方向为绿色催化,通讯联系人,liangdong@nuc.edu.cn;赵婷(1987-),女,本科,高工,研究方向为吸附材料,通讯联系人,zl870319@163.com。

下对二氧化硫的防护时间是浸渍 10% 氧化铜活性炭的 2 倍。但 Grant 等^[3]认为氢氧化锆对氨气的吸附效果较差,需要用硫酸浸泡氢氧化锆才可以提高对氨气的防护,只是浸酸的氢氧化锆会大大降低其羟基官能团含量,严重削弱其对二氧化硫的吸附。

向吸附基质表面或结构中掺入适当的金属有利于提高对 NH₃ 的吸附,如 Amanda 等^[10]在介孔 MCM-41 孔道中浸渍质量分数 20%~50% 的铜盐、锌盐,通过金属与氨气的络合达到防护氨气的能力。Blomberg 等^[11]亦通过理论计算证明过渡金属与氨之间可形成弱的配位键,有效地增强对氨气的吸附性能。为了提升氢氧化锆吸附剂对氨气的吸附能力,笔者利用硫酸铜、氯化钾改性氢氧化锆,使改性氢氧化锆吸附材料在不降低二氧化硫吸附性能的前提下显著提升对氨气的吸附性能。

1 实验部分

1.1 实验试剂

氢氧化锆粉末(分析纯),天津市大茂化学试剂厂生产;五水硫酸铜(分析纯)、氯化钾(分析纯),天津市风船化学试剂科技有限公司生产;YQ 球形活性炭,山西新华化工有限责任公司生产,0.6~1.2 mm。

1.2 改性氢氧化锆吸附剂的制备

氢氧化锆改性方法按照以下步骤进行:

(1)称量 420 g 氢氧化锆粉末,然后烘干、研磨、筛分(180~200 目)备用,所得样品标记为 Zr。

(2)配制 2.5%、5% 和 10% 的硫酸铜溶液。向 3 种不同质量分数溶液中各加入 50 g 预处理的氢氧化锆,搅拌 3 h 后过滤。将过滤所得浆料 60℃ 干燥 6 h,所得样品依次标记为 Zr-Cu1、Zr-Cu2、Zr-Cu3。

(3)配制 1.5%、3% 和 4.5% 的氯化钾溶液。向 3 种不同质量分数溶液中各加入 50 g 预处理的氢氧化锆,搅拌 3 h 后过滤。将过滤所得浆料 60℃ 干燥 6 h,所得样品依次标记为 Zr-K1、Zr-K2、Zr-K3。

(4)分别称量 2.5 g 硫酸铜与 1.5 g 氯化钾溶解到 100 mL 去离子水中,加入 50 g 预处理的氢氧化锆,搅拌 3 h 后过滤。将过滤所得浆料 60℃ 干燥 6 h,所得样品标记为 Zr-Cu/K。

(5)上述所有样品在 55~68 MPa 压力下压制成直径 12 mm 和厚度约 3 mm 的片状颗粒。然后将片状颗粒破碎,筛分至 0.6~1.2 mm 的颗粒作为测试样品。同时选择 0.6~1.2 mm 区间的球形活性炭颗

粒作为对照样品。

1.3 改性氢氧化锆吸附剂的表征

采用 ASAP2020 型全自动比表面和孔径分布测定仪对样品的孔结构进行测试。采用 Spectrum 100 傅里叶红外分析仪对样品的有机官能团分布进行分析。采用 Rigaku D/max-2550 粉末 X-射线衍射仪对样品的晶体结构进行分析测试。采用赛默飞 Kalpha 型 X 射线光电子能谱仪对样品表面元素的结合能进行分析测试。

1.4 改性氢氧化锆吸附剂的评价

采用动力管测试方法对所制备材料进行性能评估,测试气体分别为 SO₂ 和 NH₃。动力管直径为 2.0 cm,样品装填高度为 2.5 cm,动力管装填体积为 7.85 mL,入口气体流量为 1.09 L/min,测试温度为 (25±1)℃,湿度为 50%。氨气初始质量浓度为 2.1 mg/mL,穿透质量浓度为 0.025 mg/mL。二氧化硫初始质量浓度为 4.3 mg/mL,穿透质量浓度为 0.014 mg/mL。

参照危险化学品用吸附材料要求,根据上述评价方法,活性炭吸附材料需达到对氨气防护时间 ≥30 min,二氧化硫防护时间 ≥30 min。

所测样品的单位体积吸附剂的吸附容量 (Q_v , mg/mL) 为:

$$Q_v = (F \cdot C_{in} \cdot t_b) / V_a$$

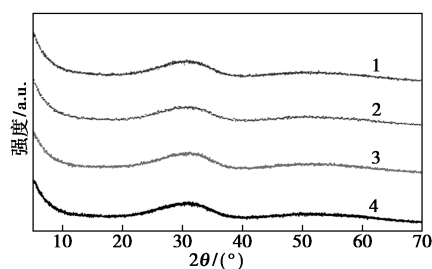
其中: F 为入口空气流量, L/min; C_{in} 为动力管吸附质的入口质量浓度, mg/L; t_b 为穿透时间, min; V_a 为动力管装填体积, mL。

2 结果与讨论

2.1 活性组分修饰对吸附剂理化结构的研究

2.1.1 X 射线粉末衍射(XRD)表征

氢氧化锆原材料与改性材料的粉末 X 射线衍射图如图 1 所示。从图 1 可以看出,氢氧化锆原材



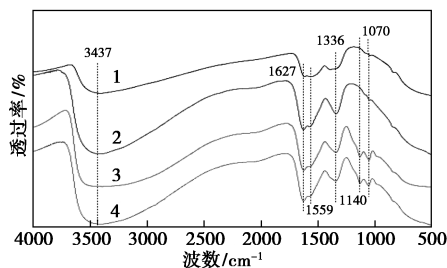
1—Zr; 2—Zr-K1; 3—Zr-Cu1; 4—Zr-Cu/K

图1 氢氧化锆及其改性吸附剂的粉末 XRD 衍射图

料在 2θ 为 30° 与 $50\sim 60^\circ$ 处有 2 个缓驼峰,是一种无定形态的吸附材料。金属浸渍改性后的氢氧化锆吸附材料在 2θ 为 30° 与 $50\sim 60^\circ$ 处具有与原材料一致的 2 个缓驼峰且没有出现其他晶相峰。表明浸渍的金属活性组分在改性氢氧化锆材料的表面及孔道内分散均匀,没有发生堆积。改性后材料整体仍为无定形态。

2.1.2 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)表征

氢氧化锆原材料与改性材料的红外光谱图如图 2 所示。由图 2 可以看出,Zr-K1 与 Zr 样品红外谱图一致并没有新峰,说明少量氯化钾的添加并不影响氢氧化锆的官能团种类,氢氧化锆在 $1\ 627\ \text{cm}^{-1}$ 与 $3\ 437\ \text{cm}^{-1}$ 处具有端羟基官能团与桥联羟基官能团^[12-14], $1\ 336\ \text{cm}^{-1}$ 为 Zr-OH 的 O—H 弯曲振动峰^[14]。添加硫酸铜的 Zr-Cu/K 与 Zr-Cu1 样品较其他 2 个吸附材料在 $1\ 140\ \text{cm}^{-1}$ 与 $1\ 070\ \text{cm}^{-1}$ 处增加了硫酸根离子的 2 个红外峰^[15-16],为硫酸铜改性氢氧化锆材料的特征峰。表明负载金属没有引起材料的其他变化。

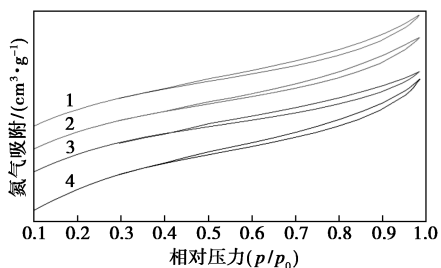


1—Zr;2—Zr-K1;3—Zr-Cu1;4—Zr-Cu/K

图 2 氢氧化锆及其浸渍材料的红外谱图

2.1.3 氮吸附表征

氢氧化锆原材料与改性材料的氮吸附等温图如图 3 所示,材料的 BET 比表面积与孔结构参数如表 1 所示。



1—Zr;2—Zr-K1;3—Zr-Cu1;4—Zr-Cu/K

图 3 样品吸附等温线

从图 3 可以看出,Zr、Zr-Cu1、Zr-K1、Zr-Cu/K 4 个样品的吸附等温线线型基本一致。从表 1 中可

表 1 样品比表面积及孔隙结构

样品名称	BET 比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔容积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm	硫酸铜 负载量/ %	氯化钾 负载量/ %
Zr	374	0.307	3.065	0	0
Zr-Cu1	394	0.298	2.842	5	0
Zr-K1	379	0.309	3.093	0	3
Zr-Cu/K	338	0.243	2.867	5	3
YQ	1096	0.367	6.446	0	0

以看出,添加金属活性组分对氢氧化锆材料的孔结构与比表面积并没有造成明显影响。同时添加铜钾金属活性组分的 Zr-Cu/K 样品较氢氧化锆原材料比表面积、孔容等稍有下降,原因是 2 种金属占据了氢氧化锆部分孔道导致的。

2.2 吸附材料对二氧化硫、氨气防护性能评价

氢氧化锆原材料与改性材料对二氧化硫、氨气的动力管穿透时间以及单位体积吸附剂的吸附容量如表 2 所示。

表 2 氨气、二氧化硫穿透时间表

样品名称	二氧化硫 防护时间/ min	氨气防 护时间/ min	单位体积吸附 剂的二氧化 硫吸附容量/ ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)	单位体积吸 附剂的氨气 吸附容量/ ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)
Zr	77	24	45.97	6.99
Zr-Cu1	76	25	45.38	7.29
Zr-Cu2	75	32	44.79	9.33
Zr-Cu3	61	26	38.81	7.58
Zr-K1	75	26	44.78	7.58
Zr-K2	100	7	59.71	2.04
Zr-K3	76	4	45.38	1.17
Zr-Cu/K	77	45	45.97	13.12
YQ	23	28	13.73	8.16

从表 2 中可以看出,硫酸铜浸渍量的升高对二氧化硫防护时间的影响较小,对氨气防护时间有 28% 的提升,但提升不明显,达不到预期防护性能的要求。随着氯化钾浸渍量的升高,对二氧化硫防护时间有一定的提升,但是氨气防护性能却下降严重。当氢氧化锆同时浸渍 2.5% 的硫酸铜与 1.5% 的氯化钾时,Zr-Cu/K 样品对氨气防护时间较 Zr 样品有 87.5% 的提升,同时 Zr-Cu/K 样品对二氧化硫的防护时间与未改性 Zr 样品防护时间一致。由此说明,

铜和钾作为活性组分都有利于二氧化硫吸附。同时添加铜会抵消钾对氨气的不利作用,钾可以协助提高铜和氢氧化锆对氨气的吸附能力。

未改性氢氧化锆与未改性球形活性炭吸附材料相比,尽管后者的比表面积与总孔容积较氢氧化锆吸附材料大2倍多,但是氢氧化锆吸附材料却具有更优异的二氧化硫、氨气防护能力。表明对于酸碱有毒有害工业气体的防护,羟基官能团的作用比孔隙的发达更重要。

2.3 改性氢氧化锆吸附材料吸附原理分析

2.3.1 Zr-Cu1与Zr-Cu/K样品氨气穿透吸附柱

自制石英管Zr-Cu1与Zr-Cu/K样品在纯氨气穿透下的吸附柱现象如图4所示。因为动力管穿透评价方法无法直观地看到氨气穿透样品过程中的现象,所以采用图4方式观察穿透现象。

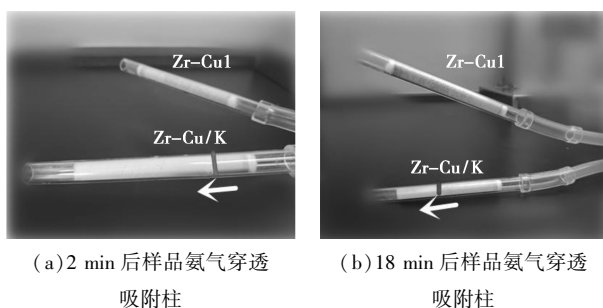
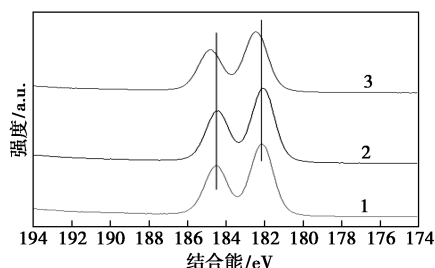


图4 Zr-Cu1与Zr-Cu/K样品氨气穿透吸附柱

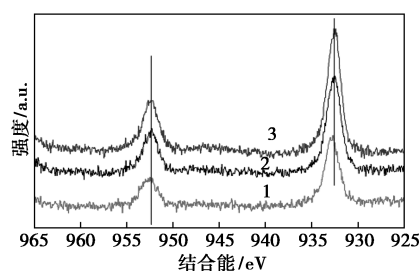
从图4中可以看到,未穿透氨气的Zr-Cu1与Zr-Cu/K样品呈现淡蓝色,但是当氨气穿透样品后,样品呈现深蓝色,原因是生成了铜铵络合物。同时,在2个样品装药量等初始条件一样的情况下,Zr-Cu1样品在15~18 min内整个吸附柱都变成深蓝色,而Zr-Cu/K样品吸附柱则在25~30 min时才缓慢变蓝。表明Zr-Cu/K样品装填柱单位体积有效金属铜金属活性位点高于Zr-Cu1样品。

2.3.2 Zr-Cu/K样品XPS分析

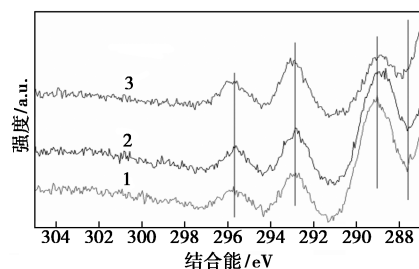
Zr-Cu/K样品以及穿透氨气、二氧化硫之后的Zr-Cu/K样品的XPS谱图及Zr3d、Cu2p、K2p轨道结合能的变化情况如图5所示。



(a)样品Zr 3d轨道XPS能谱图



(b)样品Cu2p轨道XPS能谱图



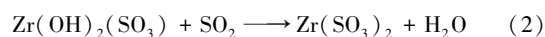
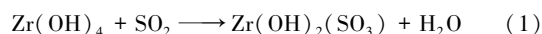
(c)样品K2p轨道XPS能谱图

1—Zr-Cu/K-NH₃; 2—Zr-Cu/K; 3—Zr-Cu/K-SO₂

图5 穿透氨气、二氧化硫前后的Zr-Cu/K样品Zr 3d、Cu2p、K2p轨道XPS能谱图

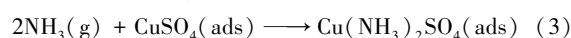
由图5中可以看出,在穿透氨气、二氧化硫之前,锆的XPS分谱图在182.18 eV和184.53 eV处出现2个峰,在吸附氨气之后,峰未向左发生明显化学位移,而在吸附二氧化硫之后向左发生了0.35 eV和0.36 eV的化学位移。这是由于吸附剂表面的锆与二氧化硫相结合而产生亚硫酸锆^[9],使得锆的电负性增强,导致其外层电子密度减小,对内层电子的屏蔽作用相应减弱,因此锆的内层电子结合能增加并发生了化学位移。

Peterson等^[9]研究了二氧化硫在多孔氢氧化锆上的反应吸附机制,提出二氧化硫与氢氧化锆上的端羟基官能团反应生成亚硫酸锆与水,生成的亚硫酸并不会被氧化成硫酸,反应式如下:



在穿透氨气、二氧化硫之前,铜的XPS分谱图在932.51 eV和952.43 eV处出现2个峰,在吸附二氧化硫之后,峰未向左发生明显化学位移,而在吸附氨气之后向左发生0.53 eV和0.35 eV的化学位移。这是由于吸附剂表面的铜与氨气相结合生成铜铵络合物,导致铜外层电子密度减小,对内层电子的屏蔽作用相应减弱,因此铜的内层电子结合能增加并发生了化学位移,从铜元素的电子层面解释了穿透氨气后样品明显变蓝现象的原因。

在穿透氨气、二氧化硫之前,钾的 XPS 分谱图在 287.53、292.83 eV 和 295.73 eV 处出现 3 个峰,在吸附氨气之后,峰并未向左发生明显化学位移且强度也没有发生明显的变化,而在吸附二氧化硫之后 287.53 eV 处的峰强度明显降低,峰也发生迁移。这是由于吸附剂表面钾作为助剂促进了二氧化硫的吸附,这与表 3 中添加钾后二氧化硫吸附能力提升较高一致。结合 Cu2p 谱图可以看出,添加铜钾的改性氢氧化锆对氨气防护能力的提升,推测其中铜与氨气形成了铜氨络合物,而钾不参与反应,只是起到催化助剂的作用,其反应式为:



因此,2 种金属组分同时添加较单一活性组分对氨气提升效果显著,原因是钾的加入可以起到助剂作用,提升硫酸铜的活性,协同增加氢氧化锆对氨气的吸附效果。进一步解释了添加铜、钾的改性氢氧化锆吸附柱比只添加硫酸铜的样品颜色变蓝更加缓慢的原因,表明 Zr-Cu/K 比 Zr-Cu1 样品具有更高的动态吸附容量。

3 结论

以氢氧化锆为基底的吸附剂虽然比表面积、热稳定性等不如活性炭基材料,但是其表面丰富的官能团使其具有比活性炭更适宜同时防护酸碱有毒有害工业气体的能力。尤其是采用添加 2.5% 硫酸铜与 1.5% 氯化钾的改性氢氧化锆吸附材料对二氧化硫防护时间达到 77 min,氨气防护时间达到 45 min,该数据是对照活性炭吸附材料评价要求的至少 1 倍以上。用 XRD、FT-IR 与氨吸脱等对材料进行表征发现,金属改性前后氢氧化锆比表面积、官能团与无定形结构的特征基本没有变化,而 XPS 的结果证实了铜元素与氨气形成络合物,钾元素对氨气吸附没有明显影响,但是会协助铜元素共同提高氢氧化锆对氨气的吸附性能。

参考文献

- [1] 刘海江,张海侠.基于主成分分析法的城市大气环境质量评价[J].中国资源综合利用,2019,37(12):141-143.
- [2] 张宣.城市大气环境治理创新模式及方法[J].环境与发展,2020,32(1):75-76.
- [3] Glover T G, Peterson G W, DeCoste J B, *et al.* Adsorption of ammonia by sulfuric acid treated zirconium hydroxide [J]. *Langmuir*, 2012, 28(28): 10478-10487.
- [4] Peterson G W, Rossin J A, Smith P B, *et al.* Effects of water on the removal of methyl bromide using triethylene diamine impregnated carbon [J]. *Carbon*, 2010, 48(1): 81-88.
- [5] Smith J W H, Westreich P, Abdellatif H, *et al.* The investigation of copper-based impregnated activated carbons prepared from water-soluble materials for broad spectrum respirator applications [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 180(1-3): 419-428.
- [6] 雷国元,刘志军,李陈君,等.多孔粒状陶瓷负载水合氧化锆吸磷材料的制备及其性能研究[J].现代化工,2012,32(1):67-71.
- [7] Kamimura Y, Endo A. CO₂ adsorption-desorption performance of mesoporous zirconium hydroxide with robust water durability [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(4): 2699-2709.
- [8] Peterson G W, Wagner G W, Keller J H, *et al.* Enhanced cyanogen chloride removal by the reactive zirconium hydroxide substrate [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(22): 11182-11187.
- [9] Peterson G W, Karwacki C J, Feaver W B, *et al.* Zirconium hydroxide as a reactive substrate for the removal of sulfur dioxide [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(4): 1694-1698.
- [10] Furtado A M B, Wang Y, Glover T G, *et al.* MCM-41 impregnated with active metal sites: Synthesis, characterization, and ammonia adsorption [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2011, 142(2-3): 730-739.
- [11] Blomberg M R A, Siegbahn P E M, Svensson M. A theoretical study of the activation of the C-H bond in ethylene by second row transition metal atoms [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1993, 115(5): 1952-1958.
- [12] Peterson G W, Rossin J A, Karwacki C J, *et al.* Surface chemistry and morphology of zirconia polymorphs and the influence on sulfur dioxide removal [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(19): 9644-9650.
- [13] Sereydych M, Bandosz T J. Effects of surface features on adsorption of SO₂ on graphite oxide/Zr(OH)₄ composites [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(34): 14552-14560.
- [14] Liu J L, Zong E M, Chen H, *et al.* Adsorption of fluoride ion by zirconia functionalized activated carbon fiber [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, 31(6): 1105-1111.
- [15] Ursescu M, Măluțan T, Ciovică S. Iron gall inks influence on papers' thermal degradation FT-IR spectroscopy applications [J]. *European Journal of Science & Theology*, 2009, 5(3): 71-84.
- [16] Valerio I, Daniela P, Maria C C. CuO_x/sulphated-ZrO₂, in situ sulphated-CuO_x/ZrO₂, and CuSO₄/ZrO₂ as catalysts for the abatement of NO with C₃H₆ in the presence of excess O₂ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 39(2): 115-124. ■