



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111663148 B

(45) 授权公告日 2021.06.25

(21) 申请号 202010528603.4

KR 20180036868 A,2018.04.10

(22) 申请日 2020.06.11

CN 106075438 A,2016.11.09

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 102509803 A,2012.06.20

申请公布号 CN 111663148 A

CN 109434130 A,2019.03.08

(43) 申请公布日 2020.09.15

张正阳 等.“二氧化硫膜电解制备硫磺机理与应用研究”.《有色金属(冶炼部分)》.2020,

(73) 专利权人 中南大学

张正阳 等.“电化学方法处理二氧化硫研究进展”.《有色金属(冶炼部分)》.2020,

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

杨本涛 等.“二氧化硫还原回收单质硫技术研究及进展”.《硫酸工业》.2019,

(72) 发明人 刘恢 刘旭东 沈锋华 柴立元

Fornes, J. P.等.“Production of colloidal sulphur from reduction of sulphur dioxide by contact deposition with 304 stainless steel”.《ELECTROCHIMICA ACTA》.2019,

朱芳芳 向开松 谢小峰 闵小波
杨志辉 李青竹 王海鹰 唐崇俭
王庆伟

Fornes, J. P.等.“Cathode depassivation using ultrasound for the production of colloidal sulphur by reduction of sulphur dioxide”.

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所(普通合伙) 43114

代理人 张伟 魏娟

《ELECTROCHIMICA ACTA》.2016,

(51) Int.Cl.

C25B 1/00 (2021.01)

C25B 11/042 (2021.01)

C25B 11/075 (2021.01)

Fornes, JP等.“Electrochemical conversion of sulfur dioxide with a rotating cylinder electrode working as anode or cathode”.《JOURNAL OF CHEMICAL TECHNOLOGY AND BIOTECHNOLOGY》.2016,

(56) 对比文件

CN 109819979 A,2019.05.31

CN 107720707 A,2018.02.23

CN 1762590 A,2006.04.26

CN 109395712 A,2019.03.01

EP 2704239 A1,2014.03.05

审查员 睦乐萍

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种防止电催化还原二氧化硫过程中单质硫对电极表面黏附的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种防止电催化还原二氧化硫过程中单质硫对电极表面黏附的方法。电催化还原过程采用三电极体系,三电极体系的阴阳极室采用质子膜隔开,阴极室内的电解液为添加了表面活性剂的二氧化硫吸收液,阳极室内的电解液为Na₂SO₄/H₂SO₄混合溶液,以铅等金属电极作为工作电极,Pt作为对电极,饱和甘汞电极作为

参比电极,通过电催化还原后,从阴极室内的电解液中析出单质硫颗粒,该方法主要通过加入表面活性剂解决二氧化硫电催化还原过程中析出的单质硫在电极表面黏附的问题。该方法不但能高效电催化还原二氧化硫生成单质硫,且能够有效杜绝单质硫对电极表面的毒化,且流程短操作简单,无二次污染,有利于工业化应用。

CN 111663148 B

1. 一种防止电催化还原二氧化硫过程中单质硫对电极表面黏附的方法,其特征在于:电催化还原过程采用三电极体系,所述三电极体系的阴极室和阳极室采用质子膜隔开,阴极室内的电解液为添加了表面活性剂的二氧化硫吸收液,阳极室内的电解液为 $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 混合溶液,以金属电极作为工作电极,Pt作为对电极,饱和甘汞电极作为参比电极,通过电催化还原后,从阴极室内的电解液中析出单质硫颗粒;

所述表面活性剂为异丙醇、十二烷基苯磺酸钠、聚乙烯吡咯烷酮中至少一种;

所述表面活性剂在二氧化硫吸收液中的添加浓度为0.1~5g/L;

电催化还原过程中调节阴极室内的电解液的 $\text{pH}<2$ 。

2. 根据权利要求1所述的一种防止电催化还原二氧化硫过程中单质硫对电极表面黏附的方法,其特征在于:所述二氧化硫吸收液为二氧化硫水吸收液或二氧化硫碱性吸收液。

3. 根据权利要求1所述的一种防止电催化还原二氧化硫过程中单质硫对电极表面黏附的方法,其特征在于:所述金属电极为铅电极、铜电极或钛电极。

4. 根据权利要求1所述的一种防止电催化还原二氧化硫过程中单质硫对电极表面黏附的方法,其特征在于:电催化还原过程中控制温度在室温以上。

5. 根据权利要求1所述的一种防止电催化还原二氧化硫过程中单质硫对电极表面黏附的方法,其特征在于:电催化还原过程中控制还原电位为 $-0.6\text{V}\sim-1.2\text{V}$,相对于饱和甘汞电极。

一种防止电催化还原二氧化硫过程中单质硫对电极表面黏附的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种二氧化硫电催化还原合成单质硫的方法,具体涉及一种利用表面活性剂来防止电催化还原二氧化硫过程中生成的单质硫对电极表面黏附的方法,属于有色冶炼烟气回收有用资源技术领域。

背景技术

[0002] 基于环境保护以及资源循环使用的理念,目前对于大气污染的研究已逐渐着重于将污染物如何资源化利用的方向。对于二氧化硫污染气体的资源化利用,主要为通过氧化制备硫酸或者通过还原制备硫磺。随着我国硫磺需求量的增大,如何将二氧化硫简单有效的转化为单质硫的技术得到了持续的关注与发展。电催化还原二氧化硫生成单质硫由于反应条件温和,低能耗、操作简单,是一种很有应用前景的方法,但是现有技术中涉及的电还原催化剂普遍存在催化还原效率低的问题,且电催化还原二氧化硫在阴极还原生成单质硫过程中,由于硫本身容易和电极材料粘附,导致电极有效面积减少,长时间连续电解后会导导致电解效率大幅降低,这是目前实现有色冶炼烟气中高浓度SO₂电催化还原过程急需解决的技术问题。

发明内容

[0003] 针对现有的二氧化硫电催化转化成单质硫的方法存在催化效率低,以及单质硫在电极表面黏附从而毒化电极等缺陷,本发明的目的是在于提供一种对二氧化硫具有高电催化还原效率,且能够有效防止还原生成的单质硫黏附毒化电还原催化剂的方法,且该方法可在常温常压下实施,操作简单,可大幅降低能耗,有利于推广应用。

[0004] 为了实现上述技术目的,本发明提供了防止电催化还原二氧化硫过程中单质硫对电极表面黏附的方法,电催化还原过程采用三电极体系,所述三电极体系的阴极室和阳极室采用质子膜(杜邦N117)隔开,阴极室内的电解液为添加了表面活性剂的二氧化硫吸收液,阳极室内的电解液为Na₂SO₄/H₂SO₄混合溶液,以金属电极(铅、铜、钛等)作为工作电极,Pt作为对电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,通过电催化还原后,从阴极室内的电解液中析出单质硫颗粒。还原电压控制在-0.6V~-1.2V。

[0005] 优选的方案,所述表面活性剂为异丙醇、十二烷基苯磺酸钠、聚乙烯吡咯烷酮中至少一种。通过采用优选的表面活性剂,能够减少二氧化硫电催化还原生成的单质硫在电催化还原电极表面的粘附,从而显著减弱单质硫对电极的毒化作用。

[0006] 优选的方案,所述表面活性剂为在二氧化硫吸收液中的添加浓度为0.1~5g/L。

[0007] 优选的方案,所述二氧化硫吸收液为二氧化硫水吸收液或二氧化硫碱性吸收液。二氧化硫的水吸收液主要为H₂SO₃溶液,二氧化硫碱性吸收液如亚硫酸氨溶液、亚硫酸钾溶液、亚硫酸钠溶液等,这些吸收液都适用于本发明的技术方案。

[0008] 优选的方案,所述金属电极为铅电极、铜电极或钛电极。通过选择合适的金属电极

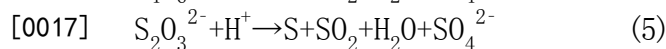
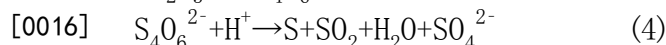
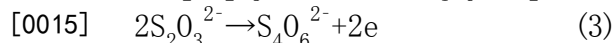
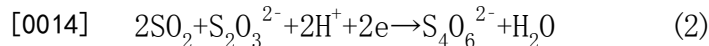
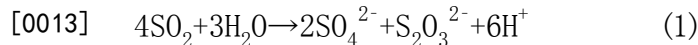
作为电催化还原催化剂能够明显提高二氧化硫的电催化还原效率。特别是在采用铅电极作为电催化还原催化剂时,对二氧化硫的电催化还原效率远优于铜电极和钛电极。

[0009] 优选的方案,电催化还原过程中控制二氧化硫吸收液的pH<2。控制pH小于2的酸性环境有利于二氧化硫的电催化还原过程的进行,如果pH高于2则二氧化硫的电催化还原过程难以进行,可以借助无机酸调节pH至小于2。

[0010] 优选的方案,电催化还原过程中控制温度在室温以上。二氧化硫的电催化还原过程在室温下即可以顺利进行。

[0011] 优选的方案,电催化还原过程中控制还原电位为-0.6V~-1.2V(相对于饱和甘汞电极)。还原电位在-0.6V~0V条件下电解过程难以获得单质硫,而还原电位在超过-1.2V条件下,电解过程析氢反应严重,大幅降低了还原单质硫的法拉第效率。

[0012] 本发明通过电催化还原二氧化硫生成单质硫的路径:首先,二氧化硫在反应过程中生成硫代硫酸根($S_2O_3^{2-}$), $S_4O_6^{2-}$ 是 SO_2 和硫代硫酸根(eq.1)的反应产物,其次, $S_4O_6^{2-}$ 可通过 $S_2O_3^{2-}$ (eq.3)的氧化还原反应生成,结合以上两种反应路径,可以推测 $S_2O_3^{2-}$ 是 $S_4O_6^{2-}$ 的前驱体;因为在低pH下,硫代硫酸盐和连四硫酸根很容易转化为单质硫,可推测该体系中的反应路径如方程式4和式5所示。 $S_2O_3^{2-}$ 和 $S_4O_6^{2-}$ 是反应的中间产物,而铅(铜、钛等)电极主要用于中间产物的形成过程中,加快电子的转移。



[0018] 相对现有技术,本发明的技术方案带来的有益效果:

[0019] 1) 本发明技术方案通过采用金属电极(铅、铜、钛等)对电催化还原二氧化硫或亚硫酸根离子生成单质硫具有较高的活性,可以有效回收有色冶炼烟气中高浓度二氧化硫气体中的硫资源,转化成价值较高的单质硫,不但解决了环境污染问题,还产生了经济价值;

[0020] 2) 本发明技术方案通过使用了表面活性剂来减少二氧化硫电催化还原生成的单质硫在电极表面的粘附,以解决单质硫在电极表面的黏附而毒化电极的技术问题。

[0021] 3) 本发明的技术方案可以在室温及常压下实现二氧化硫吸收液的转化,反应条件温和,能耗低,有利于工业化应用。

[0022] 4) 本发明的技术方案采用电催化还原的方式,具有反应高效的特点。

附图说明

[0023] 【图1】为不同表面活性剂的加入对i-t曲线的影响对比。

[0024] 【图2】为加入表面活性剂前后电极表面SEM图。

[0025] 【图3】为加入不同浓度的表面活性剂对i-t曲线的影响对比。

[0026] 【图4】为不同电极在较低过电势时的电流密度及析氢电位。

具体实施方式

[0027] 以下结合实施例旨在进一步说明本发明内容,而非限制本发明权利要求保护的范

围。

[0028] 以下实施例中的二氧化硫吸收液采用三电极体系进行电催化还原。三电极体系的阴极室和阳极室采用杜邦N117质子膜隔开,阴极室内电解液为二氧化硫吸收液,阳极室内电解液 $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 混合溶液,金属片作为工作电极,Pt作为对电极,SCE作为参比电极。

[0029] 以下实施例中未特殊说明,采用的化学试剂均为常规市售产品,为分析纯试剂。

[0030] 实施例1

[0031] 分析纯亚硫酸钠,无表面活性剂。

[0032] 将50mL一定配比的水、亚硫酸钠(0.08mol/L)、混合均匀后取至阴极室中作为阴极电解液,50mL无水硫酸钠的水溶液作为阳极电解液,铅片作为工作电极,Pt作为对电极,SCE作为参比电极。进行电化学性能测试。过程中选取-0.8V电解电位,控制电解电量相同(400C),亚硫酸根浓度为0.08mol/L,采用硫酸调节阴阳极电解室pH至0.5,搅拌速度1000rpm,测试电流密度-时间曲线(i-t曲线)。i-t曲线斜率为0.09。

[0033] 实施例2

[0034] 将50mL一定配比的水、亚硫酸钠(0.08mol/L)、5%异丙醇溶液(0.01mol/L)混合均匀后取至阴极室中作为阴极电解液,50mL无水硫酸钠的水溶液作为阳极电解液,铅片作为工作电极,Pt作为对电极,SCE作为参比电极,进行电化学性能测试。过程中选取-0.8V电解电位,控制电解电量相同(400C),亚硫酸根浓度为0.08mol/L,采用硫酸调节阴阳极电解室pH至0.5,搅拌速度1000rpm,测试电流密度-时间曲线(i-t曲线)。可将i-t曲线斜率由0.09降至0.06。

[0035] 实施例3

[0036] 将50mL一定配比的水、亚硫酸钠(0.08mol/L)、0.3g/L聚乙烯吡咯烷酮(PVP)混合均匀后取至阴极室中作为阴极电解液,50mL无水硫酸钠的水溶液作为阳极电解液,铅片作为工作电极,Pt作为对电极,SCE作为参比电极,进行电化学性能测试。过程中选取-0.8V电解电位,控制电解电量相同(400C),亚硫酸根浓度为0.08mol/L,采用硫酸调节阴阳极电解室pH至0.5,搅拌速度1000rpm,测试电流密度-时间曲线(i-t曲线)。可将i-t曲线斜率由0.09降至0.05。

[0037] 实施例4

[0038] 分析纯亚硫酸钠,表面活性剂选用0.01mol/L十二烷基苯磺酸钠(SDBS)。

[0039] 将50mL一定配比的水、亚硫酸钠(0.08mol/L)、0.01mol/L十二烷基苯磺酸钠(SDBS)混合均匀后取至阴极室中作为阴极电解液,50mL无水硫酸钠的水溶液作为阳极电解液,铅片作为工作电极,Pt作为对电极,SCE作为参比电极,进行电化学性能测试。过程中选取-0.8V电解电位,控制电解电量相同(400C),亚硫酸根浓度为0.08mol/L,采用硫酸调节阴阳极电解室pH至0.5,搅拌速度1000rpm,测试电流密度-时间曲线(i-t曲线)。可将i-t曲线斜率由0.09降至0.03。

[0040] 实施例5

[0041] 分析纯亚硫酸钠,表面活性剂选用四种不同浓度的十二烷基苯磺酸钠(SDBS)。

[0042] 将50mL一定配比的水、亚硫酸钠(0.08mol/L)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)(0.01mol/L,0.0075mol/L,0.005mol/L,0.0025mol/L)混合均匀后取至阴极室中作为阴极电解液,50mL无水硫酸钠的水溶液作为阳极电解液,铅片作为工作电极,Pt作为对电极,SCE

作为参比电极,进行电化学性能测试。过程中选取-0.8V电解电位,控制电解电量相同(400C),亚硫酸根浓度为0.08mol/L,采用硫酸调节阴阳极电解室pH至0.5,搅拌速度1000rpm,测试电流密度-时间曲线(i-t曲线)。对其进行线性拟合后得到斜率分别为0.0056、0.0053、0.0055、0.0056,这些斜率之间差值较小,表明在一定的时间内各SDBS浓度对电流的衰减情况影响差别不大,即较小浓度的SDBS对电极表面硫的粘附也有着良好的抑制效果,因此在后续的实验中,将SDBS的添加量控制在0.0025mol/L。

[0043] 实施例6

[0044] 分析纯亚硫酸钠,还原电压-0.8V,pH=0.25,表面活性剂选用0.01mol/L十二烷基苯磺酸钠(SDBS)。

[0045] 将50mL一定配比的水、亚硫酸钠(0.08mol/L)、表面活性剂(0.01mol/L十二烷基苯磺酸钠)混合均匀后取至阴极室中作为阴极电解液,50mL无水硫酸钠的水溶液作为阳极电解液,铅片作为工作电极,Pt作为对电极,SCE作为参比电极,采用硫酸调节阴阳极电解室pH=0.25,固定好电极并拧紧密封盖。还原电压-0.8V,常温水循环冷却,30min后停止电解,有单质硫生成。电解得到乳白色或乳黄色悬浊液。将悬浊液转移至烧杯,70~80℃恒温水浴。一段时间后,溶液中固体小颗粒团聚,溶液变澄清。之后对溶液进行抽滤,得到固体产物,60℃下烘干至恒重,法拉第效率83.5%。

[0046] 实施例7

[0047] 不同电极的电催化性能以及电催化选择性能的比较。主要比较不同电极在较低过电势时的电流密度及析氢电位。电解实验中将铅、钛及铜以分别作为阴极,阴极室内电解液为0.08mol/L Na_2SO_3 及0.5mol/L H_2SO_4 混合溶液,阳极室内电解液为0.08mol/L Na_2SO_4 及0.5mol/L H_2SO_4 混合溶液,调节两电解室pH至0.5,对溶液进行线性伏安测试,结果如图4所示。铅、钛电解时起始电位无明显差别,约为-0.4V(相对于SCE),在更负的电位上,Pb电极体系中还原峰电流相较于钛和玻碳电极有明显的增强,表明Pb具有较好的催化性能。Cu表现出较小的起始还原电位,但在低电位下Cu的析氢反应同样剧烈,且 SO_2 在铜电极表面的催化还原反应电势窗口窄(-0.5~-0.75V vs. SCE),而Pb电极的析氢电位明显高于Ti、Cu等,且 SO_2 还原的电位窗口更广,有利于通过控制电位实现对析氢反应的抑制与 SO_2 还原效率的提升,是较好的 SO_2 电还原催化阴极材料。

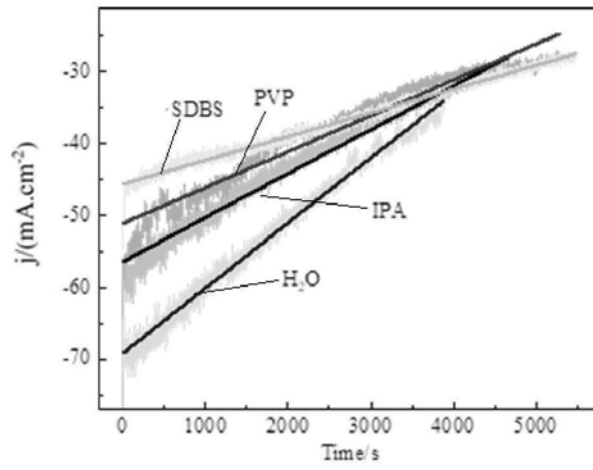


图1

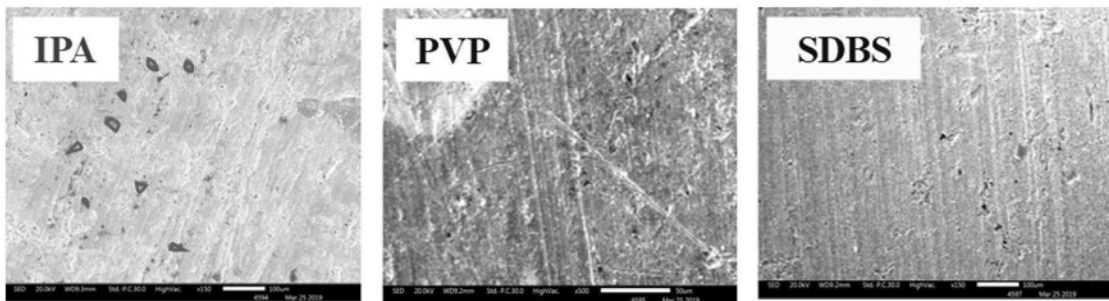
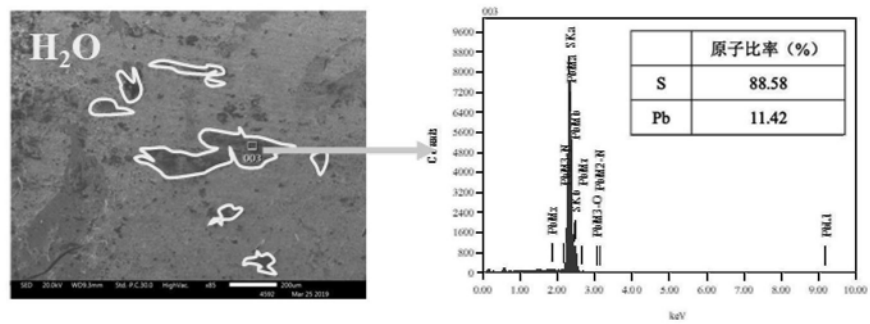


图2

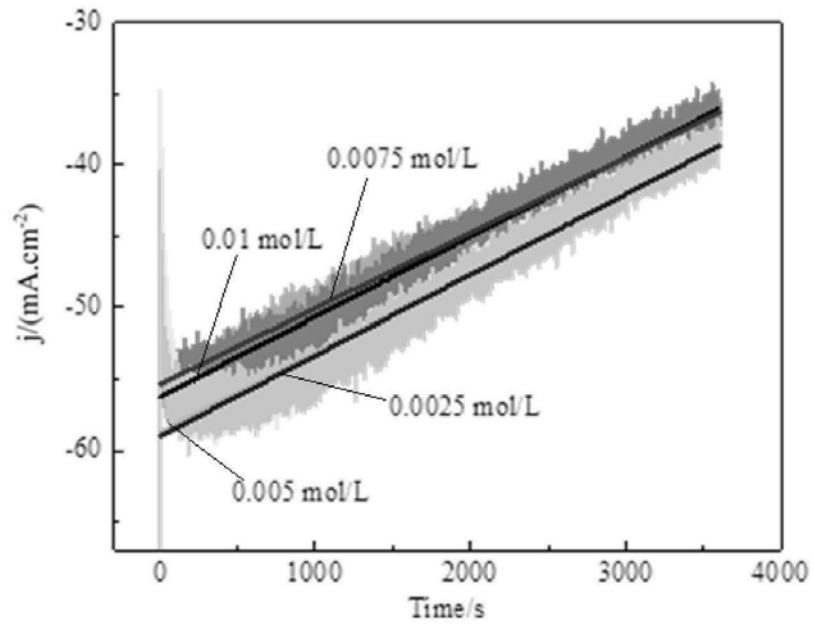


图3

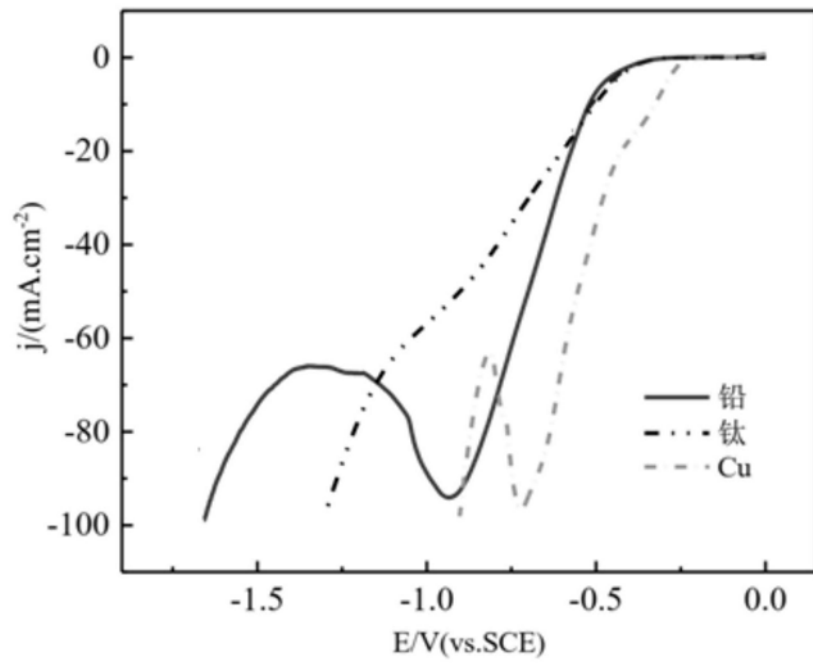


图4