



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105862063 B

(45)授权公告日 2018.07.24

(21)申请号 201610382153.6

(22)申请日 2016.06.02

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105862063 A

(43)申请公布日 2016.08.17

(73)专利权人 复旦大学
地址 200433 上海市杨浦区邯郸路220号

(72)发明人 张立武 韩瑾

(74)专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司
31200
代理人 陆飞 陆尤

(51)Int. Cl.
C25B 1/04(2006.01)
C25B 1/14(2006.01)
C25B 11/06(2006.01)
B01D 53/86(2006.01)
B01D 53/50(2006.01)

(56)对比文件

CN 101955193 A, 2011.01.26,
CN 102949991 A, 2013.03.06,
US 2007/0007147 A1, 2007.01.11,
JP 特開2011-208182 A, 2011.10.20,
WO 2009/026640 A1, 2009.03.05,
D.V.Sviridov等. “photoelectrochemical oxidation of sulphur dioxide on a polyaniline-modified n-Si/ITO electrode”. 《Solar energy materials and solar cells》. 1995, 第39卷第49-53页.

邱桃玉等. “钒酸铋研究新进展”. 《精细化工中间体》. 2015, 第45卷(第2期), 第8-12页.

王增华等. “二氧化硫水溶液光合成硫酸和放氢研究”. 《厦门大学学报自然科学版》. 1983, 第22卷(第4期), 第492-498页.

审查员 张建英

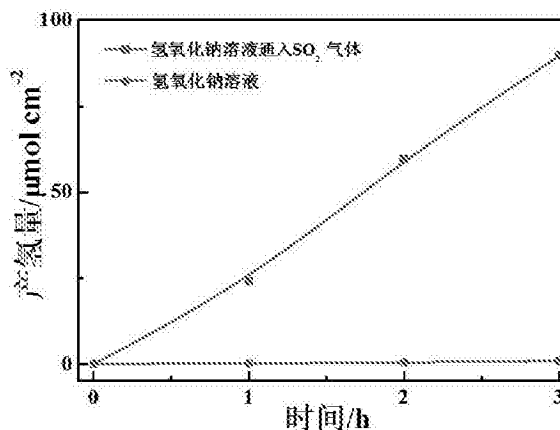
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

一种回收处理二氧化硫同时制氢的方法

(57)摘要

本发明属于环保及能源技术领域,具体涉及一种回收处理二氧化硫同时制氢的方法。本发明方法是:在锅炉燃煤烟气除尘后,将烟气通入光电化学除硫产氢体系中,该光电化学除硫产氢体系是利用氢氧化钠为电解质,铂丝电极为阴极,负载钒酸铋的FTO导电玻璃为光阳极。除硫产氢的过程即将二氧化硫气体通入该反应体系中,通过光电化学过程,在阳极发生亚硫酸根的氧化,在阴极发生水的还原产生氢气。与现有脱硫技术相比,本发明的脱硫方法不仅脱硫效率高,且利用了光电化学原理原位制备得到绿色能源氢气,高效利用了传统脱硫方法产生的能量转换,该法商业价值高,设备简单,处理能耗低。



1. 一种回收处理二氧化硫同时制氢的方法,其特征在于,将二氧化硫气体通入氢氧化钠为电解质,铂丝电极为阴极,负载钒酸铋的FTO导电玻璃为光阳极的光电催化反应装置中,通过光电催化作用处理二氧化硫并产氢;其中:

所述的氢氧化钠电解质溶液浓度为: $0.0001 - 5 \text{ mol L}^{-1}$;

所述的二氧化硫气体浓度为 $1 - 500 \text{ ppm}$;

具体操作步骤如下:

A、催化剂的制备:将 $0.001 - 50 \text{ mmol Bi (NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与 $0.001 - 50 \text{ mmol NH}_4\text{VO}_3$ 溶解于硝酸溶液中,并加入无水乙醇,得到钒酸铋前驱体溶液;将钒酸铋前驱体溶液通过滴涂法负载在FTO导电玻璃表面;在 $40 - 100^\circ\text{C}$ 下烘干,然后于 $350 - 600^\circ\text{C}$ 煅烧 $1 - 4 \text{ h}$,升温速率为 $1 - 5^\circ\text{C min}^{-1}$;最后,自然冷却降温至室温,即得到钒酸铋催化剂;

B、在光电催化装置中,加入浓度为 $0.0001 - 5 \text{ mol L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液作为电解质溶液,以铂丝电极为阴极,负载钒酸铋的FTO导电玻璃为光阳极;通入 $1 - 500 \text{ ppm}$ 的二氧化硫气体于装置中;通过光电催化作用,在阳极将二氧化硫与氢氧化钠形成的亚硫酸钠氧化得到硫酸钠,在阴极则将水进行还原得到氢气。

一种回收处理二氧化硫同时制氢的方法

技术领域

[0001] 本发明属于环保及能源技术领域,具体涉及一种回收处理二氧化硫同时制氢的方法。

背景技术

[0002] 来自石油精炼、燃烧化石燃料及化工行业所排放的二氧化硫已成为大气最重要的污染物之一。二氧化硫所具有的酸性气体特性使得在大气中易形成硫酸盐气溶胶,进而导致酸沉降,如酸雨等,这会对空气、土壤、水等生态环境污染问题及对人类健康产生严重的危害。因此,有效地控制烟气中二氧化硫的排放已成为各国相关研究人员关注的重点。

[0003] 目前最常用的脱硫方法就是碱液吸收法。通过将二氧化硫气体与氢氧化钠溶液等充分吸收得到亚硫酸钠溶液,再经过氧化得到硫酸钠溶液后进一步利用制备饲料、干燥剂等。传统碱液脱硫成本高、设备腐蚀严重,尤其是亚硫酸钠溶液转换过程中的能量损失很大。因此,开发一种有效提高脱硫效率且能够充分利用能量损失的方法具有很重要的意义。

[0004] 本发明将锅炉燃煤除尘后的二氧化硫通入光电化学反应装置中。该装置中电解质为氢氧化钠溶液,阴极为铂丝电极,光阳极为负载钒酸铋的FTO导电玻璃。通过光电催化作用,由于亚硫酸根的氧化电位(0.92 V vs. RHE)较水的氧化电位(1.23 V vs. RHE)更低,故在阳极将二氧化硫与氢氧化钠形成的亚硫酸钠氧化得到硫酸钠,在阴极则将水进行还原得到氢气。

发明内容

[0005] 本发明提供一种回收处理二氧化硫同时制氢的方法,其目的在于,一方面有效提高传统脱硫技术的脱除效率及有效利用脱硫过程中能量损失得到氢气;另一方面提供一种低成本、简单易行的回收处理二氧化硫同时制氢的方法思路。

[0006] 本发明提供的回收处理二氧化硫同时制氢的方法,是将二氧化硫通入氢氧化钠溶液为电解质,铂丝电极为阴极,负载钒酸铋的FTO导电玻璃为光阳极的光电催化反应装置中,通过光电催化作用处理二氧化硫并产氢。由于亚硫酸根的氧化电位(0.92 V vs. RHE)较水的氧化电位(1.23 V vs. RHE)更低,故在阳极将二氧化硫与氢氧化钠形成的亚硫酸钠氧化得到硫酸钠,在阴极则将水进行还原得到氢气。

[0007] 进一步,所述的氢氧化钠电解质溶液浓度优选为:0.0001 - 5 mol L⁻¹。

[0008] 进一步,所述的二氧化硫气体浓度优选为1 - 500 ppm。

[0009] 本发明提供的回收处理二氧化硫同时制氢的方法,具体操作步骤如下:

[0010] A、催化剂的制备:将0.001- 50mmol Bi(NO₃)₃·5H₂O与0.001- 50mmol NH₄VO₃溶解于硝酸溶液(V_{硝酸}:V_水=1-5)中,并加入无水乙醇,得到钒酸铋前驱体溶液;将钒酸铋前驱体溶液通过滴涂法负载在FTO导电玻璃表面;在40 - 100 °C下烘干,然后于350 - 600 °C煅烧1 - 4 h,升温速率为1 - 5 °C min⁻¹;最后,自然冷却降温至室温,即得到钒酸铋催化剂;

[0011] B、在光电催化装置中,加入浓度为0.0001 - 5 mol L⁻¹氢氧化钠溶液作为电解质

溶液,以铂丝电极为阴极,负载钒酸铋的FTO导电玻璃为光阳极;通入1 - 500 ppm的二氧化硫气体于装置中;通过光电催化作用,由于亚硫酸根的氧化电位(0.92 V vs. RHE)较水的氧化电位(1.23 V vs. RHE)更低,故在阳极将二氧化硫与氢氧化钠形成的亚硫酸钠氧化得到硫酸钠,在阴极则将水进行还原得到氢气。

[0012] 进一步,所述的氢氧化钠电解质溶液浓度优选为:0.75 - 5 mol L⁻¹。

[0013] 进一步,所述的二氧化硫气体浓度优选为200 - 500 ppm。

[0014] 与现有技术相比,本发明的优点有:

[0015] (1)有效地提高了二氧化硫的脱除效率;

[0016] (2)除硫过程的同时实现了产氢,实现变废为宝、充分利用能量转换的目的;

[0017] (3)反应条件适宜,可操作性强。

附图说明

[0018] 图1为本发明光电催化体系对有/无通入二氧化硫时所得的产氢量。

具体实施方式

[0019] 下面将结合具体实例,对本发明做进一步的说明阐述,但本发明的实施方法不限于此。

[0020] 实施例1

[0021] A. 催化剂的制备:将0.5 mmol Bi(NO₃)₃·5H₂O与0.5 mmol NH₄VO₃溶解于硝酸溶液(V_{硝酸}:V_水=1)中,并加入无水乙醇,得到钒酸铋前驱体溶液。将钒酸铋前驱体溶液通过滴涂法负载在FTO导电玻璃表面。在60 °C下烘干后,于350 °C煅烧1 h,升温速率为5 °C min⁻¹,自然冷却降温至室温后得到钒酸铋催化剂;

[0022] B. 在光电催化装置中,加入浓度为0.0001 mol L⁻¹氢氧化钠溶液作为电解质溶液,铂丝电极为阴极,负载钒酸铋的FTO导电玻璃为光阳极。通入1 ppm的二氧化硫气体于装置中。在光电催化作用下,测试上述实验的产氢量。

[0023] 实施例2

[0024] A. 催化剂的制备:将0.001mmol Bi(NO₃)₃·5H₂O与0.001mmol NH₄VO₃溶解于硝酸溶液(V_{硝酸}:V_水=3)中,并加入无水乙醇,得到钒酸铋前驱体溶液。将钒酸铋前驱体溶液通过滴涂法负载在FTO导电玻璃表面。在40 °C下烘干后,于500 °C煅烧4 h,升温速率为1 °C min⁻¹,自然冷却降温至室温后得到钒酸铋催化剂;

[0025] B. 在光电催化装置中,加入浓度为0.75 mol L⁻¹氢氧化钠溶液作为电解质溶液,铂丝电极为阴极,负载钒酸铋的FTO导电玻璃为光阳极。通入200 ppm的二氧化硫气体于装置中。在光电催化作用下,测试上述实验的产氢量。

[0026] 实施例3

[0027] A. 催化剂的制备:将20mmol Bi(NO₃)₃·5H₂O与20mmol NH₄VO₃溶解于硝酸溶液(V_{硝酸}:V_水=5)中,并加入无水乙醇,得到钒酸铋前驱体溶液。将钒酸铋前驱体溶液通过滴涂法负载在FTO导电玻璃表面。在100 °C下烘干后,于600 °C煅烧3 h,升温速率为2 °C min⁻¹,自然冷却降温至室温后得到钒酸铋催化剂;

[0028] B. 在光电催化装置中,加入浓度为5 mol L⁻¹氢氧化钠溶液作为电解质溶液,铂丝

电极为阴极,负载钨酸铋的FTO导电玻璃为光阳极。通入500 ppm的二氧化硫气体于装置中。在光电催化作用下,测试上述实验的产氢量。

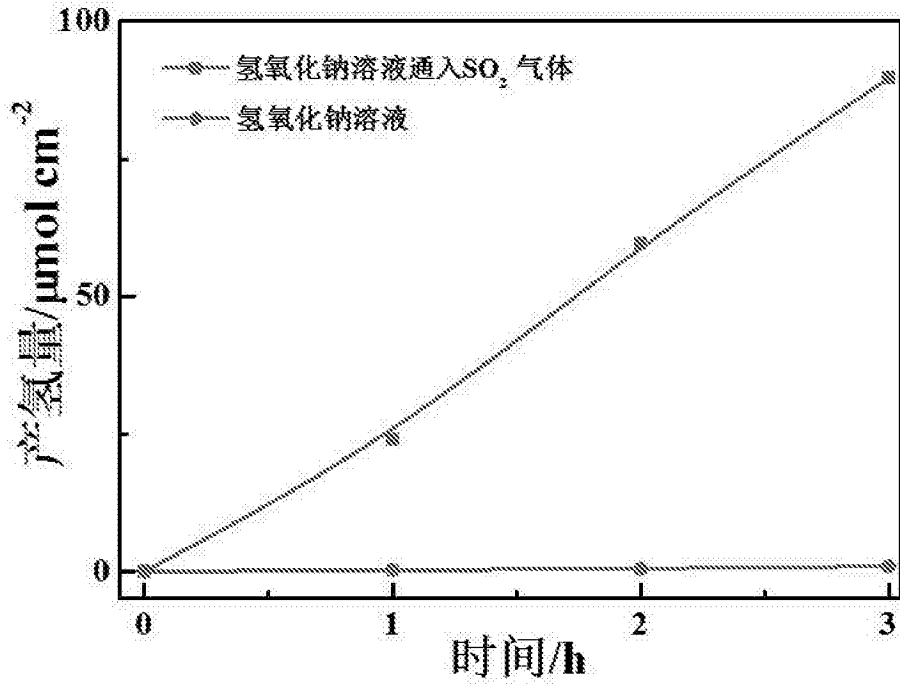


图1