

金属负载型催化剂对烟气脱硫性能的影响*

张 蕾¹ 张 磊² 金大瑞¹ 董玮恒¹ 李 晨¹ 郭 颂¹ 梁可学¹

(1. 西安科技大学地质与环境学院, 陕西 西安 710054; 2. 中国重型机械研究院股份公司, 陕西 西安 710032)

摘要 介绍了国内外烟气脱硫催化剂的研究现状, 研究了金属氧化物负载型催化剂对烟气脱硫性能的影响。以活性炭(AC)为载体, 选用8种不同的金属硝酸盐作为浸渍液, 采用等体积浸渍法制备金属氧化物负载型催化剂。以脱硫效果较好的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 为例, 研究了不同焙烧温度、金属负载量以及焙烧时间对催化剂脱硫性能的影响。实验结果表明, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 催化剂脱硫率随着金属负载量的增加呈递增趋势, 最优金属负载量为10.0%(质量分数); 脱硫率随着焙烧温度的增加显著提高, 最优焙烧温度为350℃; 脱硫率随着焙烧时间的增加而提高, 最优焙烧时间为3.0 h。

关键词 活性炭 脱硫 等体积浸渍法

Performance of metal supported catalysts on flue gas desulfurization ZHANG Lei¹, ZHANG Lei², JIN Darui¹, DONG Weiheng¹, LI Chen¹, GUO Song¹, LIANG Kexue¹. (1. School of Geology and Environment, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an Shaanxi 710054; 2. China National Heavy Machinery Research Institute Co., Ltd., Xi'an Shaanxi 710032)

Abstract: The current research status of catalyst used for catalytic desulfurization of flue gas was introduced in this paper, and the performance of metal supported catalyst was specifically researched. With active carbon as the carrier, metal nitrate as pickling liquid, 8 kinds of metal supported catalyst was prepared through equivalent volume impregnation method. Among the 8 metal supported catalysts, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ presented the best catalytic activity. The influence of the calcination temperature, metal loadings quantity and calcination time on desulfurization performance of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ was further investigated. The results showed that the desulfurization rate of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ was increased with increasing the Fe loadings quantity, the optimal Fe loading quantity was 10%(mass ratio). The desulfurization rate of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ was positive correlated the calcination temperature and time, and the best operating conditions was calcination at 350℃ for 3.0 h.

Keywords: activated carbon; desulfurization; equivalent volume impregnation

目前我国 SO_2 的年排放量超过2 000万t,居世界之首,严重影响了人体健康和环境^[1]。因此,如何削减 SO_2 排放量,降低 SO_2 排放浓度,防治 SO_2 大气污染,立足国情,开发适合不同规模的烟气脱硫技术已经成为当今及未来相当长时期的主要任务。目前国内外烟气脱硫的主要方法为湿法脱硫、半干法脱硫和干法脱硫^[2]。干法脱硫利用粉状或颗粒状吸收剂,通过吸附、催化反应或高能电子电解等作用除去烟气中的 SO_2 ,反应在无液相介入的完全干燥状态下进行,反应物亦为干粉状,不存在腐蚀和结垢等问题。近年来,干法脱硫技术由于具有耗水量少、不造成二次污染、硫便于回收等优点逐渐受到人们的关注。活性炭(AC)由于具有发达的孔隙和高比表面积而成为干法脱硫中最具前景的材料之一,但直接使用AC脱硫效果较差,若在

AC的表面上浸渍一定量的过渡金属,如Fe、Cu、Co等,可显著增强AC的催化活性,加快 SO_2 转化为 SO_3 的氧化反应速率^[3]。为了进一步研究AC负载金属的脱硫机制,笔者从负载量、焙烧温度、焙烧时间等方面考察不同的制备条件对AC负载型催化剂脱硫性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

选取AC(比表面积 $\geq 900 \text{ m}^2/\text{g}$)作为载体;选取硝酸钾、硝酸钙、硝酸铬、硝酸铁、硝酸钴、硝酸镍、硝酸铜和硝酸锌等8种硝酸盐作为浸渍液,均为分析纯商品试剂。

采用等体积浸渍法制备金属氧化物负载型催化剂,所需的金属氧化物前驱体的量按金属单质含量

第一作者:张 蕾,女,1981年生,博士,讲师,主要从事清洁能源及氢能开发和利用研究。

* 陕西省自然科学基金研究计划资助项目(No. 2011JQ2015)。

计算,金属的负载量为 5.0%(质量分数,下同),催化剂的粒度 20~40 目。

1.2 催化剂制备步骤

催化剂制备步骤如图 1 所示。

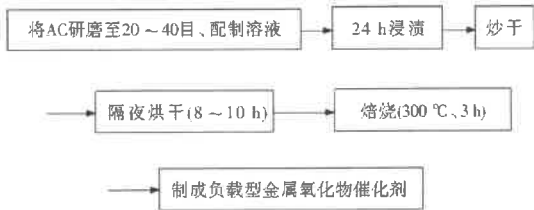


图 1 催化剂的制备步骤
Fig. 1 The steps of catalyst preparation

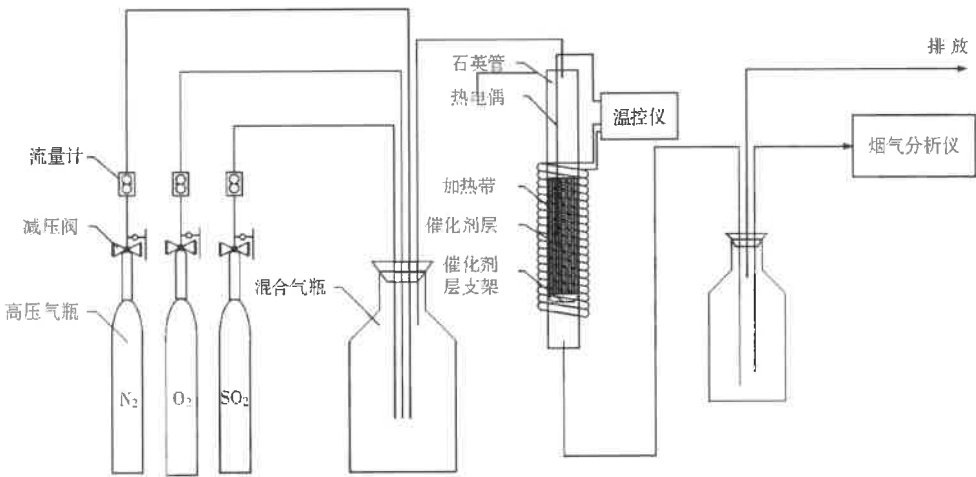


图 2 催化剂性能测试装置示意
Fig. 2 The schematic diagram of catalyst performance test devices

表 1 实验条件¹⁾
Table 1 Experimental conditions

催化剂质量/g	催化剂床高/cm	气体流速/(m·s ⁻¹)	SO ₂ /%	O ₂ /%	温度/°C
40	20~25	0.8	0.05~0.20	6~8	115

注:¹⁾SO₂、O₂以体积分数计。

研究不同活性组分对烟气脱硫性能的影响,比较脱硫率的大小筛选出最优的催化剂,实验结果如图 3 所示。

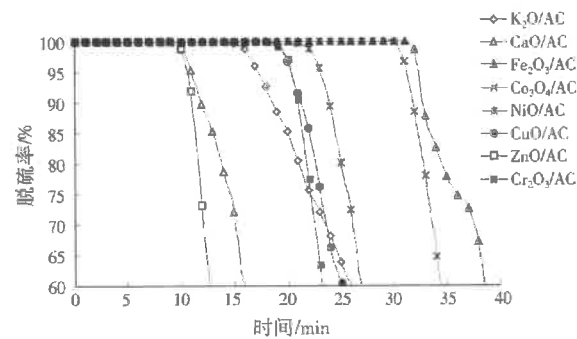


图 3 不同金属负载的催化剂对脱硫性能的影响
Fig. 3 The performance of different metal loaded catalyst on flue gas desulfurization

1.3 催化剂活性评价装置

实验使用自制的固定床反应器,实验装置如图 2 所示。反应器为内径 20 mm、长 500 mm 的石英玻璃管。反应器恒温 115 °C,反应器出口 SO₂ 的浓度由烟气分析仪进行测定。模拟烟气组成及实验条件如表 1 所示。

2 结果与讨论

2.1 不同活性组分对脱硫性能的影响

8 种金属氧化物催化剂的制备条件:金属负载量为 5.0%,焙烧温度为 350 °C,焙烧时间为 3.0 h。

由图 3 所示,第Ⅷ族过渡金属 Fe、Co、Ni 作为活性组分时催化剂的脱硫率较高,其中 Fe₂O₃/AC 催化剂脱硫率维持在 60% 以上的时间最长,为 39 min;Co₃O₄/AC 的脱硫率维持在 60% 以上的时间为 34 min;NiO/AC 的脱硫率维持在 60% 以上的时间为 27 min。副族金属元素中,第 IB 族的 Cu 元素、第ⅥB 族的 Cr 元素催化效果好于第ⅡB 族的 Zn,脱硫率大于 60% 的时间分别为 25、24、13 min。主族元素中,第 IA 族的 K 元素作为负载时效果好于第ⅡA 族的 Ca 元素,脱硫率大于 60% 的时间分别为 26、16 min。

由以上数据可以得出,不同金属负载对脱硫性能的影响强弱与该元素的金属氧化物的性质有关。价键理论认为,过渡金属原子以杂化轨道相结合。

杂化轨道通常是 s、d、p 等原子轨道的线性组合,称之为 spd 或 dsp 杂化。杂化轨道中 d 原子轨道所占的百分数称为 d 特性百分数,用符号 d% 表示。它是价键理论用以关联金属催化活性和其他物理量的一个特性参数。金属的 d% 越大,相应的 d 能带中电子填充越多,d 空穴就越多。d% 和 d 空穴分别与催化剂的化学吸附和催化活性有某种关联。碳基催化剂的脱硫机制是通过金属或金属离子对被吸附物的较强结合力,提高活性炭材料对 SO₂ 的吸附性能。也就是说 d 空穴越多负载的金属离子与被吸附物的结合能力越强,后续的吸附效果会越好。第Ⅷ族的 Fe、Co、Ni 的 d 空穴较实验选取的其他族系金属的略多,所以表现出了很好的脱硫效果。

本次实验选取 Fe 元素的氧化物作为金属负载,以继续研究不同制备条件对脱硫率的影响。

2.2 不同制备条件对 Fe₂O₃/AC 催化剂脱硫性能的影响

2.2.1 Fe₂O₃/AC 催化剂的 XRD 分析

Fe₂O₃/AC 催化剂的 XRD 图谱如图 4 所示。从图 4 可以看出,在 35° 处出现了 Fe₂O₃ 的峰,但是峰很宽不尖锐,说明 Fe₂O₃ 可能是不定型结构。

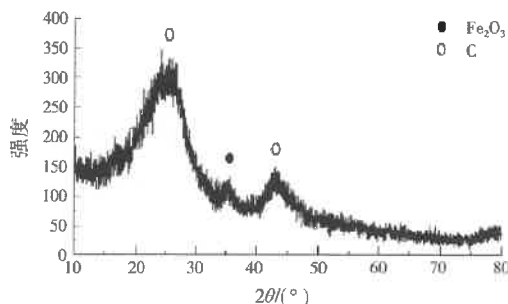


图 4 Fe₂O₃/AC 的 XRD 图谱
Fig. 4 The XRD spectra of Fe₂O₃/AC

2.2.2 金属负载量对脱硫性能的影响

以等体积浸渍法分别制备金属负载量为 2.5%、5.0%、7.5%、10.0% 和 15.0% 的 Fe₂O₃/AC 催化剂,并对其进行活性评价,评价结果见图 5。

从图 5 可以看出,催化剂的脱硫率随着金属负载量的增加呈现递增的趋势。从负载 2.5% 到负载 5.0%,脱硫率大于 60% 的时间增加了 20 min 左右;从负载 5.0% 到负载 7.5%,脱硫率大于 60% 的时间增加了 10 min 左右;从负载 7.5% 到负载 10.0%,脱硫率大于 60% 的时间增加了 10 min 左右;但从负载 10.0% 到负载 15.0%,脱硫率大于 60% 的时间增加不明显。

这是由于在低负载量下,Fe₂O₃ 与载体表面相

互作用产生的活性位较少,不能满足反应的需求,因增加了 Fe₂O₃ 的负载量而增强了催化剂表面活性位。而随着催化剂的增加,载体表面的负载量趋于饱和,再增加负载时催化剂的有效脱硫时间将基本不变。

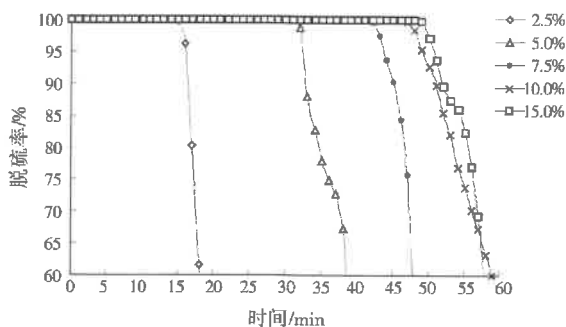


图 5 不同金属负载量对催化剂脱硫性能的影响
Fig. 5 The effect of metal loading quantity of catalyst on performance of desulfurization

负载金属后催化剂的脱硫原理一般认为是通过活性炭材料的还原性和吸附性,使金属离子在活性炭材料的表面上先吸附,再将金属离子还原成单质或低价态的离子,通过金属或金属离子对被吸附物较强的结合力,提高活性炭材料对 SO₂ 的吸附性能。这些金属离子形成金属氧化物,可在活性炭材料内部形成新的活性位,负载的金属离子与被吸附物的结合能力越强,后续的吸附效果会越好^[4-6]。

2.2.3 焙烧温度对脱硫性能的影响

焙烧是活化催化剂的重要步骤之一。在焙烧过程中,会发生硝酸盐、氢氧化物的分解,同时脱水,放出分解出的气体,并形成一定的活性相结构,因而焙烧条件对催化剂的结构和活性有很大影响^[7-9]。

以金属负载量为 5.0% 制备了焙烧温度分别为 150、200、250、300、350 °C 的 Fe₂O₃/AC 催化剂,并对其进行活性评价,结果如图 6 所示。由图 6 可以看出,不同的焙烧温度对催化剂的活性有显著的影响。焙烧温度从 150 °C 增加到 350 °C 时,催化剂脱

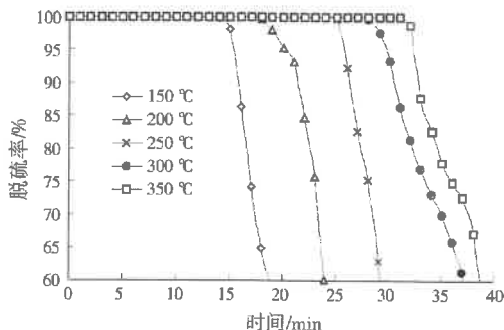


图 6 不同焙烧温度对催化剂脱硫性能的影响
Fig. 6 The effect of calcination temperature on the performance of desulfurization

硫率不断提高,每增加 50 °C,脱硫率大于 60% 的时间平均增加 5 min 左右,但从 300 °C 到 350 °C,脱硫率大于 60% 的时间基本相同。

由此可见,烟气的脱硫率随着焙烧温度的增加显著提高。主要原因在于温度过低,不能使硝酸盐完全分解并形成适当的活性相结构,但当焙烧温度超过 300 °C 后,催化剂中氧化物的量趋于稳定,再增加焙烧温度时催化剂的催化活性几乎没有太大改变。在本实验所选取的温度范围内最优焙烧温度为 350 °C。

2.2.4 焙烧时间对脱硫性能的影响

焙烧时间对催化剂的活性也有一定的影响。以负载量为 5.0%,焙烧温度为 350 °C,选取焙烧时间分别为 1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 h 制备 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 催化剂,并对其进行活性评价,结果见图 7。

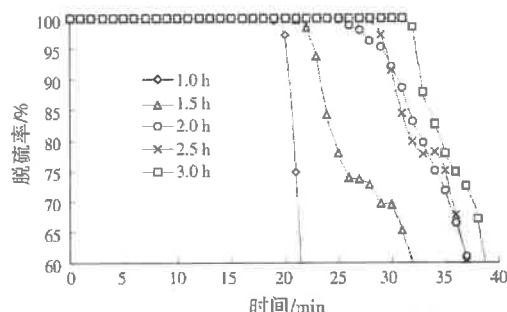


图 7 不同焙烧时间对催化剂脱硫性能的影响

Fig. 7 The effect of calcination time on the performance of desulfurization

由图 7 可以看出,焙烧时间从 1.0 h 增加到 3.0 h 时,催化剂的有效脱硫时间不断增加。焙烧时间由 1.0 h 增加到 1.5 h 后,催化剂脱硫率在 60% 以上的时间增加了 10 min 左右;焙烧时间由 1.5 h 增加为 2.0 h 后,催化剂脱硫率在 60% 以上的有效脱硫时间增加了 5 min 左右;但焙烧时间继续增加,由 2.0 h 增加为 2.5 h 再增加为 3.0 h 后,催化剂脱硫率在 60% 以上的脱硫时间变化不明显。

由此可见,在所考察的焙烧时间范围内,焙烧时间越长,得到的催化剂活性越好。因此适当的焙烧温度和焙烧时间有利于活性中心的形成,从而有利于提高催化剂的活性。确定最优焙烧时间为 3.0 h。

3 结 论

(1) 金属负载催化剂的脱硫性能与该元素的金属氧化物的性质有关。

(2) 本实验筛选得出的最优催化剂为 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 。催化剂的脱硫率随金属负载量的增加呈递增

趋势,随焙烧温度的升高显著提高,随焙烧时间的增加而提高。

(3) 催化剂 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 的最优制备条件为金属负载量 10.0%、焙烧温度 350 °C、焙烧时间 3.0 h。

参考文献:

- [1] 胡海洋,彭会清,赵根成. 活性炭用于烟气脱硫的研究进展[J]. 炭素, 2003(4): 36-40.
- [2] 李园,张香兰,徐德平. 活性炭材料脱除烟气中 SO_2 的机理研究[J]. 煤炭加工与综合利用, 2007(2): 46-49.
- [3] 李芬,张杰,姜安玺,等. 低温脱硫剂的研究进展[J]. 化工进展, 2007, 26(4): 519-525.
- [4] 姚远,王睿. 改性活性炭材料烟气脱硫研究进展[J]. 石油化工, 2008, 37(1): 198-202.
- [5] 阮桂色,冯先进,宫为民. 负载型金属氧化物烟气脱硫剂的研究[J]. 矿业, 2000, 9(1): 99-102.
- [6] 任红星,张香兰,寇志胜,等. 活性半角动力学条件下脱除烟气 SO_2 过程的研究[J]. 郑州大学学报:工学版, 2008, 29(2): 99-102.
- [7] MA Jianrong, LIU Zhenyu, LIU Shoujun, et al. A regenerable Fe/AC desulfurizer for SO_2 adsorption at low temperatures[J]. Appl. Catal. B, 2003, 45(4): 301-309.
- [8] WAQIF M, SAUR O, CENTI G, et al. Nature and mechanism of formation of sulfate species on copper/alumina sorbent-catalysts for SO_2 removal[J]. J. Phys. Chem., 1991, 95(10): 4051-4058.
- [9] RAMIS G, LARRUBIA M A. An FT-IR study of the adsorption and oxidation of N-containing compounds over $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst[J]. Chemical, 2004, 215(1/2): 161-167.

编辑:陈泽军 (修改稿收到日期:2012-12-24)

(上接第 68 页)

- [8] JIA G, LI L, QIU J, et al. Determination of carbaryl and its metabolite 1-naphthol in water samples by fluorescence spectrophotometer after anionic surfactant micelle-mediated extraction with sodium dodecylsulfate[J]. Spectrochimica Acta Part A, 2007, 67(2): 460-464.
- [9] 张小林,彭艳芬,徐艳霞,等. 基于表面活性剂单分子层修饰碳糊电极的一氧化氮电化学传感器及其应用[J]. 分析科学学报, 2010, 26(2).
- [10] OJANI R, RAOOF J B, ZAMANI S. A novel sensor for cephalosporins based on electrocatalytic oxidation by poly(α -anisidine)/SDS/Ni modified carbon paste electrode[J]. Talanta, 2010, 81(4/5): 1522-1528.
- [11] DONG S, ZHANG P, LIU H, et al. Direct electrochemistry and electrocatalysis of hemoglobin in composite film based on ionic liquid and NiO microspheres with different morphologies[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2011, 26(10): 4082-4087.
- [12] 陈婉华,袁帅,胡成国. CTAB 化学吸附修饰电极线性扫描伏安法直接测定苯酚[J]. 分析科学学报, 2005, 21(1): 54-56.
- [13] 党雪平. 基于表面活性剂增敏的电化学分析及其研究[D]. 武汉:武汉大学, 2004.

编辑:陈泽军 (修改稿收到日期:2012-12-18)