

铁系催化剂应用于脱硫的研究

张雨青

(盐城工学院 化学与生物工程学院, 江苏 盐城 224051)

摘要: 烧烟烟气中的 SO_2 是形成酸雨的主要来源。目前常用的湿法脱硫、干法脱硫和半干法脱硫, 治理成本高且存在二次污染。通过制备负载型铁系催化剂 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 在 $\text{SO}_2 + \text{CO} + \text{N}_2$ 氛围下进行催化还原脱硫; 在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $10\% \text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂其脱硫率达 84% 。

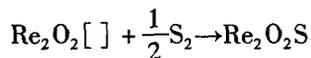
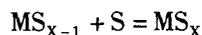
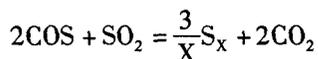
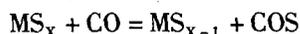
关键词: 铁系催化; SO_2 ; 脱硫

中图分类号: TQ53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-5322(2011)03-0041-04

烧烟烟气产生的 SO_2 是大气中酸雨的主要来源, 目前, 烟气脱硫技术有湿法、半干法和干法 3 大类。主要有氯酸氧化法、液膜法同时脱硫脱硝技术、双碱法、钙基吸附剂脱硫脱硝法、尿素和添加剂液相脱硫脱硝工艺、半干喷雾脱硫脱氮技术、离子法、光催化技术、微生物法、炭质材料吸附法、微波法还原脱硫脱硝, 和其它一些方法, H_2 还原法、乙烯法。由于这些方法运行成本高, 易形成二次污染, 因而通过选择性催化还原技术成为脱硫技术的研究热点。

1 催化还原脱硫的原理

SO_2 可通过还原法, 将硫还原为单质硫。脱硫机理是在还原剂的作用下, 形成中间产物 COS , 中间产物再将 SO_2 还原成单质硫, 过程如下:



其中, M 为硫化合的元素或基团; Re 表示基于缺氧位的氧化还原机理, [] 表示缺氧位。

2 实验部分

2.1 实验所用仪器、试剂

2.1.1 实验设备

催化还原 SO_2 实验使用的主要实验设备如表 1。

表 1 主要实验设备

Table 1 The main apparatus used in this research

| 序号 | 设备 | 型号 |
|----|---------|-----------|
| 1 | 气体分析仪 | HD800 型 |
| 2 | 管式电炉 | TL-1700 型 |
| 3 | 马弗炉 | SX5-12 型 |
| 4 | 真空恒温干燥箱 | DZF6021 型 |

2.1.2 催化剂制备实验试剂

制作催化剂用到的化学试剂和规格见表 2。

表 2 制作催化剂使用的化学试剂

Table 2 Reagents used for the preparation of catalyzer

| 试剂 | 规格 | 厂家 |
|--|------------------|--------------|
| $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 分析纯 | 国药实验试剂有限公司 |
| CO | $\geq 99.9\%$ | 北京兆格气体科技有限公司 |
| SO_2 | $\geq 99.9\%$ | 北京兆格气体科技有限公司 |
| N_2 | $\geq 99.999\%$ | 武钢益民工业气体供应站 |
| $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 球形颗粒粒径 3~5 mm | 江苏省姜堰市化工助剂厂 |

2.2 催化剂制备

2.2.1 催化剂活性组分的选取

在非负载系列过渡金属硫化物催化剂上, CO 还原 SO_2 的反应催化剂的活性顺序为: $\text{FeS} > \text{CoS} > \text{CuS} > \text{NiS} > \text{MnS}$, 这说明负载过渡金属 Fe 氧化物催化剂具有良好的脱硫活性, 并且催化剂活性也与金属粒子的电负性有关, 而 Fe^{3+} 具有适中的电负性, 也保证了其具有良好的催化活性。

收稿日期: 2011-08-10

作者简介: 张雨青(1963-), 男, 江苏盐城人, 讲师, 主要研究方向为化学工程。

2.2.2 催化剂制备

铁系催化剂采用等体积浸渍法制备。方法如下:

①取干燥后的 $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 载体 100 g 置入容器中,并放入一定量的铁的硝酸溶液,每隔 3 h 搅拌 1 次,置于常温下浸渍 1 d,然后在 50 °C 下浸渍 1 周。

②将浸渍 1 周后的催化剂放入真空干燥箱内在 120 °C 温度下干燥 2 h,然后放入马弗炉分阶段

定时升温焙烧。焙烧后制得所需质量分数 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,并装袋密封备用。

采用上述方法,分别制取 Fe_2O_3 质量分数为 5%、10%、15%、20% 的催化剂。

2.3 催化剂活性评价

2.3.1 实验装置图

实验装置流程图如图 1 所示,由高纯气瓶、流量计、混气室、固定床反应器反应器等组成。

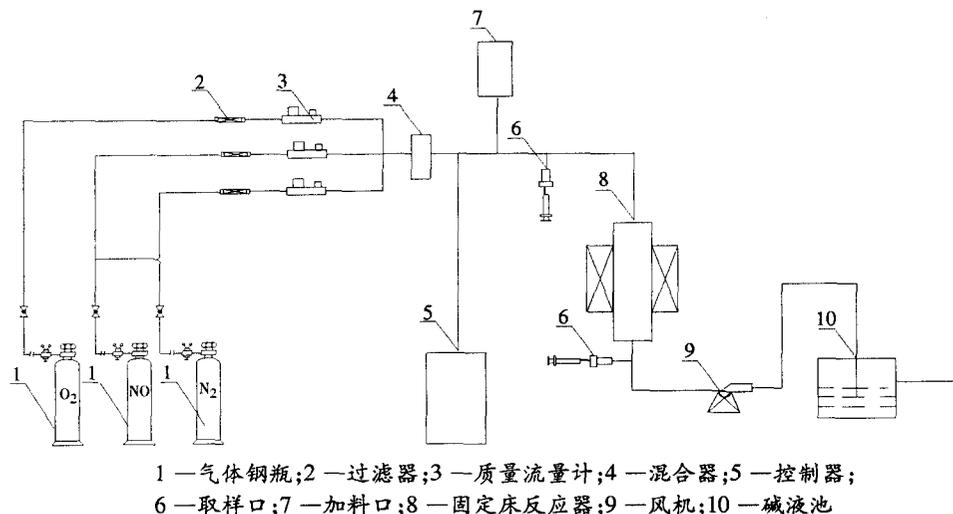


图 1 固定床反应器烟气脱硝实验流程

Fig. 1 Flow - process of desulfurize by stationary bed

2.3.2 活性评价方法

催化剂的性能一般从催化剂的选择性、稳定性和活性来评价。在本实验中,以催化剂的活性作为主要的衡量标准,采用 SO_2 的转化率来度量催化剂的活性。催化剂活性评价在固定床反应器中进行(直径 30 mm,高 900 mm)。具体过程如下:(1)称取 15g 的催化剂置于石英玻璃管中,放入固定床反应器,并开启温控仪升温至 100 °C;(2)打开氮气瓶,调节 N_2 流量为 1.0 L/min,吹扫反应管路,约 30 min 后切换气路至调节气路;(3)依次打开 CO 、 SO_2 、 N_2 气瓶,通过稳流阀和流量计调节其气体的浓度至反应要求比例($\text{SO}_2 : \text{CO} = 1 : 3$),此时配气完成;(4)切换至进床管路,调节温控仪至要求反应温度后,每隔约 5 min 记录下各气体浓度变化及反应器温度读数;(5)实验完毕后,关闭各储气钢瓶并切断电源。待反应器温度降低至 30 °C 左右,将反应器内的催化剂取出并装入封口袋中,以待分析。

2.4 铁系催化剂脱硫实验研究

2.4.1 催化脱硫实验

催化剂活性评价是在固定床流动反应器中进

行(直径 30 mm,高 900 mm),取 15 g 催化剂置于反应器中,在自动控温的管式实验电炉中加热,催化剂床层温度温差控制在 1 °C 内,控制反应温度为阶段降温,先用高纯氮气吹扫催化剂 30 min,然后切换已经配好的反应气体进入反应器。通过稳流阀和流量计控制反应气 CO 和 SO_2 的流量(参加反应的气体按 $\text{SO}_2 : \text{CO} = 1 : 3$ 的比例进行配置), N_2 为载气,混合气体从固定床底部进入反应器,保持进床气体流量为 1 000 mL/min。反应前后的 SO_2 用二氧化硫检测设备进行测量,对反应前后的 CO 和 CO_2 也分别进行测量。

2.4.2 催化活化温度和升温方式探讨

温度是催化剂活化效果好坏的关键条件之一,直接影响催化剂活化时间,以及活性组分的生成。因此,在对所制备的铁系催化剂进行催化还原脱硫脱硝前,针对负载金属氧化物成分不同,确定其合理的活化反应温度。为了保证所制备的催化剂在一定的实验条件下,具有较高的脱硫活性,通常需要对所制备的催化剂在含硫氛围中进行活化,以形成催化还原脱硫反应所需要的活性成分。本实验选取制备好的 15% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 催化

剂为活化温度的研究对象,实验条件是 N_2 气量为 1 000 mL/min, $SO_2:CO \approx 1:3$ 。

采用 15% $Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂进行脱硫活性评价,具体方法是使催化剂分别在 500 °C、550 °C 及 600 °C 下,通过气体流量计控制 $SO_2:CO:N_2$ 的体积比 1:3:100,进行一小时的催化 CO 还原 SO_2 的脱硫反应。500 °C、550 °C 及 600 °C 下 15% $Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ 的脱硫率如图 2 所示。

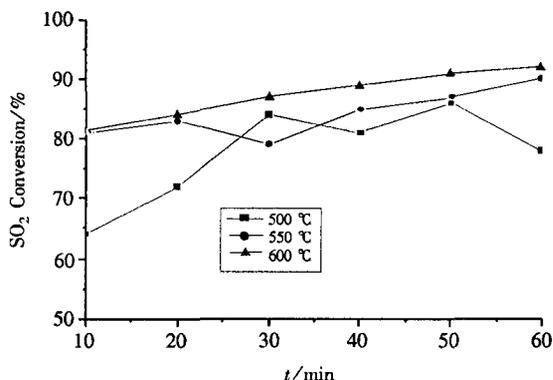


图2 500 °C、550 °C 及 600 °C 的 15% $Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ 的脱硫活性

Fig. 2 Desulfurize activity of 15% $Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ at 500 °C, 550 °C and 600 °C

由图 2 可以看到,在 500 °C、550 °C 及 600 °C 的最高脱硫率分别达到 86%、90% 和 92%,即 SO_2 的转化率随温度的升高而增加,温度越高,随着时间的延长,其脱硫率也在逐渐增加。从图上的变化趋势可以看出 550 °C 的脱硫率随着时间增加较快,逐渐靠近 600 °C 的脱硫率。

在本实验中,为防止温度过高使载体 $\gamma-Al_2O_3$ 发生晶相变化活性下降,将催化还原反应的活化温度定在 550 °C,活化时间定为 2 h。并采用直接升温至 550 °C 然后阶段降温。

2.4.3 不同负载含量 $Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ 的催化性能对比

取制备好的 $Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂系列 (Fe_2O_3 的质量百分比分别为 5%、10%、15%、20%),探讨不同负载量的 $Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂催化 CO 还原脱硫的性能研究。实验条件:反应气体 $SO_2:CO:N_2=1:3:1000$,在 550 °C、500 °C、400 °C、300 °C、250 °C 停留 1 h。实验结果如图 3。

从图 3 可以看到,活性组分含量为 5%、10%、15% 的 $Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂上催化还原脱硫时 SO_2 的转化率,随着温度的降低呈非线性

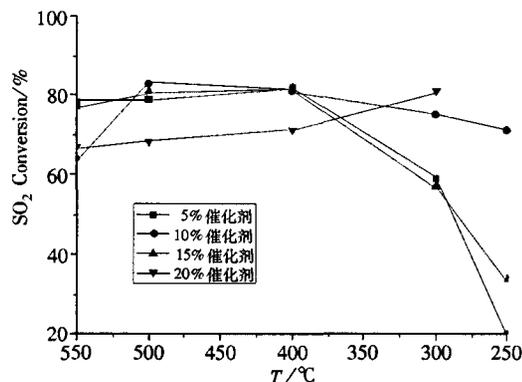


图3 5%、10%、15%、20%负载量 $Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂在各温度段下变化趋势
Fig. 3 Catalysis properties of $Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ at different temperature

变化。在 550 °C ~ 400 °C 温度范围内, SO_2 的转化率随温度的降低而上升。在 400 °C 时 SO_2 的转化率最高,分别是 83%、84% 和 81%;在 400 °C ~ 250 °C 温度范围内, SO_2 的转化率随温度的降低而降低。10% $Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ 下降幅度相对较小。产生上述现象的原因,可能是活性成分 FeS_2 的完全活化温度在 400 °C 以上,因而随着温度的下降导致脱硫率下降。20% 的铁系催化剂与温度呈一定的线性关系。原因可能是因为负载量过大 Fe_2O_3 含量过多,从而导致 $\gamma-Al_2O_3$ 的孔隙堵塞,比表面积变小,反应活性相应降低,随着反应时间的累积,其活性成分含量增加,催化活性有所上升,脱硫率对有一定上升。

总体而言,20% $Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂需要更长的活化时间才能达到较优的催化性能,相对的,低负载量的 5%、10%、15% $Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ 的催化性能较 20% $Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ 更优。

2.4.4 $Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ 系列催化剂的活性温度范围

在上述对不同负载量催化剂的性能比较中,得到 5%、10%、15% $Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ 的催化性能较 20% $Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ 更优,并且三者的脱硫率随时间、温度的变化而变化。550 °C 到 500 °C 之间的脱硫效率相对来说并不高,而在 500 °C 到 400 °C 之间具有较高的脱硫效率。在 400 °C 以后整体上呈下降趋势。

对于 5% 催化剂而言,反应活性成分的活性诱发时间及诱发温度要求较高。要保持脱硫率在较高水平必须保证温度在 400 °C 以上。

10% 催化剂在 550 °C 下催化剂的活化成功, 催化剂活性逐渐增强, 脱硫率也随之增加。10% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 在 300 °C ~ 400 °C 这个温度段就能达到较好的脱硫活性。

15% 催化剂随着 550 °C 催化剂活化成功, 催化剂在 500 °C 和 400 °C 产率较高, 温度下降至 300 °C 及 250 °C, 其脱硫率持续下降。因此其反应温度应在 400 °C 以上, 且其活性启动时间相对较短, 温度低于 400 °C 时其脱硫活性急剧下降。

综上所述, 该系列的铁系催化剂在 400 ~ 550 °C 温度范围内, 均有较高的脱硫活性, 尤其是 10% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。

参考文献:

- [1] 史少军, 叶招莲. 钢铁行业烧结烟气同时脱硫脱硝技术探讨[J]. 电力科技与环保, 2010, 6(3): 17 - 18.
- [2] 高巨宝, 樊越胜, 邹峥, 等. 烟气联合脱硫脱硝技术的对比研究[J]. 锅炉技术, 2006, 37(5): 75 - 78.
- [3] 赵毅, 韩钟国, 韩颖慧, 等. 干法烟气同时脱硫脱硝技术的应用及进展[J]. 电力环境保护, 2009, 25(4): 22 - 25.
- [4] 宋立民, 赵毅, 赵音, 等. 液相同时脱硫脱硝技术研究[J]. 电力环境保护, 2007, 23(1): 46 - 48.
- [5] 方朝君, 同常峰, 余美玲. 同时脱硫脱硝技术的应用与发展现状[J]. 化工进展, 2010, 29: 361 - 365.
- [6] 张虎, 佟会玲, 陈昌和. 燃煤烟气同时脱硫脱硝机理概述[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(7): 103 - 105.
- [7] 王智化, 周俊虎, 魏林生, 等. 用臭氧氧化技术同时脱除锅炉烟气中的 NO_x 及 SO_2 的试验研究[J]. 中国机电工程学报, 2007, 27(11): 1 - 5.
- [8] HILL F F, ZANK J. Flue gas desulphurization by spray dry absorption[J]. Chemical Engineering and Processing, 2000, 39: 45 - 52.
- [9] Huang Z G, Zhu Z P, Liu Z Y, et al. Formation and reaction of ammonium sulfatesalts on $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ Catalyst during selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia at low temperatures[J]. Journal of catalysis, 2003, 214(2): 213 - 219.
- [10] 柏源, 李忠华, 薛建明, 等. 烟气同时脱硫脱硝一体化技术研究[J]. 电力科技与环保, 2010, 26(3): 8 - 12.
- [11] 赵毅, 韩静, 靳小洁. 负载型 TiO_2/ACF 光催化剂的制备及同时脱硫脱硝实验研究[M]. 华北电力大学学报, 2008, 35(6): 108 - 112.
- [12] 赵毅, 方丹. 烟气脱硫脱硝一体化技术研究概况[J]. 资源节约与环保, 2010(4): 73 - 74.
- [13] 吴建雄, 吴鹏飞, 沈珊, 等. 炭基材料催化剂在烟气脱硫脱硝中的应用[J]. 广州化工, 2010, 38(7): 77 - 80.
- [14] 张达欣, 于爱民, 金钦汉. 微波-炭还原法处理二氧化硫(SO_2)的研究[J]. 微波学报, 1998, 14(4): 341 - 346.
- [15] 马双忱, 赵毅, 马青颖, 等. 方微波诱导催化还原脱硫脱硝实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2006, 26(18): 121 - 125.
- [16] 胡大为, 秦永宁, 马智, 等. 负载型过渡金属氧化物催化剂上 SO_2 的还原[J]. 燃料化学, 2001, 29(6): 499 - 503.

Research of Desulfurization Using Iron Series Catalysts

ZHANG Yu-qing

(School of Chemical and Biological Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng Jiangsu 224051, China)

Abstract: Primary acid rain source is Sulfur dioxide in sintering gas. At present, the desulphurization ways are wet method, dry method and half-dry method, but cost of the methods is expensive and secondary pollution. The method of directly catalyzing CO to reduce SO_2 into substance of S, has the advantages of avoiding the emergence of secondary pollution. In the paper, we prepared a series of iron catalysts. With the $\text{SO}^2 + \text{CO} + \text{N}_2$ system, the desulfurization rate is 84% by 10% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ at 400 °C.

Keywords: Iron-based catalyst; Sulfur dioxide; Desulfurization

(责任编辑: 范大和)