

新型低温 Fe/ AC 脱硫剂的研究

马建蓉^{1,2}, 刘守军¹, 刘振宇¹, 朱珍平¹, 安孟学², 严宝珍³ (1. 中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室, 太原 030001; 2. 山西省化工研究所, 太原 030021; 3. 北京化工大学, 北京 100029)

摘要: 将活性焦负载氧化铁制得 Fe/ AC 脱硫剂用于烟气脱硫, 在最经济的烟气脱硫温度窗口(120 °C ~ 250 °C) 显示出高的脱硫活性. 考察操作条件对其脱硫活性的影响, 并借助 EXAFS 和 TPD 表征技术对其内在原因进行探讨. Fe/ AC 脱硫剂在排烟温度下用于脱硫, 其活性明显优于活性焦和纯 Fe₂O₃, 且载体炭无氧化烧损. Fe/ AC 吸附后形成 2 种含硫物质: H₂SO₄ 和 Fe₂(SO₄)₃, H₂O 和 O₂ 的存在可增加 Fe/ AC 对 SO₂ 的吸附硫容. 由高比表面活性焦制得的 Fe/ AC 有更高的脱硫活性, 这源于活性组分 Fe₂O₃ 在其上良好的分散性. Fe/ AC 用于脱硫应在适宜空速[(800 L/(kg·h))]下操作.

关键词: Fe/ AC 脱硫剂; 烟气脱硫; EXAFS 表征; TPD 表征

中图分类号: X701.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)06-05-0029

A Novel Fe/ AC Desulphurizer at Low Temperature

Ma Jianrong^{1,2}, Liu Shoujun¹, Liu Zhenyu¹, Zhu Zhenping¹, An Mengxue², Yan Baozhen³ (1. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China; 2. Shanxi Institute of Chemical Technology, Taiyuan 030021, China; 3. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Activated coke was used to support Fe₂O₃ (Fe/ AC) for flue gas SO₂ removal. Reaction conditions on DeSO_x activity were investigated. The results show that Fe/ AC had higher activity than AC or Fe₂O₃ at temperature of 120 °C ~ 250 °C. H₂SO₄ and Fe₂(SO₄)₃ were formed after Fe/ AC sorbed SO₂, H₂O and O₂ increased the amount of SO₂ adsorption. Fe/ AC derived from AC of higher BET surface area had higher DeSO_x activity. Fe/ AC was suitable to be used at GHSV below 800 L/(kg·h).

Keywords: Fe/ AC desulphurizer; flue gas SO₂ removal; EXAFS; TPD

干法烟气脱硫技术一般借助吸附剂吸附脱除烟气中的 SO₂, 被认为是具有潜在应用前景的脱硫途径^[1]. 目前, 研究开发的干法脱硫剂主要有活性炭和金属氧化物 2 类, 其中以金属氧化物为活性组分的脱硫剂起始活性温度均高于 350 °C^[2-3], 活性炭(焦)又仅在近常温时才表现出较大的吸附硫容, 温度升高, 硫容骤减^[4]; 而工业锅炉烟气通常排烟温度为 120 °C ~ 250 °C^[5], 在此温度范围内直接脱硫最为经济, 可见现有干法脱硫剂在该温度窗口均无法实现对烟气的高效脱除. 基于活性焦较高的比表面积, 发达的微孔结构以及良好的低温催化活性和氧化铁高温下较强的固硫能力, 本实验室以活性焦为载体制得新型 Fe/ AC 复合脱硫剂, 发现其在排烟温度下具有高的脱硫活性, 本研究考察了操作条件对其脱硫活性的影响.

1 实验部分

1.1 活性焦的制备

取自大同的工业煤半焦经破碎筛分成 4 ~ 10 目颗粒, 称取 100g 置于活化电炉中, 在 N₂ 气氛中, 以 10 °C/min 的升温速率由常温升至活化温度以水蒸气进行活化处理. 水的加入量由液体计量泵控制.

1.2 脱硫剂的制备

将活性焦 AC 研磨筛分至 30 ~ 60 目, 等体积浸渍一定浓度的硝酸铁溶液, 静置 2h, 先于 50 °C 隔夜干燥,

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(29633030); 中科院知识创新项目

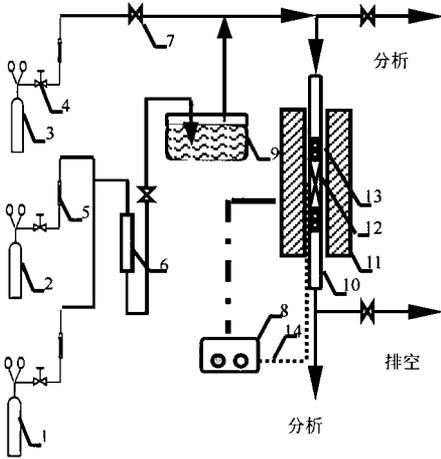
作者简介: 马建蓉(1969 ~), 女, 硕士生, 工程师, 主要从事烟气脱硫研究.

收稿日期: 2001-03-08

然后升温至 110 ℃ 继续干燥 7h, 最后在一定温度 Ar 气氛中煅烧 3h, 使前驱体 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 分解, 得 Fe/AC 脱硫剂. 配浸渍溶液所用 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为分析纯试剂.

1.3 脱硫活性评价及 TPD 实验

脱硫活性评价实验在一固定床流动反应器中进行(见图 1), 反应器材质为石英玻璃, 内径 14 mm/28 mm. 脱硫剂位于反应器中部, SO_2/Ar 、空气以及 Ar 气分别通过转子流量计控制流量后进入混合器, 混合后气体(其组成为 5% H_2O , 6% O_2 , 1.200×10^{-6} (体积分数) SO_2 , Ar 为平衡气)从反应器上部经石英砂预热后与脱硫剂接触进行脱硫反应. 反应前后气体中 SO_2 和 O_2 浓度采用德国产 Drager 燃气分析仪连续检测.



1. 氩气 2. 空气 3. 二氧化硫/氩气 4. 控制阀 5. 流量计
6. 混合器 7. 控制阀 8. 控温仪 9. 水浴 10. 反应器
11. 加热炉 12. 反应床 13. 填充物 14. 热电偶
图 1 脱硫活性评价装置流程图

Fig.1 Schematic diagram of desulfurization system

吸硫后的脱硫剂在 Ar 气氛中(流量 420 ml/min) 经历程序升温脱附(TPD)实验, 升温速率 5 ℃/min, 脱附气体中 SO_2 和 CO 的浓度亦通过 Drager 燃气分析仪连续检测.

1.4 脱硫剂的表征

使用美国麦克公司生产的 ASAP2000 吸附仪测定活性焦比表面. 以 N_2 为吸附质, 在液氮温度下进行吸附, 应用 BET 方程确定比表面积.

用日本理学公司生产的 D/max 2500 X 射线衍射仪(Cu 靶, 40kV, 400 mA) 对 Fe/AC 脱硫剂样品的物相结构进行测定.

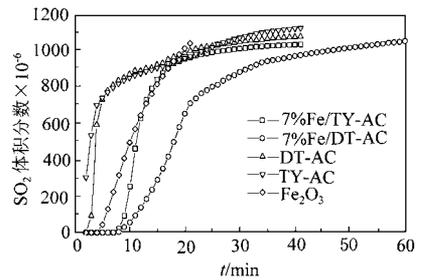
EXAFS 实验在北京同步辐射装置上进行, 双晶 Si 为单色器, 透射法采集 Fe-K 边 EXAFS 数据. 数据处理采用通用方法, 在 3.0 ~ 14.0 Å 范围内进行 k^3 权重的

付立叶变换.

2 结果与讨论

2.1 不同来源的载体 AC 对 Fe/AC 脱硫活性的影响

为考察不同活性焦载体对 Fe/AC 脱硫活性的影响, 分别选取太原煤半焦与大同煤半焦经同样条件活化, 担载相同量 Fe_2O_3 制得 Fe/TY-AC 和 Fe/DT-AC (Fe_2O_3 担载量以 Fe 计为 7%, 太原活性焦记为 TY-AC, 大同活性焦记为 DT-AC, 以下同), 并于 200 ℃ 进行了脱硫活性评价, 结果示于图 2, 作为比较也将活性焦和纯 Fe_2O_3 (由硝酸铁在 250 ℃ 煅烧 3h 制得) 的脱硫活性评价结果示于图中, 这里 Fe_2O_3 的用量为 1g. Fe/AC 复合脱硫剂在 200 ℃ 下的脱硫活性明显地高于载体 AC 或纯 Fe_2O_3 , 纯 Fe_2O_3 在 200 ℃ 与 SO_2 的反应性较差, 活性焦虽然有较大的比表面积, 但在 200 ℃ 对 SO_2 的吸附硫容却很小. 活性焦担载氧化铁后, 脱硫活性明显提高, 这可能源于前驱体硝酸铁在 Ar 气氛中煅烧后生成铁的氧化物, 在脱硫温度下与 SO_2 发生了化学反应.



GHSV = 24300 L / (kg·h), 1.200×10^{-6} (体积分数) SO_2 , 5% H_2O , 6% O_2 , 200 ℃, balance Ar

图 2 不同产地的 AC 担载 Fe 脱硫活性的对比
Fig.2 Breakthrough curves of various desulfurizers derived from different AC

活性焦来源不同, 所制 Fe/AC 脱硫剂的活性差异很大, 由大同煤半焦所得 Fe/DT-AC 的脱硫活性明显高于由太原煤半焦所得 Fe/TY-AC. 为了进一步考察引起该差异的原因, 对 2 种活性焦分别进行了表征, 结果示于表 1. 从工业分析数据来看, 2 种活性焦中所含灰分和固定炭差异较大: 由大同半焦所得的活性焦具有相对低的灰分和高固定炭含量, BET 比表面积 ($831 \text{ m}^2/\text{g}$) 亦远高于由太原半焦所得活性焦的比表面积 ($297 \text{ m}^2/\text{g}$). 可能正是由于大同活性焦较高的比表面积和较大的炭含量使担载的氧化铁呈高分散状态, 与活性焦有良好的相互作用, 增加了与 SO_2 的低温反应性; 而太原活性焦因比表面积仅为大同活性焦的 1/3, 担载同样量的氧化铁可能在 AC 表面发生多层覆盖, 甚

致致使部分孔堵塞,铁利用率下降,从而导致脱硫剂活性下降.本实验对担载前后脱硫剂的比表面进行了测定,得到 Fe/ AC-TY 的比表面和微孔均有较大幅度的下降,可知 Fe/ AC-TY 的微孔堵塞严重.

表 1 活性焦和半焦的分析结果¹⁾

Table 1 Analytic results of semicoke (SC) and activated coke (AC)

Sample	M _{ad}	A _{ad}	V _{daf}	S _{t,ad}	C _{daf}	H _{daf}	O _{daf}	N _{daf}	BET specific surface area/ m ² ·g ⁻¹
TY-SC	2.34	10.07	7.63	0.45	87.51	2.96	7.70	1.12	
TY-AC	4.19	14.46	2.15	0.40	91.33	2.21	4.85	1.18	297
DT-SC	2.69	5.43	3.49	0.25	90.69	1.79	6.64	0.76	
DT-AC	0.73	9.95	1.23	0.26	92.97	1.57	4.47	0.74	831

1) M:moist A:ash V:volatile matter ad:air dry t:total

为考察活性组分氧化铁在不同活性焦上的化学形态,图 3 分别给出以不同活性焦制得的 Fe/ AC 脱硫剂和纯 Fe₂O₃ 的 EXAFS 表征结果.标准物质 Fe₂O₃ 在 1.48 Å 和 2.63 Å 处出现 2 个明显吸收峰(未经相移校正,以下同),前者对应为 Fe-O 原子间距,后者对应为 Fe-Fe 原子间距.活性焦担载氧化铁后亦在 1.48 Å 和 2.63 Å 处出现强的吸收峰,说明担载在大同和太原 2 种活性焦的铁物种均为 Fe₂O₃,并未出现化学形态的差异.值得注意的是 Fe/ DT-AC 样品在高 R 区 (> 3 Å) 吸收峰明显弱于 Fe/ TY-AC,说明 Fe₂O₃ 在 DT-AC 上具有更高的分散性,即高比表面的活性焦可明显提高活性组分 Fe₂O₃ 的分散性.

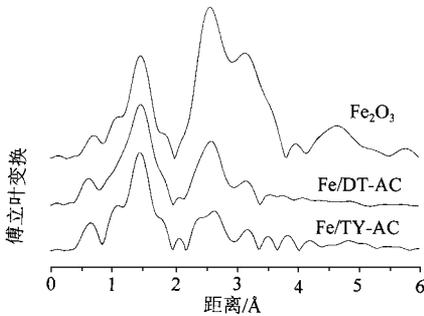


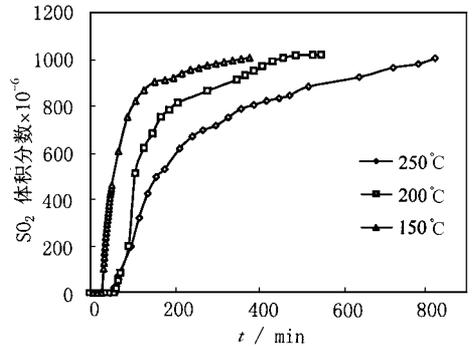
图 3 不同活性焦制得 Fe/ AC 脱硫剂的 EXAFS 表征结果

Fig. 3 EXAFS DSF spectra of Fe/ AC derived from different AC

2.2 烟气温度对 Fe/ AC 脱硫剂脱硫活性的影响

为寻求 Fe/ AC 脱硫剂适宜的脱硫温度范围,对 14%担载量的 Fe/ AC 脱硫剂在 150 °C、200 °C 和 250 °C 下的脱硫活性分别进行了评价,结果见图 4.脱硫活性随温度的变化规律为 250 °C > 200 °C > 150 °C,表明随温度增加,活性组分 Fe₂O₃ 与 SO₂ 的反应性增强.由于载体炭的特殊性和烟气中氧气的存在^[6],温度过高会引起载体炭的烧失,故了解 Fe/ AC 脱硫剂的使用温度上限非常重要,图 5 示出 Fe/ AC 脱硫剂在 10%的 O₂/ Ar 气氛中的失重规律,为便于比较,由热重曲线计算出

Fe/ AC 脱硫剂在不同温度下的失重率(表 2).在排烟温度范围内(120 ~ 250 °C),Fe/ AC 脱硫剂的烧失率很低,最大未超过 1.2%,即使温度升至 300 °C,烧失率也仅为 2.1%,但随温度的进一步提高,载体炭烧损明显,故不宜用于 300 °C 以上的烟气脱硫.



GHSV = 4860 L / (kg·h), 1200 × 10⁻⁶ (体积分数) SO₂ 5% H₂O, 6% O₂, 200 °C, balance Ar

图 4 Fe/ AC 脱硫剂在不同温度下的脱硫活性 Fig. 4 Breakthrough curves of Fe/ AC at different temperatures

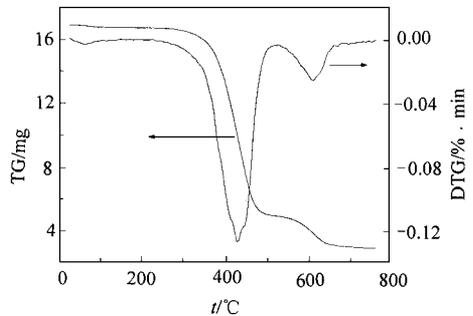


图 5 Fe/ AC 在含氧 10% 气氛的热重曲线(升温速率为 10 °C/ min)

Fig. 5 TG curves of Fe/ AC desulfurizer in 10% O₂/ Ar stream(10 °C/ min)

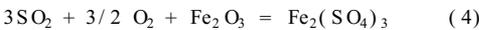
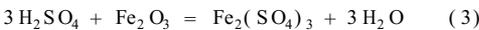
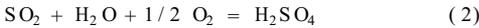
2.3 烟气中水和氧的存在对 Fe/ AC 脱硫活性的影响 工业锅炉烟气中一般含有 ~ 5% O₂, 5% ~ 10%

表 2 Fe/ AC 脱硫剂在不同温度的烧失率

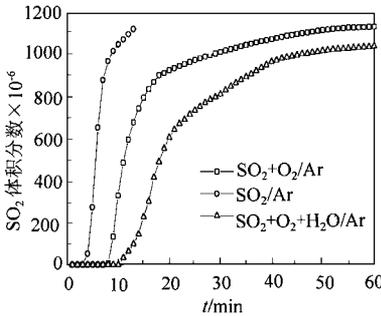
Table 2 Burn-off of Fe/ AC at different temperatures

温度/ °C	100	150	200	250	300	350	400	450
烧失率 %	0.7	0.9	1	1.2	2.1	5.4	20.4	54.3

H₂O^[6],为了考察烟气中的 O₂ 和 H₂O 的存在对 Fe/ AC 脱硫活性的影响,分别就其中 3 种不同气氛的脱硫活性进行评价,结果见图 6. Fe/ AC 在无氧气氛中对 SO₂ 的脱除活性很低, H₂O 和 O₂ 的存在可增加 Fe/ AC 对 SO₂ 的吸附量, O₂ 的促进作用更为明显. 故可推知水、氧参与了脱硫过程,可能发生的反应为:



而在无氧无水气氛中, SO₂ 只是吸附在脱硫剂的表面,或与活性焦表面的含氧官能团及 Fe₂O₃ 反应生成少量的 Fe₂(SO₄)₃. 以上关于 SO₂ 的吸附过程与文献 [7] 对 CuO/ AC 的研究得出的结果有相似之处, 随后的 TPD 表征结果也证实了该推测.



GHSV = 24300L/(kg·h) 1200 × 10⁻⁶ (体积分数) SO₂
5% H₂O 6% O₂ 200 °C balance Ar

图 6 10.5% Fe/ AC 在不同气氛中的脱硫活性

Fig.6 Desulfurization activity of 10.5% Fe/ AC in various streams

2.4 空速对 Fe/ AC 脱硫活性的影响

据文献报道,活性焦^[4]和氧化铁系^[2]脱硫剂应用时只能在较低空速运行(400h⁻¹ ~ 300h⁻¹),为考察 Fe/ AC 脱硫剂适宜的操作空速,图 7 示出含铁量 14% 的 Fe/ AC 在不同空速下的饱和硫容,并依此计算 Fe/ AC 在不同空速饱和 SO₂ 后的 S/ Fe 摩尔比(见图 8). 随空速由 25000L/(kg·h) 降至 2500L/(kg·h), Fe/ AC 对 SO₂ 的吸附硫容缓慢增加,总增幅不足 70%,但继续将空速降至 800L/(kg·h),硫容急剧增加,此时脱硫剂中对应 S/ Fe 摩尔比增至 0.9,显示出较高的铁利用率.事实上,脱硫过程如完全按下列反应进行:3SO₂ + 3/2 O₂

+ Fe₂O₃ = Fe₂(SO₄)₃, 当脱硫剂中活性组分 Fe₂O₃ 完全转化为 Fe₂(SO₄)₃ 时, S/ Fe 摩尔比最大为 1.5, 对应 Fe 利用率为 100%, 可见即使空速降至 800L/(kg·h), 仍有相当量的 Fe₂O₃ 未能与 SO₂ 反应. 从以上实验结果可以推测在高空速时,单位体积内 SO₂ 浓度较高,短时间在 Fe/ AC 孔口形成大量 Fe₂(SO₄)₃, 因其分子体积远大于 Fe₂O₃, 故可导致孔部分或全部堵塞,致使微孔内的氧化铁不能利用,而在低空速时,单位体积内较低的 SO₂ 浓度使得 Fe₂(SO₄)₃ 形成速率较低,孔堵塞现象不太明显,气体 SO₂ 较容易扩散至脱硫剂微孔内部,使得 S/ Fe 摩尔比提高.

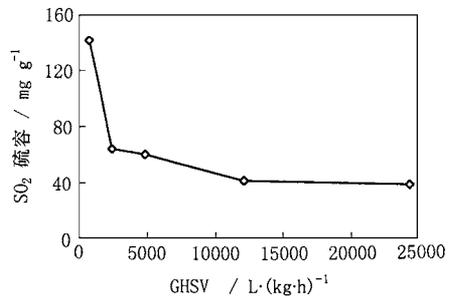


图 7 Fe/ AC 脱硫剂不同空速的脱硫活性对比
Fig.7 SO₂ capacity of Fe/ AC at different GHSV

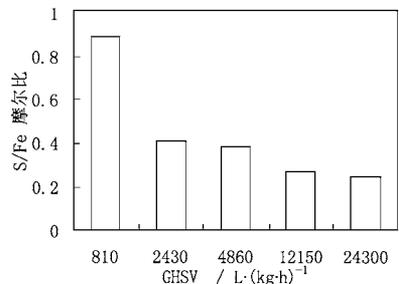


图 8 Fe/ AC 脱硫剂不同空速 S/ Fe 的摩尔比

Fig.8 S/ Fe mole ratio of Fe/ AC at different GHSV

2.5 TPD 表征结果

为了确定 Fe/ AC 脱硫剂吸硫后所生成含硫物种的化学形态,对不同气氛吸硫后的脱硫剂于 Ar 气氛中进行程序升温脱附(TPD),此处的 TPD 并非通常意义的程序升温脱附,它包含了载体炭对吸硫生成物的还原分解,出口气体浓度随温度的关系见图 9. 为了对比,将试剂硫酸铁溶于稀硫酸溶液后取上层清液担载于活性焦上,经 110 °C 干燥制得 Fe₂(SO₄)₃/ AC,将硫酸担载于活性焦制得 H₂SO₄/ AC,其 TPD 结果亦示于图 9 中.

从 TPD 图可以看到, H₂SO₄/ AC 脱附曲线在 305 °C 出现一脱附峰温,这可理解为 H₂SO₄ 的脱附. Fe₂(SO₄)₃/ AC 的 SO₂ 脱附曲线出现明显 2 脱附峰,分

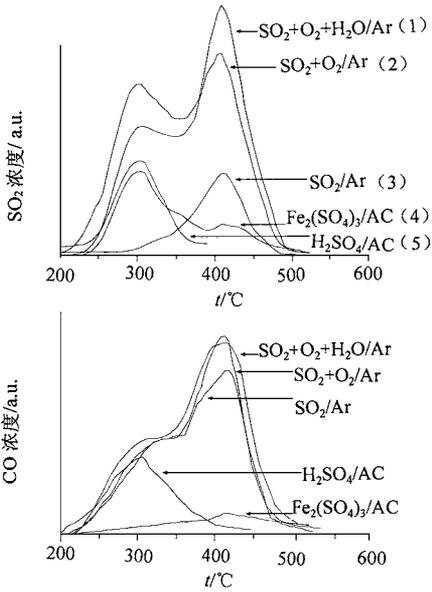
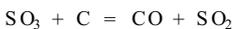
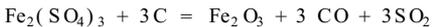


图 9 在不同气氛下吸硫后 Fe/AC 的 TPD 结果

Fig. 9 TPD of Fe/AC sorbed SO₂ in various streams

别在 305 °C 和 410 °C,前者可归属为 H₂SO₄ 的脱附,后者可归属 Fe₂(SO₄)₃ 的脱附,由于 Fe₂(SO₄)₃ 的溶解度较小,使得在 410 °C 的脱附峰相对低.在含氧和水的气氛(SO₂ + O₂ + H₂O/Ar)中吸硫后 Fe/AC 的 TPD 与 Fe₂(SO₄)₃/AC 的脱附峰温相同,分别为 305 °C 和 410 °C,可知 Fe/AC 脱硫剂在此条件吸硫后生成 H₂SO₄ 和 Fe₂(SO₄)₃;在无水气氛(SO₂ + O₂/Ar)中吸硫后的样品具有和含水气氛中相同的脱附峰温,只是 SO₂ 的脱附浓度有所降低,在 410 °C 的脱附峰可理解为 Fe₂(SO₄)₃ 被载体炭的还原分解,305 °C 可归属为 SO₃ 的还原分解;而在无氧无水(SO₂/Ar)条件下吸硫后只在 410 °C 有明显的 SO₂ 脱附.在 TPD 过程中也检测到 CO 的脱出,从 CO 的脱附曲线可看到 CO 与 SO₂ 有相同的脱附峰温,但在 305 °C 的脱附峰明显低于 410 °C 的脱附.由以上结果可知 TPD 过程发生了如下反应:



上述反应中 CO 与 SO₂ 相伴脱出,呈现相同的脱附峰温.在 1、2 条件下 410 °C 的峰强度高于 305 °C 峰强度,可知生成 Fe₂(SO₄)₃ 的量较多,1 条件下的 2 脱附峰均高于 2 条件的脱附,这是由于 1 条件中有水的参与,水促进了脱硫剂对 SO₂ 的吸附,而在 3 条件由于无氧无水只有少量 Fe₂(SO₄)₃ 生成.由以上的 TPD 结果可进一步推测脱硫过程的化学变化:气相中的 SO₂ 被

活性焦吸附后一方面与含氧官能团结合生成 SO₃,在有 H₂O 的情况下再与 H₂O 结合成 H₂SO₄,另一方面,SO₂ 与含氧官能团和活性组分 Fe₂O₃ 反应生成 Fe₂(SO₄)₃.而在无氧无水气氛中,活性组分只能利用活性焦表面的含氧官能团生成 Fe₂(SO₄)₃,含氧官能团消耗完后由于无氧补充,脱硫活性迅速降低.而在含氧气氛中,由于有氧的不断补充,含氧官能团可得以再生^[8],使得生成的 Fe₂(SO₄)₃ 量增加,提高了 Fe/AC 对 SO₂ 的吸附容量.

3 结论

(1) 以水蒸气活化工业煤半焦所得活性焦为载体,担载氧化铁后制得的新型 Fe/AC 复合脱硫剂,在排烟温度下具有明显高于活性焦和纯 Fe₂O₃ 的脱硫活性,且未见载体炭的明显烧损.

(2) Fe/AC 在排烟温度下吸硫后形成 2 种含硫物质: H₂SO₄ 和 Fe₂(SO₄)₃,可在惰性气氛中被载体炭还原脱附,前者对应脱附峰温为 305 °C,后者对应为 410 °C.氧存在可明显增加生成 H₂SO₄ 和 Fe₂(SO₄)₃ 的量,水对 Fe/AC 脱硫亦表现出一定的促进作用.

(3) 高比表面活性焦可提高 Fe/AC 中活性组分 Fe₂O₃ 的分散性,增加其与 SO₂ 的低温反应性.

(4) Fe/AC 用于脱硫,适宜在低于 800 L/(kg·h) 条件下操作.在高空速下,可能由于 Fe/AC 脱硫剂中活性组分 Fe₂O₃ 与 SO₂ 的快速反应,使得孔口堵塞,SO₂ 无法扩散至微孔内部,导致微孔内层的 Fe₂O₃ 无法充分利用,表现出低的脱硫活性.

参考文献:

- Shuse Wang. Desulfurizing agent derived from coal. Carbon, 1992, 30(1): 75.
- 吴菊贤,刘世斌,韩振海. 氧化铁吸收 SO₂ 的反应机理. 硫酸工业, 1992, 5: 18 ~ 23.
- Sang Mun Jeong, Sang Dong Kim. Enhancement of SO₂ Sorption Capacity of CuO/Al₂O₃ Sorbent by an Alkalisalt Promoter. Ind. Eng. Chem. Res., 1997, 36(12): 5425 ~ 5431.
- Kazuhiko Tsuji, Ikuo Shiraishi. Combined desulfurization denitrification and reduction of air toxics using activated coke. Fuel, 1997, 76(6): 555 ~ 560.
- Karel Svoboda, Weigang Lin, Jenshannes et al. Low-temperature flue gas desulfurization by alumina-CaO regenerable sorbents. Fuel, 1994, 73(7): 1144.
- Hiroaki Tshiro, Tomohiro Ishizuha et al. Highly Active Adsorbent for SO₂ Removal Prepared from Coal Fly Ash. Ind. Eng. Chem. Res., 1995, 34(4): 1404 ~ 1411.
- 刘守军,刘振宇,朱珍平,牛宏贤. CuO/AC 脱除烟气中 SO₂ 机理的初步研究. 煤炭转化, 2000, 23(2): 67 ~ 71.
- Anthony A Lizzio, Joseph A DeBarr. Mechanism of SO₂ removal by carbon. Energy & Fuel, 1997, 11: 284 ~ 291.