

文章编号:1671-6833(2005)01-0108-05

用于烟气脱硫的CuO/Al₂O₃ 吸附剂研究

马新灵¹, 于 斐², 魏新利¹, 闫水保¹, 孟祥睿¹, 王培萍¹

(1. 郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002; 2. 郑州大学公共卫生学院, 河南 郑州 450052)

摘 要: 用 CuO/Al₂O₃ 脱硫吸附剂对燃煤电厂进行烟气干法脱硫是一种先进的脱硫技术. 考察了脱硫剂 CuO 在载体的分散状态、焙烧温度对 Al₂O₃ 吸附剂载体结构的影响、脱硫剂制备时要考虑的问题、脱硫反应的温度等因素对吸附剂脱硫效果的影响. 实验证明: CuO 在 Al₂O₃ 载体上是单层分散的; 焙烧温度过高会使载体烧结、脱硫活性下降, 脱硫吸附剂必须用还原气体进行再生; 要用 Cu(NO₃)₂ 溶液做浸渍液, 用等体积浸渍法制备脱硫剂; 在 400~430 ℃ 之间进行脱硫反应是最合适的. 在合理的条件下, 得到了良好的脱硫效果.

关键词: 烟气脱硫; CuO/Al₂O₃ 脱硫吸附剂; 制备方法
中图分类号: X 701.3 **文献标识码:** A

0 引言

目前, 大气中 SO₂ 的排放主要来自化石燃料的燃烧, 而煤燃烧释放出的 SO₂ 占总排放量的三分之二. 控制燃煤电厂大量废气排放的主要办法是烟气脱硫. 烟道气体典型的成分如表 1 所示. 可以看出烟气中除了 SO₂ 外还有相当量的 NO_x, 它排入空气中也会造成污染, 因而许多国家要求烟气必须同时脱硫脱硝. 烟气脱硫总的说来可分为干法烟气脱硫和湿法烟气脱硫.

湿法石灰石-石膏脱硫作为一种成熟的技术受到普遍重视. 但在运行中存在诸如脱硫后烟气温度较低, 不利于烟囱排烟扩散, 脱硫设备易结垢、腐蚀、堵塞, 以及生成大量二次污染物等严重问题. 而干法脱硫以其脱硫效率高、脱硫剂可再生重复使用、硫可回收利用、成本较低等优势成为国内外研究的热点. 笔者研究的脱硫方法是负载型金属氧化物脱硫吸附剂 CuO/Al₂O₃ 烟气干法脱硫, 由于此脱硫剂的催化性能, 可以在脱硫的同时, 达到脱硫脱硝一体化.

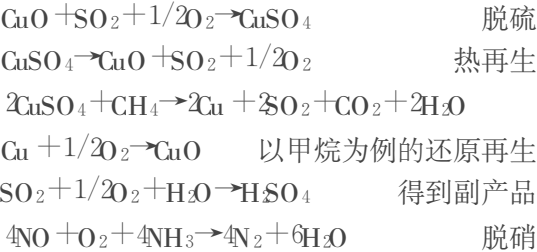
表 1 燃煤火电厂烟道有害气体主要组成^[1]

Tab. 1 Component of flue gases in coal fired power plant

杂质气体	SO ₂ /10 ⁻⁶	SO ₃ /SO _x	NO _x /10 ⁻⁶	烟气温度/℃
硬煤燃烧	350~1 700	0.01	200~1 600	120~200
褐煤燃烧	100~2 700	0.01	100~500	100~400

1 CuO/Al₂O₃ 脱硫的原理

负载型金属氧化物烟气干法脱硫是以金属氧化物作为吸收剂, 以有活性的 Al₂O₃、TiO₂、分子筛、活性炭、硅胶等为载体制备成的脱硫剂. 可以脱硫的氧化物有 CuO、ZnO、MnO₂、NiO₂、CeO₂、Fe₂O₃、MgO 等. 目前主要研究的是 CuO/Al₂O₃ 作为烟气脱硫吸附剂. 脱硫原理如下:



本脱硫方法的主要优点是: 此脱硫剂不使用水溶液即可对烟气脱硫, 同时脱硫副产品可以全部回收利用, 硫回收率达 100%, 无液态、固态二次污染; 由于采用新型多孔介质为载体, 提高烟气净化效率, 脱硫率达 90% 以上; 可以实现脱硫脱硝一体化; 脱硫过程无须烟气再热系统, 系统更简单; 本技术与常规钙基湿法脱硫系统相比运行费用较低, 所以总的脱硫费用显著降低.

2 实验过程

本实验是在图 1 所示的装置中进行的. 将空

气和模拟烟气(主要成分为SO₂)混合后通入石英管反应器中与CuO/Al₂O₃吸附剂进行脱硫反应,而后用热再生或还原性气体(H₂、CH₄、CO等)再生^[3],使生成的CuSO₄再转换为CuO,达到循环脱硫的目的.再生得到的高浓度的SO₂可通入硫酸溶液中100%转化为副产品硫酸(本文作者暂未考虑脱硝).

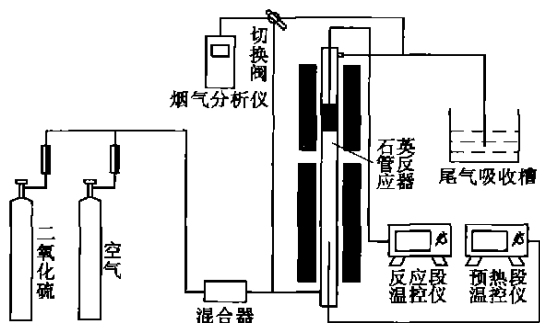


图 1 实验装置简图

Fig. 1 Experimental facility

3 脱硫吸附剂的制备

固体催化剂的制备方法主要有浸渍法、沉淀法、溶胶凝胶法等.由于沉淀法主要用于制备大负载量的吸附剂(负载量为20%~40%);溶胶凝胶法工艺比较复杂;而浸渍法可使活性组分得到最大限度的应用,适合含量较少的金属催化剂的制备.所以,本文作者主要采用浸渍法制备此脱硫吸附剂.浸渍法是指将载体置于含有活性成分的溶液中浸泡,由于毛细管作用使液体被吸附到载体的多孔结构中^[3].对于本实验来讲,就是将固定量的Al₂O₃载体置于一定浓度的铜盐溶液(CuSO₄或Cu(NO₃)₂溶液)中浸渍一段时间,然后将其捞出,于烘箱中烘干后在马弗炉中焙烧(此时发生的是铜盐的分解反应),然后置于干燥器中冷却至室温后即得CuO/Al₂O₃脱硫吸附剂.

4 实验研究

4.1 CuO/Al₂O₃ 吸附剂脱硫的可行性

300g Al₂O₃载体,负载CuO量为5%(即载体浸渍Cu(NO₃)₂溶液煅烧后CuO含量为15g)的CuO/Al₂O₃脱硫吸附剂,在模拟烟气SO₂的含量为1 000×10⁻⁶L/L,反应温度430℃时,吸附剂脱硫效率如图2所示

由图2可以看到,在开始的300min内,脱硫剂的脱硫率几乎一直为100%;到420min时,脱硫率仍在90%以上;直到实验结束470min时,脱硫率才降至84%.由此证明了此脱硫方法是可行和有效的.

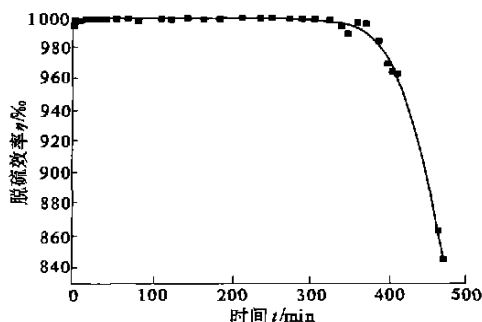


图 2 脱硫吸附剂的脱硫效果图

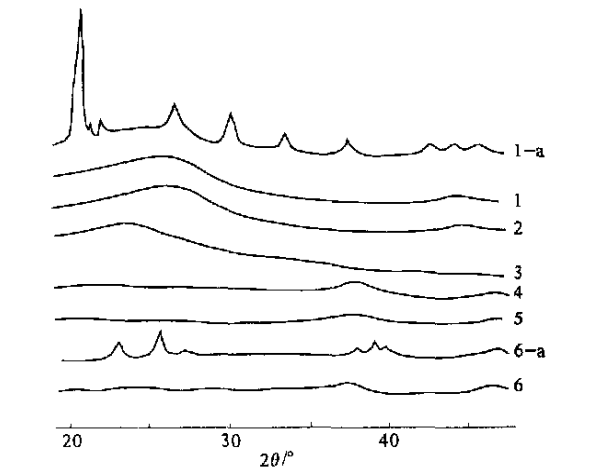
Fig. 2 Desulfurater efficiency graph

4.2 影响CuO/Al₂O₃ 吸附剂脱硫性能的因素

4.2.1 CuO 在载体的分散状态

在催化剂、吸附剂及其它高比表面积功能材料的研究中,活性组分在载体表面分散的结构状态是一重要问题.在对工业催化剂进行物相分析的过程中,发现许多高比表面积的负载型催化剂当活性组分是氧化物或盐类时,尽管含量相当高,在X光衍射图中仍找不到活性组分的晶相峰.

图3是几种工业催化剂的X衍射光谱,它们和对应的无定形载体的衍射图几乎完全一样.这些催化剂中活性组分的含量高达10%的数量级,但仍观察不到晶相峰.但在催化剂1和6中再添加1%的晶相活性组分后,其衍射图(图3中1-a和6-a)即可看到明显的活性组分晶相峰.图中各催化剂的活性组分都是结构较简单的氧化物和盐类,它们变为无定形玻璃态的可能性很小.这些催化剂的衍射图和纯载体的衍射图几乎没什么差别,不存在其它晶相的衍射峰,说明活性组分并未与载体作用生成新晶相或固熔体.因此最大可能性就是活性组分在载体表面以单层分散形式存在.因为这些催化剂载体的比表面积都比较大(>100m²/g),活性组分又都是重金属元素化合物,其单层负载量是相当高的(常可达重量的10%以上),例如CuO/γ-Al₂O₃体系中CuO的密置单层分散容量为0.19g/100m²^[4].当活性组分含量不足覆盖单层时,成单层分散是完全可能的.



1. 制氯乙烯催化剂, 10% HgCl_2 / 活性炭; 1-a. 催化剂 1 中加 1% HgCl_2 晶体; 2. 制醋酸乙烯催化剂, 30% ZnAc_2 / 活性炭; 3. 制醋酸乙
烯催化剂, 10% ZnAc_2 / 硅胶; 4. 氧氯化催化剂, 10% CuCl_2 / γ - Al_2O_3 ; 5. 甲烷化催化剂, 15% NiO / γ - Al_2O_3 ; 6. HDS 催化剂, 10%
 MoO_3 , 3% CoO / γ - Al_2O_3 ; 6-a. 催化剂 6 中加 1% MoO_3 晶体

图 3 一些催化剂的 X 光衍射图
Fig. 3 Catalysts XRD graph

由上述单层分散理论知, 对于我们所使用的 Al_2O_3 载体(比表面积为 $165.684\text{ m}^2/\text{g}$), 要达到其单层分散容量, 其 CuO 负载量为 31.48%(因为 CuO 的单层分散容量为 $0.19\text{ g}/100\text{ m}^2$).

这一单层分散理论, 对于脱硫剂的制备有重要意义. 在 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 干法脱硫时, 烟气不可能进入到载体内部, 真正起脱硫作用的只是表面一层. 所以, 制备脱硫剂时, 只需 CuO 达到单层分散. 而且, 负载量过高有可能堵塞载体的孔径, 影响其脱硫效率. 而燃煤电厂中烟气中 SO_2 的含量($1\,000\times 10^{-6}\text{ L/L}$ 左右) 相对于吸附剂中 CuO 而言是非常低的, 所以试验中 CuO 在吸附剂载体 Al_2O_3 上的负载量在百分之几到百分之十几即可. 本文采用浸渍法制备的 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 脱硫吸附剂中 CuO 为单层分散.

4.2.2 焙烧温度对脱硫剂载体结构的影响

当催化剂的化学组份和结构一定时, 单位重量(或体积) 催化剂的活性取决于比表面的大小. 人们常以催化剂单位面积上呈现的活性——比活性来衡量各种物质的固有催化性能.

固体催化剂的比表面积是表征其催化性能的重要参数, 它可由物理吸附来测定. 常用的催化剂比表面积测定方法是吸附法. 吸附作用是一种物质的原子或分子附着在另一种物质表面上的过程, 也就是物质在界面上变浓的过程. 这是由于界面上的分子与相里面的分子所受的作用力不同而引起的. 所以吸附作用发生在两相界面上.

吸附作用是发生在固体表面上, 表示吸附现象的最合理方法是在一定条件下单位吸附剂表面上吸附的吸附质的量. 但因固体吸附剂的比表面积通常是一未知数, 所以常用单位重量的固体吸附剂所吸附的吸附质的量, 即比表面积(S_g) 来表示^[3].

吸附现象可以用数学方程来描述, BET 吸附等温方程式如下:

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C - 1}{v_m C} \cdot \frac{p}{p_0} \tag{6}$$

式中: p_0 为吸附温度下吸附质的饱和蒸汽压, MPa ; v_m 为单分子层饱和吸附量, mL/g ; C 为 BET 方程的常数, 其值为 $\exp[(E_1 - E_2)/(RT)]$; E_1 , E_2 为吸附热, kJ/kg .

设每一吸附质分子的平均横截面积为 A_m , 此 A_m 就是该吸附质分子在吸附剂表面上占据的表面积, 则比表面积 S_g , 由下式给出:

$$S_g = A_m N_A \frac{v_m}{22414} \times 10^{-18} \tag{7}$$

式中: N_A 为阿伏加德罗常数(6.02×10^{23}); A_m 为平均横截面积, nm^2 ; S_g 为比表面积, m^2/g . 由此算得 BET 氮吸附法比表面积的常见公式:

$$S_g = 4.353 v_m \tag{8}$$

对我们使用的未负载 CuO 的纯氧化铝载体, 在不同温度下于马弗炉中煅烧后, 分别用上述方法进行比表面积分析, 结果如表 2 所示.

表 2 纯 Al_2O_3 在不同温度下孔径、比表面积的变化

Tab. 2 Pure Al_2O_3 vary of aperture specific area in different temperature		
温度/ $^{\circ}\text{C}$	平均孔径/ nm	比表面积 $S_g/(\text{m}^2\text{g}^{-1})$
20	6.375 23	165.684 6
250	6.490 83	167.253 2
400	5.991 15	178.922 1
730	10.981 97	89.123 4

由表 2 可以看出, 温度在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下, 平均孔径和比表面积虽然随着温度的升高有所改变, 但波动不大; 但当温度升至 $730\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 平均孔径几乎增加了一倍, 同时比表面几乎降低了二分之一. 这说明温度太高会使 Al_2O_3 载体的结构发生显著变化. 造成该现象的原因是温度太高, 引起了氧化铝的烧结, 导致了载体的孔径变大, 比表面积减小, 使载体的活性降低, 催化性能下降^[9]. 因此可以得出结论: 对于已脱硫的载体, 不能使用热再生达到循环利用的目的, 因为虽然 CuSO_4 晶体的分解温度是 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[7], 但由我们已做的实验表明, 要

使CuSO₄快速完全分解,反应温度必须在700℃以上.

图4是180gAl₂O₃载体浸渍CuSO₄溶液而制得的负载量为5%的CuO/Al₂O₃脱硫吸附剂用热再生时,4次脱硫性能比较(曲线1~4分别为第1~第4次脱硫剂热再生后的脱硫图).由图可以看出,这4次的脱硫效率与图2是不能相比的.而且,随着再生次数的增加,其脱硫效率也越来越差.所以也再次证明了不能用热再生方法对脱硫吸附剂进行还原.

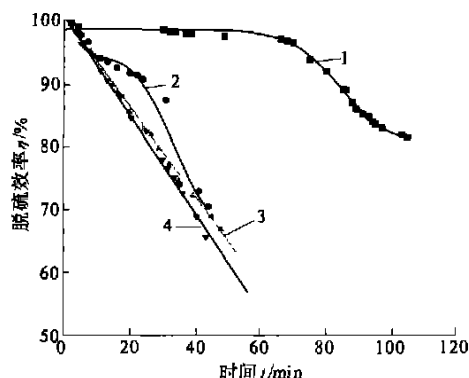


图4 CuO/Al₂O₃脱硫吸附剂热再生后4次脱硫性能

Fig. 4 Desulfurization performance comparison after thermal regeneration

4.2.3 脱硫吸附剂制备时考虑的因素

由以上的分析知道,CuSO₄的分解温度过高,会使Al₂O₃载体烧结,比表面积下降,直接影响载体的催化活性.而Cu(NO₃)₂的分解温度相对较低(低于400℃时即可很快完全分解^[7]),所以我们用Cu(NO₃)₂做浸渍液.

用浸渍法制备脱硫吸附剂时,首先要确定CuO在载体上的具体负载量.对于过量溶液浸渍法,可以通过测量浸渍前后Cu(NO₃)₂溶液的浓度变化来计算CuO的负载量,具体方法有沉淀法、原子吸收光谱法等.但这些方法都比较烦琐,而且在已知所需负载量的情况下,很难把握所配溶液的浓度、体积及浸渍时间等对负载量的影响.因此我们采用等体积浸渍法,使载体与所需浓度的溶液接触,溶液量等于或小于所用载体的总孔容.此法可以准确控制渗入到载体上的活性组分的量,达到良好的重复性.当然,用等体积浸渍法制备载体时,先要称量一定质量的氧化铝载体,事先做好等体积浸渍试验,以确定载体与溶液的吸附量关系.

等体积浸渍法制备脱硫吸附剂的步骤如下:称量一定的载体,并由此计算出负载的CuO的量

(如氧化铝载体300g时,要制备负载量为5%的脱硫吸附剂,则需CuO15g),然后换算成Cu(NO₃)₂·3H₂O的量,配成等体积浸渍所需的溶液体积.将称好的氧化铝载体在110℃下于烘箱中干燥24h,并在干燥器中冷却后,放入硝酸铜溶液中进行浸渍.待溶液完全被氧化铝载体吸收后,将载体置于烘箱中于50~160℃下逐步升温,使其脱水、干燥24h.然后放入马弗炉中焙烧.用此方法制得的催化剂,在焙烧过程中,活性成分的分解可产生大量挥发性气体,常发生载体颗粒物的严重爆裂^[3].因此采用两步焙烧:首先在含有微量氧的气氛下于200℃缓慢地焙烧5h,再于400℃下煅烧5h,然后取出在干燥器中冷却至室温,即制得所需的CuO/Al₂O₃烟气脱硫吸附剂.

4.2.4 反应温度的影响

脱硫反应是一氧化反应,温度对脱硫效果有着重要的影响.为了确定脱硫的最佳反应温度,我们做了图5所示的实验.图中4条曲线所用的吸附剂是负载量为5%的同一种CuO/Al₂O₃脱硫吸附剂,反应床入口的SO₂浓度和流量都相同.

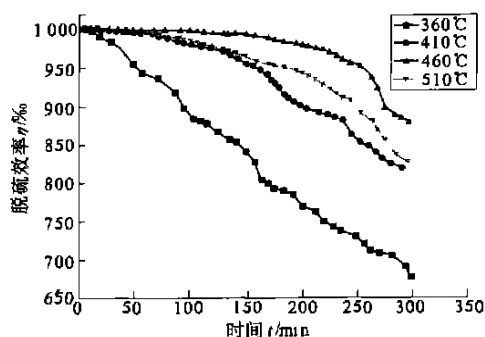


图5 CuO/Al₂O₃脱硫吸附剂在不同温度下的脱硫性能比较

Fig. 5 Desulfurization performance comparison in different temperature

由图可以看出,脱硫吸附剂在不同温度的硫化曲线比较,460℃时的脱硫效果最好,效率最高.这是因为360℃、410℃的反应温度较低,影响了脱硫的速度,从而影响了脱硫效率;但510℃的脱硫效果反而低于460℃,是由于温度过高,造成了脱硫吸附剂的部分烧结,致使脱硫效果相对较差.但从图上看,410℃与460℃的脱硫效果相差并不大,而且我们的脱硫装置是放置在锅炉的省煤器和空气预热器之间,一般来说,低温省煤器的出口烟温度在400℃左右,所以,我们选择的脱硫温度在400~430℃之间.

5 结 论

笔者讨论了CuO/Al₂O₃干法烟气脱硫的实验及制备方法,从CuO在载体的分散状态,焙烧温度对Al₂O₃载体结构的影响,脱硫吸附剂制备影响因素,以及反应温度对脱硫效果的影响等方面对此脱硫方法进行了研究.得出如下结论:CuO在Al₂O₃载体上是单层分散的;焙烧温度过高会使载体烧结、脱硫活性下降,脱硫吸附剂必须用还原进行再生;用Cu(NO₃)₂溶液做浸渍液,用等体积浸渍法制备脱硫剂;在400℃~430℃之间进行脱硫反应是最合适的.实验结果证明此负载型金属氧化物脱硫吸附剂用于烟气干法脱硫的方法是先进可行的.

参考文献:

[1] 江德恩,赵璧英,谢有畅.H₂S、SO₂的吸附(干法)脱

除研究进展[J].化学通报,2000,(2):25~31.
[2] MACHEN C, HODNETT B K. Reductive regeneration of sulfated CuO/Al₂O₃ catalyst sorbents in hydrogen, methane and steam[J]. Ind Eng Chem Res, 1998,(37): 2661~2617.
[3] 王建昕,傅立新,黎维彬.汽车排气污染治理及催化转化器[M].北京:化学工业出版社,2000.248~250.
[4] 唐有祺,谢有畅,桂琳琳.氧化物和盐类在载体表面的自发单层分散及其应用[J].自然科学进展,1994,4(6):642~652.
[5] 刘维桥,孙桂大.固体催化剂实用研究方法[M].北京:中国石化出版社,2000.9~16.
[6] KYUNG Seun Yoo, SANG Mun Jeong, SANG Done Kim et al. Regeneration of sulfated alumina support in CuO/γ-Al₂O₃ sorbent by hydrogen[J]. Ind Eng Chem Res, 1996, 35(5):1543~1549.
[7] 司徒杰生.化工产品手册——无机化工产品[M].北京:化学工业出版社,1999.584~585.

Research on CuO/Al₂O₃Sorbents /Catalysts of Dry Flue Gas Desulfurization

MA Xin -ling¹, YU Fei², WEI Xin -li¹, YAN Shui -bao¹, MENG Xiang -rui¹, WANG Pei -ping¹

(¹.School of Chemical Engineering,Zhengzhou University,Zhengzhou 450002,China ;².School of Public Health,Zhengzhou University,Zhengzhou 450052,China)

Abstract : Using CuO/Al₂O₃sorbents /catalysts to desulfurize is an advanced technology for coal fired power plants . The paper discusses CuO/Al₂O₃sorbents from dispersion characteristics of CuO the influence of the temperature on Al₂O₃support ,particular preparation factors and reaction temperature .The experiment leads to the conclusion :CuO adsorbed on Al₂O₃is monolayer dispersion exorbitant roasting temperature will reduce performance of catalyst /carrier the sorbents /catalysts are regenerated by reducing gas ;CuO/Al₂O₃is prepared through isometric impregnation ; desulfurizing reaction temperature between 400℃ and 430℃is optimal .On proper condition the favorable desulfurized effect is realized .

Key words : flue gas desulfurization ; CuO/Al₂O₃sorbent /catalyst ; preparation method