

助剂对 CuO/ γ -Al₂O₃ 烟气脱硫 活性影响的初步研究

王 雁, 张 超, 郑楚光

(华中科技大学 煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘 要: 燃烧等带来的 SO₂、NO_x 是酸雨的主要来源, 采用可再生的 CuO/ γ -Al₂O₃ 作为脱除 SO₂ 与 NO_x 的一体化吸附催化剂具有广阔的应用前景。本文通过在 CuO/ γ -Al₂O₃ 烟气脱硫剂中添加不同的金属盐化合物作为助剂, 初步考察了各助剂对脱硫活性的影响, 并借助物相表征手段分析了其影响脱硫活性的内在原因。

关 键 词: 烟气脱硫; 氧化铜; 金属盐化合物; 助剂

中图分类号: X701 文献标识码: A

1 引 言

采用可再生的 CuO/ γ -Al₂O₃ 作为脱除 SO₂ 与 NO_x 的一体化吸附催化剂具有广阔的应用前景; 能同时脱硫脱硝; 吸附催化剂用量较少, 处理后的烟气无需再热可自行排烟; 吸附催化剂再生出浓的 SO₂, 便于加工成硫的各种产品, 无其他副产品和二次污染物; 几乎全部适用于对老厂加装^[1]。

脱硫剂中添加少量助剂, 有时会使其脱硫活性明显提高^[2]。根据其作用的特征, 一般分两大类: 结构性助剂和调变性助剂。结构性助剂能增大表面, 防止烧结, 提高主要组分的结构稳定性。如在温度升高时防止和减慢微晶体的生长, 增加催化剂的稳定性, 所以也被称作稳定剂。而调变性助剂的作用是改变催化剂主要组分的化学组成、电子结构(化合形态)、表面性质或晶形结构, 从而提高催化剂的活性和选择性。调变性助剂能使活性物质的微晶形成晶格缺陷, 产生新的活性中心, 或可能产生或增多催化剂中晶相间或微晶间活性界面的数目。较常用的助剂包括碱盐、稀土氧化物、过渡金属氧化物、贵金属等等。

脱硫反应中, 脱硫剂的效率高低与其硫容有着密切关系。因此, 对该类吸附催化剂进行性能改善

的关键在于如何提高它的硫容。本文通过在 CuO/ γ -Al₂O₃ 中添加不同的金属盐化合物助剂, 初步考察了各助剂对脱硫活性的影响, 并分析了其发生作用的内在原因。

2 试验部分

2.1 脱硫剂制备

(1) CuO/ γ -Al₂O₃: 将预活化的载体 γ -Al₂O₃ 等体积浸渍于不同浓度的 Cu(NO₃)₂ 溶液中一定时间, 再在 110 °C 条件下干燥 12 h、500 °C 条件下煅烧 6 h。载铜量按 CuO 计, 分别为: 1.0、2.5、5.0、7.5、10.0、15.0、20.0、25.0%, 分别记作: Cu 1、Cu 2.5、Cu 5、Cu 7.5、Cu 10、Cu 15、Cu 20、Cu 25。

(2) M/CuO/ γ -Al₂O₃: 将预活化的载体 γ -Al₂O₃ 等体积共浸渍于 Cu(NO₃)₂ 和相应的金属硝酸盐或其它盐溶液中一定时间, 再在 110 °C 条件下干燥 12 h、500 °C 条件下煅烧 6 h。添加的助剂金属包括: Na、K、Ca、Sr、Ba、La、Ce、Fe、Co、Ni、Zn、Cr、V 共 13 种, 所有助剂的添加量均为 1% (以金属计)。对 CuO 负载 5.0% 的添加了助剂的脱硫剂分别记作: Cu 5/M; 对 CuO 负载 10.0% 的添加了助剂的脱硫剂分别记作: Cu 10/M。

2.2 脱硫活性评价

采用的试验装置如图 1 所示。称取一定量的脱硫剂, 在稳定条件下等温连续流动固定床反应器上进行反应, 反应气体为配制模拟烟气 (SO₂ 浓度为 1 250 mL/m³, 平衡气为空气), 试验空速为 11 200 h⁻¹, 反应温度 400 °C, 出口气体浓度由英国产 Kane-May 烟气分析仪在线连续自动监测。

收稿日期: 2004-05-17

基金项目: 国家重点基础研究发展规划基金资助项目(G199902207)

作者简介: 王 雁(1971-), 女, 重庆万州人, 华中科技大学博士研究生。

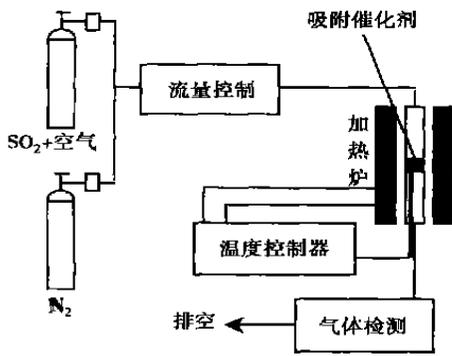


图 1 脱硫试验台架示意图

2.3 脱硫剂样品表征

(1) 比表面与孔结构测定: 美国 ASAP 2020 比表面与孔径分析仪, 采用等温 N_2 吸附法, 在 $-195\text{ }^\circ\text{C}$ 下测定样品的 N_2 吸脱附等温线, 由 BET 方程计算比表面积, 并分析其孔分布。

(2) X 射线衍射物相分析 (XRD): 在日本理学 D/MAX-RB 转靶 X 射线衍射仪上进行晶体物相测定 ($\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 石墨滤波片, 40 kV, 50 mA)。

(3) X 射线光电子能谱测定 (XPS): 在英国 VG ESCACAB MK II 光电子能谱仪上进行。颗粒样品, $\text{Mg K}\alpha$, 污染碳 C_{1s} (284.60 eV) 作内标校正样品的荷电效应。

3 结果与分析

3.1 载铜量对硫容的影响

对未添加金属化合物的 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 进行脱硫活性试验结果见图 2, CuO 在载体上的分布呈现出典型的阈值现象。根据载铜量和载体比表面数据可以计算出 CuO 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上分布的阈值为 $0.47\text{ mg}/\text{m}^2$ 这也是以离子形态分散在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面的最大 CuO 量 (即 Cu 位点的浓度为 $5.9\text{ }\mu\text{mol}/\text{m}^2$, 与文献报道值一致^[3]。考虑到助剂的添加有可能影响到 CuO 在载体表面的分布情况, 若在已达到分散阈值的脱硫剂中添加助剂, 其对分散度发生的影响较难确定, 而在中等覆盖度的 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Cu } 5.0$) 上添加助剂则较为适宜。

3.2 引入阴离子的类别对脱硫活性的影响

根据 Centi G 等人^[4] 提出的 SO_2 在铝基铜催化剂上生成硫酸盐的氧化-吸附机理, 作为吸附活性位点的晶格氧的存在和可迁移性对于脱硫反应具有

至关重要的作用, 因此我们在引入助剂的时候首选金属盐的氧化物。但对于碱金属和碱土金属, 其氧化物形式在空气中是不稳定的, 极易与空气中的水分子和 CO_2 发生作用, 所以引入碱金属和碱土金属时就需要考虑到阴离子的引入形式对脱硫活性是否存在负面作用, 必须引入较为稳定的阴离子形式。

以 Na 盐为例, 本文分别选取了 NaCl 、 CH_3COONa 、 NaF 、 Na_2SO_4 为共浸渍材料, 经锻烧制成的样品中稳定的阴离子形式分别为 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 F^- 、 SO_4^{2-} , 其不同的脱硫活性如图 3 所示。其中, 只有 Cl^- 形式引入的 Na 盐才有明显的硫容增强作用, CO_3^{2-} 和 F^- 增强作用不明显, 而 SO_4^{2-} 对硫容则有微弱的减弱趋势。这是因为: 对于该脱硫反应, 反应过程生成的表面硫酸盐的覆盖度对脱硫反应的速率和效率起重要作用, 反应速率随覆盖度的增大而变缓^[3,4]。显然, 引入 Na_2SO_4 时, Na 盐带入的 SO_4^{2-} 会占据部分有效的 Cu 反应位点, 从而削弱脱硫反应的效率, 只是由于添加的量极少 (1%), 因而其阻滞作用才不甚明显。

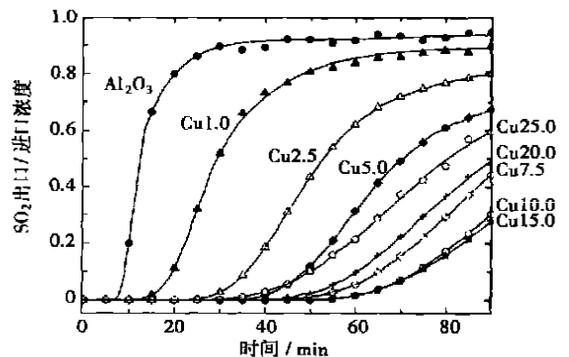
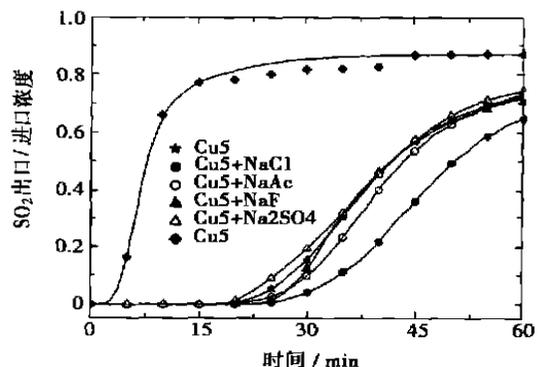


图 2 载铜量对脱硫活性的影响

图 3 阴离子对 $\text{Cu } 5/\text{Na}$ 脱硫活性的影响
($2000\text{ mL}/\text{m}^3\text{ SO}_2$, $400\text{ }^\circ\text{C}$, 11200 h^{-1})

3.3 助剂对脱硫活性的影响

通过各脱硫剂的穿透曲线,借助数值积分可以计算出脱硫剂对 SO₂ 的吸附硫容,结果见表 1,载体本身的吸附硫容也列入表内。

从表 1 可以看出,对脱硫活性起明显增强作用的金属有 Na、K、Ca、Sr、Ce、Cr、Fe,起明显抑制作用的是 V,而其他几种金属的影响则不明显。

表 1 添加助剂对脱硫活性的影响

脱硫样品	硫容/mg SO ₂ ·g ⁻¹	S/Cu 摩尔比
γ-Al ₂ O ₃	19.74	Null
Cu 5	71.18	1.77
Cu 10	86.07	1.07
Cu 5/Na	75.10	1.87
Cu 5/K	75.05	1.86
Cu 5/Ca	75.08	1.86
Cu 5/Sr	73.54	1.83
Cu 5/Ba	69.50	1.73
Cu 5/La	69.69	1.73
Cu 5/Ce	74.02	1.84
Cu 5/V	64.46	1.60
Cu 5/Cr	78.99	1.96
Cu 5/Fe	75.09	1.86
Cu 5/Co	68.91	1.71
Cu 5/Ni	70.29	1.75
Cu 5/Zn	69.13	1.72

反应条件: SO₂ 浓度 1.250 ml/m³, 空气平衡气, 400 °C, 空速 11 200 h⁻¹, 90 min

增强效果较好的 Na 和最差的 V 的脱硫穿透曲线见图 4。增强作用主要表现在延长穿透时间,对反应中段作用明显,对 S/Cu 比曲线的涨幅影响相对 Cu 5 有较大幅度的减缓作用。但 V 盐的添加使得 Cu 5 本身的脱硫活性减弱,这可能是由于 NH₄VO₃ 溶解度较低,与 Cu(NO₃)₂ 发生共浸渍时难以改善 CuO 在载体表面的分散性,所以其脱硫活性无法得到提高。根据 XPS 对样品表层的 Cu 浓度测定结果,Cu 5/Na 脱硫剂的颗粒表层 Cu 浓度显著高出 Cu 5 样品 31.8%。显然,Na 的添加使得 CuO 在载体表面的分散均匀度有很大程度的提高,样品的 XRD 谱图(见图 5)结果同样可以证实上述观点。Cu 5 的衍射图中,尚未出现 CuO 晶相,而 Cu 10 则开始有较弱的晶相反映(2.5280),添加 Na 盐后,其晶相表现减弱,而添加 V 盐的样品则出现了较明显的晶相。

由于 CuO/γ-Al₂O₃ 的脱硫反应与晶格氧的存在和可迁移性有密切关系,因此,适量氧化物的添加可

能会增加脱硫剂表面晶格氧的位点,有一定的贮氧功能,从而有利于脱硫反应。以 CeO₂ 为例,它是一种高非化学式量的化合物,具有晶格氧的可迁移性和 Ce⁴⁺ 的稳定性,在所处气氛的氧化还原势发生变化时,其氧化态能发生相当快的变化,显示出它的贮氧功能。

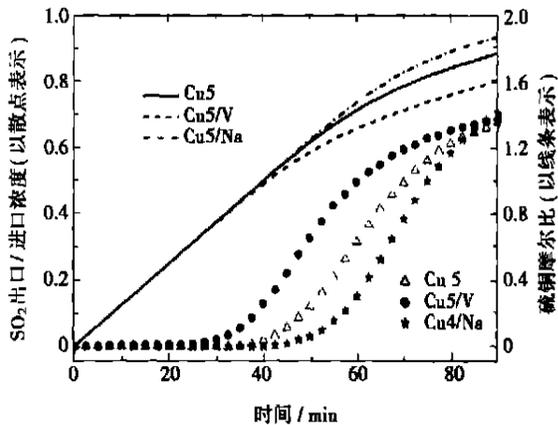


图 4 添加 Na 和 V 的脱硫剂活性变化

其次, CuO 与载体结合物的相态对于反应同样重要。在低载铜量和低焙烧温度下, CuO 在 Al₂O₃ 上是有表面缺陷的类尖晶石的 CuAl₂O₄ 相态^[9],具主导地位的是四边形变形的八面体环境。在某些化合物的影响下或是通过高温锻烧,此相态会转变为稳定结构的团聚四面体晶型,从而导致脱硫剂的失活。

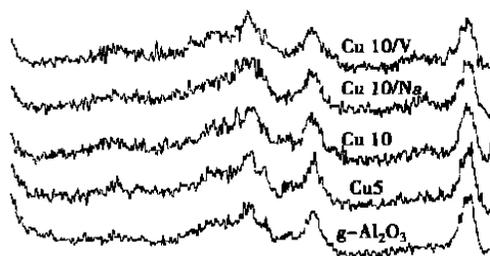


图 5 不同脱硫剂的 XRD 谱图比较

此外,亦可能有部分助剂既不能改善 CuO 在载体表面的分散度,而其本身的存在又反而会堵塞载体的部分微孔,从而导致 SO₂ 的扩散受阻,SO₂ 的吸附量有所下降。对不同样品的孔分布分析结果证实了这部分样品的微孔比例相对未添加助剂的原脱硫剂 CuO/γ-Al₂O₃ 确有偏低现象。

(下转第 578 页)

有几种除雾器都能满足要求, 从中选择压降最小的除雾器作为最佳选择。对于布置在脱硫吸收塔内的除雾器, 气流速度 v 与塔内气流速度相等, 不同形式的脱硫塔, 其速度不同; 当除雾器布置在吸收塔外

时, 气流选择灵活, 但不能大于除雾器临界流速 v_{cr} 。

下面介绍对表 1 中 4 种除雾器利用 $\Delta P-v-d_{cr}$ 图 (见图 7) 选型, 进一步说明除雾器 $\Delta P-v-d_{cr}$ 的方法。

表 2 除雾器 $\Delta P-v-d_{cr}$ 选型结果

除雾器编号	布置在塔内 $v = 4.5 \text{ m/s}$		布置在塔外 $v = 5.5 \text{ m/s}$		是否选用及原因
	$\Delta P/\text{Pa}$	$d_{cr}/\mu\text{m}$	$\Delta P/\text{Pa}$	$d_{cr}/\mu\text{m}$	
除雾器 1	131	12.9	205	10.9	可以布置在吸收塔内; 不能布置在吸收塔外, 因为 $\Delta P > 200 \text{ Pa}$ 压降太大。
除雾器 2	118	13.8	178	12.4	不能布置在吸收塔内, 因为 $d_{cr} > 13.5 \mu\text{m}$; 可以布置在吸收塔外。
除雾器 3	112	14.9	167	13.6	不能布置在吸收塔内和塔外, 因为 $d_{cr} > 13.5 \mu\text{m}$ 。
除雾器 4	95	19.1	145	17.1	不能布置在吸收塔内和塔外, 因为 $d_{cr} > 13.5 \mu\text{m}$ 。

假定烟气再加热器进口最低流速 $v_0 = 4 \text{ m/s}$, 管外径为 $D_p = 30 \text{ mm}$, 可利用 $D_p g / (v_0 W_{sg}) = 10$ 计算得到烟气再加热器管捕捉临界粒径为 $13.5 \mu\text{m}$ 。只要除雾器临界分离粒径小于 $13.5 \mu\text{m}$ 时, 加热管壁不会被沾污。根据脱硫系统的特点, 设除雾器布置在吸收塔内时烟气流速取 $v = 4.5 \text{ m/s}$, 当布置在吸收塔外时烟气流速取 $v = 5.5 \text{ m/s}$, 在实验中这个流速都小于除雾器临界流速。根据图 7 分析得到选型结果见表 2。

5 结 论

本文提出了除雾器 $\Delta P-v-d_{cr}$ 图分析法, 该方法

是在满足烟气压降小于 200 Pa 且临界分离粒径小于烟气再加热器临界捕捉粒径要求的除雾器中, 选择烟气压降最小的除雾器作为最佳选型。该方法简洁明了, 对除雾器的优化设计、选型和运行工况分析有一定的指导作用, 同时也提供了全面衡量除雾器分离特性的标准。

参考文献:

- [1] 钟 秦. 燃煤烟气脱硫脱硝技术及工程实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [2] 阎维平. 洁净煤发电技术[M]. 北京: 中国电力出版社, 2002.
- [3] 小川明. 气体中颗粒的分离[M]. 周世辉译. 北京: 化学工业出版社, 1991.
- [4] 陈学俊, 陈听宽. 锅炉原理[M]. 北京: 机械工业出版社, 1991.

(上接第 574 页)

4 结 论

(1) CuO 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上分布的阈值为 0.47 mg/m^2 , 这也是以离子形态分散在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面的的最大量, 只有当 CuO 负载低于阈值的情况下, 在 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上添加助剂才有助于研究助剂对金属盐分散度的影响作用。

(2) 引入助剂的时候, 必须考虑到阴离子对脱硫活性的影响, 不应引入可能会明显阻滞脱硫反应的阴离子, 尤其是 SO_4^{2-} 。

(3) 添加助剂使脱硫活性发生变化的因素包括: CuO 在载体表面分散度是否得到改善; 脱硫剂的表面贮氧功能是否得到改善; 负载物与载体结合物

的相态变化情况; 脱硫剂的孔结构变化情况等等。

参考文献:

- [1] 杨国华, 郑琼姣. 流化床 CuO 烟气脱硫试验研究[J]. 环境工程, 1995, 13(5): 19-23.
- [2] JEONG SM, KIN SD. Enhancement of the SO_2 sorption capacity of $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sorbent by an alkali-salt promoter[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1997, 36(12): 5425-5431.
- [3] CENTI G, PASSA RINI N, PERATHONER S, et al. Combined $\text{deSO}_x/\text{deNO}_x$ reactions on a copper on alumina sorbent-catalyst. 1. Mechanism of SO_2 oxidation-adsorption[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1992, 31(8): 1947-1955.
- [4] CENTI G, PASSA RINI N, PERATHONER S, et al. Combined $\text{deSO}_x/\text{deNO}_x$ reactions on a copper on alumina sorbent-catalyst. 2. Kinetics of the deSO_x reaction[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1992, 31(8): 1956-1963.
- [5] FRIEDMAN RM, FREEMAN JJ, LYILE FW. Characterization of $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts[J]. *J Catal*, 1978, 55: 10-28.

Thermal Energy & Power. — 2004, 19(6). — 567 ~ 571.

The promotive role of a hydration reaction on CaO particle-based desulfurization reaction has been attributed to the activation of the hydration reaction while the promotive role of Fe₂O₃ on the above-cited desulfurization reaction attributed to an increase in active core number of the CaO particles. From the viewpoint of chemical kinetics the above assertion is not sufficiently clear-cut. Through a series of TGA tests the authors have proved that the essential function of hydration activation reaction of CaO and that of Fe₂O₃ in CaO particle-based desulfurization reaction consists in the enhancement of a pre-exponential factor. Moreover, a contrast analysis was conducted of the functioning mechanism of the hydration reaction and Fe₂O₃. **Key words:** desulfurization reaction, hydration reaction, Fe₂O₃, CaO particles, Arrhenius formula, pre-exponential factor

助剂对 CuO/ γ -Al₂O₃ 烟气脱硫活性影响的初步研究 = Preliminary Study of the Effect of a Catalytic Promoter on the Activity of CuO/ γ -Al₂O₃ for Flue Gas Desulfurization [刊, 汉] / WANG Yan, ZHANG Chao, ZHENG Chu-guang (National Key Laboratory on Coal Combustion under the Huazhong University of Science & Technology, Wuhan, China, Post Code: 430074) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(6). — 572 ~ 574, 578.

Sulfur dioxide and NO_x brought about by combustion processes are a main precursor of acid rain. The use of regenerative CuO/ γ -Al₂O₃ as an integrated adsorption catalyst for the removal of sulfur dioxide and NO_x has wide prospects of applications. Through the adding of various metallic salt compounds into a CuO/ γ -Al₂O₃ flue-gas desulfurization agent to serve as a catalytic promoter the effect of various promoters on desulfurization activation has been preliminarily investigated. In addition, with the help of physical characterization means an analysis was conducted of the internal causes, which enable these promoters to influence the desulfurization activation. **Key words:** flue gas desulfurization, copper oxide, metallic salt compound, catalytic promoter

除雾器 $\Delta P-v-d_{cr}$ 选型方法研究 = A Study of the Type Selection of Mist Eliminators with the Help of a $\Delta P-v-d_{cr}$ Method [刊, 汉] / LI Sen, ZHOU Qu-lan, XU Tong-mo, HUI Shi-en (College of Energy & Power Engineering under the Xi'an Jiaotong University, Xi'an, China, Post Code: 710049) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(6). — 575 ~ 578.

Through a study of the separation characteristics of a mist eliminator in a wet desulfurization system the following two concepts are defined, namely, critical separated droplet diameter of a mist eliminator and critical captured droplet diameter by a cylinder. With respect to a wet desulfurization system equipped with a tubular flue-gas reheater the authors have proposed the type selection of mist eliminators by using a $\Delta P-v-d_{cr}$ method. This method can be described as follows. A mist eliminator with the lowest flue-gas pressure drop is selected as the optimum type. The selection shall meet two requirements; i. e. the flue-gas pressure drop is less than 200 Pa and the critical separated particle diameter is smaller than the critical captured particle diameter of the flue-gas reheater tube wall. The recommended method features conciseness and clarity. It can serve as a guide during the optimized design, type selection and operating condition analysis of mist eliminators. Moreover, it also provides a standard for a comprehensive evaluation of the separation characteristics of mist eliminators. **Key words:** wet flue-gas desulfurization, mist eliminator, droplet, separation

粉煤加压气化小型试验研究 = Small-scale Experimental Research of Pulverized-coal Pressurized Gasification [刊, 汉] / REN Yong-qiang (Energy & Power Engineering Institute under the Xi'an Jiaotong University, Xi'an, China, Post Code: 710049), XU Shi-sen, XIA Jun-cang, ZHU Hong-chang (Xi'an Thermal Engineering Institute Co. Ltd., Xi'an, China, Post Code: 710032) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(6). — 579 ~ 581.

Coal gasification technology is considered a key technology employed in coal-based combined cycle power generation,