

文章编号:1009-3087(2013)01-0188-04

低温 Ni/AC 脱硫剂的制备与表征

梁娟¹, 郭家秀^{1,2*}, 尹华强^{1,2}, 楚英豪^{1,2}, 孙明超¹

(1. 四川大学 建筑与环境学院, 四川 成都 610065; 2. 国家烟气脱硫工程技术研究中心, 四川 成都 610065)

摘要:采用过量浸渍法制备了 Ni/AC 脱硫剂,着重考察了酸预处理和操作条件对 Ni/AC 脱硫性能的影响,同时用 BET、XPS 和 XRD 对脱硫剂的织构和结构性能进行了表征。结果表明:酸预处理能增加活性炭载体的比表面积和孔容,提高表面含氧官能团的比例;酸预处理能显著提高 Ni/AC 的脱硫活性,表现出高的低温脱硫活性;操作条件对 Ni/AC 的脱硫活性具有较大的影响,脱硫反应必须在适宜反应条件下进行, Ni/AC 脱硫剂才能表现出好的脱硫活性。

关键词:酸处理;催化剂;脱硫;活性炭

中图分类号:X506

文献标志码:A

Preparation and Characterization of Ni Supported Activated Carbon Desulfurization Catalysts at Low Temperature

LIANG Juan¹, GUO Jia-xiu^{1,2*}, YIN Hua-qiang^{1,2}, CHU Ying-hao^{1,2}, SUN Ming-chao¹

(1. College of Architecture & Environment, Sichuan Univ., Chengdu 610065, China;

2. National Eng. & Technique Center for Flue Gas Desulfurization, Chengdu 610065, China)

Abstract: Nickel catalysts supported on activated carbon were prepared by excessive impregnation. The catalysts were studied by BET, XPS and XRD. The result showed that the active carbon pretreated by HNO₃ can increase specific surface area and pore volume, improve oxygen-containing functional groups proportion. The Ni/AC catalyst pretreated by acid exhibits high desulfurization activity at low temperature. The desulfurization activity is apparently influence by pretreatment of the support with acid and metal loading. Ni/AC desulfurization catalyst is to be used at suitable reaction conditions.

Key words: acid pretreated; catalyst; desulfurization; active carbon

烟气脱硫技术是目前被公认最有效的控制二氧化硫污染的技术。国内外研究开发的烟气脱硫技术已有近百种,其中,干法烟气脱硫技术被认为是最具有潜在应用前景的脱硫技术^[1]。以金属氧化物为活性组分的脱硫剂起活温度高,并且在脱硫过程中活性组分参与了反应,生成硫酸盐,使用寿命短^[2-3]。催化剂必须频繁再生,工艺复杂,运行费用高,因而无法普及使用^[4-5]。活性炭因其具有比表面积大、孔径适中、分布均匀等特点,在作为催化剂载体方面展现出良好的特性^[6-7]。本实验以活性炭为载体制得新型 Ni/AC 复合脱硫剂,发现其在低温下具有高的脱硫活性,同时考察了操作条件对其脱

硫活性的影响。

1 实验部分

1.1 脱硫剂的制备

将 SCU-11[#]活性炭(国家烟气脱硫工程技术研究中心提供)研磨筛分至 12~16 目,用蒸馏水洗涤至中性,100℃下干燥 12 h 后备用,记为 AC。将干燥后的活性炭完全浸没到浓硝酸中,在搅拌情况下,60℃恒温水浴 1.5 h,然后过滤,用去离子水冲洗,直至洗出液变为中性,最后将洗涤后的活性炭于 110℃干燥 12 h,记为 HNO₃-AC。

采用过量浸渍法制备 Ni/AC 脱硫剂。将酸处理后的活性炭浸没到一定浓度的 Ni(NO₃)₂ 溶液中,于 30℃下静态浸渍 4 h,然后在 110℃下烘干,在高纯氮气(流量 200 mL/min)气氛中于马弗炉中程序升温(5℃/min)至 550℃并停留 1 h,继续吹扫至室温,最终得到脱硫剂,记为 HNO₃-Ni/AC。以

收稿日期:2012-05-29

基金项目:国家自然科学基金资助项目(5110828)

作者简介:梁娟(1984—),女,助理实验师。研究方向:大气污染控制;水污染控制。E-mail:ilyq1119@163.com

*通信联系人 E-mail:scuarc@163.com

相同的制备方法制备了未经酸处理的活性炭负载 Ni 的脱硫剂,记为 Ni/AC。2 种脱硫剂中 Ni 负载量均为 1%。

1.2 脱硫剂活性评价

脱硫剂活性评价实验在一固定床流动反应器中进行,反应器材质为玻璃,内径 25 mm。模拟烟气 (N_2 、 O_2 和 SO_2) 经转子流量计后进入混合瓶,混合后的模拟气进入饱和增湿器进行增湿。增湿后的模拟气进入脱硫剂床层进行脱硫实验。模拟气的组成为 14% ~ 16% H_2O , 11% ~ 13% O_2 , 0.23% ~ 0.26% SO_2 , N_2 为平衡气。脱硫剂床层温度由加热的水通过反应器外蛇形管来控制。通过测定脱硫剂床层前后模拟气中 SO_2 浓度来计算 SO_2 的去除率:

$$C(SO_2) = \frac{1}{2} \times \frac{(V(NaOH) - V(\text{空白})) \times C(NaOH)}{V(\text{gas})} \times 22.4 \times \frac{101.325T}{273P} \times 10^{-1}。$$

反应后的尾气流经采样瓶(内装 3% 双氧水)吸收以测定尾气中 SO_2 含量。

1.3 表征

样品的比表面积用美国麦克公司生产的 ASAP2000 吸附仪测定。以 N_2 作为吸附质,在 77 K 下进行吸附,应用容积法得到低温吸附等温线,比表面积采用 BET 方程计算。XRD 在 XD-2000 型 X 射线衍射仪(丹东公司)上进行。衍射源为 Cu 靶,操作条件为 40 kV 和 40 mA。XPS 在 XSAM800 型多功能表面分析系统(Kratys 公司)上进行,分析深度为 6 ~ 10 nm。

2 结果与讨论

2.1 酸预处理对 Ni/AC 脱硫活性的影响

在空速为 2000 h^{-1} 、温度为 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 SO_2 入口浓度为 2300×10^{-6} 、 O_2 含量为 11%、水蒸气含量为 14% 条件下对 AC、 HNO_3 -Ni/AC 和 Ni/AC 进行脱硫活性评价,结果见图 1。由图 1 可以看出,添加 Ni 后的脱硫剂较 AC 表现出高的脱硫活性,经酸处理

后的 HNO_3 -Ni/AC 的脱硫活性进一步提高,表明 Ni 有利于脱硫剂性能提高,酸处理可以进一步促进 Ni/AC 性能的提高。

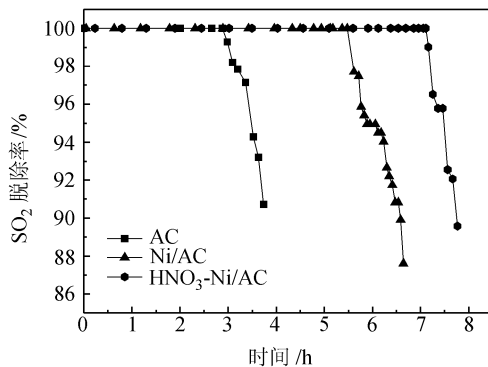


图 1 酸处理前后 Ni/AC 脱硫活性

Fig. 1 Influence of acid pretreatment on SO_2 desorption over Ni/AC

HNO_3 -Ni/AC 脱硫剂 90% 脱硫率对应的累计硫容可达 240 mg/g ,较 Ni/AC 的硫容提高了将近 40 mg/g ,进一步说明了酸处理的促进作用。

为进一步考察酸处理对 Ni/AC 脱硫剂脱硫活性的影响,对酸处理前后的脱硫剂进行了 BET 和 XPS 表征。由表 1 可以看出,同 Ni/AC 相比,经硝酸处理后的 HNO_3 -Ni/AC 比表面积、孔容、酸性基团和含氧官能团比例都有了较大的提高:比表面积由 $735.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 升高到 $821.3 \text{ m}^2/\text{g}$;孔容由 0.43 mL/g 提高到 0.46 mL/g ; $C=O$ 由 7% 提高到 8.2%; COO^- 由 0 提高到 5.7%;含氧官能团比例由 0.15% 提高到 0.40%。

文献[8]研究表明, $C=O$ 为 SO_2 转化的活性中心,它的数目的多少直接影响着催化剂活性的高低。 HNO_3 -Ni/AC 表面 $C=O$ 含量同 Ni/AC 相比有较大的增幅,增加了 SO_2 转化的活性中心;而 HNO_3 -Ni/AC 表面 $C=O$ 和 COO^- 的含量都高于 Ni/AC。因此,经硝酸处理的催化剂脱硫性能提高,也说明了 $C=O$ 是 SO_2 转化的活性中心,同时也说明 HNO_3 预处理有利于催化剂脱硫性能的提高。

表 1 AC、Ni/AC、 HNO_3 -Ni/AC 物理化学参数

Tab. 1 Physical and chemical parameters of AC, Ni/AC, HNO_3 -Ni/AC

脱硫剂	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔容/ $(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	$(n(C-OH) \cdot n(C-O-C))^{-1}/\%$	$n(C=O)/\%$	$n(COO^-)/\%$	$n(O_{ls} \cdot C_{ls})/\%$
AC	763.7	0.44	22.60	7.40	5.10	0.16
Ni/AC	735.4	0.43	20.20	7.00	—	0.15
HNO_3 -Ni/AC	821.3	0.46	30.90	8.20	5.70	0.40

图 2 为硝酸处理前后 Ni/AC 脱硫剂 XRD 图谱,从图中可以看到,2 个样品在 $20^\circ \sim 30^\circ$ 和 $30^\circ \sim 40^\circ$ 范围内存在 2 个较大的弥散峰,这是碳微晶的特征峰,在 $41^\circ \sim 46^\circ$ 出现了 NiO 的宽峰;在 44.5° 、 51.8° 和 76.5° 出现了 Ni 单质的 3 个衍射峰。比较 2 个样品,发现 HNO_3 -Ni/AC 杂质峰明显减少, Ni 的衍射峰相对较为缓和。

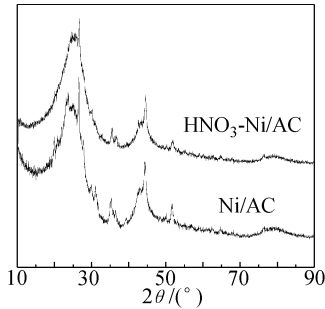


图 2 硝酸处理前后 Ni/AC 脱硫剂 XRD 图谱

Fig. 2 XRD spectra of 0% Acid - Ni/AC and HNO_3 - Ni/AC

对于催化剂来说,活性组分在载体上的分布形态和分散均匀性会直接影响其催化性能。有文献报道^[9-10]负载组分在活性炭上的分布形态和分散的均匀性均能影响其脱硫活性,组分分布在活性炭表面越均匀,反应活性越高。从表 1 中可看出经酸处理制备的催化剂具有较大的比表面积和孔容,有利于催化剂上活性组分形成单层分散^[11],从而使催化剂能更好地发挥催化性能。另外,原始活性炭中含有许多的杂质(如 Na、K、Ca、Fe)可能阻碍活性组分在载体表面的分散,而酸处理可以去除部分杂质,从而改善活性组分 Ni 的分散状态。因此酸处理后脱硫剂活性提高的原因可能是由于酸处理改变了活性炭载体的表面化学形态,从而改善了 Ni 在活性炭表面的形态和分散状态,提高了催化剂的脱硫效率。

2.2 反应温度对 Ni/AC 脱硫活性的影响

为考察 HNO_3 -Ni/AC 脱硫剂适宜的脱硫温度范围,对 1% 负载量的 HNO_3 -Ni/AC 脱硫剂在反应温度为 30°C 、 50°C 、 80°C 、 90°C 、 95°C 、 120°C 、 180°C 下的脱硫活性进行了评价。操作条件为:空速为 $2\ 000\ \text{h}^{-1}$ 、 SO_2 入口浓度为 $2\ 600 \times 10^{-6}$ 、 O_2 含量为 12.3%,水蒸气含量为 16%。

由图 3 可以看出,反应温度为 80°C 时, HNO_3 -Ni/AC 脱硫剂具有最高的脱硫活性,其 90% 脱硫率的脱硫时间为 7.7 h,硫容为 $309\ \text{mg/g}$ 。当反应温度在 $30 \sim 80^\circ\text{C}$ 时,脱硫活性随反应温度的升高而升高;当反应温度在 $80 \sim 95^\circ\text{C}$ 时,脱硫活性开始缓

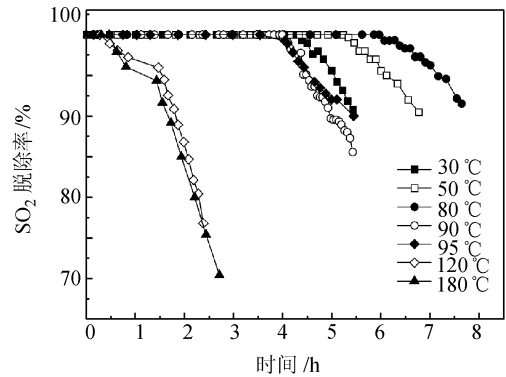


图 3 反应温度对 Ni/AC 脱硫活性的影响

Fig. 3 Influence of Ni/AC at different temperatures

慢下降;当反应温度大于 95°C ,脱硫活性显著下降。

由以上分析可知,反应温度显著影响脱硫剂的反应活性。脱硫剂的脱硫反应包括物理吸附作用、化学吸附作用和水溶解作用。低温反应主要以物理吸附和水溶解为主,随着反应温度的升高,主要以化学吸附为主,当温度超过一定范围,脱硫剂上吸附的气体分子还没来得及反应就被脱附下来,使脱硫效率急剧下降。

2.3 空速对 Ni/AC 脱硫活性的影响

为了考察不同空速对 HNO_3 -Ni/AC 脱硫剂脱硫效率的影响,对 HNO_3 -Ni/AC 脱硫剂在 4 种不同的空速下进行活性评价。操作条件为: SO_2 入口浓度为 $2\ 600 \times 10^{-6}$ 、 O_2 含量为 12.3%,反应温度 80°C 、水蒸气含量为 16%。脱硫曲线见图 4。

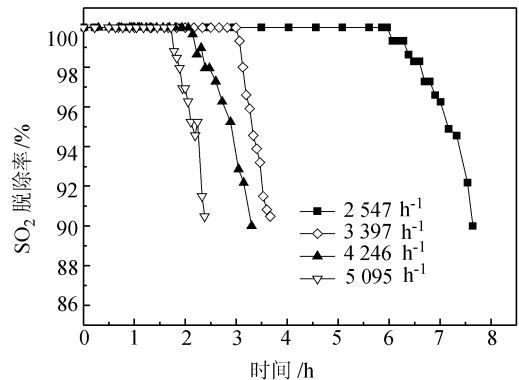


图 4 空速对 Ni/AC 脱硫活性的影响

Fig. 4 Influence of Ni/AC at different space velocity

由图 4 可以看出,随着空速的增加, SO_2 的脱硫率降低,即较低的空速有利于 Ni/AC 脱硫剂脱硫反应的进行。当空速为 $2\ 500\ \text{h}^{-1}$ 时 90% 脱硫率的脱硫时间为 7.6 h,空速为 $5\ 000\ \text{h}^{-1}$ 时 90% 脱硫率的脱硫时间为 2.4 h,硫容时间下降了 2 倍,硫容也下降了将近一倍。

空速的增加不利于脱硫剂脱硫能力的提高。空

间速度是催化反应的一个重要参数,它是烟气(标准状态下的湿烟气)在催化剂容积内停留时间的量度,在某种程度上决定反应物是否完全反应,同时也决定着反应器催化剂骨架的冲刷和烟气的沿程阻力。空速增加即增加了总的气体流速,使反应物 SO_2 混合气体与反应器催化剂床层的接触时间减少。由于接触时间的减少,不利于反应气体在催化剂孔隙内的扩散、吸附以及反应气体和产物的解吸、扩散,从而导致 SO_2 的脱除率降低。因此,合适的空速条件是保证催化剂具有高脱硫速率的所必需的。

2.4 SO_2 浓度对 Ni/AC 脱硫活性的影响

为了考察脱硫剂在不同 SO_2 进口浓度情况下对 SO_2 的脱除性能, HNO_3 - Ni/AC 脱硫剂在不同进口 SO_2 浓度下进行了脱硫性能测试。其它操作条件为:空速 $2\ 500\ \text{h}^{-1}$, O_2 含量为 $10.5\% \sim 13.8\%$, 反应温度 $80\ ^\circ\text{C}$, 水蒸气含量为 16% 。脱硫曲线见图 5。

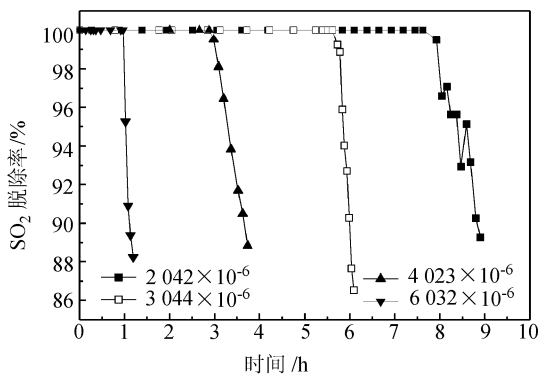


图5 SO_2 浓度对 Ni/AC 脱硫活性的影响

Fig. 5 Influence of SO_2 concentration on SO_2 adsorption over Ni/AC catalysts

由图 5 可以看出,在浓度相对较低范围内,随着 SO_2 浓度的提高,脱硫剂的穿透时间变短,但 SO_2 浓度对 HNO_3 - Ni/AC 脱硫剂硫容的影响很小。当 SO_2 浓度在 $1\ 500 \times 10^{-6} \sim 3\ 000 \times 10^{-6}$ 范围内,脱硫剂的硫容几乎保持不变。但当 SO_2 浓度超过 $3\ 000 \times 10^{-6}$ 后,随着入口浓度的增加, SO_2 去除率降低较快,并且脱硫剂的硫容开始下降。

在脱硫剂中活性组分含量一定的情况下, SO_2 在一定浓度范围内,脱硫剂对 SO_2 脱除率是一定的。 SO_2 浓度显著的增加时,由于烟气中 SO_2 气体分压增大,使 SO_2 与脱硫剂反应时的传质阻力降低,从而加速了 SO_2 与脱硫剂的反应,也加快了脱硫剂的穿透。因此,如果 SO_2 浓度过高,就必须增大脱硫剂的量,延长脱硫剂的穿透时间。

3 结 论

1) 以活性炭为载体,负载镍后制得的 Ni/AC 脱硫剂具有好的低温脱硫活性。

2) 酸预处理能显著提高 Ni/AC 脱硫剂的脱硫活性。

3) 酸预处理能增加活性炭载体的比表面积、孔隙,提高表面含氧官能团比例。

4) 反应温度、空速、 SO_2 浓度对 Ni/AC 的脱硫活性均具有较大的影响,脱硫反应必须在适宜反应条件下操作。

参考文献:

- [1] Wang Shuse. Desulfurizing agent derived from coal[J]. Carbon, 1992, 3(1): 75 - 79.
- [2] Tseng Huihsin, Wey Mingyen. Carbon materials as catalyst supports for SO_2 oxidation; catalytic activity of CuO - AC [J]. Carbon, 2003, 41: 139 - 149.
- [3] Ruoyu H, Xin L, Hongzhong L, et al. Modeling and simulation of SO_2 oxidation in a fixed-bed reactor with periodic flow reversal[J]. Catal Today, 1997, 28: 47 - 58.
- [4] Vernikovskaya N V, Zagoruiko A N, Noskov A S. SO_2 oxidation method; Mathematical modeling taking into account dynamic properties of the catalyst [J]. Chemical Engineering Science, 1999, 54: 75 - 82.
- [5] Wu Juxia, Liu Shibin, Han Zhenhai. Mechanism of sulphur dioxide absorption on Ferric oxide [J]. Sulphuric Acid Industry, 1992(5): 18 - 23. [吴菊贤,刘世斌,韩振海. 氧化铁吸收 SO_2 的反应机理[J]. 硫酸工业, 1992(5): 18 - 23.]
- [6] Albers P, Deller B M, Despeyroux A, et al. XPS-SIMS study on the surface chemistry of commercially available activated carbons used as catalyst supports [J]. Journal of Catalysis, 1992, 133: 467 - 478.
- [7] Gandia L M, Montes M. Effect of thermal treatments on the properties of nickel and cobalt activated-charcoal-supported catalysts [J]. Journal of Catalysis, 1994, 145: 276 - 288.
- [8] Zhao Xiusong, Cai Guangyu. Studies on the active center of carbon catalysts for SO_2 conversion [J]. Environmental Chemistry, 1993, 12(3): 194 - 199. [赵修松,蔡光宇. 活性炭催化剂上 SO_2 转化活性中心的研究[J]. 环境化学, 1993, 12(3): 194 - 199.]
- [9] Klinik J, Grzybek T. The influence of cobalt, nickel, manganese and vanadium to active carbons on their efficiency in SO_2 removal from stack gases [J]. Fuel, 1992, 71(11): 1303 - 1308.
- [10] Liu Shoujun, Liu Zhenyu. Preparation and selection of highly active carbon supported desulfurizers [J]. Coal Conversion, 2000, 23(2): 53 - 58. [刘守军,刘振宇. 活性炭载金属脱硫剂的制备和筛选[J]. 煤炭转化, 2000, 23(2): 53 - 58.]
- [11] 许越,夏海涛,刘振琦,等. 催化剂设计与制备工艺 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 26 - 27.