

CuO/AC 脱硫剂的还原再生

刘守军, 刘振宇, 牛宏贤, 朱珍平(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)

摘要: CuO/AC 脱硫剂吸硫后, 其中的 CuO 即转化成 CuSO₄, 需对其进行再生. 本文分别考查以 Ar 气氛和 H₂ 气氛还原再生后脱硫剂二次脱硫活性的变化, 并通过 TG、TPR 和 XRD 等表征再生过程. 结果表明: Ar 气氛再生实际为载体 C 对 CuSO₄ 的还原, 最佳再生温度为 400℃; H₂ 气氛再生时, 最佳温度为 250℃; 即使在最佳温度下, 再生后的脱硫活性仍低于新鲜脱硫剂, 可能源于还原生成的 Cu 微晶在较高温度下发生的明显聚集.

关键词: CuO/AC 脱硫剂; 再生; H₂ 还原; C 还原; TG; TPR; XRD; 表征

中图分类号: X701.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2000)05-0027-05

Regeneration of CuO/AC Desulphurizer

Shoujun Liu, Zhenyu Liu, Hongxian Niu, Zhenping Zhu (State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

Abstract: During SO₂ removal from flue gas, CuO in CuO/AC changes into CuSO₄ species, it is necessary to regenerate CuO from CuSO₄ for continuous operation. This paper investigates SO₂ removal activity of a Cu/AC desulphurizer after regeneration in Ar or H₂ at various temperatures. TG, TPR and XRD techniques were used in characterization. The results showed that CuSO₄ was reduced into Cu and SO₂ by carbon in Ar or by H₂ in H₂ stream. Optimum reduction temperature is 400℃ for Ar and 250℃ for H₂. At all temperatures used, the SO₂ removal activity of the desulphurizer can not be fully restored, it may be attributed to aggregation of elemental Cu produced in reduction temperature.

Keywords: regeneration of CuO/AC; reduction with H₂/C; TG; TPR; XRD

炭载 CuO 新型干法脱硫剂 CuO/AC, 在工业锅炉烟道气最经济的脱硫温度(120~250℃)范围显示出优良的脱硫活性^[1]. CuO/AC 用于脱硫, 当其中的活性组份 CuO 与烟气中 SO₂ 反应, 生成 CuSO₄, 便失去脱硫活性, 这时需对其进行再生处理. Kiehl^[2]等人研究了空气中 CuSO₄ 的分解过程, 发现纯 CuSO₄ 加热至 700℃ 方能分解为 CuO, 如此高的温度下, 分解生成的 CuO 微晶极易发生聚集, 且工业上较难操作. 因此, 研究较多的 CuO/Al₂O₃ 和 CuO/SiO₂ 脱硫剂均采用还原气氛再生, 所用的还原剂有 H₂、CO、低碳烷烃等.

硫化后的 CuO/AC 脱硫剂也可用 H₂ 气还原再生, 且因载体炭的还原性随温度的升高而增强, 故亦可在 Ar 气氛中再生. 再生后脱硫活性的变化, 直接关系到脱硫剂实际应用的可能性. 本文对脱硫剂分别在二气氛中再生后的二次脱硫活性进行了考查, 并初步探讨了再生后脱硫活性下降的原因.

1 实验部分

(1) 脱硫活性评价 将活性焦负载 CuO 新型脱硫剂 1.000g 置于反应器中部, 恒温 200℃, 0.18% SO₂/Ar、空气以及 Ar 气分别通过质量流量计计量后混合, 混合气体[组成为 750m³/m³ SO₂, 5% O₂, Ar 为平衡气, 空速 40000L/(kg·h)]从反应器上部进入反应床, 与脱硫剂进行反应. 反应前后气氛中 SO₂、O₂ 以及 CO 浓度采用英国产燃气分析仪(Kanemay QUINTOX Combustion Analyzer)连续检测.

(2) 硫化后 CuO/AC 的再生 硫化后的脱硫剂分别在 Ar 和 5% H₂/Ar(2 种气氛流量均为 320m³/min) 气氛中, 于不同温度下进行再生, 再生时间均为 60min. 再生后的脱硫剂仍在

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(29633030)

作者简介: 刘守军(1963~), 男, 博士生.

收稿日期: 1999-11-01

200℃与模拟烟气进行二次脱硫反应,记录出口气体 SO_2 浓度随时间的变化.

(3) TPR 实验 分别对载体 AC、新鲜 CuO/AC 和硫化后 CuO/AC 样品进行了程序升温还原(TPR)实验. $50\text{m l}/\text{m in}$ 的 H_2/Ar (5% H_2 , Ar 为平衡气)气氛通入装有 50mg 样品的石英管进行反应,反应后气体经一冷阱去除生成的水,进入气相色谱(上海计算所产 GC920),通过 TCD 测定还原过程 H_2 的消耗,样品以 $5^\circ\text{C}/\text{m in}$ 升至终温 500°C .

(4) XRD 表征 使用日本理学电机 D/max-YA 旋转阳极 X 射线衍射仪($\text{CuK}\alpha$ 辐射, Ni 滤波, 40kV , 30mA)对样品中的晶体物相进行测定.

(5) 热重实验 TG 实际在法国 SETARAM 公司生产的 TGA 92 热分析仪上进行,气氛为 5% H_2/Ar , 流速 $50\text{m l}/\text{m in}$, 样品升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{m in}$.

(6) 比表面和孔径测定 通过 Micromeritics PSAP2000 型自动吸附仪测定样品对液氮的吸附等温线(-195.5°C),用 BET 法计算样品的比表面积,用 BJH 法求得孔分布.

2 结果与讨论

2.1 Ar 气氛下的还原再生

新鲜 CuO/AC 脱硫剂硫化完全后,分别于 300°C 、 400°C 、 500°C Ar 气氛中再生后重新用于脱硫,结果示于图 1. 二次脱硫活性随温度的变化为: $400^\circ\text{C} > 500^\circ\text{C} > 300^\circ\text{C}$, 400°C 再生有相对较高的二次脱硫活性,但与初活性相比,仍出现大幅度下降.

实验还对完全硫化以及不同温度再生后样品中的残硫分别进行了测定. 完全硫化样含 S (wt) 为 2.6%, 300°C 再生后残硫 S (wt) 为 2.1%, 400°C 为 0.5%, 500°C 为 0.2%. 可见硫的再生程度随温度由 300°C 升至 400°C 而显著增加,对应二次脱硫活性亦出现明显提高. 当再生温度继续提高至 500°C , 尽管再生程度较 400°C 仍略有提高,但脱硫活性反而出现明显下降. 因此, Ar 再生后二次脱硫活性并非唯一取

决于硫的再生程度.

EXAFS 表征结果显示, CuO/AC 在 Ar 气氛中加热至 350°C 便有单质 Cu 的生成^[1],且随温度的提高,单质 Cu 所占比例渐增, Cu 微晶聚集程度增加. 用作催化活性物质的金属和化合物虽然熔点并不低,但它们的 Tammann 温度(T_t)和 Huttig 温度(T_h)并不高^[3]. Cu 的熔点为 1356K , T_h 仅 407K (134°C), 在 T_h 温度时,固体在表面的扩散变得显著,在很小的单个粒子中可能形成接近球形的多面体(正八面体),使表面变得平滑,开始发生聚集. 在接近 T_t (405°C) 时,固体的体相扩散很显著,粒子极易聚集,变为更大的颗粒. 而 CuO 或 Cu_2O , 熔点与金属铜相比较,相对较高,相对较难聚集. 对 300°C 、 400°C 和 500°C 再生后的脱硫剂进行的比表面和孔径分布测定结果并未看出有明显差异,因此,活性组分的聚集可能是再生后活性下降的主要原因,但这种聚集并未引起比表面和孔径分布的明显变化.

Ar 气氛再生时,反应器出口除检测到 SO_2 放出外,同时伴随 CO 的产生,且随再生温度的升高,出口 CO 浓度渐增. 图 2 示出硫化后 CuO/AC 在 Ar 气氛中的 TPD 结果, SO_2 和 CO 脱附曲线均在 345°C 出现一峰,说明再生过程依反应(1)和(2)进行. 值得注意的是再生气中 CO 浓度远低于 SO_2 浓度,可能伴随反应(3)发生,实验过程中通过 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液也定性检测到 CO_2 的存在,但并未对其定量:

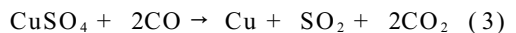
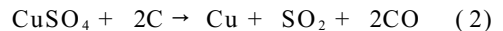
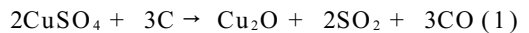


图 2 显示,高于 500°C ,再生气中 CO 浓度随温度升高单调急剧增加,可能源于较高温度的载体 AC 表面含氧官能团的脱除^[5].

TPD 曲线与温度轴所围面积为脱硫剂吸附 SO_2 总量,再生后脱硫剂的残硫随再生温度的升高而降低,为定量描述这一关系,再生程度定义为某温度下 SO_2 的脱附量与 SO_2 吸附总量之比. 再生程度随再生温度变化的计算结果见图 3. 再生温度为 300°C 时,再生程度仅为

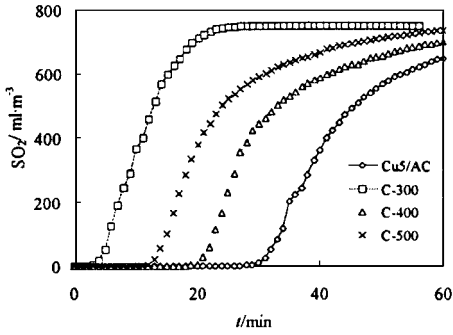


图 1 再生温度对 CuO/AC 脱硫活性的影响

Fig. 1 Effect of regeneration temperature on SO₂ removal activity of CuO/AC

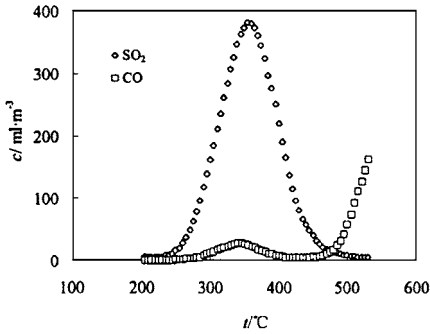


图 2 硫化后的 CuO/AC 的 TPD

Fig. 2 TPD of CuO/AC sorbed SO₂

15%, 400℃ 增至 85%, 500℃ 为 100%, 这与前述再生后脱硫剂残硫化学分析结果基本一致。

图 4 示出不同温度再生后脱硫剂的 XRD 结果, 300℃ 再生后脱硫剂无明显晶体衍射峰, 而 400℃ 和 500℃ 出现明显的单质 Cu 衍射峰, 且 500℃ 衍射峰变得更为尖锐, 表明 Cu 晶粒聚集明显。结合前述结果, 不难看出尽管 300℃ 再生后活性组份在 AC 表面呈现较好的分散性, 但因再生程度低, 活性组分 CuO 浓度较低, 脱硫活性仍较低; 400℃ 再生后再生程度显著增加, 同时活性组分开始出现明显聚集, 但因前者与后者相比仍占优势, 故而脱硫活性远高于 300℃ 情形; 再生温度提高至 500℃ 时, 再生程度的增加已不明显, 但单质 Cu 聚集严重, 致使活性表面下降。总之, 再生温度以 400℃ 最佳。

2.2 氢气氛的 TG 和 TPR 结果

载体 AC、硫化前 CuO/AC 和硫化后的 CuO/AC 样品的热重结果见图 5。

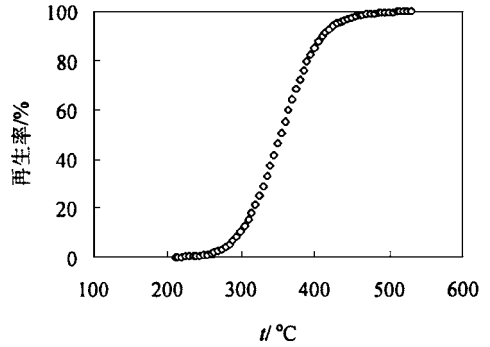


图 3 温度对再生程度的影响

Fig. 3 Effect of temperature on regeneration percent

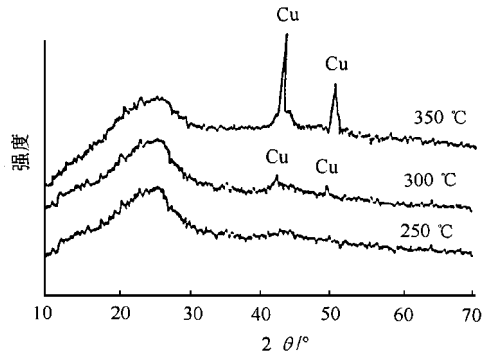


图 4 CuO/AC 的 XRD 表征

Fig. 4 XRD patterns of CuO/AC

载体 AC 在实验温度范围内未出现大的失重。50℃ 附近出现轻微失重, 可归因于 AC 吸附游离水的脱除。250℃ 开始发生缓慢失重, 可能是 H₂ 使 AC 表面含氧官能团脱除的结果。但直到 500℃, AC 失重量仍不足 3%。

新鲜 CuO/AC, 除仍在 50℃ 附近出现轻微失重外, 在 ~170℃ 出现明显的失重, 失重量约为 2.5%, 这恰好相当于将 CuO 还原为单质 Cu 所失去氧的重量。

硫化后的 CuO/AC, 脱水失重变得较为显著, 并在 ~220℃ 出现较大失重台阶, 失重量约 3.7%, 略低于硫化后 CuO/AC 中的 CuSO₄ 被还原为单质 Cu 所引起的失重量 4.0%。据对 H₂ 还原硫化 CuO/Al₂O₃ 过程的研究, 部分 CuSO₄ 被还原为 Cu₂S 是唯一可能的副反应: 2CuSO₄ + 6H₂ → Cu₂S + 6H₂O + SO₂, 但随后的 XPS 表征结果并未发现 S²⁻ 的存在, 说明炭载体上的 CuSO₄ 并未发生这一副反应, 这对其将

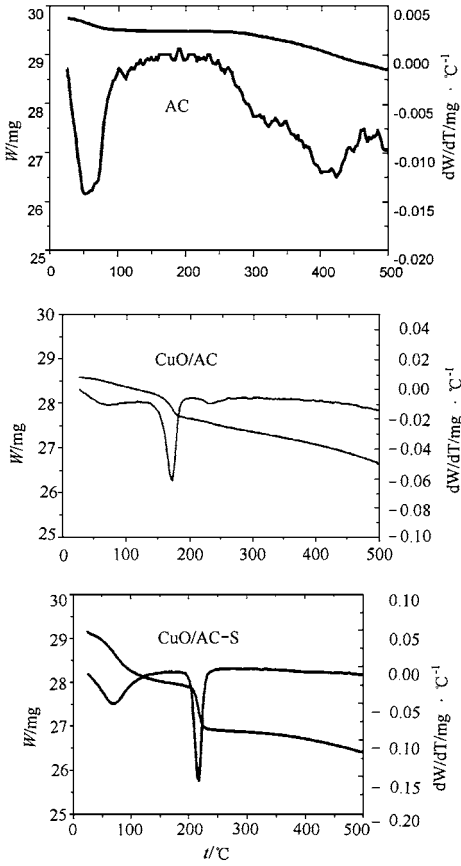


图 5 载体 AC、CuO/AC 和硫化后 CuO/AC 的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 5 TG and DTG curves of AC support, CuO/AC and CuO/AC sorpted SO₂

来的应用有重要意义, 因为该反应不仅使再生耗 H₂ 增加, 而且一旦与烟气接触, 又发生下列反应放出 SO₂: Cu₂S + 2O₂ → 2CuO + SO₂.

图 6 示出 AC, 硫化前和硫化后的 CuO/AC 样品在氢气氛下的 TPR 曲线. 对于 AC, 温度升至 250°C 才缓慢消耗 H₂, 这可能是表面含氧官能团的缓慢脱除. 硫化前 CuO/AC 在 170°C 出现一较强 H₂ 消耗峰, 与前述 TG 结果对照, 可知此峰为 CuO 的脱氧峰, 但在 ~ 200°C 出现的肩峰, 可能是 CuO 顺序还原的结果: CuO → Cu₂O → Cu, 但二峰面积的显著差异又表明两步还原相互交织, 并未明显将以上步骤区分开来, 该结果类似 CuO/SiO₂ 的 TPR 结果^[4]. 硫化后 CuO/AC 样品, H₂ 消耗峰位于

220°C, 可归属于 CuSO₄ 的还原. 3 样品在 ~ 50°C 附近均未见 H₂ 消耗峰, 故将此处失重归属于游离水的脱除是合理的.

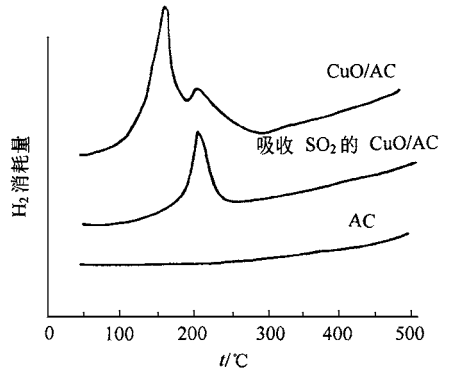


图 6 CuO/AC 的 TPR 曲线

Fig. 6 TPR profiles of CuO/AC

2.3 H₂ 还原再生后的二次脱硫活性

硫化后 CuO/AC 脱硫剂, 以 H₂ 为还原剂分别在 200°C、250、300°C 和 400 下还原后的二次脱硫活性示于图 7. 脱硫活性由低到高的顺序为 250°C > 300°C > 400°C > 200°C. 该结果利用 2.2 所得结论易于解释: 以 H₂ 作还原剂, 200°C 再生因 CuSO₄ 的还原反应尚未开始, 活性组分 CuO 浓度很低, 故而呈现低的脱硫活性; 250°C 再生既可使硫化后生成的 CuSO₄ 完全再生, 有较高的 CuO 浓度, 又因温度较低, 生成的微晶铜聚集不太明显, 从而显示出最高的脱硫活性; 300°C 和 400°C 再生时虽能保证还原完全, 但过高的还原温度, 使得还原生成的微晶 Cu 发生较严重的聚集, 导致二次脱硫活性的下降. 图 8 的 XRD 结果也证实了这一解释. 250°C 再生, 脱硫剂便出现明显的 Cu 衍射峰, 说明单质 Cu 的生成, 使聚集在较低温度下极易发生, 但与 300°C 还原 CuO/AC 衍射峰相比, 显得相对较宽. 表明 300°C 还原后 Cu 晶粒更大一些, 聚集程度更高, 因而造成活性的大幅度下降. 但即使在最佳还原温度 250°C 还原后, 其二次脱硫活性仍远低于煅烧后 CuO/AC 的初活性. 通过对 250°C 还原再生脱硫剂和煅烧新鲜脱硫剂的比表面和孔径测定, 未发现明显差异, 不足以解释二者脱硫活性较大差异. 载体 AC

除主要成分为炭外,尚含有相当量的灰分,灰分由 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 等构成. 其中的 CaO 、 MgO 等碱性物质,也可能与 SO_2 进行反应,如果生成的硫酸盐难以再生,亦可导致 CuO/AC 二次脱硫活性的下降. 实验也考查了载体灰分对二次脱硫活性的影响. 将活性焦 AC 分别在 HCl 与 HF 溶液中完全脱灰制得 $\text{CuO}/\text{DA-AC}$ 的初活性以及 H_2 再生后的二次脱硫活性评价结果示于图 9. 为比较也将 CuO/AC 初活性示于其中. $\text{CuO}/\text{DA-AC}$ 初活性与未脱灰样品相比有所提高. 但经 H_2 在 250°C 、 300°C 还原再生后的二次脱硫活性均出现下降,其下降规律与未脱灰相同,脱灰后二次脱硫活性未见明显改善. 因此,硫化后 CuO/AC 脱硫剂经 H_2 还原再生后二次脱硫活性的下降,并非因灰分中碱性物等吸硫后难以再生而造成. 全脱灰后的活性焦 AC 的比表面与未脱灰相比,提高近 20%,这可能是其初活性提高的主要原因. 同时也考查了 AC 和脱灰后 AC 对 SO_2 的吸附活性,未见明显差异,也表明灰分对 SO_2 的吸附无活性. 故 H_2 还原后 CuO/AC 二次脱硫活性的下降主要归因于生成单质 Cu 的聚集.

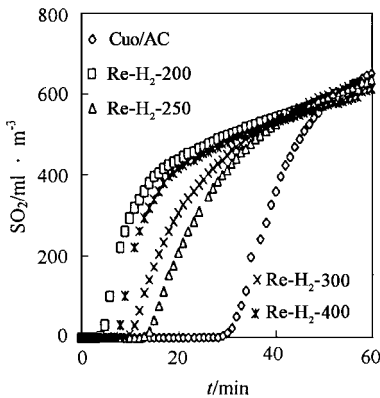


图 7 还原温度对 CuO/AC 二次脱硫活性的影响
Fig. 7 Effect of reduction temperature on activity of CuO/AC

3 结论

CuO/AC 吸硫后,可在 Ar 气氛或 H_2 气氛中再生. 再生时硫以 SO_2 放出,铜以单质 Cu 形态存在. Ar 气氛再生实际为载体 C 对 CuSO_4 的还原, 400°C 下再生的二次脱硫活性优于

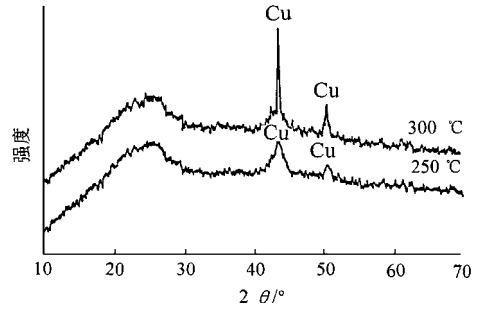


图 8 CuO/AC 的 XRD 表征
Fig. 8 XRD patterns of CuO/AC

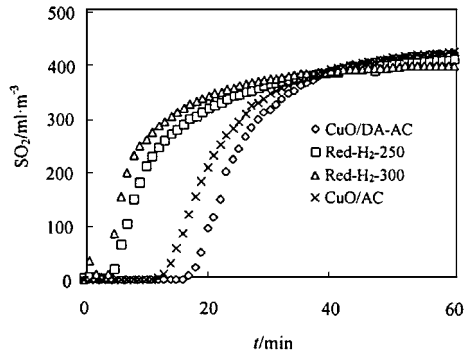


图 9 载体灰分对 H_2 再生后二次脱硫活性的影响
Fig. 9 Effect of ash in AC support on activity of CuO/AC regenerated with H_2

300°C 和 500°C , 其原因为 300°C 再生 CuSO_4 再生程度仅为 15%, 500°C 时尽管再生完全,但过高的温度使生成的单质 Cu 发生了较严重的聚集现象. H_2 气氛中再生, 250°C 时具有最高的二次脱硫活性, 200°C 还原反应尚未开始,高于 250°C 生成的单质 Cu 发生较严重的聚集,但即使在最佳温度再生,二次脱硫活性与初活性相比仍有明显下降.

参考文献:

- 1 Shoujun Liu, Zhenyu Liu et al. CuO/AC sorbent-catalyst for flue gas SO_2 removal. 16th Meeting of the North American Catalysis Society, Boston, Massachusetts: 1999. 1~38.
- 2 Kiel JH A, Prins W et al. Performance of silica-supported copper oxide sorbents for SO_x/NO_x removal from flue gas I. Sulphur dioxide absorption and regeneration kinetics. Applied Catalysis B: Environmental, 1992, 1(1): 13~39.
- 3 高正中. 实用催化. 北京: 化学工业出版社, 1996. 28~29.
- 4 Kohler M A, Ccurry-Hyde H E et al. The Structure of Cu/SiO_2 Catalysts Prepared by the Ion-Exchange Technique. Journal of Catalysis, 1987, 108(2): 323~333.
- 5 Anthony A Lizzio, Joseph A DeBarr. Mechanism of SO_2 Removal by Carbon. Energy & Fuels, 1997, 11(2): 284~291.