

## 铁掺杂纳米 ZnO 室温脱硫剂的硫化及再生研究

李 芬<sup>1,2</sup> 邵纯红<sup>3</sup> 闫 波<sup>1</sup> 孔祥吉<sup>1</sup> 姜安玺<sup>\*,1</sup>

(<sup>1</sup> 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

(<sup>2</sup> 哈尔滨理工大学化学与环境工程学院, 哈尔滨 150040)

(<sup>3</sup> 黑龙江工程学院, 哈尔滨 150050)

**摘要:** 为降低纳米 ZnO 脱硫剂的应用成本及避免对环境产生二次污染, 本文对均匀沉淀法制备的铁掺杂纳米 ZnO 脱硫剂(FZ5.0)进行了硫化及再生循环试验研究, 并利用 XRD、XPS 和 TEM 等表征手段对 FZ5.0 的硫化及再生前后的结构进行了分析。结果表明, 脱硫剂表面存在 3 种脱硫产物, HS、S 形成的吸附配合物和 ZnS, 370 °C 时可直接通入空气进行连续 5 次再生。经过第 1 次再生后纳米脱硫剂结构便趋于稳定, 并在后面的循环过程中表现出较稳定的脱硫活性, 但与新鲜脱硫剂相比较, 其脱硫活性是新鲜脱硫剂的 50% 左右。再生过程中主要产物为 SO<sub>2</sub> 气体, 还有少量的硫酸盐生成, 再生后样品的晶粒尺寸、形貌变化不大, 但比表面积和孔容变化明显, 这也是导致脱硫活性下降的主要原因。

**关键词:** 铁掺杂; 室温脱硫; 再生

中图分类号: O614.24<sup>+</sup>1; O613.51; X701.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)10-1564-06

## Sulfidation and Regeneration of Nano-Fe-ZnO Desulfurizer at Ambient Temperature

LI Fen<sup>1,2</sup> SHAO Chun-Hong<sup>3</sup> YAN Bo<sup>1</sup> KONG Xiang-Ji<sup>1</sup> JIANG An-Xi<sup>\*,1</sup>

(<sup>1</sup>Department of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090)

(<sup>2</sup>School of Chemistry and Environment Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040)

(<sup>3</sup>Civil Engineering Department, Heilongjiang Institute of Technology, Harbin 150050)

**Abstract:** In order to reduce the application cost of nano-ZnO desulfurizer, and to avoid its secondary pollution on environment, sulfidation and regeneration of Fe-doped nanosized ZnO desulfurizer (FZ5.0) prepared by homogeneous precipitation were studied. XRD, XPS, TEM and other characterization means were used to analyze the structure of FZ5.0 before and after sulfidation and regeneration. The results show that there exist three desulfurization products on the surface of desulfurizer, ZnS and adsorption species of HS and S could be regenerated by directly pumping air for five times at 370 °C. The structure of the nanosized desulfurizer tends to be stable after the first regeneration, and shows stable desulfurization activity in the following reusing process. The desulfurization activities of the regenerated desulfurizer are about 50% of those of fresh desulfurizer. SO<sub>2</sub> is the primary product and there is a small amount of sulfates produced in the regeneration, and particles size and appearance of regeneration samples changed little, but their surface area and pore volume change obviously, which are the main reason for the decrease of desulfurization activities.

**Key words:** iron doping; desulfurization at ambient temperature; regeneration

收稿日期: 2008-02-25。收修改稿日期: 2008-06-02。

国家自然科学基金(No.50478026); 黑龙江省教育厅基金(No.11531298); 哈尔滨理工大学青年科学研究基金(No.2008XQJZ039)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: 82851859@126.com

第一作者: 李 芬, 女, 33 岁, 博士, 讲师; 研究方向: 硫系恶臭气体的污染控制。

工业应用的低温脱硫技术主要是干法脱硫,尤其是氧化锌基脱硫剂因其脱硫活性好、精度高受到国内外研究人员的关注。传统的体相氧化锌脱硫剂与  $\text{H}_2\text{S}$  发生化学反应生成  $\text{ZnS}$ ,使气态硫固化,降低了  $\text{H}_2\text{S}$  的毒性。为降低脱硫剂的成本及使固态硫资源化利用,需要在氧化气氛中对脱硫剂进行再生,放出  $\text{SO}_2$ 。许多研究认为体相  $\text{ZnS}$  需  $600\text{ }^\circ\text{C}$  以上<sup>[1]</sup>才能完成再生,再生温度较高,所以工业上应用的锌基脱硫剂使用后多不进行再生而弃置,造成脱硫系统运行费用高,并且堆放的脱硫废弃物占用大量土地对环境造成二次污染。探讨可再生的锌基脱硫剂一直是脱硫技术研究的热点<sup>[2]</sup>,目前纳米脱硫剂的出现拓宽了脱硫技术的研究领域<sup>[3]</sup>。由于纳米材料的特殊性,其脱硫产物与体相脱硫剂不同,因此进行再生时可能会改变再生温度,这为锌基脱硫剂的再生研究提供了新的思路,所以本文制备了铁掺杂纳米 ZnO 室温脱硫剂,并对其脱硫活性尤其是对再生性能进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 纳米脱硫剂的制备

铁掺杂纳米 ZnO(简称为 FZ5.0)的制备采用均匀沉淀法。称量  $24.1\text{ g Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $1.6\text{ g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  分别溶于  $100\text{ mL}$  的去离子水中。将上述溶液充分混合后加入  $17.5\text{ g}$  尿素。尿素与总金属离子的物质的量之比为  $3.45:1$ 。将混合液放入高压反应釜内,加热到  $108\text{ }^\circ\text{C}$  反应  $1\text{ h}$ ,陈化  $1\text{ h}$ ,制得的前驱体过滤、洗涤后,  $120\text{ }^\circ\text{C}$  烘干  $2\text{ h}$ ,  $270\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧  $1\text{ h}$  得铁掺杂纳米 ZnO 粒子。

### 1.2 纳米脱硫剂的表征

样品的热分析在日本理学 TAS100 型热分析仪上进行(氧气氛,升温速率  $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ );用 X 射线衍射仪 XRD-6000(日本岛津公司,  $\text{Cu}$  靶  $K\alpha$  作为辐射源,  $\lambda=0.15418\text{ nm}$ ,管压  $40\text{ kV}$ ,管流  $30\text{ mA}$ ),研究新鲜的和再生后纳米脱硫剂的晶相变化;采用日本 JEX-1200EX 透射电子显微镜观测纳米脱硫剂的形貌与粒径(样品加乙醇,研磨  $20\text{ min}$  后,加超声波分散  $20\text{ min}$ );XPS 测试用美国产 PHI5700ESCA 型 X 射线光电子能谱仪(X 射线源采用  $\text{Al } K\alpha$  射线,  $h\nu=1486.6\text{ eV}$ ,靶电压为  $13\text{ kV}$ ,靶功率为  $300\text{ W}$ );脱硫剂表面积和孔结构的测定采用液氮温度下( $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ),氮气吸附法,在 ASAP 2000 全自动比表面积及孔隙度分析仪上进行; $\text{H}_2\text{S}$  进出气样浓度采用 SP-

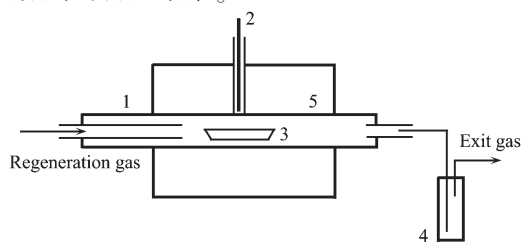
2000 型气相色谱仪分析,FPD 检测器,柱温  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ,检测器  $140\text{ }^\circ\text{C}$ ,气化室  $110\text{ }^\circ\text{C}$ ,以  $25\%\beta,\beta$ -氧二丙腈为固定相,Chromosorbw( $180\sim250\text{ }\mu\text{m}$ )为担体。

### 1.3 纳米脱硫剂活性评价试验

新鲜纳米脱硫剂粉末在  $20\text{ MPa}$  下压成片,砸成粒径为  $250\sim425\text{ }\mu\text{m}$  的小颗粒,称取  $0.5\text{ g}$  脱硫剂颗粒,用固定床式连续反应器对脱硫剂的脱硫活性进行评价;再生后样品在干燥器中降至室温,直接装入反应器中进行脱硫活性评价;脱硫剂穿透时间被定义为开始通入  $\text{H}_2\text{S}$  反应混合气( $\text{H}_2\text{S}-\text{N}_2$ )到出口  $\text{H}_2\text{S}$  浓度不大于  $1\text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  的时间;脱硫剂的再生率为再生时脱硫产物转化为气态  $\text{SO}_2$  的硫容量与新鲜脱硫剂硫容的比值(%)。

### 1.4 纳米脱硫剂的再生试验

纳米脱硫剂的再生装置见图 1。将管式炉升至一定温度,通入再生气,在尾气吸收瓶 4 中加入二滴甲基红-溴甲酚绿混合指示剂,需再生的样品装入瓷舟,推入管式炉,塞上胶塞。当尾气吸收瓶 4 中有气泡溢出,且吸收液呈现红色时,表明再生反应开始,尾气吸收的同时立即用  $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{ NaOH}$  滴定,当吸收液颜色由红至绿且不再变色时,表明纳米脱硫剂的再生结束。



1: Porcelain tube; 2: Temperature controlling device; 3: Porcelain boat; 4: Absorbing bottle; 5: Tube furnace

图 1 脱硫剂再生装置

Fig.1 Regeneration setup for desulfurizer

## 2 结果与讨论

### 2.1 脱硫产物分析

样品进行硫化反应时,由于固体扩散的作用<sup>[4]</sup>,脱硫产物一般聚集在脱硫剂的表面,因此利用 X 射线光电子能谱仪对新鲜脱硫剂硫化后样品的表面进行了分析,结果见图 2。从图 2 可见,硫化后样品硫谱峰能量跨度较大,高结合能处有托尾,说明含有较多的硫物种,对该谱图进行拟合,拟合结果见表 1。从表 1 可知,硫化后样品存在 3 种硫物种,拟合峰分别在  $164.0$ 、 $162.3$  和  $161.3\text{ eV}$  处出现, Wu, Rodriguez 等<sup>[5]</sup>认为室温下  $\text{H}_2\text{S}$  可在 ZnO 或 Cs/ZnO

表面的锌位上分解为 S 和 HS 形成吸附配合物 (结合能分别为 161.2 和 162.2 eV), 且稳定存在, 因此认为 164.0 eV 为 ZnS 中  $S^{2-}$  的结合能, 161.3 eV 为吸附在表面的 S 原子结合能; 处于二者之间的 162.3 eV 属于吸附于脱硫剂表面 HS 的结合能。S 和 HS 形成吸附配合物含量相对较大, 而 ZnS 含量较少。作者前期工作的研究发现这 3 类硫物种在一定温度时均可与氧发生反应生成  $SO_2$ <sup>[7]</sup>, 所以采取高温通氧的方式对纳米脱硫剂进行再生是可行的。

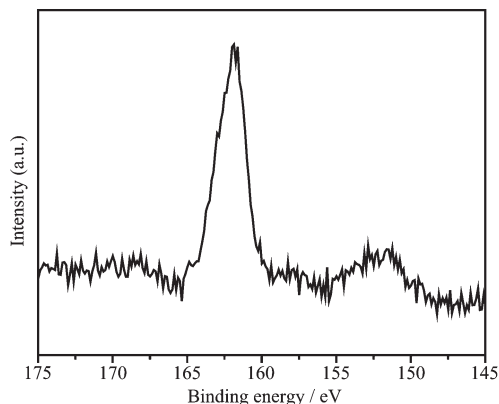


图 2 FZ5.0 反应后的  $S2p$  的 XPS 图谱

Fig.2 XPS spectrum of  $S2p$  after reaction of FZ5.0

表 1 脱硫反应后  $S2p$  的 XPS 拟合数据

Table 1 XPS fitting data of  $S2p$  after desulfurization

| Binding energy / eV | 164.0 | 162.3 | 161.3 |
|---------------------|-------|-------|-------|
| Percentage / %      | 6.33  | 70.89 | 22.78 |

## 2.2 再生温度和再生气氛的确定

再生温度是再生过程的一个重要参数, 直接影响脱硫剂的循环使用。尤其对于纳米室温脱硫剂来说如果再生温度过高会使其烧结, 粒径大幅度增加, 脱硫剂的活性下降<sup>[8]</sup>, 因此确定一个最佳的再生温度是必要的。

图 3 为纳米脱硫剂 FZ5.0 样品硫化后, 在氧气气氛中的热重曲线。由图可见 FZ5.0 在 50~1200 °C 范围内出现了 3 个失重, 388 °C 之前的失重为 2.6%, 699 °C 处的失重为 1.5%, 最大的失重发生在 778~821 °C 的范围内, 失重达 4.2%。对样品进行再生试验也发现在 370 °C 之前均有酸性物质溢出使指示剂变色, 分析认为是  $SO_2$  酸性气体, 所以低温失重的原因是由于含硫化合物氧化成  $SO_2$  导致的。而当管式炉温度高于 570 °C 时, 溢出的酸性气体的量较少, 这说明高温时, 失重不是由含硫化合物的氧化引起的。由于脱硫剂的失重过程是在  $O_2$  的气

氛下进行, 因此其失重与氧有直接的关系。一般认为脱硫剂中存在 2 种形态的氧, 化学吸附氧和晶格氧。化学吸附氧的脱去温度较低, 一般为 300 °C 左右, 而晶格氧的脱去温度较高, 且必须在缺氧条件下才能实现。由于整个失重过程是在纯  $O_2$  的气氛中进行, 因此不太可能发生晶格氧的脱附, 分析认为可能发生的是准晶格氧的脱附, 由于本课题所研究的纳米脱硫剂颗粒较小, 所以存在着氧空位, 有研究报道<sup>[9]</sup>, 氧空位与气相氧能发生相互作用生成氧物种 ( $O^{2-}$ 、 $O^-$ 、 $O_2^{2-}$  等), 因此 600~820 °C 的失重很可能是  $O^{2-}$ 、 $O^-$ 、 $O_2^{2-}$  等的脱去。

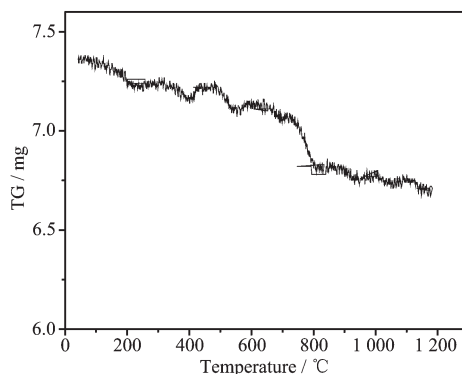


图 3 FZ5.0 的热重曲线

Fig.3 TG curve of FZ5.0

图 4 为再生气氛对 FZ5.0 再生率的影响。由图 4 可知当再生温度为 370 °C 时, 不同气氛中, 超过 70% 的脱硫产物均可被转化, 使纳米脱硫剂再生, 其中氧浓度为 21% 时 FZ5.0 再生率最高, 可达 79.1%, 其次是空气和纯氧。因此最低再生温度确定为 370 °C 是比较合适的, 该温度低于资料<sup>[1]</sup>的研究结果。用空气时的再生率略低于氧浓度为 21% 的再生率, 这是因为空气中含有少量杂质引起的, 但再生率也高达 78.4%。由于用空气再生的成本较低, 且简单易

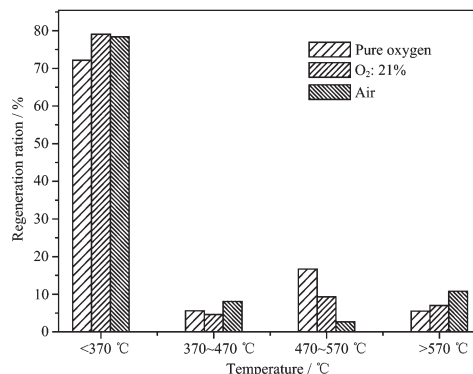


图 4 再生气氛对 FZ5.0 再生率的影响

Fig.4 Effect of various regeneration gas on FZ5.0 regeneration rate

得,考虑到性价比,认为用空气作为纳米 FZ5.0 脱硫剂的再生气体是较合适的。

### 2.3 纳米 FZ5.0 脱硫剂硫化/再生试验

脱硫剂的寿命是衡量其脱硫性能的重要指标。脱硫剂再生后,其循环使用的次数直接影响着脱硫剂的寿命,本文对 FZ5.0 进行了 6 个周期再生实验,试验结果显示在图 5。

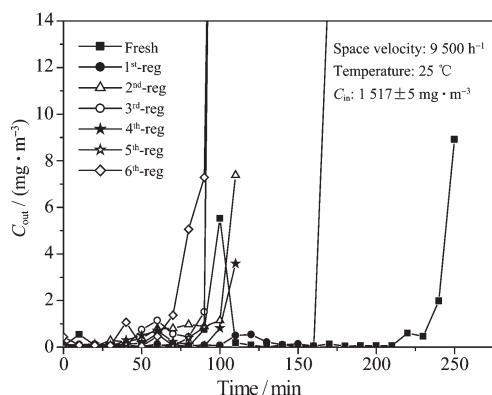


图 5 FZ5.0 脱硫剂的穿透曲线

Fig.5 Breakthrough time curves of FZ5.0 desulfurizer

从图 5 可见,与新鲜脱硫剂相比较,第 1 次再生后硫化的穿透时间(160 min)是新鲜脱硫剂(230 min)的 70%,随着再生周期的增加,2~5 次再生后硫化的穿透时间缩短到 100 min 左右,脱硫性能保持稳定。但第 6 次再生后硫化的穿透时间仅有 60 min 左右,下降幅度较大,如果继续再生使用,成本较高,不适合工业生产的要求。因此 FZ5.0 脱硫剂可以进行 5 次再生。在常温、常压、硫化空速为 9 500 h<sup>-1</sup>、氧分压为零和控制 H<sub>2</sub>S 的进气浓度为 1 517±5 mg·m<sup>-3</sup> 的条件下,再生后样品能保持较高、较稳定的脱硫活性。

### 2.4 纳米 FZ5.0 脱硫剂硫化/再生循环过程中的结构分析

#### 2.4.1 X 射线衍射(XRD)分析

图 6 为 FZ5.0 再生后的 XRD 图。由图 6 可知,样品再生后其衍射峰仍为 ZnO,与新鲜脱硫剂相比较,峰位没有变化,但是峰强度减弱。这是由于脱硫剂没有 100%再生,一些惰性产物仍存在于脱硫剂中,与新鲜脱硫剂相比较 ZnO 晶粒数量相对较少造成的。根据图 6 中 ZnO 的(100),(002),(101)三强衍射峰的半峰宽 (FWHM),按 Scherrer 公式计算出新鲜的、1 次、3 次和 6 次再生后脱硫剂的平均晶粒尺寸分别为 14.7、14.8、14.4 和 15.1 nm,1、3 次再生后的晶粒尺寸与新鲜的脱硫剂相当,第 6 次再生后,粒

径有变化,但增幅不大。与硫化试验结果相比较,发现晶粒尺寸不是影响再生后样品脱硫活性下降的主要因素。

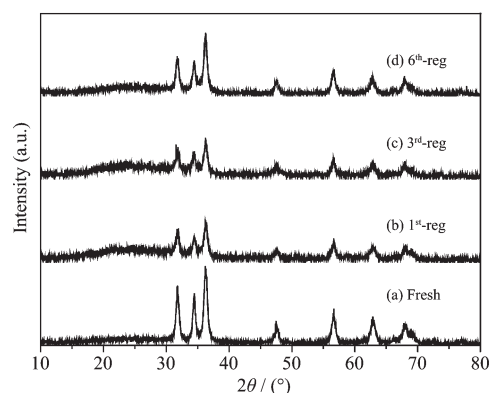


图 6 FZ5.0 再生后的 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of FZ5.0 after regeneration

#### 2.4.2 比表面积和孔容测试结果

表 2 为 FZ5.0 脱硫剂再生后比表面积和孔容的测试结果。由表 2 可见,与新鲜的脱硫剂相比较再生后样品的比表面积和孔容下降幅度较大,因此活性下降的主要原因是比表面积和孔容的变化。1 次再生后样品的比表面积和 3 次再生后接近,孔容也表现出了相似的规律,而 6 次再生后样品的比表面积和孔容又近一步下降,硫化后样品脱硫活性明显降低(见图 5)。所以纳米 FZ5.0 脱硫剂可进行稳定的 5 次硫化/再生。

表 2 FZ5.0 的比表面积和孔容

Table 2 BET surface area and pore volume of FZ5.0

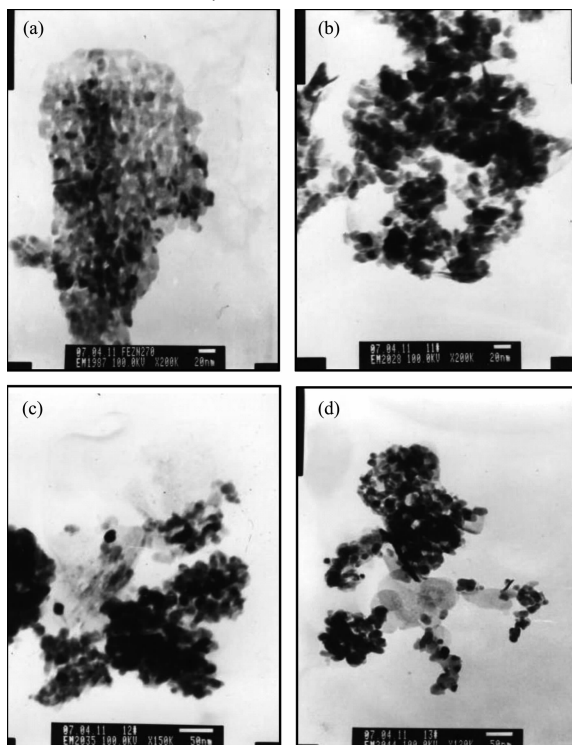
| Sample               | BET surface area / (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> ) | Pore volume / (cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> ) |
|----------------------|--------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Fresh                | 79                                                     | 0.50                                               |
| 1 <sup>st</sup> -reg | 36                                                     | 0.17                                               |
| 3 <sup>rd</sup> -reg | 37                                                     | 0.18                                               |
| 6 <sup>th</sup> -reg | 28                                                     | 0.15                                               |

#### 2.4.3 透射电镜(TEM)分析

为了研究再生过程中 FZ5.0 样品的颗粒大小及形貌变化,将不同再生周期的样品进行了 TEM 分析,结果见图 7。由图 7 可见,新鲜的脱硫剂颗粒呈现无规则状态,平均粒径为 10.8 nm 左右,比表面积测定为 79 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>(见表 2),取密度  $\rho=5\ 606\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ [10],按公式[11]计算纳米 FZ5.0  $d_{\text{BET}}$  当量直径为 13.6 nm,与 TEM 的测试结果基本一致,说明新鲜的脱硫剂粉体间无团聚或团聚较少。1、3、6 次再生后颗粒尺寸增加到 20 nm 左右,而计算的当量直径分别为 30.1、29.1 和 38.1 nm,与 TEM 的观察结果偏差较



大,特别是 6 次再生后的样品尤为突出。说明再生过程中随着热处理时间延长,粉体之间的间距降低,有一定的团聚体出现<sup>[12]</sup>,使脱硫剂的比表面积和孔容大幅度下降,脱硫性能下降。



(a) Fresh; (b) 1<sup>st</sup>-reg; (c) 3<sup>rd</sup>-reg; (d) 6<sup>th</sup>-reg

图 7 FZ5.0 再生后的 TEM 照片

Fig.7 TEM images of FZ5.0 after regeneration

#### 2.4.4 X 射线光电子能谱(XPS)分析

与新鲜脱硫剂相比较,经过 1 次、3 次和 6 次再生后样品均在 169.6 eV 附近出现特征峰,详见图 8。由图可见谱峰强度较弱,峰形对称,与 XPS 标准谱图对比,认为是硫酸锌中硫的特征峰(169.5 eV)。图 8d 为二次硫化(样品再生一次后脱硫)的 S<sub>2p</sub> 谱图,该谱图与再生后样品的谱图明显不同,出现 2 个光电子峰,低结合能的谱峰与新鲜脱硫剂硫化后的 S<sub>2p</sub> 峰位接近(见图 2),认为是脱硫过程产物,高结合能的谱峰与硫酸锌中硫的特征峰接近,认为是硫酸盐,而几次再生的样品中均有硫酸盐,这说明硫酸盐并非脱硫过程产物,而是再生过程中形成的。分析认为再生反应开始阶段,表面的含硫化合物与 O<sub>2</sub> 发生反应,生成的 SO<sub>2</sub> 迅速进入气相主体中,随着再生时间的延长,再生反应向颗粒内部进行,反应生成的 SO<sub>2</sub> 在向气相主体扩散过程中,与已再生的 ZnO 接触,发生二次反应  $2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{ZnSO}_4$ ,生成 ZnSO<sub>4</sub>。硫酸盐的出现会覆盖脱硫

剂表面的活性点,因此也会使再生后材料的脱硫活性下降。

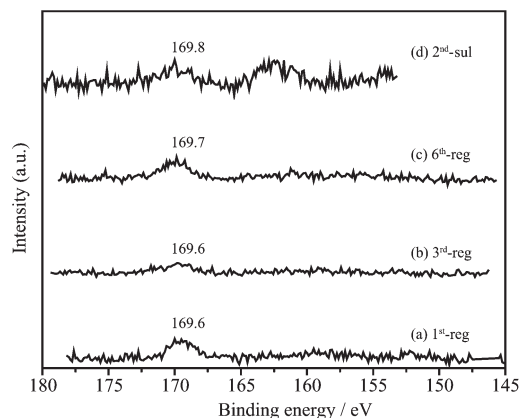


图 8 FZ5.0 硫化/再生过程 S<sub>2p</sub> 的 XPS 图谱

Fig.8 XPS spectra of S<sub>2p</sub> after sulfidation/regeneration of FZ5.0

### 3 结 论

采用均匀沉淀法制备的 FZ5.0 纳米脱硫剂可在室温进行脱硫,脱硫产物为 HS、S 在脱硫剂表面形成的吸附配合物和 ZnS,硫化后样品可在 370 ℃ 的空气气氛中进行连续 5 次再生,再生过程中除有 SO<sub>2</sub> 外,还有少量的硫酸盐生成。与新鲜脱硫剂相比较,再生后样品的晶相和形貌没有明显差异,但比表面积和孔容下降幅度较大,这也是纳米脱硫剂再生后活性下降的主要原因。但经过 1 次再生后其结构已基本稳定,因此再生后的 FZ5.0 表现出了稳定的脱硫活性。再生过程中释放出的 SO<sub>2</sub> 是应用较广泛的化工原料,可将其回收进行资源化利用,整个硫化/再生过程符合国家推行的清洁生产要求。

#### 参考文献:

- [1] Jun H K, Lee T J, Kim J C. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2002**,**41**(19):4733~4738
- [2] Jung S Y, Lee S J, Lee T J, et al. *Catalysis Today*, **2006**,**111**(3~4):217~222
- [3] Shao C H, Jiang A X, Li F, et al. *Nanoscience and Technology*, **2007**,**121**~**123**:1325~1328
- [4] FAN Hui-Ling (樊惠玲), GUO Han-Xian (郭汉贤), SHANGGUAN Jun (上官炬). *J. Fuel Chem. and Tech. (Ranliao Huaxue Xuebao)*, **2000**,**28**(4):368~371
- [5] Wu Q F, Yakshinskiy B V, Madey T E. *Surface Science*, **2003**, **523**:1~11
- [6] Rodriguez J A, Jirsak T, Chaturvedi S, et al. *Surface Science*, **1998**,**47**:171~188

- 
- [7] Li F, Yan B, Zhang J, et al. *J. Rare Earths*, **2007**,**25**(3):306~310
- [8] Flytzani-Stephanopoulos M, Sakbodin M, Wang Z. *Science*, **2006**,**312**(5779):1508~1510
- [9] CHEN Tong(陈 铜), ZHANG Jin-Fen(张晋芬), HUANG Tai-Shan(黄泰山), et al. *J. Xiamen University (Xiameng Daxue Xuebao)*, **1999**,**38**(5):702~706
- [10] LI Guo-Dong(李国栋), LI Ben-Lin(李本林), CHEN Xiao-Yi(陈晓熠), et al. *China Ceramics (Zhongguo Taoci)*, **2003**,**39**(4):6~9
- [11] YAO Cao(姚 超), CHEN Zhi-Gang(陈志刚), GONG Fang-Hong(龚方红), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(6):1000~1006
- [12] WANG Bao-Li(王宝利), ZHU Zhen-Feng(朱振峰). *J. Ceramics (Taoci Xuebao)*, **2006**,**27**(1):135~138