

α -Fe₂O₃ 表面 SO₂ 吸附及 SO₃ 催化生成的密度泛函分析

王永兵¹ 戴高峰² 单志亮¹ 王学斌² 尤红军² 谭厚章²

(1.新疆维吾尔自治区特种设备检验研究院,新疆 乌鲁木齐 830004; 2.西安交通大学 能源与动力工程学院,陕西 西安 710049)

摘要: 燃煤电厂排放了大量 SO₂ 和少量 SO₃, SO₃ 的产生不仅危害环境,且不利于电厂的安全运行,飞灰和锅炉壁面中的 Fe₂O₃ 对 SO₃ 生成有显著催化作用,而目前对 Fe₂O₃ 催化生成 SO₃ 的路径研究和机理揭示还不够深入。建立了 α -Fe₂O₃(001) 表面,利用密度泛函分析方法,对 SO₂ 和 O₂ 在 α -Fe₂O₃(001) 表面的吸附方式进行研究,得到 SO₂ 的稳定吸附构型和 O₂ 在 Fe₂O₃ 表面的解离方式,利用过渡态搜索方法研究了 α -Fe₂O₃ 表面催化生成 SO₃ 的反应路径和反应能垒,并对比了气相反应生成 SO₃ 的反应能垒。结果表明,SO₂ 最稳定的吸附方式是 SO₂ 中的 O 原子和 S 原子吸附在 α -Fe₂O₃ 晶体上的 Fe 原子上方,S 原子不易在 α -Fe₂O₃ 表面的晶格氧上方吸附;O₂ 在 α -Fe₂O₃ 表面的吸附能大于 SO₂ 的最大吸附能,表明 O₂ 更易在 α -Fe₂O₃ 表面吸附;O₂ 极易在表面有氧空位的 Fe₂O₃ 晶体上发生解离并生成 O 原子,说明有氧空位存在的 α -Fe₂O₃ 更易促进 O₂ 的解离和表面吸附氧的产生。SO₃ 生成的 L-H 机理为气相中的 SO₂ 和 O 原子先在 α -Fe₂O₃ 表面吸附,再结合生成 SO₃,该过程的反应能垒为 231.65 kJ/mol;E-R 机理为气相中的 SO₂ 与 α -Fe₂O₃ 的表面吸附氧发生反应生成 SO₃,其反应能垒为 24.82 kJ/mol,小于 L-H 机理的反应能垒,也远小于气相反应中 SO₃ 生成的反应能垒。证实 Fe₂O₃ 对 SO₃ 的生成具有显著的催化作用,且 E-R 机理为主导的反应机理,氧空位的存在促进了 O₂ 在 α -Fe₂O₃ 表面的解离,且表面吸附氧在催化过程中起关键作用。

关键词: α -Fe₂O₃; SO₂ 吸附; SO₃; 密度泛函; 催化

中图分类号: TK114 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2020)06-0203-07

DFT study on the adsorption of SO₂ and catalytic formation of SO₃ on the α -Fe₂O₃ surface

WANG Yongbing¹, DAI Gaofeng², SHAN Zhiliang¹, WANG Xuebin², YOU Hongjun², TAN Houzhang²

(1.Xinjiang Uygur Autonomous Region Special Equipment Inspection and Research Institute, Urumqi 830004, China;

2.School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: A large amount of SO₂ and a small amount of SO₃ are emitted from coal-fired power plants. The generation of SO₃ is not only harmful to the environment but also dangerous to the safe operation of the power plant. Current studies show that Fe₂O₃ contained in the fly ash and the boiler wall have a significant catalytic effect on the SO₃ formation. However, the research on the path and mechanism of SO₃ catalytic formation by Fe₂O₃ is not deep enough. In this paper, the α -Fe₂O₃(001) surface was established firstly, and the adsorption configuration of SO₂ and O₂ on α -Fe₂O₃(001) surface was studied by density functional theory (DFT). The stable adsorption configuration of SO₂ and the dissociation pathway of O₂ on Fe₂O₃(001) surface were obtained. The reaction path and energy barrier of catalytic formation of SO₃ on α -Fe₂O₃ surface were studied by using transition state search method. Then the energy barrier of catalytic formation of SO₃ in gas phase reaction were compared. The results show that the most stable adsorption configuration of SO₂ is that O and S atom in SO₂ are adsorbed above Fe atoms on α -Fe₂O₃, while S atom is not easy to be adsorbed above lattice oxygen of α -Fe₂O₃ crystal. The adsorption energy of O₂ on α -Fe₂O₃ surface is greater than the maximum adsorption energy of SO₂, which means that O₂ is more easily ad-

收稿日期: 2019-12-21; 责任编辑: 张晓宁 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.19122101

基金项目: 新疆维吾尔自治区自然科学基金面上资助项目(2017D01A69); 新疆维吾尔自治区自然科学基金青年基金资助项目(2017D01B41)

作者简介: 王永兵(1979—),男,江苏睢宁人,高级工程师,研究方向为节能减排和污染物控制。E-mail: vipwyb@163.com。

通讯作者: 王学斌,副教授,主要从事清洁燃烧和污染物控制方面研究。E-mail: wxb005@mail.xjtu.edu.cn

引用格式: 王永兵,戴高峰,单志亮,等. α -Fe₂O₃表面 SO₂ 吸附及 SO₃ 催化生成的密度泛函分析[J].洁净煤技术,2020,26(6): 203-209.

WANG Yongbing, DAI Gaofeng, SHAN Zhiliang, et al. DFT study on the adsorption of SO₂ and catalytic formation of SO₃ on the α -Fe₂O₃ surface[J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(6): 203-209.



移动阅读

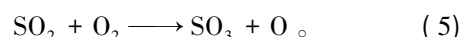
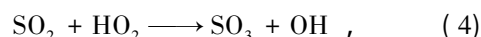
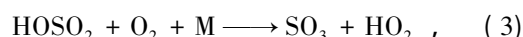
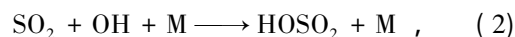
sorbed on $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ surface. In addition, O_2 is easy to dissociate and form O atom on the defect Fe_2O_3 surface with oxygen vacancy, which indicates that $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with oxygen vacancy is easier to promote the dissociation of O_2 and the generation of adsorbed oxygen on the surface. The L-H mechanism of SO_3 formation is that SO_2 and O atoms in the gas phase are adsorbed firstly on the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ surface, and then combine to form SO_3 , and the reaction energy barrier is 231.65 kJ/mol. The E-R mechanism is that SO_2 in the gas phase reacts with adsorbed oxygen on $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ surface to form SO_3 while the reaction energy barrier is 24.82 kJ/mol, which is less than that of L-H mechanism and far less than that of SO_3 formation in gas phase reaction. The above results confirm that Fe_2O_3 has a significant catalytic effect on the formation of SO_3 , and the E-R mechanism is the dominant reaction mechanism. The existence of oxygen vacancy promotes the dissociation of O_2 on the surface of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and the surface adsorbed oxygen plays an important role in the catalytic process.

Key words: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; SO_2 adsorption; SO_3 ; density functional theory; catalytic reaction

0 引言

燃煤电厂运行会排放大量 SO_2 和少量 SO_3 , 湿法脱硫工艺作为主流工艺能够脱除 95% 左右的 SO_2 , 但无法有效脱除 SO_3 。 SO_3 可造成酸雨、有色烟羽、管路腐蚀、颗粒物排放等问题, 危害环境且不利于电厂的安全运行。当 SCR 模块出现 NH_3 逃逸时, 导致空气预热器腐蚀、堵塞, 降低换热面的换热效率, 还会显著提高排烟温度及酸露点, 降低锅炉热效率, 增加煤耗; 此外, 还会腐蚀除尘器, 降低除尘效率; 对于 Hg 脱除产生负面影响; 排烟不透明度下降。 SO_3 具有强烈刺激性气味, 腐蚀性较强, 人体吸入时, 会导致呼吸道灼伤, 引发支气管炎、肺气肿等疾病, 危害人体健康。因此, 有必要研究 SO_3 的生成机理, 对 SO_3 进行治理^[1]。

煤中硫元素以有机硫、无机硫、元素硫等形式存在。煤中可燃性的有机硫化物受热分解, 释放出 S_2 、 H_2S 和 COS 等, 在氧化性气氛下氧化燃烧生成 SO_2 。煤燃烧过程中, 元素硫在高温下被直接氧化为 SO_2 。无机硫化物中的 FeS 主要存在于焦炭中, 氧化燃烧后释放出 SO_2 ^[2], SO_2 进一步氧化生成 SO_3 。煤燃烧过程中 SO_3 的形成主要由均相气相转化、飞灰催化、锅炉管壁金属氧化物催化 3 种因素主导。煤中有机硫和无机硫首先在高温下氧化生成 SO_2 , SO_2 经进一步氧化生成 SO_3 。影响 SO_3 生成的主要因素有: O_2 浓度、 SO_2 浓度、活性金属元素催化等^[3]。目前, 关于气相转化研究已较成熟, 主要的生成路径如反应 (1) ~ (5) 所示。 SO_3 气相生成的主要反应为 SO_2 与 O 自由基反应, 在较宽的温度和压力范围内均可发生, 是燃烧系统后火焰区高温段发生的主要反应^[4]。在水存在的情况下, OH 参与反应, HOSO_2 为中间产物, HO_2 生成后与 SO_2 发生氧化反应。 SO_2 被 O_2 直接氧化生成 SO_3 的能垒较大, 生成率有限^[5]。



在异相催化作用下, SO_3 的生成率显著提高。 SO_3 的异相催化主要包括锅炉壁面催化、飞灰积灰催化、钒基催化剂催化。目前关于钒基催化剂催化生成 SO_3 的机理试验研究较多, 钒基催化剂可显著促进 SO_2 转化生成 SO_3 , 使酸露点升高, 锅炉热效率降低。锅炉壁面和飞灰中的 Fe_2O_3 对 SO_3 催化也引起了学者关注, 试验研究表明^[6-10], 在 Fe_2O_3 催化条件下, SO_3 生成率显著高于均相条件下的生成率, 且异相生成率先升高后降低, 在 700~800 °C 出现极大值。Wang 等^[8] 研究了 300~900 °C 下 SO_3 生成率以及 Fe_2O_3 催化剂的影响, 在均相反应条件, 随温度的升高, SO_3 生成率增大, 且其增大速率有所减缓; 在 Fe_2O_3 催化条件下, SO_3 生成率均高于均相条件, 且异相生成率先升高后降低, 在 700 °C 出现极大值, 之后温度继续升高, SO_3 生成率下降, 当温度升至 900 °C 时, 催化作用已很小。Jørgensen 等^[7] 研究了石英、铝、不锈钢等材料对 SO_3 的催化氧化, 发现以不锈钢为催化剂时, 随着温度升高, SO_3 生成率先升高后降低, 极大值出现在 700 °C 左右; Belo 等^[6] 也发现在飞灰催化作用下, 700 °C 时 SO_3 异相生成率最大。Xiao 等^[9] 研究发现, Fe_2O_3 催化下 800 °C 时 SO_3 生成率最大。Marrier 和 Dibbs 等^[10] 研究发现, 无碳飞灰中的 Fe_2O_3 能显著增大 SO_3 的生成率, 且 700 °C 达到最大。为了解释 Fe_2O_3 的催化作用, Kim 等^[11] 提出 O_2 吸附于 Fe_2O_3 晶体的 O 空位上并解离生成 O 离子, 同时 SO_2 吸附在 Fe_2O_3 的 O 晶格上形成 SO_3^- , 当吸附氧转变为晶格氧后, SO_3 从 Fe_2O_3 解吸附生成 SO_3 分子。肖海平^[9] 认为, 不同形式的铁对 SO_3 形成的影响不同, 由于晶格缺陷, 复合铁氧化物可产生更多的氧空位, 促进了晶格氧的迁移和再生, 促进了 SO_3 的形成。

目前对于气相中 SO₃ 的生成路径研究已较成熟,对于 SO₂ 的吸附和 SO₃ 异相反应路径还少有量化的计算和解释^[12]。密度泛函分析作为一种有效的模拟方法,已广泛应用于催化、生物学和材料学中^[13],计算吸附过程的吸附能和催化过程的反应能垒。很多学者利用密度泛函分析方法研究了 SO₂ 在不同金属和非金属材料上的吸附,为研究 SO₂ 在 Fe₂O₃ 上的稳定吸附构型和吸附方式提供了指导^[14-16]。本文利用密度泛函分析方法研究 Fe₂O₃ 表面 SO₂ 的吸附和 SO₃ 催化生成的过程及机理。首先建立 α -Fe₂O₃(001) 表面并对其进行弛豫,研究 SO₂ 在 α -Fe₂O₃(001) 表面吸附的稳定结构和吸附能,计算 O₂ 在有氧空位的 α -Fe₂O₃ 晶体上的解离,利用过渡态搜索方法研究 α -Fe₂O₃ 对 SO₃ 生成的催化反应能垒。

1 计算方法及模型

1.1 计算方法

本文利用 Materials Studio 的 Dmol³ 模块,基于密度泛函分析方法和过渡态理论,交换相关泛函为广义梯度函数 GGA 中的 pw91,核处理方式采用密度泛函半核赝势(DSPP),选取 DNP 基组作为反应基组,orbital cutoff 计算精度为 medium,自洽场(SCF)的能量收敛限设置为 1.0×10^{-5} Ha,自洽场最大迭代次数设置为 800 次。DIIS 设置为 8,Smearing 值为 0.03 Ha 以加速收敛。采用 complete LST/QST 方法寻找过渡态,过渡态均经频率验证只有一个虚频率。

α -Fe₂O₃ 是环境温度下最稳定的氧化铁相^[17], (001) 表面是天然 α -Fe₂O₃ 的主要生长面之一^[18-19]。本文以 α -Fe₂O₃ 晶体(001) 表面为研究对象(图 1),在优化 α -Fe₂O₃ 晶胞的基础上,选择 supercell 构造 $1 \times 2 \times 1$ 超晶胞,切出(001) 表面^[20],再创建一个包含表面的真空层,其厚度设置为 30×10^{-10} m,保留上面 3 层原子,删掉下层原子以减少计算量,计算过程中表面一层原子和吸附物全部弛豫,余下 2 层原子固定,结构优化后,计算吸附能和反应能垒,吸附能定义^[21]如下:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{adsorbate}} + E_{\text{slab}} - E_{\text{final system}}, \quad (6)$$

其中 E_{ads} 、 $E_{\text{adsorbate}}$ 、 E_{slab} 、 $E_{\text{final system}}$ 分别为吸附能、被吸附物质的能量、平板能量、吸附质与平板形成的复合物能量。吸附能越大,反应体系越稳定。反应的能垒为过渡态与反应物的能量差。

1.2 计算模型

对于异相催化反应计算,由于实际过程烟气中 O₂ 浓度远大于 SO₂ 浓度,为了减少计算量,在 α -

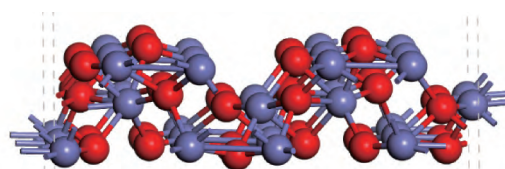
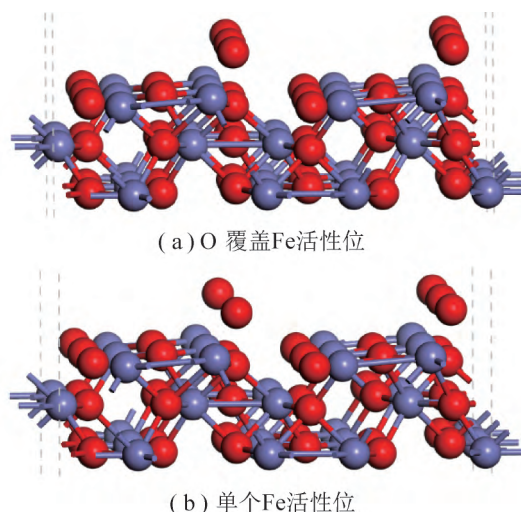


图 1 α -Fe₂O₃(001) 表面

Fig.1 α -Fe₂O₃(001) surface

Fe₂O₃ 模型的表面 Fe 活性位上覆盖一层 O 原子(图 2(a)),作为计算各分子在 Fe₂O₃ 晶体的晶格氧上吸附的底物。如图 2(b) 为计算 Fe₂O₃ 晶体 Fe 活性位上的吸附能时,只保留一个 Fe 活性位,其余 Fe 活性位均覆盖一层氧原子。对模型中 O₂、SO₂ 在 α -Fe₂O₃ 上的不同吸附方式分别进行几何优化,并计算吸附能,得到了稳定的吸附方式。



(a) O 覆盖 Fe 活性位

(b) 单个 Fe 活性位

图 2 计算模型

Fig.2 Calculation model

2 结果与讨论

2.1 SO₃ 的均相生成反应路径

对 SO₃ 的均相生成路径(式(2)~(5))进行过渡态搜索,其过程如图 3 所示。可以看出,反应(2)的反应能垒只有 0.84 kJ/mol,说明实际反应过程中 HOSO₂ 易形成;反应(3)的反应能垒为 287.64 kJ/mol;反应(4)的反应能垒最小,为 200.96 kJ/mol,但反应物 HO₂ 从反应(3)产生,反应(4)的反应速率还取决于反应(3)的反应速率;反应(5)的反应能垒达到 436.75 kJ/mol,远大于反应(2)~(4)。说明在实际气相反应过程中反应(5)很难发生,在 H₂O 存在时反应(2)、(3)更易发生,反应(1)在有 O 产生的情况下很容易发生。

2.2 SO₂ 在 α -Fe₂O₃(001) 表面的吸附

SO₂ 吸附是 SO₃ 非均相形成的关键步骤,SO₂ 气

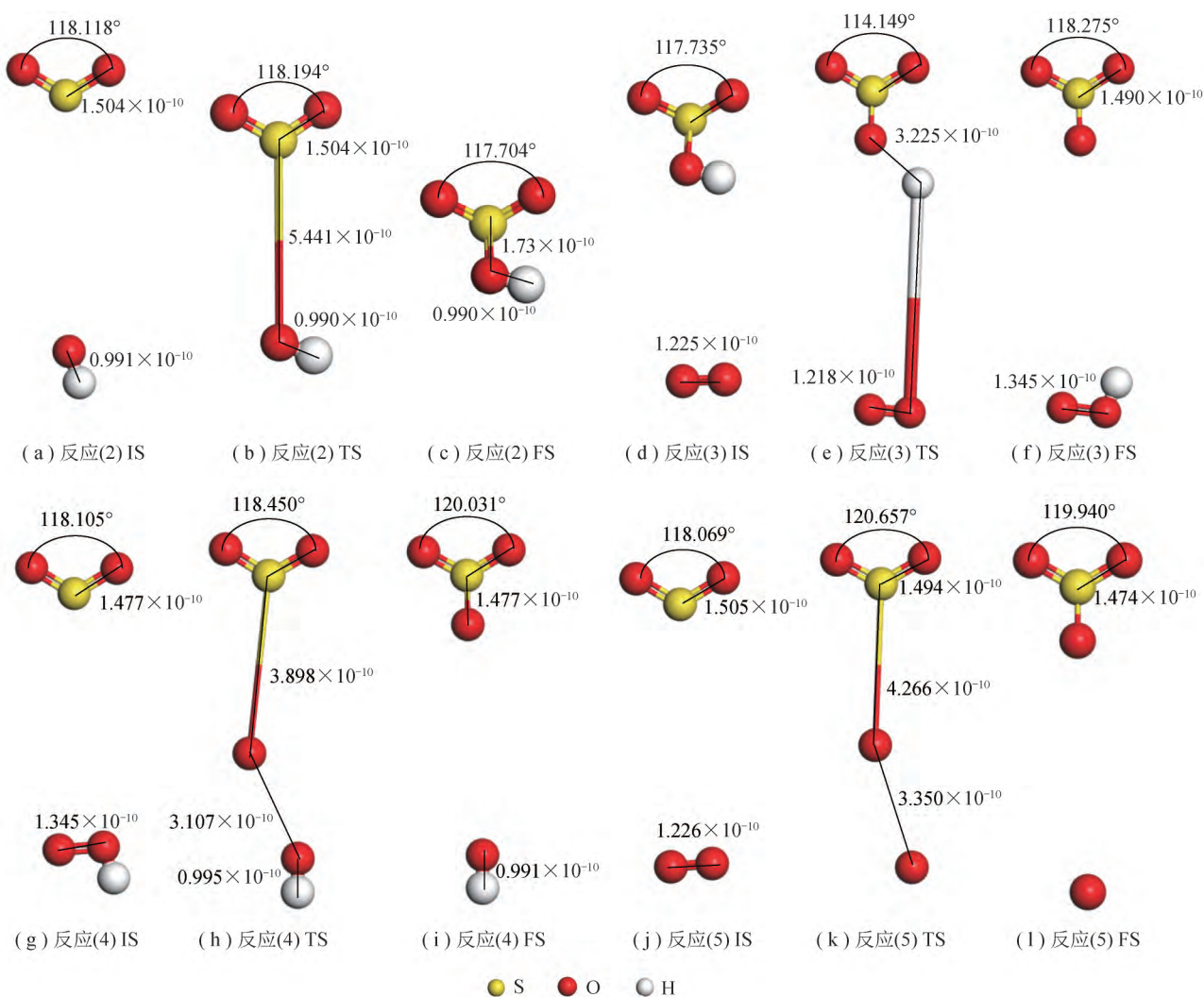


图3 SO₃均相各路径反应过程

Fig.3 Homogeneous reaction in each path of SO₃

相分子中 S—O 键长和 S—O—S 键角的优化值分别为 $1.505 \times 10^{-10} \text{ m}$ 和 117.989° , 计算结果与文献 [16, 22] (S—O 键长为 $1.432 \times 10^{-10} \text{ m}$ 和 O—S—O 键角为 119.536°) 接近, 证明了本计算的可靠性。本文考虑 2 种 SO₂ 可能的稳定吸附构型, 如图 4 所示。图 4

(a) 的 SO₂ 分子中, S 原子吸附在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面的 O 原子上方, 构成 S—O_{latt} 键; 图 4 (b) 的 SO₂ 分子中, O 原子吸附在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面的 Fe 原子上方, 构成 O_{SO2}—Fe 键; 图 4 (c) 的 SO₂ 分子中, S 原子吸附在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面的 Fe 原子上方, 构成 S—Fe 键。

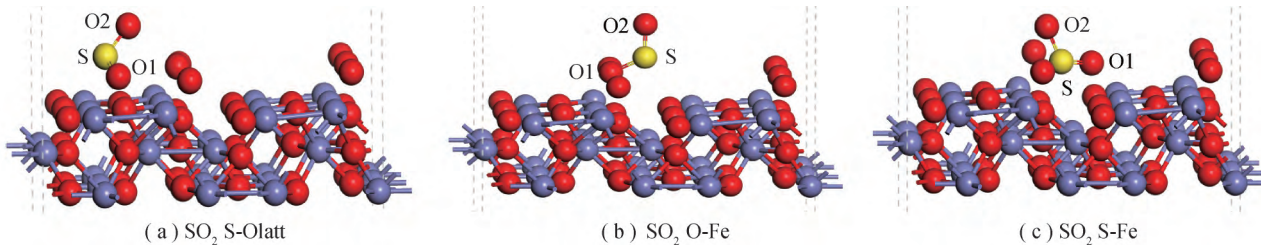


图4 SO₂在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面上的吸附

Fig.4 Adsorption configuration of SO₂ on the surface of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

表 1 为 SO₂ 在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面上的吸附参数, 可知 SO₂ 以 S—O_{latt} 键结合方式吸附在 Fe₂O₃ 表面的吸附能为 0.96 eV , S 原子与 Fe 原子的距离为 $2.687 \times 10^{-10} \text{ m}$, O1 与 Fe 原子形成的键长为 $2.003 \times 10^{-10} \text{ m}$,

说明 SO₂ 不容易吸附在 Fe₂O₃ 晶体的 O 原子顶部, 而倾向形成 O—Fe 键吸附在 Fe 活性位上。SO₂ 以 O—Fe 键结合方式吸附到 Fe 活性位上的吸附能为 0.93 eV , 与 S—O_{latt} 的吸附能接近, O—Fe 键长为 $1.933 \times$

10⁻¹⁰ m。SO₂的 S 原子吸附在 Fe₂O₃的 Fe 原子上时, 形成 S—Fe 键, 键长为 2.391×10⁻¹⁰ m, S—O1 键长增至 1.6×10⁻¹⁰ m, S—O2 键长增至 1.51×10⁻¹⁰ m, S—O—S 键角减小为 110.51°, 此时 O 原子与临近 Fe 原子的距离变为 1.948×10⁻¹⁰ m, 形成 O_{SO2}—Fe 键,

该吸附方式下的吸附能为 1.37 eV, 说明 SO₂的最稳定吸附方式为 SO₂的 S 原子和 O 原子均吸附在相邻 Fe₂O₃的 Fe 原子上, 且 SO₂的 O 原子更倾向于吸附在 Fe₂O₃的 Fe 活性位上, 这与 Kim 等^[11]认为 SO₂更容易吸附在 O 晶格上的结论不一致。

表 1 SO₂在 α -Fe₂O₃表面上的吸附参数

Table 1 Adsorption parameters of SO₂ on α -Fe₂O₃ surface

吸附方式	E_{ads}/eV	S—O1 键长/10 ⁻¹⁰ m	S—O2 键长/10 ⁻¹⁰ m	O—S—O 键角/(°)	S—Fe 键长/10 ⁻¹⁰ m	O1—Fe 键长/10 ⁻¹⁰ m
S-O _{latt} 吸附	0.96	1.597	1.495	110.629	3.697	2.003
O _{SO2} -Fe 吸附	0.93	1.582	1.503	111.382	3.264	1.933
S-Fe 吸附	1.37	1.600	1.510	110.510	2.391	1.948

2.3 O₂在 Fe₂O₃表面的吸附和解离

2.3.1 O₂在 α -Fe₂O₃表面的吸附

O₂是 SO₃生成反应中的反应物^[23], 经几何优化后的 O₂分子中 O—O 键长为 1.227×10⁻¹⁰ m, 文献中 O—O 键长为 1.21×10⁻¹⁰ m^[24], 本文计算与文献中的键长相近。图 5 为 O₂在 α -Fe₂O₃表面的吸附示意。O₂在 α -Fe₂O₃表面的吸附能为 1.44 eV, 略大于 SO₂的吸附能, 因此 O₂更易吸附在 α -Fe₂O₃表面上, 占据 α -Fe₂O₃表面的活性位。同时, 实际烟气环境中的 O₂浓度远高于 SO₂浓度, 因此实际烟气环境下 SO₂不易吸附在 α -Fe₂O₃表面。研究表明^[8], 随着 O₂浓度增加, SO₃生成量增大, 但转化率未明显增大, 这与 O₂更易吸附在 Fe₂O₃表面有关。

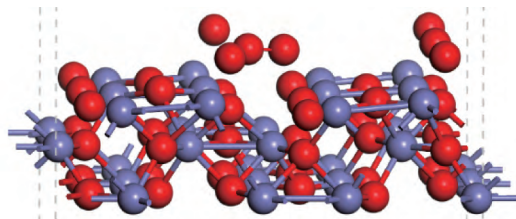
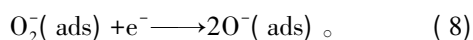
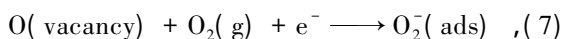


图 5 O₂吸附

Fig.5 O₂ adsorption

2.3.2 O₂在 α -Fe₂O₃表面的解离

O 空位(图 6(a))在催化反应中起重要作用, 可降低催化反应的能垒。已有报道表明^[23], O₂可在 Fe₂O₃的 O 空位上解离形成离子形式, 即



由图 6(b)可知, O₂在 O 空位上吸附后经几何优化即可实现断键, 说明 O₂空位有利于 O₂断键, 该反应是放热的自发反应。O₂在 α -Fe₂O₃表面自发发生断键生成的 O 离子, 为 SO₃的生成提供了反应物, 有利于降低催化生成反应的能垒。Kim 等^[11]也认为氧空位的存在促进了 O₂的解离。

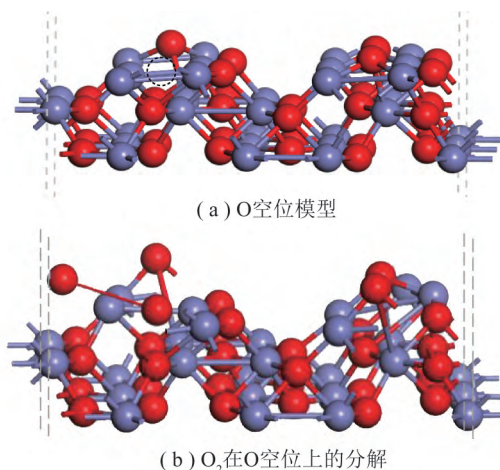


图 6 O₂在 Fe₂O₃表面 O 空位上的断键

Fig.6 Bond breaking of O₂ on O vacancy on Fe₂O₃ surface

2.4 SO₃异相催化生成

SO₃的异相催化生成机理有 Langmuir-Hinshelwood(L-H)机理和 Eley-Rideal(E-R)机理, L-H 机理为气相中的 SO₂和 O 原子先在 α -Fe₂O₃表面发生吸附, 再在 α -Fe₂O₃表面反应生成 SO₃(图 7); E-R 机理为气相中的 SO₂与 α -Fe₂O₃表面吸附氧反应生成 SO₃。E-R 机理的反应能垒小于 L-H 机理^[25]。

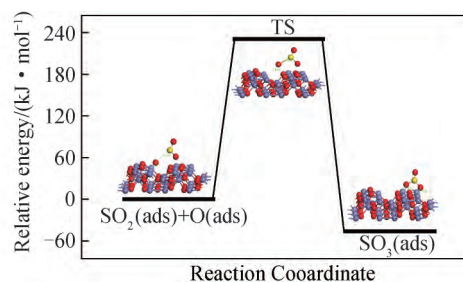
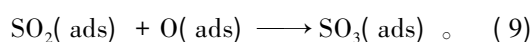


图 7 SO₃在 α -Fe₂O₃表面形成的 L-H 机理

Fig.7 SO₃ formation on the α -Fe₂O₃ surface with regard to the L-H mechanism

L-H 机理的反应式为



由图7可知,SO₂分子在Fe₂O₃上方的Fe原子处吸附,O原子同时吸附在临近的Fe原子上方,SO₃的稳定吸附结构为SO₂的O原子吸附在Fe原子顶部。对SO₂和O组成的反应物以及在表面吸附的SO₃分别进行几何优化,再进行过渡态搜索,计算了该反应能垒,其值为231.65 kJ/mol,远小于气相中SO₃生成的反应能垒。

根据E-R表面反应机理,气相SO₂分子可直接与吸附的O原子反应生成SO₃(ads),如图8所示,O原子首先被吸附在Fe的顶位,气相SO₂与α-Fe₂O₃表面被吸附的O原子结合生成SO₃,反应式为

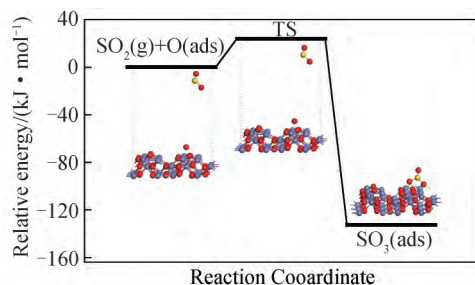
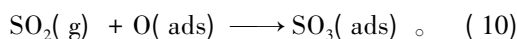


图8 SO₃在α-Fe₂O₃表面形成的Eley-Rideal机理

Fig.8 SO₃ formation on the α-Fe₂O₃ surface with regard to the Eley-Rideal mechanism

通过过渡态搜索法,计算得到E-R表面反应机理生成SO₃的势垒为24.82 kJ/mol,反应能为-133.03 kJ/mol。DFT计算结果表明,SO₂在α-Fe₂O₃表面催化氧化为SO₃时,E-R机理的反应能垒小于L-H机理,且2种反应机理的反应能垒均小于气相中SO₃生成的反应能垒,证明了Fe₂O₃对SO₃生成过程的催化作用。

3 结 论

1) SO₂在α-Fe₂O₃(001)表面的稳定吸附结构为SO₂的O原子和S原子吸附在α-Fe₂O₃的Fe原子顶部,SO₂分子不易吸附在α-Fe₂O₃的氧晶格上。

2) O₂分子能在Fe₂O₃晶体的氧空位上通过放热反应自发发生断键形成O离子,氧空位的存在有利于降低SO₃生成反应的能垒。

3) SO₃生成的L-H机理的反应能垒为231.65 kJ/mol,E-R机理的反应能垒为24.82 kJ/mol,远小于气相反应中SO₃生成的反应能垒,证明了Fe₂O₃对SO₃生成的催化作用,且表面吸附氧在催化过程中起关键作用。

参考文献(References):

[1] 刘宇,单广波,闫松,等.燃煤锅炉烟气中SO₃的生成、危害及控

制技术研究进展[J].环境工程,2016,34(12):93-97.

LIU Yu, SHAN Guangbo, YAN Song, et al. Progress in research on formation, harm and control of SO₃ in flue gas of coal-fired boiler [J]. Environmental Engineering, 2016, 34(12): 93-97.

[2] SRIVASTAVA R K, MILLER C A, ERICKSON C, et al. Emissions of sulfur trioxide from coal-fired power plants [J]. Air Repair, 2016, 54(6): 750-762.

[3] SPÖRL Reinhold, MAIER Jörg, BELO Lawrence, et al. Mercury and SO₃ emissions in oxy-fuel combustion [J]. Energy Procedia, 2014, 63: 386-402.

[4] GLARBORG P, KUBEL Dorte, DAM-JOHANSEN Kim, et al. Impact of SO₂ and NO on CO oxidation under post-flame conditions [J]. Chemical Kinetics, 1996, 28: 773-790.

[5] SARBASSOV Yerbol, DUAN Lunbo, MANOVIC Vasilije, et al. Sulfur trioxide formation/emissions in coal-fired air- and oxy-fuel combustion processes: A review [J]. Green House Gases: Science and Technology, 2018, 8: 393-420.

[6] BELO Lawrence P, ELLIOTT Liza K, STANGER Rohan J, et al. High-temperature conversion of SO₂ to SO₃: Homogeneous experiments and catalytic effect of fly ash from air and oxy-fuel firing [J]. Energy & Fuels, 2014, 28(11): 7243-7251.

[7] JØRGENSEN Tommy L, LIVBJERG Hans, GLARBORG Peter. Homogeneous and heterogeneously catalyzed oxidation of SO₂ [J]. Chemical Engineering Science, 2007, 62(16): 4496-4499.

[8] WANG Xuebin, ZHANG Jiaye, WANG Zhao, et al. Experimental and kinetics study on SO₃ catalytic formation by Fe₂O₃ in oxy-combustion [J]. Journal of Environmental Management, 2019, 236: 420-427.

[9] XIAO Haiping, CHENG Qiyong, LI Jian, et al. Enhanced effects of ash and slag on SO₃ formation in the post-flame region [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 25: 1-9.

[10] MARIER P, DIBBS H P. The catalytic conversion of SO₂ to SO₃ by fly ash and the capture of SO₂ and SO₃ by CaO and MgO [J]. Thermochemical Acta, 1974, 8(1): 155-165.

[11] KIM Keu Hong, CHOI Jae Shi. Kinetics and mechanism of the oxidation of sulfur dioxide on alpha-Fe₂O₃ [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1981, 85(17): 2447-2450.

[12] 肖海平,董琳,宁翔. Fe₂O₃对SO₂氧化的异相催化作用[J].中国电机工程学报,2016,36(21):5866-5872,6030. XIAO Haiping, DONG Lin, NING Xiang. Heterogeneous catalytic mechanism of SO₂ oxidation with Fe₂O₃ [J]. Proceedings of the CSEE, 2016, 36(21): 5866-5872, 6030.

[13] JONES R O. Density functional theory: Its origins, rise to prominence and future [J]. Reviews of Modern Physics, 2015, 87(3): 897-923.

[14] EID Kh M, AMMAR H Y. Adsorption of SO₂ on Li atoms deposited on MgO(100) surface: DFT calculations [J]. Applied Surface Science, 2011, 257(14): 6049-6058.

[15] RAD Ali Shokuhi, SHABESTARI Sahand Sadeghi, MOHSENI Soheil, et al. Study on the adsorption properties of O₃, SO₂ and SO₃ on B-doped graphene using DFT calculations [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2005, 237: 204-210.

[16] CASARIN Maurizio, FERRIGATO Francesca, MACCATO Chiara,

- et al. SO₂ on TiO₂(110) and Ti₂O₃(102) nonpolar surfaces: A DFT study [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109 (25) : 12596–12602.
- [17] THEVUTHASAN S ,KIM Y J ,YI S I ,et al. Surface structure of MBE-grown α -Fe₂O₃(0001) by intermediate-energy X-ray photoelectron diffraction [J]. *Surface Science*, 1999, 425(2/3) : 276–286.
- [18] 李继红 林常枫 覃吴 等. 理想与还原 Fe₂O₃ [001] 表面上汞吸附协同催化 CO 分解作用 [J]. *物理化学学报*, 2016, 32 (11) : 2717–2723.
- LI Jihong ,LIN Changfeng ,QIN Wu ,et al. Synergetic effect of mercury adsorption on the catalytic decomposition of CO over perfect and reduced Fe₂O₃ [001] Surface [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2016, 32(11) : 2717–2723.
- [19] THEVUTHASAN S ,KIM Y J ,YI S I ,et al. Surface structure of MBE-grown α -Fe₂O₃(001) by intermediate-energy X-ray photoelectron diffraction [J]. *Surface Science*, 1999, 425(2) : 276–286.
- [20] LIU Ting ,XUE Lucheng ,GUO Xin ,et al. DFT and experimental study on the mechanism of elemental mercury capture in the presence of HCl on α -Fe₂O₃(001) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(9) : 4863–4868.
- [21] GALLOWAY Benjamin D ,SASMAZ Erdem ,PADAK Bihter. Binding of SO₃ to fly ash components: CaO ,MgO ,Na₂O and K₂O [J]. *Fuel*, 2015, 145: 79–83.
- [22] KIVELSON ,DANIEL. The Determination of the potential constants of SO₂ from centrifugal distortion effects [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2005, 22(5) : 904.
- [23] FU Hongbo ,WANG Xiao ,WU Hongbo ,et al. Heterogeneous uptake and oxidation of SO₂ on iron oxides [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(16) : 6077–6085.
- [24] SHUTTLEWORTH I G. Bond length effects during the dissociation of O₂ on Ni(111) [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 346: 329–334.
- [25] XI Lin. Chemistry of sulfur oxides on transition metals. III. Oxidation of SO₂ and self-diffusion of O ,SO₂ ,and SO₃ on Pt(111) [J]. *Jphyschemb*, 2004, 108(35) : 13329–13340.