

层状双羟基粘土材料脱硫性能的研究

陈银飞* 葛忠华 孙勤

(浙江工业大学化工系, 杭州 310014)

摘要 一种含有双羟基层状结构的粘土材料(Stratified Double Hydroxides 简称 SDH)在高温下对 SO₂ 具有良好的吸附性能。本实验用合成的 SDH 材料来研究脱硫反应的性能。实验结果表明, SDH 对 SO₂ 的吸附容量大, 吸附速率高, 选择性好。通过对不同温度下 SO₂ 吸附速率的研究, 得出 ZnAl 和 ZnMgAl 类 SDH 的最佳吸附温度为 750℃, NiAl 类 SDH 的最佳吸附温度为 700℃。吸附选择性随温度的升高而增大。经再生后的 SDH 材料吸附速率在前 10 min 几乎不变, 吸附容量下降不大。

关键词 粘土, 脱硫, 二氧化硫, 气体分离, 层状双羟基粘土材料。

目前烟气中 SO₂ 脱除的最普遍方法是在燃料中添加 CaO 或 CaCO₃ 等, SO₂ 被氧化成硫酸盐^[1,2]。这种过程, SO₂ 以无污染物形式从烟气中被脱除, 不增加额外的设备, 是一种可行的方法。但它的主要问题是脱硫剂的利用率低。由于受传质速度、孔闭塞等的影响, 参与反应的脱硫剂仅占 25%。而且被一次性抛弃, 无法再生循环使用, 使脱硫的成本提高。

一种层状微孔结构, 含有双羟基的类天然粘土材料(Stratified Double Hydroxides 简称 SDH)是一种新型的高硫容固体吸附剂^[3], 它不仅具有很大的比表面积, 层间具有可交换的阴离子, 而且能耐 900℃ 以上的高温。适宜用于烟气中 SO₂ 的脱除。吸附 SO₂ 后的 SDH 经高温再生后能反复使用, 可使脱硫成本大为降低。本文主要研究 SDH 材料对 SO₂ 空气混合物的吸附性能, SO₂ 和 CO₂ 气体混合物的吸附选择性和 SDH 经再生后的吸附脱硫性能。

1 SDH 的特性和实验方法

SDH 分子式的通式为 $[M'_{1-x}M''_x(OH)_2A]_n \cdot yH_2O$, M' 和 M'' 代表 I 价和 II 价的金属阳离子, A 是一种阴离子, 电荷为 n^- , x 在 0.8—0.12 之间, y 为正数。例如 $[Mg_6Al_2(OH)_{16} \cdot CO_3 \cdot 4H_2O]$, 它的微观结构如夹心面包, 两边由含二价和三价金属离子的正电荷片组成, 中间是阴离子和水分子。这种结构如天然水镁石 $[Mg(OH)_2]$ 和水合的变白云母石, 其中 OH⁻ 以八面体形式围绕着金属离子, 形成“公用桥”。因而有较大的比表面积, 单层高度为 4.8 Å, 层间距为 7.1 Å。本实验选择易制备的 3 种 SDH 材料, 见表 1。通过一系列反应浸渍、离子交换、分离、干燥等步骤, 并控制制备时溶液的 pH 值、浓度和反应温度等, 得到了具有双羟基层状微孔结构的 SDH 材料。

试验用热重分析法, 图 1 为试验装置示意

表 1 3 种 SDH 材料的性质

样 品	分 子 式	层间距(nm)	比表面积(m ² /g)
ZnAl SDH	Zn ₃ Al(OH) ₈ · NO ₃ · yH ₂ O	0.774	203
NiAl SDH	Ni ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ · CO ₃ · yH ₂ O	0.769	312
ZnMgAl SDH	Zn ₃ Mg ₃ Al ₂ (OH) ₁₆ (NO ₃) ₂ · yH ₂ O	0.785	234

图。试验时可连续测量并记录样品的重量随时间的变化。试验用气体在气柜内事先调节 SO₂ 浓度为 0.5%, 进行不同温度下的脱硫试验。实

验用 SDH 样品必须经过 700℃ 以上高温焙烧。

* 联系人

收稿日期: 1994-12-29

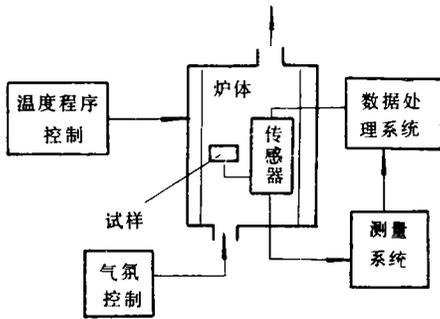


图1 试验装置示意图

2 试验结果与讨论

2.1 反应温度对速率和硫容的影响

图2—4是3种不同的SDH材料在不同温度下试样的增重量随时间的变化。由图2表明，不同的反应温度具有不同的速率和硫容。在反应的前20 min，反应速率较高，以后逐渐变缓。反应温度低于700℃时，随着温度升高，反应速率和硫容随之增大。当温度高于700℃后，再升高温度，反应速率和硫容随之减小。700℃是这些温度中的最佳反应温度。同理，ZnAl和ZnMgAl的最佳反应温度为750℃。由于化学反应速率与温度成指数关系，随着温度的升高，反应速率急剧上升。但硫酸盐和亚硫酸盐的分解速率也随着温度升高而增大，使得脱硫反应存在一最佳温度。随着反应的进行，反应速率减小的主要原因是形成硫酸盐后，使颗粒中的

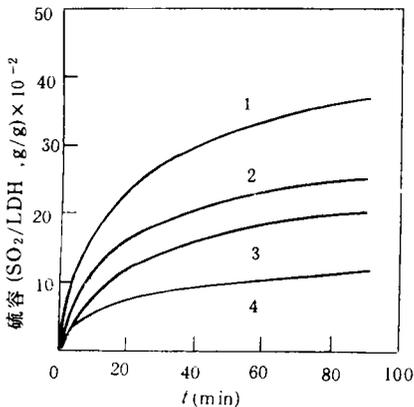


图2 NiAl SDH 增重量与时间的关系

1. 700℃ 2. 650℃ 3. 750℃ 4. 600℃

孔变小，以致于部分孔被阻塞，气体的扩散阻力变大，反应速率便下降，所以图2—图4中的曲线斜率逐渐变小。

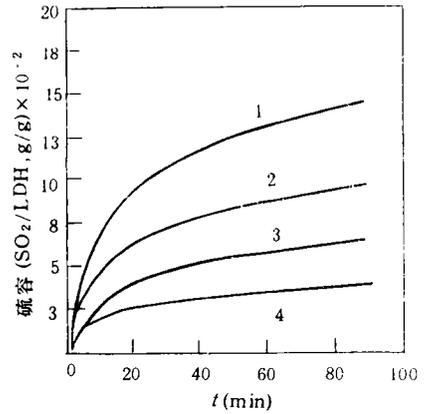


图3 ZnAl SDH 增重量与时间的关系

1. 750℃ 2. 700℃ 3. 800℃ 4. 600℃

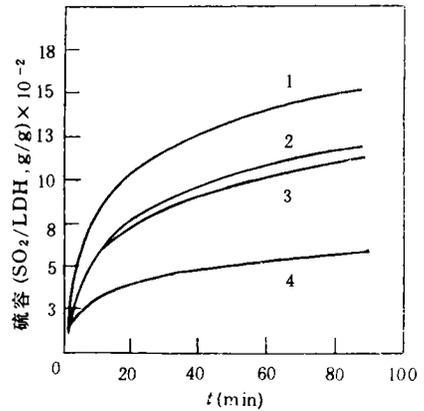


图4 ZnMgAl SDH 增重量与时间的关系

1. 750℃ 2. 800℃ 3. 700℃ 4. 600℃

2.2 SO_2 气体浓度的影响

图5是SDH的增重量与 SO_2 浓度的关系。 P_D 为大气压， P 为 SO_2 分压。增重随 SO_2 浓度增大而增加。其中NiAl类SDH的硫容最大，其次是ZnAl，ZnMgAl最小。当 SO_2 的浓度大于1%后，增重量逐渐变小。这是因为提高 SO_2 气体的浓度，增加了扩散推动力，使更多的 SO_2 气体通过材料的微孔深入到颗粒的内部参与反应。但是另一方面，它又受饱和硫容量的限制，即一定量的SDH吸附反应的 SO_2 总是有限的。所以 SO_2 的浓度大于1%后，增重量逐渐变小，并逐渐趋向于一个衡定值。

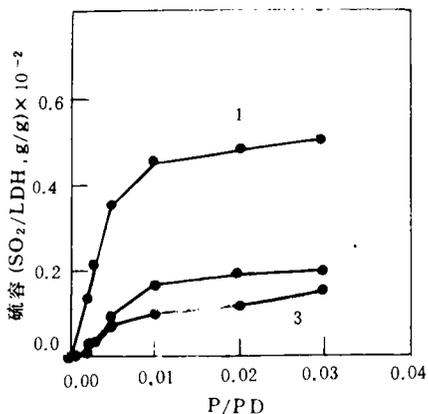


图 5 SDH 增重量与 SO₂ 浓度的关系

1. NiAl SDH 2. ZnAl SDH 3. ZnMgAl SDH

2.3 SDH 材料对 SO₂ 的选择性

选择性的衡量指标是吸附气体中 SO₂/CO₂ 的值。试验时采用测定 SO₂/CO₂ 的值，用气相色谱分析出口气体的成分，再根据试样的总增重量相应计算出被反应掉的 SO₂ 和 CO₂ 的量，结果见图 6。由图 6 可知 SDH 对 SO₂ 的选择性随着温度上升而增大，在温度达到 700℃ 以上时，SDH 的选择性急剧增大，750℃ 时比值达到 80 以上，而 CO₂ 几乎不被吸附。从以上试验说

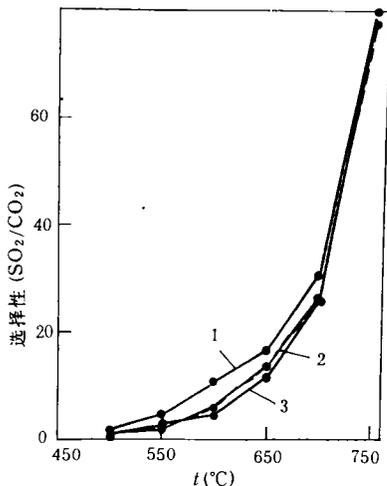


图 6 选择性 (SO₂/CO₂) 与温度的关系

1. NiAl SDH; 2. ZnAl SDH; 3. ZnMgAl SDH

2.4 再生后的 SDH 材料的反应速率和硫容

再生采用高温焙烧法。把反应后的 SDH 材料置于 930℃ 下的马沸炉中，恒温 1 h，金属硫酸盐分解为 SO₃ 和金属氧化物。把再生后的 SDH 试样重新进行脱硫试验，保持试验条件不变，记录试样随时间的变化和反应达到平衡后

表 2 再生次数与硫容下降情况

试 样	初次反应后硫容 (SO ₂ /SDH, g/g)	一次再生后 硫容下降(%)	二次再生后 硫容下降(%)
NiAl SDH	0.45	4.2	7.8
ZnAl SDH	0.14	1.2	3.2
ZnMgAl SDH	0.18	3.4	6.1

硫容的变化，表 2 是再生次数与硫容下降的关系。随着再生次数的增加，硫容量有所下降，但二次再生后下降量不足 8%。ZnAl SDH 材料二次再生后的硫容下降最小，只有 3.2%。

图 7 至图 9 是 3 种材料反应速率的变化。每种材料在前 10 min，初次反应、一次再生和二次再生的 3 条曲线基本重合。说明在前 10 min 的反应速率基本相同，反应 10 min 以后，随着再生次数增加反应速率有所下降，平衡后的硫容也有所下降。根据再生后的 SDH，在反应前期不会降低反应速率的特性，SDH 材料可适合于作反复循环使用的烟气脱硫剂。

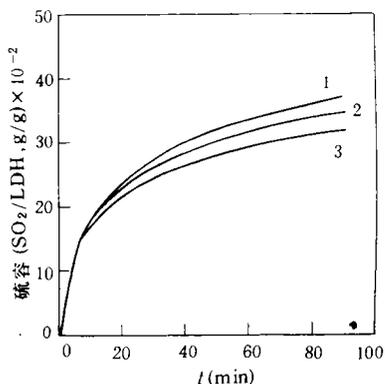


图 7 再生后的 NiAl SDH 反应速率的变化
1. 初次反应; 2. 一次再生; 3. 二次再生

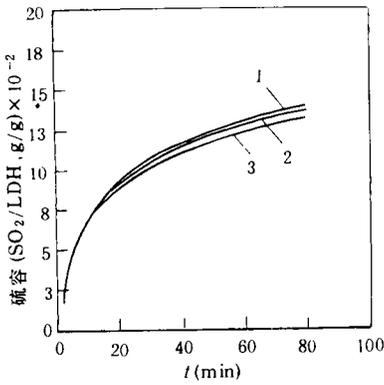


图 8 再生后的 ZnAl SDH 反应速率的变化
1. 初次反应 2. 一次再生 3. 二次再生

3 结论

(1) SDH 材料作为烟气中 SO_2 气体的脱除剂, 具有反应速率高, 硫容大等特点。

(2) SDH 材料与 SO_2 气体的反应存在最佳温度。NiAl 的最佳温度为 700°C , ZnAl 和 ZnMgAl 的最佳温度为 750°C 。

(3) SDH 对 SO_2 反应的选择性随着温度升高而增大, 当温度高于 700°C 时, 选择性急剧上升, CO_2 不发生吸附。

(4) 经过再生后的各种 SDH 材料仍具有较高的反应速率和硫容。SDH 可用于反复循环使用的 SO_2 脱除剂。

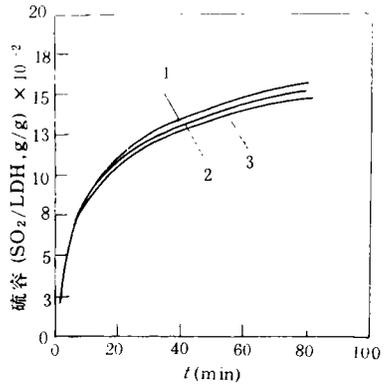


图 9 再生后的 ZnMgAl SDH 反应速率的变化
1. 初次反应 2. 一次再生 3. 二次再生

参考文献

- 1 Lee D C et al. . AICHE J. 1981, 27(3): 472-480
- 2 Lerendis Y A, Zhu Wenqi, Wise D L. AICHE J. 1993, 39(5): 761-773
- 3 Pinnavia T J. US Patent 5114896, 5114691, 5116587.
- 4 Yang R T, Baksh MSA. AICHE J. 1991, 37(5): 679-686
- 5 Bhatia S K. AICHE J. 1985, 31(4): 642-648
- 6 吴海宝. 浙江农业大学学报. 1988, 14(4): 395
- 7 王卫东, 谢小立, 上官行健. 热带亚热带土壤科学. 1993, 2(3): 162
- 8 王卫东, 谢小立, 上官行健, 王明星. 热带亚热带土壤科学. 1994, 3(1): 27
- 9 王卫东, 谢小立, 上官行健, 陈德章, 王明星. 热带亚热带土壤科学. 1994, 3(4): 238
- 10 吴辉, 郑师章. 生态学杂志. 1992, 11(6): 42
- 11 刘修才, 莫淑勋. 土壤学报. 1985, 22(3): 290
- 12 丁昌璞, Ceccanti B, Maria De Nobili R, Tarsitano R. 土壤. 1991, 23(1): 19
- 13 陈美慈, 闵航, 钱泽澍. 土壤学报. 1993, 30(4): 432
- 14 上官行健, 王明星. 中国农业气象. 1993, 14(4): 48
- 15 Holzapfel-Pschorn A, Conrad R and Seiler W. FEMS Microbiol. Ecol. . 1985, 31: 343
- 16 Schülz H, Seiler W and Conrad R. Biogeochemistry. 1989, 7: 33
- 17 王明星. 大气化学. 北京: 气象出版社, 1991: 92-103
- 18 Koyama T. J. Geophys. Res. . 1963, 68(13): 3971
- 19 Minami K 著, 夏明忠译. 国外农业环境保护. 1991, 31: 42

tive to acid deposition in this country.

Key words: sulfate ions, soils, adsorption capacity, aquatic ecosystems.

Method for Testing the Photodegradability of Herbicides Adsorbed on HPTLC Plates. Yue Yongde (Dept. of Environ. Protection, Anhui Agriculture University, Hefei 230036); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(4), 1995, pp. 16–18

A rapid and effective method to detect the photodegradability of herbicides in an adsorption state was developed with a high performance thin layer chromatography (HPTLC) technique. Two herbicides, chlortoluron and fluorodifen, were applied directly on a silica gel 60 F254 high performance thin layer plate (10X20cm) by Linomat IV in a dosage of 400–800 ng per slit, then irradiated under natural sunlight, and then the HPTLC plates were developed and measured with a DESAGA 60 Scanner. The photolytical dynamics of chlortoluron and fluorodifen, the optimal dosage and other test conditions were also described in this paper.

Key words: herbicides, high performance thin layer chromatography (HPTLC), chlortoluron, fluorodifen.

Treatment of Zn²⁺ Contaminated Wastewater with a Method of Sulfate Bio-reduction. Ma Xiaohang et al. (Zhejiang Institute of Microbiology, Hangzhou 310012); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(4), 1995, pp. 19–21

A process for the treatment of Zn²⁺ containing wastewater by sulfate-reducing bacteria in an up-flow anaerobic sludge bed reactor has been studied. When the concentrations of COD and Zn²⁺ in influent were 320 mg/L and 100 mg/L, respectively, the reactor could be successfully operated. Under this condition the removal rates of COD and Zn²⁺ were 73.8% and 99.8% respectively. When the concentration of Zn²⁺ was less than 500 mg/L the reactor was operated successfully. Whereas when the Zn²⁺ concentration in influent was higher than 500 mg/L the activity of the sulfate-reducing bacteria was suppressed by Zn²⁺. When the Zn²⁺ concentration was 500 mg/L and the retention time was 9 h, the reactor had a volume removal rate of Zn²⁺ reaching as high as 1329 mg/(L · d).

Key words: sulfate reducing bacteria; heavy metal wastewater; upflow anaerobic sludge bed reactor.

Study on the Characteristics of a New Class of Double Hydroxyl Stratified Clay Materials for

Removing SO₂ from Flue Gas. Chen Yinfei et al. (Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(4), 1995, pp. 22–25

An experimental study was conducted on the desulfurization characteristics of a synthesized class of double hydroxyl stratified clays as a desulfurizer of high temperature flue gases. The results show that after roasted at a high temperature the materials had a higher capacity of desulfurization, a higher rate of SO₂ adsorption, and a higher selectivity to SO₂. By studying the reaction rates at different temperatures, the optimum temperature for each of the stratified double hydroxides (SDH) was found to be 700°C for NiAl SDH and 750°C for both ZnAl SDH and ZnMgAl SDH. The selectivity to SO₂ was found to increase with the temperature rising from 500°C to 750°C. During the first 10 minutes after a regeneration, the SDHs had essentially an unchanged reaction rate and an insignificantly decreased capacity of desulfurization.

Key words: clay, stratified double hydroxides, desulfurization, SO₂, flue gas.

BOD/DO Mathematic Models for the Water Quality of Lake Moshuihu in Wuhan City and Their Parameters Identification. Mao Rongsheng et al. (Dept. of Rivers, Wuhan University of Hydraulic and Electric Engineering, Wuhan 430072); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(4), 1995, pp. 26–31

In terms of hydrology, water quality and topography, the Moshuihu Lake in Wuhan City was zoned into five sub-lake areas, for each of which a BOD/DO mathematic model of a scatter structure was set up, together with a method developed for identifying the parameters of the models. The simulation study and model testing gave satisfactory results. Systematology and microcomputerized programming operation were applied as an analysis was made. The developed models were found to meet the needs for planning and managing the water quality of the lake.

Key words: lake, water quality, BOD/DO model, parameters identification, simulation.

Formation of Chloroform during Water Disinfection with Chlorine Dioxide. Wang Yongyi et al. (Dept. of Environ. Eng., Qingdao College of Architecture and Construction Engineering, Qingdao 266033); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(4), 1995, pp. 32–34

The results show that chlorine reacts with organic