

# 二氧化钛颗粒的制备及其脱硫吸附性能

罗永刚, 李大骥, 黄震 (东南大学热能工程研究所国家教育部洁净煤电及燃烧技术重点实验室, 南京 210096, E-mail: luoyonggang@seu.edu.cn)

**摘要:**采用溶胶-凝胶法(Sol-gel)在不同烧结温度(340 °C, 440 °C, 540 °C, 640 °C)下制备了 4 种多孔 TiO<sub>2</sub> 颗粒, X 射线衍射法(XRD)测得 4 种样品的晶相均为锐钛矿型. 低温 77K 氮气吸附法计算 4 种样品的比表面积为 79 ~ 124 m<sup>2</sup>/g, 平均孔径 56.8 ~ 254.8 Å. 电子扫描电镜分析了样品的表面结构为多孔高孔隙率结构. 在固定床中对 4 种样品进行动态脱硫试验, 试验结果表明烧结温度在 540 °C 时制备的样品品质较好, 每 g TiO<sub>2</sub> 颗粒可吸附 38.9 mg 的 SO<sub>2</sub>. 以 SG540 样品为例, 研究了固定床中吸附温度, 气相中 SO<sub>2</sub> 的浓度以及气体流速对其脱硫吸附性能的影响. 与活性炭、沸石物理吸附剂比较, TiO<sub>2</sub> 颗粒具有较高的脱硫吸附能力. FTIR 红外光谱分析法, 结合加热脱附试验的结果, 得知 TiO<sub>2</sub> 颗粒吸附剂脱硫的机理主要是物理吸附.

**关键词:**二氧化钛; 溶胶-凝胶法; 物理吸附; 固定床

中图分类号: X701.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)01-05-0147

## Preparation of Titanium Dioxide Particles and Properties for Flue Gas Desulfurization

Luo Yonggang, Li Daji, Huang Zhen (Key Laboratory of Educational Ministry on Clean Coal Power Generation and Combustion Technology, Southeast University, Nanjing 210096, China E-mail: luoyonggang@seu.edu.cn)

**Abstract:** Under different sintering temperatures (340 °C, 440 °C, 540 °C, 640 °C), four TiO<sub>2</sub> particles were prepared. The crystal types of all four samples were found to possess anatase structures by XRD. It was obtained by N<sub>2</sub> experimental adsorption at low temperature (77 K) that their surface areas and average pore size were between 79 and 124 m<sup>2</sup>/g, 56.8 and 254.8 Å respectively. The pore structure of TiO<sub>2</sub> particles was characterized by scanning electron microscope (SEM). The tests of adsorption dynamics for FGD and the performance of SO<sub>2</sub> removal were investigated in a fixed bed system for different samples. The results show that SG540 sample which made at 540 °C sintering temperature had the most quality among the four samples. It can adsorb SO<sub>2</sub> of 38.9 mg for one gram SG540 sample. Different operating conditions for SG540 such as adsorption temperature, SO<sub>2</sub> concentration in flue gas and the superficial velocity of flue gas were investigated. TiO<sub>2</sub> particles for FGD had more efficiency than other physical sorbents such as active carbon and zeolite. The mechanism for SO<sub>2</sub> removal was demonstrated by infrared (IR) spectroscopy and desorption test results to be mainly physical adsorption.

**Keywords:** titanium dioxide; sol-gel; physical sorption; fixed bed

TiO<sub>2</sub> 是一种性能优越的光催化材料, 在紫外光(UV)照射下, TiO<sub>2</sub> 表面产生成对的电子和空穴, 形成活性氢氧根离子或过氧离子, 从而氧化表面吸附物质, 已有研究者利用它的光化性能用作空气净化和水净化<sup>[1,2]</sup>, 但用于烟气脱硫领域还未见报道. 本文对 TiO<sub>2</sub> 作为一种物理吸附剂的制备及其脱硫吸附性能进行了研究.

### 1 实验部分

#### 1.1 TiO<sub>2</sub> 颗粒吸附剂的制备与表征

4 种试验样品均采用溶胶-凝胶法制备而

成, 其主要步骤: 将浓度为 65% 硝酸溶液在室温下缓缓滴加到钛酸正丁酯和异丙醇的混合液中, 放在磁力搅拌器上不停地搅拌, 制成黄色透明的胶体. 钛酸正丁酯、水和异丙醇混合液的摩尔比为 15: 40: 10. 待胶体凝胶后, 室温下老化 5h, 然后置入烘箱内 80 °C 烘烤 12h, 120 °C 烘烤

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59878012); 东南大学  
科学基金资助项目

作者简介: 罗永刚(1967~), 男, 江西新余人, 博士研究生, 副  
研究员, 研究方向为燃煤污染控制

收稿日期: 2001-12-14; 修订日期: 2002-03-06

24 h,以去除其中的醇.将样品分成 4 份分别在 340 °C,440 °C,540 °C 和 640 °C 下马弗炉中焙烧 0.5 h.取出上述 4 个温度下焙烧的样品,压碎筛分成 1 mm 左右的颗粒,分别命名为 SG340, SG440,SG540 和 SG640.用 ASAP2000 低温 N<sub>2</sub> 吸附仪在 77 K 测试上述样品的比表面积,孔体积,平均孔径(见表 1)及孔径分布(如图 1).

表 1 溶胶-凝胶法制备 TiO<sub>2</sub> 颗粒样品的孔结构参数

Table 1 Characteristics of sol-gel absorbents				
二氧化钛样品	SG340	SG440	SG540	SG640
孔体积/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0.312	0.425	0.454	0.298
比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	89	118	124	79
平均孔径/ $\text{\AA}$	143.5	72.4	56.8	254.8

用 LEO-1550 电子扫描电镜对 SG540 样品放大  $5 \times 10^3$  倍和  $5 \times 10^4$  倍得到的表面形貌图可以看出,TiO<sub>2</sub> 粒子由大小较均匀的纳米级粒子组成,局部有少量的聚集,但总体分散度较好,且是多孔的珊瑚状结构.图 2 为 ASAP2000 低温 N<sub>2</sub> 吸附仪测得 SG540 样品在 77 K 下的等温吸附曲线.如图 2 所示该样品的等温吸附线为第 2 类等温吸附线,即反 S 型吸附等温线.曲线的前半段上升缓慢,呈向上凸的形状,后半段发生了急剧的上升,并一直到接近饱和蒸气压也未呈现出吸附饱和现象,说明它发生了毛细孔凝聚.其表面发生了多层吸附,表明吸附剂有 50 Å 以上的孔<sup>[3]</sup>.如图 1(曲线 c),样品 SG540 孔径分布曲线也说明了这一点,该吸附剂的平均孔径为 56.8 Å.吸附回线属 A 类回线,即吸附分支与脱附分支的分离发生在中等大小的相对压力处,2 个分支都很陡,说明该吸附剂的孔结构是两端开放的管状毛细孔,有利于吸附质在吸附剂颗粒中的传质和凝聚.如图 1 所示,4 种样品的孔径分布曲线各不相同,由此引起的比表面积,孔容积及平均孔径均不相同(如表 1).SG440 和 SG540 的比表面积比较接近,两者均高于 SG340 和 SG640.孔结构直接影响物理吸附剂的吸附性能,因此以 SG540 为代表,着重考察了该吸附剂在固定床中的不同工况条件下的吸附性能及其影响因素.

1.2 实验装置

如图 3 所示,脱硫试验在固定床中等温下

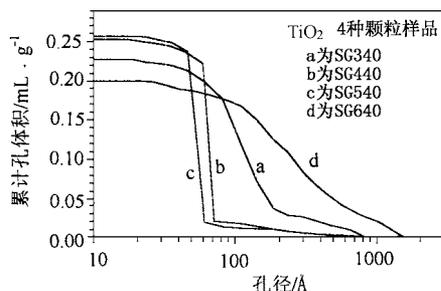


图 1 TiO<sub>2</sub> 颗粒孔径分布曲线

Fig. 1 Pore size distribution of TiO<sub>2</sub> samples

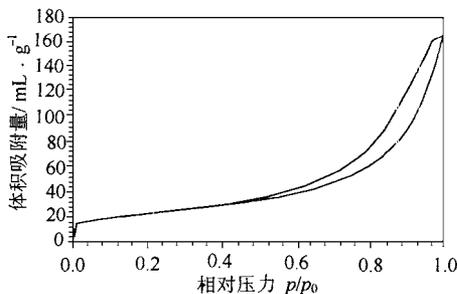


图 2 SG540 样品在 77 K 下的 N<sub>2</sub> 等温吸附曲线

Fig. 2 Nitrogen adsorption isotherm on SG540 sample

进行.试验系统由 3 部分组成:供气部分,吸附反应器及气体组份分析部分.含有 SO<sub>2</sub> 的二元混合气(SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>)流经控制阀及流量计后分 2 路进行,一路经固定床吸附反应器后流入气体组分分析仪,另一路可直接流入气体组分分析仪,经碱液吸收器吸收后排入大气.固定床反应器内的温度由埋在吸附剂内的热电偶测定,温度由温控仪控制,可在 50 ~ 800 °C 内调节.

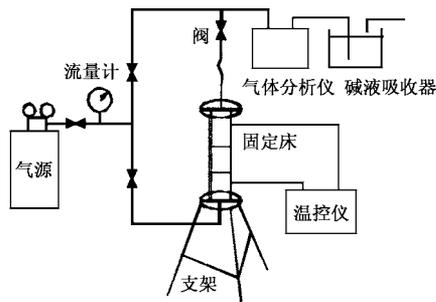


图 3 试验装置系统

Fig. 3 The scheme of experimental setup

气体组分分析部分由 ROSEMOUNT NGA 2000 气体分析仪和装有氢氧化钠吸收液的容器组成.混合气中的 SO<sub>2</sub> 流经固定床反应器时被吸附剂吸附,其流经反应器的入口和出口的浓度均

由气体组份分析仪测定,流出残余气中的  $\text{SO}_2$  被吸收器中的碱液吸收后,排入大气。

采用 Nicolet 170sx 富利叶红外光谱仪测定  $\text{TiO}_2$  固体颗粒烟气脱硫前后的红外光谱图,以分析研究  $\text{TiO}_2$  吸附剂的脱硫机理。

### 1.3 试验内容

每次试验吸附剂量约 7g,置入反应器中的高度 7.4cm。试验前先调节温控仪到实际需要的吸附温度,然后用电炉加热,待温度恒定后(本温控仪可将温度控制在  $\pm 0.5^\circ\text{C}$  的精度)打开控制阀,调节流量计到预定的流量,即可开始脱硫吸附试验。反应器 0~200mm 范围内温度恒定,吸附试验过程被视为等温吸附。

(1) 不同烧结温度下制得的 4 种样品 SG340, SG440, SG540, SG640 脱硫吸附能力的试验 吸附条件均相同,其中吸附温度为  $120^\circ\text{C}$ ,气相中  $\text{SO}_2$  的浓度为  $7100\text{ mg}/\text{Nm}^3$ ,气体流速为  $0.22\text{ m}/\text{s}$ 。

(2) SG540 样品在不同吸附温度  $120^\circ\text{C}$ ,  $160^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$  和  $240^\circ\text{C}$  下的脱硫吸附试验 其它吸附条件均相同,其中气相中  $\text{SO}_2$  浓度为  $7100\text{ mg}/\text{Nm}^3$ ,气体流速为  $0.22\text{ m}/\text{s}$ 。

(3) SG540 样品在不同混合气中  $\text{SO}_2$  浓度  $7100\text{ mg}/\text{Nm}^3$  和  $4845\text{ mg}/\text{Nm}^3$  的脱硫吸附试验 其它吸附条件相同,其中吸附温度为  $120^\circ\text{C}$ ,气体流速为  $0.22\text{ m}/\text{s}$ 。

(4) SG540 样品在不同气体流速  $0.18\text{ m}/\text{s}$ ,  $0.22\text{ m}/\text{s}$ ,  $0.38\text{ m}/\text{s}$  下的脱硫吸附试验 其它条件均相同,其中气相中  $\text{SO}_2$  浓度为  $7100\text{ mg}/\text{Nm}^3$ ,吸附温度为  $120^\circ\text{C}$ 。

每次吸附试验开始前,先测试记录下混合气中  $\text{SO}_2$  的初始浓度。吸附开始以后,每隔一定时间间隔(如每隔 30s 或 1min 或更长的时间不等)记录气体成分分析仪上显示的  $\text{SO}_2$  出口浓度值。根据时间与浓度变化的关系曲线可以计算出在一定时间段内的吸附量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{TiO}_2$ 颗粒吸附剂脱硫的机理分析

4 种样品 SG340, SG440, SG540 及 SG640 在相同操作条件下的吸附穿透曲线如图 4 所

示。图中  $c_0$  为烟气中  $\text{SO}_2$  未经反应器吸附时的浓度,  $c$  为烟气中  $\text{SO}_2$  经反应器吸附后的浓度。如图 4 所示,在 4 种样品当中,SG540 的脱硫性能最佳,每 g SG540 样品可吸附  $38.9\text{ mg}$  的  $\text{SO}_2$ ,4 种样品吸附量的比较如图 5。

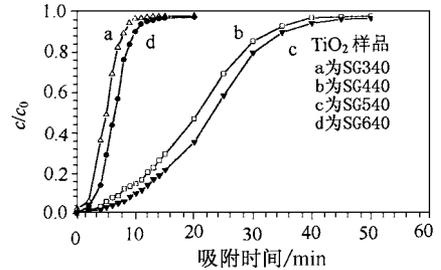


图 4 4 种样品在相同条件下的吸附曲线

Fig. 4 Breakthrough Curves of  $\text{SO}_2$  on four samples adsorbents

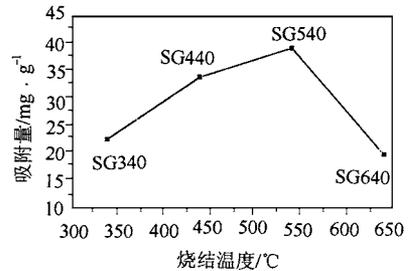


图 5 4 种样品吸附量的比较

Fig. 5 Adsorption amount of four sample adsorbents

为进一步研究  $\text{TiO}_2$  颗粒脱硫机理,采用 X 射线衍射(XRD)法及富利叶红外光谱仪对上述样品反应前后进行了分析。X 射线衍射法测得 4 种样品的晶相结构均为锐钛矿型,但它们的晶态有所不同。样品 SG540 和 SG440 的 101 晶相面的衍射峰比 SG340 和 SG640 强,表明前二者的微孔比例要高于后二者,从表 1 中 4 种样品的孔结构据及它们的孔径分布曲线图 1 也可以看出这一特点。

富利叶红外光谱法是研究气固催化剂表面反应机理的有力工具,它已广泛用于研究各种金属氧化物表面  $\text{SO}_2$  的吸附机理<sup>[4~6]</sup>。图 6(曲线 a)为 SG540 样品在吸附  $\text{SO}_2$  前室温下的红外光谱图。图 6(曲线 b)是该样品在固定床中反应器温度为  $120^\circ\text{C}$  时进行脱硫吸附后,再经  $400^\circ\text{C}$  加热脱附,冷却到室温后,测试的红外光谱图。比较图 6(曲线 a 和 b)发现,经过吸附再脱附后的 SG540 样品的红外光谱图在波段

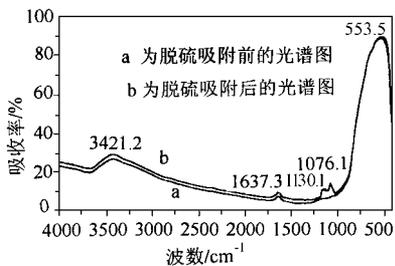


图 6 SG540 样品在脱硫前后的红外光谱图

Fig. 6 Infrared spectra of SG540 at room temperature

1100cm<sup>-1</sup>附近有明显的SO<sub>3</sub><sup>[7,8]</sup>振动吸收峰存在,但强度不大,而吸附前SG540样品的红外光谱图1100cm<sup>-1</sup>附近则没有振动吸收峰.由此说明经脱硫解吸后的二氧化钛颗粒中存在SO<sub>3</sub>组分,而SO<sub>3</sub>只有通过化学吸附才能生成.物理吸附是由于气相中SO<sub>2</sub>分子与TiO<sub>2</sub>颗粒表面分子间存在的范德华力所引起的,而化学吸附是由SO<sub>2</sub>分子与TiO<sub>2</sub>颗粒表面的分子发生化学反应而引起的<sup>[4]</sup>.物理过程是一个可逆过程,当固体表面上的分子受热或降低系统压力时,被吸附的气体组分从固体表面逸出,即发生脱附现象,而化学吸附一般是不可逆的,吸附比较稳定,被吸附的气体不易脱附.由图7可知,在400℃下对吸附后的TiO<sub>2</sub>颗粒进行加热脱附试验,在较短的时间内(0.5h),SO<sub>2</sub>的脱附率就接近98%,若继续对该样品加热,并未发现有更多的SO<sub>2</sub>逸出.加热脱附后的吸附剂中存在微量的SO<sub>3</sub>,说明化学吸附的份额很少,该吸附过程主要是物理吸附.

### 2.2 固定床中SG540样品的脱硫吸附特性及其影响因素

吸附开始之前,TiO<sub>2</sub>颗粒吸附剂内部所有有效的吸附空穴都是闲置的.吸附初期颗粒表面的扩散速率大于颗粒表面的吸附速率,此时气体中的SO<sub>2</sub>分子能全部被固体颗粒表面所吸附,随着吸附过程的进行,与气体接触的颗粒表面空穴很快被填充,而颗粒表面的扩散速率开始减慢,伴随着脱附与反扩散过程,由此发生穿透现象,吸附效率开始下降<sup>[7]</sup>.当脱附(反扩散)和吸附达到动态平衡时,穿透曲线的穿透率接近100%.最终,当颗粒所有可吸附空穴全被

SO<sub>2</sub>分子填满时,流出固定床的气体中SO<sub>2</sub>浓度将达到吸附前的初始浓度.

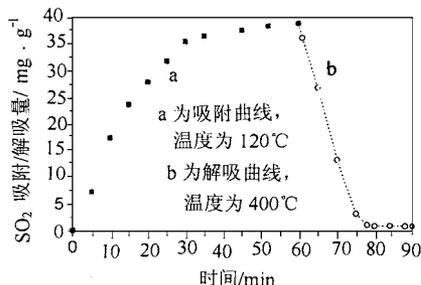


图 7 SG540 吸附剂对SO<sub>2</sub>的吸附量与解吸量

Fig. 7 Adsorption/ desorption amount of SO<sub>2</sub> SG540

物理吸附过程一般是放热过程,温度越高越不利于物理吸附的进行.如图8所示,随着吸附温度的升高,穿透越快.吸附温度为120℃,160℃,200℃,240℃吸平衡时的每g吸附剂吸附SO<sub>2</sub>的量分别为39.8mg,29.5mg,19.7mg,10.34mg.表明在相同工况条件下,温度越低,吸附剂的脱硫吸附能力越强.但考虑到实际工业烟气温度的一般在120℃以上,以及避免酸露点问题,实验选取120℃为吸附温度的下限.

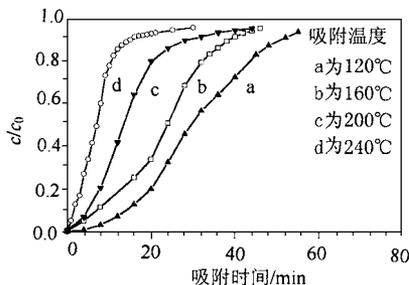


图 8 吸附温度对穿透曲线的影响

Fig. 8 Effect of adsorption temperature on breakthrough curve

从实验结果可以看出,进入固定床的混合气体中SO<sub>2</sub>浓度越高,其相应的穿透曲线越凸,斜率越大,表明浓度越高穿透则越快,如图9所示.浓度为7100mg/Nm<sup>3</sup>和4845mg/Nm<sup>3</sup>吸附平衡时每gTiO<sub>2</sub>颗粒吸附SO<sub>2</sub>的量分别为:39.8mg和39.5mg.虽然浓度对穿透曲线的影响明显,但对吸附剂总的吸附能力影响不大.

固定床吸附是一个传质传热的过程,内阻和外阻是影响扩散与反扩散的重要因素,气体流速影响吸附过程的外阻,因此选择合适的气体流速对固定床吸附过程也很重要<sup>[8]</sup>.由图10

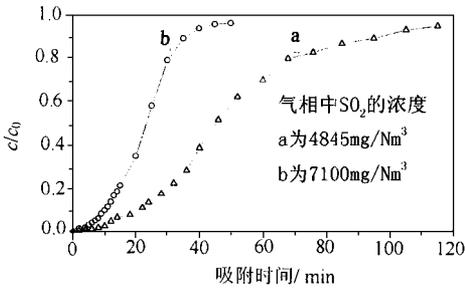


图 9 SO<sub>2</sub> 初始浓度对吸附性能的影响

Fig. 9 Effect of SO<sub>2</sub> concentration in flue gas on breakthrough

所示, 气体流速为 0.18 m/s 时, 吸附时间长, 穿透慢, 而流速增大时, 越透加快。气体流速为 0.18 m/s, 0.22 m/s 和 0.38 m/s 时, 吸附平衡时每 g TiO<sub>2</sub> 颗粒吸附 SO<sub>2</sub> 的量依次为 39.8 mg, 22.8 mg, 17.4 mg。因此流速越低, 吸附效果越好。实验中选取气体流速的原则是在克服沿程阻力和床层阻力时, 流速越低, 吸附剂在吸附平衡时的吸附量就越大。

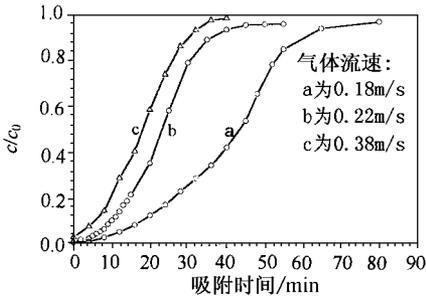


图 10 气体流速对吸附性能的影响

Fig. 10 Effect of surface velocity on breakthrough curve

### 2.3 不同物理吸附剂吸附能力的比较

对于物理吸附剂的吸附率与时间的关系可用线性力驱动模型来描述<sup>[4]</sup>:

$$m_t / m_\infty = 1 - \exp(-kt)$$

其中,  $m_\infty$  为平衡时的吸附总量,  $m_t$  为某  $t$  时刻的吸附量。

3 种物理吸附剂活性炭, 沸石及 TiO<sub>2</sub> 在固定床中的吸附率与时间的关系如图 11 所示, 其中沸石和活性炭的吸附速率常数  $k$  分别为  $7.26 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ <sup>[4]</sup> 和  $2.06 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ <sup>[3]</sup>。每 g 沸石, 活性炭平衡时吸附 SO<sub>2</sub> 的量  $m_\infty$  分别为 24.5 mg 和 12.6 mg。通过计算得知 TiO<sub>2</sub> 吸附速率常数  $k$  为  $1.02 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , 与实验结果比较吻合, 每 g TiO<sub>2</sub> 吸附剂平衡时吸附 SO<sub>2</sub> 的量  $m_\infty$  分别

为 :39.8 mg。相对上述 2 种物理吸附剂, TiO<sub>2</sub> 颗粒吸附剂具有较好的脱硫吸附能力。

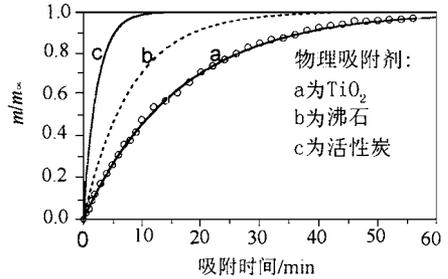


图 11 3 种物理吸附剂吸附量的比较

Fig. 11 Sorption curves for SO<sub>2</sub> on three physical adsorbents

### 3 结论

(1) 以钛酸正丁酯为原料, 采用溶胶-凝胶法(sol-gel)制备了锐钛矿型的 TiO<sub>2</sub> 颗粒。焙烧温度为 540 ℃ 时, 得到的 TiO<sub>2</sub> 颗粒品质更佳。

(2) 红外光谱分析法及加热再生试验表明, TiO<sub>2</sub> 颗粒烟气脱硫机理主要是物理吸附, 再生效率可达 98 %。

(3) 吸附温度越低, 穿透越慢, 吸附剂在吸附平衡时的吸附量越大; 气体流速在足以克服沿程阻力和固定床床层阻力时, 选择较低的流速有利于提高吸附剂在吸附平衡时的吸附量; 而 SO<sub>2</sub> 的浓度越高, 穿透越快, 但对吸附剂平衡时总的吸附量影响不明显。

(4) 与活性炭, 沸石等物理吸附剂相比, TiO<sub>2</sub> 颗粒吸附剂具有较佳的脱硫吸附能力。

### 参考文献:

- 1 Chiovetta M G et al. Modeling of a fluidized bed photocatalytic reactor for water pollution abatement. Chemical Engineering Science. 2001, 56: 1631 ~ 1638.
- 2 Natarajan C, Nogami G. Cathodic Electrodeposition of Nanocrystalline Titanium Dioxide Thin Films. Journal of the Electrochemical Society. 1996, 143 (5): 1547 ~ 1550.
- 3 严继民, 张启元, 高敬琮. 吸附与凝聚. 北京: 科学出版社出版, 1986, 46 ~ 47.
- 4 Wang Y et al. FTIR study of adsorption and reaction of SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S on Na/SiO<sub>2</sub>. Applied Catalysis B: Environmental. 1998, 16: 279 ~ 290.
- 5 Yang R T, Li W B, Chen N. Reversible chemisorption of nitric oxide in the presence of oxygen on titania and titania modified with surface sulfate. Applied Catalysis A: General. 1998, 169: 215 ~ 225.
- 6 Lin Y S, Deng S G. Analysis of Liquid Chromatography with nonuniform crystallite particles. AIChE, J. 1990, 36 (10): 1569 ~ 1576.
- 7 杨 R T. 吸附法气体分离. 北京: 化学工业出版社, 1991. 86 ~ 90.
- 8 Lin Y S, Deng S G. Removal of trace sulfur dioxide from gas stream by regenerative sorption processes. Separation and Purification Technology, 1998, 13: 65 ~ 77.