草粉担载 Na₂CO₃ 可逆脱硫吸附剂的制备及脱 硫活性

尚洪山,杨帆,寇元(北京大学化学与分子工程学院,北京 100871)

摘要:通过浸渍方法,制备了 5%~90%(质量分数)担载量 Na₂CO₃/草粉脱硫剂.实验结果表明,较小的草粉粒度 ($\leq 0.28 \text{ mm}$)和较低的气体流量(40 mL/min)有利于 SO₂ 脱除,但是脱硫温度(70 °C~300°C)对脱硫效果影响不 大.利用 XRD,SEM,ATRIR等分析手段,研究了草粉改性 Na₂CO₃ 脱硫吸附剂的机理.实验证明:改性 Na₂CO₃ 吸附剂高效脱硫的机理主要在于吸附剂表面结构的无定形态,因而具有比较大的比表面积(12.14 m²/g)和孔体积 (0.093 cm³/g).

关键词:草粉; Na₂CO₃;在线红外;脱硫效率; SO₂;无定形态 中图分类号: X701.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003) 06-06-0068

Reparation and Desulfurization of $Na_2 CO_3$ / Straw Sorbents for Removing SO₂ from Flue Gas

Shang Hongshan, Yang Fan, Kou Yuan(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: A series of SO₂ sorbents 5 % ~ 90 %(mass percent) Na₂CO₃/straw were prepared by conventional incipient wetness impregnation of straw with an aqueous solution of Na₂CO₃. It was showed that small particle size ($\leq 0.28 \text{ mm}$) of the straw and low flow rate (40 mL/min) of the feed gas favor the removal of SO₂, while temperature (70 °C ~ 300 °C) has little effect on the desulfurization efficiency. Based on XRD, SEM and ATR-IR analysis it can be concluded that the Na₂CO₃ on the surface of the straw is mainly in an amorphous state. The unique structural features of the straw and its interaction with Na₂CO₃ lead to the amorphous structure having greater surface area (12.14 m²/g) and pore volume (0.093 cm³/g) with a high loading of Na₂CO₃.

Keywords:straw; Na2CO3; desulfurization efficiency; online IR; SO2; a morphous structure

目前, Na₂ CO₃ 及 Na HCO₃ 作为干法吸收体 系的吸收剂已经引起重视.比如:对于非担载的 Na₂ CO₃ 体系, Mocek 和 Stejskalova 等人对 Na₂ CO₃, Na HCO₃ 体系作了大量的研究^[1~6],认 为经水热过程改性得到的活性钠在较高温度下 具有较好的脱硫效果.最近 Dogu 等^[7,8]同样研 究了干法条件下 Na₂ CO₃ 和以 Na₂ CO₃, Na HCO₃ 为主要成分的天然碱(Trona)的脱硫效 果,认为在干法条件下 Na₂ CO₃ 和 Na HCO₃ 是 一种理想的脱硫剂.日本 Kato 开发的 PPFB(粉 末颗粒流化床)工艺^[9~11],是一个 x-Al₂ O₃ 担载 Na₂ CO₃ 体系的 NO_x和 SO₂ 共脱除的过程. 2000年,他们采用 20 %中低担载量的 Na₂ CO₃/ x-Al₂ O₃ 于 300 °C~500 °C下吸收富集 SO₂ 取得 了较好的效果.在 400 °C,化学计量 Na/S = 2 时,脱硫率达到了 90 %以上.人们对改性 Na₂CO₃ 高效脱硫机理的研究主要包括 2 方 面^[1,3,4,6,9,11~14]:一是针对担载 Na₂CO₃ 的体 系,认为高的 Na₂CO₃ 比表面积和分散度是高 效脱硫的主要原因.二是针对非担载的 Na₂CO₃ 体系,认为 Na₂CO₃ 的表面结构改善(孔结构的 改善)和表面活性位的增加是关键因素.

本实验室提出采用价廉、易得的稻草,麦 草,枯叶等废弃生物质作为载体,代替价格昂贵 的 v- Al₂ O₃,在不使用额外还原剂,且在较温和

基金项目:国家 973 重大基础科学研究项目(GI 999022202); 北京市植物资源研究开发重点实验室资助项目

作者简介 :尚洪山(1970~) ,男 ,博士生 .

收稿日期:2002-10-31;修订日期:2003-01-16

的条件下,直接实现 Na₂CO₃ 吸附剂再生循环 使用和得到目的产物单质硫.本文以草粉为例, 研究了不同 Na₂CO₃ 担载量,草粉粒度,反应气 体流量,脱硫温度对草粉改性 Na₂CO₃ 脱硫效 率的影响,并由此对草粉和氧化铝担载碳酸钠 吸附剂体系的脱硫活性作了对比.另外,利用 XRD,SEM,ATR-IR 等分析手段,研究了草粉 改性 Na₂CO₃ 脱硫吸附剂的机理.

1 实验装置及方法

1.1 吸附剂的制备

草粉担载 Na₂CO₃ 吸附剂记为 Na₂CO₃/ BIOM,采用非等量浸渍法制备.以 80 %(质量 分数,下同) Na₂CO₃/BIOM 为例,将麦草粉碎至 0.28 mm 以下,取 8g Na₂CO₃ 制备近饱和 Na₂CO₃ 溶液,然后取 2g 草粉,放进该溶液中浸 泡数天(干燥季节,3d 即可),直到大部分水挥 发,将混合体在 110℃于烘箱中干燥 24h,即得 实验用吸附剂.

1.2 脱硫活性的测试

由红外仪利用流通气体池在线检测脱硫反 应器出口 SO₂ 气体浓度(图1).



图 1 脱硫反应装置和在线红外检测装置线路

Fig.1 Schematic diagram of the experimental apparatus

脱硫反应进行前用 N₂ 气吹扫反应管以外 的管路 5 min,用程序控温仪对反应炉加热,加 热到预定温度后,将装有样品的反应管放入反 应炉中,接通高纯氮气,预处理 30 min 之后,接 通反应气,FTIR 检测反应管入口处 SO₂ 浓度稳 定后,将反应气通入 N₂ 保护下的反应管,进行 脱硫反应,至反应管出口浓度稳定时或接近入 口值时反应停止.

1.3 吸附剂表征

傅立叶红外光谱仪(FT-IR): Vector 22,

Bruker,分辨率 2 cm⁻¹,波数范围,4000~500 cm⁻¹;X射线粉末衍射仪(XRD):Dmax-2000, Rigaku,λ(Cu Kα1) = 154.0 pm.管压 40kV,管 流 20mA,扫描速率 8°/min,扫描范围 20,4°~ 70°;扫描电镜(SEM):JSSM-6301F, JEOL,样 品放大倍率 2500~20000.

2 脱硫实验

2.1 空白实验

图 2 是草粉和 Na₂CO₃ 的脱硫曲线.由图 2 可以看出,在脱硫条件相同的情况下,草粉的脱 硫效率非常低,基本上没有表现出脱硫活性.纯 的 Na₂CO₃ 脱硫效率也非常低,穿透效率接近 0,而饱和效率只有 8.6 %.



图 2 草粉和 Na₂CO₃ 的脱硫曲线

Fig.2 Desulfurization curves of straw and $\mathrm{Na_2CO_3}$

2.2 不同担载量 Na₂CO₃ 吸附剂的脱硫活性

草粉担载 5%,10%,20%,40%,60%, 80%和 90% Na₂CO₃/BIOM 及纯草粉和纯 Na₂CO₃的脱硫曲线示于图 3.

由图 3 可以发现,将 Na₂CO₃ 担载于草粉 后,穿透、饱和及化学计量吸附效率均相应地大 幅提高,且三者随担载量的增加而增大,并在 80 % Na₂CO₃ 担载量时达到最大脱硫效率,然 后随担载量进一步增加迅速降低,说明草粉改 性有助于提高 Na₂CO₃ 脱硫活性,重要的是在比 较高的担载量时,表现出了非常好的脱硫活性. 草粉担载 80 % Na₂CO₃ 时,穿透、饱和及化学计 量吸附效率分别为:48.9 %, 85.1 %和 80.6 %.





证明草粉是一类比较理想的脱硫剂载体.

2.3 草粉粒度的影响

由图 4 可以发现,在其他条件相同的情况 下,采用不同粒度的草粉作为载体,得到的脱硫 效果明显不同.草粉粒度小于 0.28 mm 时,吸 附剂 80 % Na₂CO₃/BIOM 在保持 SO₂ 零排放 时,维持的时间为 68 min,粒度在 0.28 ~ 2 mm 之间的草粉担载 80 % Na₂CO₃ 吸附剂,维持的 脱硫时间 仅为 8 min.这说明草粉粒度对 Na₂CO₃ 吸附剂的脱硫活性有一定的影响,由于 本文的脱硫实验是在 $\phi_8 \times 100$ mm 微型反应器 上进行,吸附剂颗粒与反应器尺寸的匹配,使得 较小粒度的草粉更有利于 SO₂ 的脱除.



on straw of different particle size

2.4 反应气流量的影响

图 5 是不同反应气体流量条件下所得的脱硫曲线.可以发现,不同的气体流量,得到的脱硫效果明显不同.气体流量为80 mL/min时,吸附剂80% Na₂CO₃/BIOM保持了一个相对较短的SO₂零排放时间,为68 min;流量为40 mL/min时,80% Na₂CO₃/BIOM保持了一个比较长的SO₂零排放时间,为348 min,相对于前者,该时间延长了280 min.说明比较大的流量不利于SO₂ 脱除,而在一个较低的流量时,可极大的提高脱硫效果.



图 5 不同流量条件下 80 % Na₂CO₃/ 草粉的脱硫曲线 Fig .5 80 % Na₂CO₃/straw desulfurization curves under different flow rate

二者差别比较大的主要原因在于,反应气体与吸附剂之间的接触时间不同.在其他条件相同的情况下较小的流量,维持了一个较长的接触时间,有利于提高有效碰撞几率,也就相应地提高了脱硫效果(该反应条件下,气体流量在40 mL/min时,接触时间约为1s).

2.5 脱硫温度的影响

实验表明,吸附剂 80 % Na₂CO₃/BIOM 的 穿透脱硫效率、化学计量脱硫率和饱和脱硫率 分别在 45.6% ~ 48.9%,77.4% ~ 81.2%和 78.3% ~ 85.4%之间波动,另外,三者的 Na/S 则分别保持在 4.09 ~ 4.39,2.44 ~ 2.60和 2.34 ~ 2.58 之间.相比之下,彼此相差并不大,说明 该吸附剂在 70℃ ~ 300℃的脱硫温度区间,脱 硫效率较为稳定,基本上不受温度的影响.该结 论可以在图 6 中得到很好地说明,随着温度的 升高,穿透吸收率和化学计量吸收率分别维持 在一条近似水平线上.证明 80 % Na₂CO₃/ BIOM 吸附剂有一个比较稳定的脱硫温度窗 口.同时说明 80 % Na₂CO₃/BIOM 的确是一类 比较理想的脱硫剂.



Fig.6 Effect of temperature on SO₂ removal for 80 % Na₂CO₃/straw as sorbent

3 实验结果及讨论

3.1 XRD分析

图 7 是未经处理的纯 Na₂CO₃ 经处理过的 纯 Na₂CO₃、草粉和 80% Na₂CO₃/BIOM 的 XRD 谱图. 从图 7 中可以看出, 在与 80 % Na₂CO₄/BIOM 制备条件相同的情况下,所得草 粉的 XRD 谱图晶相特征非常弱,显然是一类无 定形的物质.处理后得到的纯 Na₂CO,相比于 未经任何处理的纯 Na, CO, 没有晶相的消失和 新晶相的产生,其 XRD 谱上各衍射峰除在强度 上稍有差别外,其它方面完全相同,Na₂CO,为 Natrite 晶体 (JCPDS 37-451). 但是 80% Na₂CO₃/BIOM 吸附剂的 XRD 谱图与纯 Na₂CO₃的谱图相比,晶相特征明显不同,在 (20) 9.0°, 16.6°, 16.9°和18.8°等位置明显 出现了新的衍射峰,其它峰位与纯 Na, CO, 的 原有峰位相比也大不相同,说明在表面上得到 了不同于纯 Na₂CO₃ 的新晶相 Na₃(CO₃)

(HCO₃)・2H₂O(JCPDS 29-1447)和 Na₂CO₃・ H₂O(JCPDS 8-448).显然,草粉表面有助于该 类晶相物种的产生.从峰强度上看,新晶相的强 度要比纯 Na₂CO₃ 的峰强度弱得多.总体上讲, 80% Na₂CO₃/BIOM 吸附剂 XRD 衍射峰强度 相比纯 Na₂CO₃ 而言明显减弱,可以断定,尽管 生成了一些新的晶相,但分散在草粉表面的大 部分 Na₂CO₃ 物种已转化为无定形物种.



图 7 4 种样品的 XRD 谱图 Fig.7 XRD patterns of sorbents

3.2 SEM分析

图 8 是纯 $Na_2 CO_3(a, b)$ 和 80 % $Na_2 CO_3/$ BIOM (c, d) 的 SEM 图像.经扫描电子显微镜 分析发现,纯的 $Na_2 CO_3$ 表现出一个好的针状 晶相结构(见图 8a,放大 2500 倍),结构比较规 整.经进一步放大可以发现,尽管纯的 $Na_2 CO_3$ 晶体堆积得比较密实,但经放大 10000 倍后,仍 可看到其表面上有一些细小的孔洞,或者说存 在一些缺陷等.与纯 $Na_2 CO_3$ 的 SEM 图像比 较,80 % $Na_2 CO_3/$ BIOM 显示出了一个完全不 同的微观结构特征(见图 8c),纯的 $Na_2 CO_3$ 针 状晶相结构消失了,显示出了一个扭曲变形没 有规则的结构,经进一步放大(见图 8d),在样 品的周围可清楚地看到一些细的,类似绒毛状 结构的须状物.很明显,纯的 $Na_2 CO_3$ 担载在草





粉上之后,表面结构特征发生了极大的变化:晶 相特征减弱,无定形特征比较明显,总体上可归 结为无定形的表面结构.

以上说明纯的 Na₂CO₃ 和草粉之间可能发 生了强相互作用,正是这种强相互作用,使得 Na₂CO₃ 具有了无定形的特征,而这种无定形态 与前面所述其高效脱硫的结果是密不可分的.

3.3 比表面积和孔隙特征分析

众所周知,大的比表面积和孔隙度可增加 吸附剂的表面活性位,有利于提高吸附剂的吸 附效率.表1 是 $Na_2 CO_3$ 担载于草粉前后的有关 物理性质.由表1 中的数据可知,纯 $Na_2 CO_3$ 及 草粉的比表面积和孔体积都比较小.纯 $Na_2 CO_3$ 的比表面积和孔体积分别为 0.60 m²/g 和 0.0066 cm²/g;草粉的比表面积和孔体积分别 为 2.30 m²/g 和 0.0046 cm²/g.经草粉改性后, 吸附剂 80 % $Na_2 CO_3$ /BIOM 的 BET 比表面积 和孔体积相对于 $Na_2 CO_3$ 分别提高了 20 和 13 倍;相对于草粉分别提高了 5 和 20 倍.

应该注意到的是经改性后,吸附剂在增大 比表面积和孔体积的同时,仍能够保持具有较 大孔径的孔洞或孔道.较大孔径的孔洞或孔道 有利于 SO₂ 进入到孔内的更深层次,与吸附剂 反应,因此,对提高吸附剂利用率是很有利的.

另外,将 Na₂CO₃ 担载于轻质草粉,吸附剂 80% Na₂CO₃/BIOM 的密度有了明显的降低 (见表1).较低的密度使得吸附剂本身变得较 为疏松,有利于吸附质与吸附剂的充分接触,提 高有效碰撞几率,因此,对吸附剂提高脱硫效率 来说也是有利的.

1	$Na_{\circ}CO_{\circ}$ 改性前后的物理特性分析 ¹⁾
---	--

and the of the contents

rable i Thysical properties of the sorbents used					
样只夕	表面积	孔体积	孔径	密度	
1+0010	$/ m^2 \cdot g^{-1}$	$/ c m^{3} \cdot g^{-1}$	/ n m	/ m ³ •g ⁻¹	
草粉	2.30	0.0046	7.96	0.68	
20 % Na ₂ CO ₃ / BIOM	4.44	0.032	28.77		
40 % Na ₂ CO ₃ / BIOM	6.78	0.045	26.7		
60 % Na ₂ CO ₃ / BIOM	10.88	0.10	37.86		
80 % Na ₂ CO ₃ / BIOM	12.14	0.093	30.51	1.15	
Na ₂ CO ₃	0.60	0.0066	43.37	2.53	
20 % Na ₂ CO ₃ / Y- Al ₂ O ₃	34.4	0.14	16.0	1.60	

¹⁾压力范围:0~126 000 Pa,分辨率:0.0133 Pa,He 为载气,高纯 N₂ 为吸附质,分析室温度77.38 K.

由表1还可以看到以草粉为载体, Na₂CO₃ 吸附剂的比表面积、孔体积都有了很大的提高.

草粉的粒度小,有利于提高吸附剂的比表面积. 4 结论

(1) 80 % Na₂CO₃/BIOM 吸附剂是一种非 常理想的低温干法脱硫剂.80 ℃时,穿透、饱和 及化学计量脱硫效率分别为:48.9%,85.1%和 80.6%.

(2) 草粉的粒度,反应气体的流量,Na₂CO₃ 担载量对草粉改性的 Na₂CO₃ 脱硫剂有明显的 影响,较小的草粉粒度和较低的气体流量有利 于 SO₂ 脱除,草粉担载 80 % Na₂CO₃ 担载量时 脱硫效果最好.但是脱硫温度对脱硫效果影响 不大,在 70℃~300 ℃的脱硫范围内,80 % Na₂CO₃/BIOM有一个稳定的脱硫温度窗口.

(3) 80 % Na₂CO₃/BIOM 吸附剂表面结构 的无定形态,导致吸附剂表面有更多的具有脱 硫活性的活性钠(碳酸钠)位,因此是大大提高 脱硫效率的主因.

(4) 草粉改性体系在增大比表面积和孔体 积的同时,仍能够保持较大孔径的孔洞或孔道 (26~27nm,见表 1).孔口不易堵塞,有利于 SO2 进入到孔内的更深层次与吸附剂反应,因 此,提高了吸附剂的利用率. 参考文献:

 Mocek K, Beruto D. On the morphological nature of Na₂CO₃ produced by thermal decomposition from NaHCO₃ and from Na₂CO₃•10 H₂O. Mater. Chem. Phys., 1986, 14:219 ~ 227.

2 Mocek K, Stejskalova K, Bach P, Lippert E, Bastl Z, Spirovova I, Erdos E. Comparison of the Reactivity of Different Sodium Compounds and Ca(OH)₂ Towards SO₂ and Mixtures of SO₂ and NO_x. Collect. Czech. Chem. Commun., 1996, **61**(6): 825~836.

3 Stejskalova K, Bach P, Lippert E, Mocek K. Effects of the Gas Phase Composition and Genesis of the Active Sodium Carbonate on Its Reactivity Towards Gaseous Mixture SO₂ + NO_x(Short Communication). Collect. Czech. Chem. Commun., 1997, 62(3): 387~391.

- 4 Stejskalova K, Spirovova I, Lippert E, Mocek K. A study of SO₂ interaction with sodium carbonates by X ray photoelectron spectroscopy. Appl. Surf. Sci., 1996, 103(4): 509~516.
- 5 Lippert E, Bach P, Mocek K et al. Reactivity of Nitrogen Oxides Towards Sodium Carbonate and Hydrogencarbonate Based Solid Sorbents. Collect. Czech. Chem. Commun., 1996, 61(12): 1709~1715.
- 6 Stejskalova K, Mocek K et al. Kinetics of the Reaction Between Solid Active Sodium Carbonate of the Second Generation and the Gaseous Sulfur Dioxide. Collect. Czech. Chem. Commun., 1996, 61(8): 1141~1157.
- 7 Guldur C, Dogu G, Dogu T. Kinetics of trona sulfur dioxide reaction. Chem. Eng. Proc., 2001, 40(1): 13~18.
- Kopac T, Dogu G, Dogu T. Single pellet dynamics for the soil organic matter effect on dichloromethane sorption. Chem. Eng. Proc., 1996, 51(10): 2201 ~ 2209.
- 9 Xu G, Gao S, Kato K. Process safety and environmental protection. An innovative combined desulphurization denitration process using a powder particle fluidized bed. Trans. Inst. Chem. Eng., 1999, 77: 77 ~ 87.
- 10 Xu G, Wang B, Kato K. Re moval efficiency of the combined desulfurization/ denitration process using powder particle fluidized bed. J. Chem. Eng. Jpn., 1999, 32(1): 82 ~ 90.
- 11 Xu G, Luo G, Akamatsu H, Kato K. An adaptive sorbent for the combined desulfurization/denitration process using a powder particle fluidized bed. Ind. Eng. Chem. Res., 2000, **39**(7): 2190 ~ 2198.
- 12 Xu G, Wang B, Kato K. Re moval efficiency of the combined desulfurization/ denitration process using powder particle fluidized bed. J. Chem. Eng. Jpn., 1999, **32**(1): 82 ~ 90.
- 13 Jiang D E, Zhao B Y, Xie Y C. Studies on the Adsorption Performance of K₂ CO₃/Y-Al₂O₃ to SO₂. Chemical Journal of Chinese of University (Chinese), 2001, **22**(10): 1741 ~ 1743.
- 14 Kyoko K B, Kazuhiro S, Hironori A. In-situ FT-IR study on CO₂ hydrogenation over Cu catalysts supported on SiO₂, Al₂O₃, and TiO₂. Appl. Catal. A: General, 1997, 165, 391 ~ 409.