

沸石咪唑盐骨架ZIF8烟气脱硫用于本科实验教学的探索

邓人攀 张浩筠 师晨凯 杜国文
(石河子大学化学化工学院 新疆石河子 832000)

【摘要】烟气脱硫是目前控制和减少工业上SO₂排放的主要技术。以石灰/石灰石法为代表的传统脱硫技术存在吸附剂再生困难、脱硫过程易结垢导致设备和管路堵塞、副产物难以处理、易造成二次污染等问题。针对传统烟气脱硫技术的局限性,我们在前期的研究工作中,开发了一种脱硫效率高、吸附剂再生性能好、操作简便、耗水量少、硫资源可灵活回收利用的烟气脱硫技术。该技术利用超声法制备了沸石咪唑盐骨架ZIF8,其具有超大比表面积,因此可高效地吸附烟气中的SO₂。本文以此为基础,将ZIF8烟气脱硫技术运用于本科实验教学。在本设计实验中,吸附剂ZIF8的制备方法简单,烟气脱硫实验的可操作性强,重复性好。通过开展本实验,拓展了本科生的视野,提升了本科生的专业素养,进一步增加了其对专业综合实验的兴趣;本设计实验还可让学生对大气污染物SO₂的减排有深刻的了解和认识,增强学生环境保护的意识和理念。

【关键词】烟气脱硫; 二氧化硫; 大气污染; 实验教学; 吸附剂

DOI: 10.18686/jyyxx.v3i6.47803

随着中国工业的迅速发展,伴随而来的大气污染问题变得日益严峻^[1]。近几年的冬季,中国北方大部分地区爆发的“雾霾”问题再一次使人们意识到大气污染的危害性及环境保护的重要性。“雾霾”的成分复杂,大量的研究和分析已表明,二氧化硫(SO₂)是形成“雾霾”的主要前驱体之一^[2]。大气中的二氧化硫最主要来源于工业上煤燃烧后产生的废气(即烟气)。当煤燃烧时,其95%的硫元素将转化为SO₂并排入到大气中^[3]。根据《“十三五”煤控中期评估与后期展望研究报告》中统计表明,仅2018年中国就消耗了约39.1亿吨煤,而这一数据预计到2040年还会增加一倍^[3, 4]。文献报道,仅一个典型的燃煤电厂每年所排放的烟气中,就含有约10 000吨SO₂^[4]。SO₂可与大气中的其他成分(如氮氧化物、水蒸气等)作用形成“霾”,人体吸入后可导致呼吸道损伤、心脏病、癌症等一系列直接危害。另一方面,SO₂还可间接导致水和土壤污染,从而严重威胁人与动植物的生命健康,破坏生态平衡^[4, 5]。由此可见,控制和减少SO₂排放,逐步解决大气污染问题是当今摆在人类面前不可回避的一个重要课题。就目前的工业耗煤状况和实际技术水平而言,燃烧后脱硫,即烟气脱硫(FGD),依旧是世界上使用最为广泛和有效的一种脱硫技术^[3, 4]。

到目前为止,已研发出了200多种烟气脱硫技术,但真正投入工业应用的不足10%^[3]。传统的湿法、半干法和干法烟气脱硫技术主要是以石灰或石灰石为吸附剂/吸收剂^[5],虽然在工业上已使用多年,但依旧存在着许多难以解决的问题。比如吸附剂/吸收剂再生困难,脱硫过程易结垢导致设备和管路堵塞,还会产生大量副产物(如硫酸钙或亚硫酸钙)难以处理等^[6]。以新疆本地为例,因为石

膏市场需求饱和,导致许多企业只能将脱硫副产物进行掩埋处理,这不仅给土壤和环境带来了二次污染,还造成硫资源的严重浪费。另一类较典型的烟气脱硫技术是以碱性物质为吸收剂,如工业上应用较成熟的Wellman-Lord脱硫工艺便是以Na₂SO₃溶液为吸收剂,该法脱硫效率高,吸收剂可再生,不过吸收剂易被氧化导致吸收性能下降,且脱硫过程副反应较多,需要增加额外的工艺流程分离副产物,因而经济成本较高,实际使用过程中有很大的局限性^[4]。事实上,我国是一个硫资源相对匮乏的国家,SO₂也是生产许多化工产品及其中间体的重要原料^[7]。因此,理想的烟气脱硫方法既要满足SO₂的高效脱除,同时又要兼顾SO₂的回收利用。然而在传统的烟气脱硫过程中,由于生成了较稳定的亚硫酸盐或硫酸盐,往往导致二氧化硫较难被回收利用。因此,研究和开发新型、可再生、高效、绿色环保且能方便回收二氧化硫的烟气脱硫方法和技术是十分重要且有意义的。

近年来,金属有机骨架(MOFs)被发现可用于多种气体分离和净化^[8]。沸石咪唑盐骨架(ZIFs)是MOF的一个子类,其通常由金属离子(Zn²⁺或Co²⁺等)和咪唑及其衍生物配位连接而成^[9]。与其他MOFs相比,ZIFs通常具有较高的比表面积,良好的热稳定性和超细的孔隙度^[10]。此外,ZIFs可以通过多种修饰方法用不同的化合物官能化,以此引入一些极性基团,如—OH, —COOH和—NH₂等。研究表明,这些官能团可通过氢键与目标分子作用,从而增强其气体吸附能力。虽然一些ZIFs材料已被用于烷烃、烯烃等气体的吸附和分离^[10],但由于SO₂的高反应性和腐蚀性,目前还未见关于ZIFs材料用于烟气脱硫的报道^[11]。我们在前期的研究中,通过超声法制备

了沸石咪唑盐骨架 ZIF8。研究表明, ZIF8 吸附剂具有脱硫效率高、再生性能好、操作简便、耗水量少、硫资源可灵活回收利用等优点。基于前期的研究工作, 本创新实验将 ZIF8 烟气脱硫运用于本科实验教学, 以期达到如下四个目的: ①帮助本科生了解大气污染及防治的前沿进展, 开拓其视野; ②激发学生对于专业综合实验的热情和兴趣, 提升其专业综合素养; ③掌握沸石咪唑盐骨架 ZIF8 的制备方法, 并学会定量分析和检测 SO_2 含量的方法; ④培养学生环境保护的意识和理念。

1 实验部分

1.1 实验原理

ZIF8 是一种具有十二面体方钠石拓扑结构的多孔类材料, 该材料具有超高的比表面积(通常大于 $1000\text{m}^2/\text{g}$)。 SO_2 分子可通过物理吸附及非共价电荷转移络合的方式(主要和 ZIF8 中的 N)与 ZIF8 相互作用, 以此实现对模拟烟气中 SO_2 的捕获。ZIF8 的 SME 图片和 TEM 图片如图 1 所示。

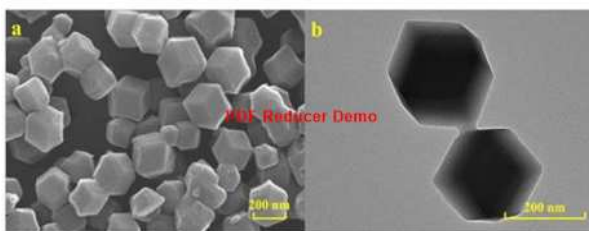


图 1 ZIF8 的 SME 图片和 TEM 图片

将一定量的 ZIF8 放置于固定床反应器中, 反应刚开始时, 由于模拟烟气中的 SO_2 被 ZIF8 完全吸附, 故尾气中检测不到 SO_2 。随着实验的进行, ZIF8 对 SO_2 的吸附逐渐达到饱和, 反应器出口处所检测到的 SO_2 逐渐增加, 直至达到初始浓度。用水吸收出口尾气的 SO_2 , 并使用碘滴定法(HJ/T56-2000, 国家环境保护总局的标准方法)测定其含量。ZIF8 对 SO_2 的饱和吸附量可用下式计算:

$$m_{\text{SO}_2} = \frac{\sum_{i=0}^n (V_{\infty} - V_i) \times 32 \times c(I_2)}{m_{\text{ad}}} \times 1000 \quad (1)$$

式中, m_{SO_2} 为单位质量吸附剂吸附 SO_2 的总量, mg/g ; $c(I_2)$ 为碘标准液浓度, mol/L ;

V_{∞} 为吸附达到饱和后, 滴定尾气吸收液所消耗碘标准液的体积, mL ;

V_i 为第 i 次更换尾气吸收瓶后, 其尾气吸收液所消耗碘标准液的体积, mL ;

m_{ad} 为固定床反应器中吸附剂的质量, g 。

1.2 实验试剂材料

本实验所使用的化学试剂及其规格如表 1 所示。

表 1 本实验所使用的化学试剂一览表

名称	规格	厂家
碘酸钾	RG	Adamas 试剂有限公司
硫代硫酸钠(无水)	AR	成都市科龙化工试剂厂
碳酸钠(无水)	AR	国药集团化学试剂有限公司
碘化钾	AR	国药集团化学试剂有限公司
盐酸	AR	西陇科学股份有限公司
可溶性淀粉	AR	国药集团化学试剂有限公司
碘	99%	Adamas 试剂有限公司
甲醇	AR	天津大茂化学试剂厂
2-甲基咪唑	98% ⁺	Adamas 试剂有限公司
六水硝酸锌	99% ⁺	Adamas 试剂有限公司

本实验所用模拟烟气的成分如表 2 所示。

表 2 本实验所用模拟烟气的成分一览表

名称	规格	厂家
SO_2	1% (其余为 N_2)	上海伟创标准气体分析技术有限公司
N_2	99.999%	上海伟创标准气体分析技术有限公司

1.3 实验仪器及型号

本实验所使用的仪器及其型号如表 3 所示。

表 3 本实验所使用的仪器装置一览表

仪器	型号	厂家
高纯水仪	Smart-RO30	上海和泰仪器有限公司
集热式恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	上海锦赋实验仪器设备有限公司
超声波清洗机	KQ-300DE	昆山市超声仪器有限公司

机械搅拌器	OHS-20	上海泰坦科技股份有限公司
真空干燥箱	DZF-6053	上海一恒科学仪器有限公司
质量流量计	MT-50	北京堀场汇博精密仪器有限公司
温控仪	CKW-1100	北京市朝阳区自动化仪表厂

1.4 实验装置图

烟气脱硫实验的示意图如图 2 所示。

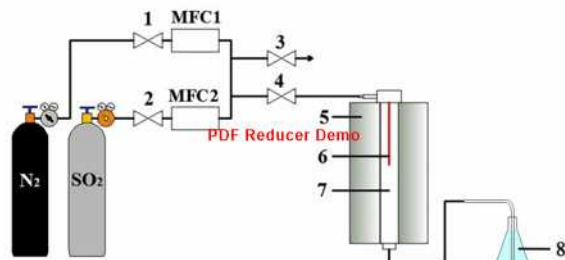


图 2 烟气脱硫实验示意图

(MFC: 质量流量计; 1, 2, 3, 4: 单向阀; 5: 加热炉; 6: 温度传感器; 7: 吸收管或吸附管; 8: 尾气吸收瓶)

1.5 实验步骤

1.5.1 ZIF8 吸附剂的制备

(1) 将 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5.9498 g) 和 2-甲基咪唑 (MIM, 6.5683 g) 分别溶于 200 mL 甲醇中。

(2) 将 MIM 和甲醇的混合溶液加入 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和甲醇的混合溶液中, 温度控制在 22~25℃ 的室温下, 超声混合 4 h。

(3) 超声完成后静置 24 h, 连续离心洗涤三次后, 于真空干燥箱内 80℃ 真空干燥 6 h 即得 ZIF8。

1.5.2 ZIF8 烟气脱硫实验

(1) 称取 0.1 g ZIF8 吸附剂, 放入固定床反应器中。

(2) 如图 2 所示, 打开模拟烟气, 调节压力至 0.1 Mpa; 调节烟气流量至 15 mL/min; 调节加热炉至 25℃, 稳定 5 min。

(3) 打开反应通路, 使模拟烟气通过固定床反应器, 测定穿透时间; 出口尾气用纯水吸收, 并采用碘量法分析其 SO_2 含量。尾气吸收瓶需每隔一定时间更换, 直至吸附实验结束。

(4) 吸附实验结束后, 关闭模拟烟气, 打开 N_2 钢瓶, 调整 N_2 体积流量至 15 mL/min, 设定升温速率 10℃/min, 升温到 120℃, 进行脱附实验; 脱附尾气用纯水吸收, 其 SO_2 含量的测定分析方法与吸附实验一致。当脱附尾气中检测不到 SO_2 时, 即视为脱附实验结束。

(5) 实验结束后, 关闭 N_2 钢瓶并完成卸压; 关闭加热炉降温, 待加热炉冷却至室温后, 即可取下固定床反应器, 回收反应器中的 ZIF8 以便循环使用。

2 结果

表 4 给出了当模拟烟气浓度为 1.43% 时, 不同时间下, 实验所测得的尾气吸收瓶所消耗碘标准液的体积。由表中

数据可知, 在吸附实验的前 7 分钟, 尾气中并未检测到 SO_2 , 说明此时模拟烟气中的 SO_2 全部被 ZIF8 吸附; 当实验进行至 7 分钟时, 尾气中开始检测出 SO_2 , 说明此时吸附剂已被穿透; 随着吸附实验的进行, 出口尾气中被检测到的 SO_2 含量越来越高, 直至 31.75 分钟之后, 尾气中检测到的 SO_2 含量不再变化, 说明此时吸附已达到饱和。

表 4 实验数据记录表

吸附时间/min	消耗碘标液的体积/mL
0	0
6.75	0
7.00	0.01
11.75	8.70
16.75	14.20
21.75	15.80
16.75	15.20
31.75	16.30
36.75	16.60
41.75	16.60
46.75	16.60

根据表 4 中的数据及公式 1 计算所得不同时刻下 SO_2 的累积吸附量如图 3 所示。由图可知, 随着吸附时间的增加, SO_2 的累积吸附量也逐渐增加, 当达到吸附饱和后, 其累积吸附量可高达 83 mg/g, SO_2 的脱除效果显著。本实验还测量了 SO_2 的脱附量, 结果表明, 吸附在 ZIF8 上的 SO_2 可完全被脱附下来, 脱附率可达 100%。

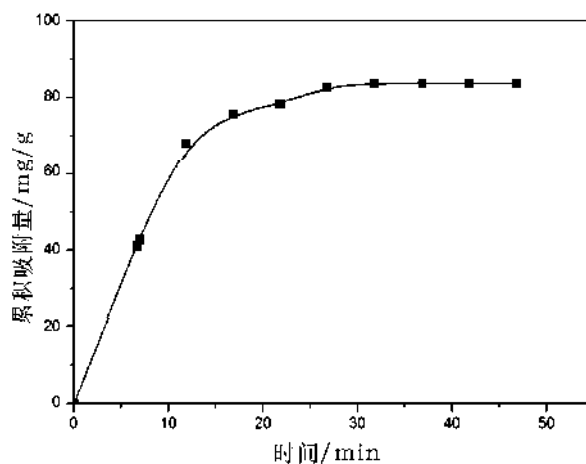


图 3 二氧化硫累计吸附量随时间变化图

3 讨论

本设计实验制备了沸石咪唑盐骨架 ZIF8, 并利用其作为吸附剂脱除模拟烟气中的 SO_2 。由吸附实验数据可知, 在常温常压下, ZIF8 可高效脱除模拟烟气中的 SO_2 , 饱和吸附量可达 83 mg/g, 并且脱附率可达 100%, 再生性能优越。本设计实验用于本科实验教学的可操作性强, 重复

性好，值得推广。

(3) 本实验在常温常压下进行，易操作，趣味性强，具有良好的科普效果。

4 特色与创新

本设计实验的特色与创新包括如下三个方面：

(1) 将 ZIF8 烟气脱硫用于本科实验教学，激发学生对专业综合实验的兴趣。

(2) 通过实验可让学生了解 SO₂ 的污染与防治技术，增强学生环保意识。

作者简介：邓人攀（1987.7—），男，四川岳池人，博士，副教授，研究方向：工业催化。

基金项目：2021 化学反应工程课程思政项目，项目编号：ZG009507。

【参考文献】

- [1] Gao J H, Woodward A, Vardoulakis S, Kovats S, Wilkinson P, Li L P et al. Haze, public health and mitigation measures in China: A review of the current evidence for further policy response. *Science of the Total Environment*, 2017, 578, 148-157.
- [2] Fu H B, Chen J M. Formation, features and controlling strategies of severe haze-fog pollutions in China. *Science of the Total Environment*, 2017, 578, 121-138.
- [3] Wang E W, Lei S M, Zhong L L, Zhang S C. Review of Advanced Technology of Flue Gas Desulphurization. *Advanced Materials Research*, 2014, 852, 86-91.
- [4] Yan L, Teresa M B, Yang H Q, Xu Z H. Recent developments in novel sorbents for flue gas clean up. *Fuel Processing Technology*, 2010, 91, 1175-1197.
- [5] He J M. Study on China Energy Planning Considering the Prevention and Control of Atmospheric Pollution. China Environmental Sciences Press, Beijing, 1995.
- [6] Wu W, Han B, Gao H, Liu Z, Jiang T, Huang J. Desulfurization of Flue Gas: SO₂ absorption by an ionic liquid. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43, 2415-2417.
- [7] Huang J, Riisager A, Wasserscheid P, Fehrmann R. Reversible physical absorption of SO₂ by ionic liquids. *Chemical Communications*, 2006, 38, 4027-4029.
- [8] Kim, K C. Design strategies for metal-organic frameworks selectively capturing harmful gases. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2018, 854: 94-105.
- [9] Amedi, H Reza., Aghajani, Masoud. Aminosilane-functionalized ZIF-8/PEBA mixed matrix membrane for gas separation application. *Microporous Mesoporous Mater.* 2017, 247: 124-135.
- [10] M. J. Lee et al. Ultrathin zeolitic-imidazolate framework ZIF-8 membranes on polymeric hollow fibers for propylene/propane separation. *Journal of Membrane Science*, 2018, 559: 28-34.
- [11] Savage M, Cheng Y, Easun T L et al. Selective adsorption of sulfur dioxide in a robust metal-organic framework material. *Advanced Materials*, 2016, 28: 8705-8711.