

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020072503

郭婧楠, 王彦霖, 郭百合, 等. 碳酸钾改性 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合气凝胶制备及脱碳特性[J]. 环境化学, 2021, 40(12): 3975-3985.

GUO Jingnan, WANG Yanlin, GUO Baihe, et al. Preparation and decarburization characteristics of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite aerogel modified by potassium carbonate[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (12): 3975-3985.

碳酸钾改性 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合气凝胶制备及脱碳特性*

郭婧楠 王彦霖 郭百合 乔晓磊 王晓霏 郭晋荣 金燕**

(太原理工大学电气与动力工程学院, 太原, 030024)

摘要 本文对碳酸钾改性 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合气凝胶的制备、 K_2CO_3 碳酸化特性及再生循环脱碳特性进行了研究, 采用固定床反应器研究负载率对 CO_2 吸附的影响, 结合 SEM、BET 对样品微观结构进行分析。结果表明, Na_2CO_3 碱熔烧结过程中, Si-O-Si 、 Si-O-Al 键断裂, 晶相结构被破坏, 莫来石的共价键转化为霞石的离子键; 经正交试验以气凝胶比表面积为衡量指标确定最佳煅烧条件为: 900°C 、反应 60 min、 Na_2CO_3 添加比例 0.5; K_2CO_3 负载量越多, 载体表面相应活性位点越少, 且负载量为 30% 时, CO_2 吸附量最大为 $2.86 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$; 过量 K_2CO_3 会堵塞孔结构, 破坏 CO_2 扩散, 降低扩散和利用效率; 介孔孔体积百分比由 94.21% 下降至 89.32%, 说明活性组分 K_2CO_3 主要填充在介孔; 经过 10 次循环-再生试验, 吸附剂的 CO_2 吸附量下降幅度为 10.49%, 吸附剂孔隙结构稳定, 脱碳性能优良。

关键词 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合气凝胶, 吸附 CO_2 , 碳酸化特性, 微观特性。

Preparation and decarburization characteristics of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite aerogel modified by potassium carbonate

GUO Jingnan WANG Yanlin GUO Baihe QIAO Xiaolei WANG Xiaofei
GUO Jinrong JIN Yan**

(College of Electrical and Power Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, 030024, China)

Abstract The preparation of potassium carbonate modified $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite aerogel, the carbonation characteristics of K_2CO_3 and the decarbonization characteristics of the regeneration cycle were studied. Using a fixed bed reactor to study the effect of loading rate on CO_2 adsorption. Analyze the microstructure of samples combined with SEM and BET. The results show that during the Na_2CO_3 alkali fusion and sintering process, the Si-O-Si and Si-O-Al bonds are broken, the crystal structure is destroyed, and the covalent bond of mullite is transformed into ionic bond of nepheline. The orthogonal test uses the specific surface area of the aerogel to determine the best calcination system as follows: 900°C , 60 min reaction, and 0.5 Na_2CO_3 addition ratio. The more K_2CO_3 loading, the fewer K_2CO_3 active sites can be attached to the surface of the carrier. When the load is 30%, the maximum CO_2 adsorption capacity is $2.86 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$. Excessive K_2CO_3 will block the pore structure, destroy CO_2 diffusion, and reduce diffusion and utilization efficiency. The volume percentage of mesopores decreased from 94.21% to 89.32%, indicating that the active component K_2CO_3 was mainly filled in the mesopores. After 10 cycles-regeneration tests, the CO_2 adsorption

2020年7月25日收稿(Received: July 25, 2020).

* 国家自然科学基金(U1910214)资助。

Supported by the National Natural Science Foundation of China (U1910214).

** 通讯联系人 Corresponding author, Tel: 13934630502, E-mail: jinyan@tyut.edu.cn

capacity of the adsorbent decreased by 10.49%, the pore structure of the adsorbent was stable, and the decarburization performance was excellent.

Keywords SiO₂-Al₂O₃ composite aerogel, CO₂ adsorption, carbonation characteristics, microscopic characteristics.

气候问题已成为全球性问题, 根据 CAIT(世界资源研究所)相关数据分析, 在过去十年中, 世界 CO₂ 排放量以每年 2.4% 的增长率增加^[1]. 中国碳排放量位居全球首位, 实施低碳发展战略, 对缓减全球变暖具有重要现实意义^[2].

碱金属基固体吸附剂低温脱除烟气中 CO₂ 技术反应温度低、吸附剂与 CO₂ 反应速率快、转化率高、无二次污染^[3]. 以胺基为活性组分加多孔材料的新型二氧化碳吸附剂研究相对成熟. 其中胺基改性介孔二氧化硅气凝胶吸附剂 (AMSA) 的吸附容量在 25℃ 时可达 6.97 mmol·g⁻¹^[4]. 钠基吸附剂资源丰富、价格低廉, 但吸附剂反应活性低^[5]. 钙基吸附剂在碳酸化之后因内部结构烧结而导致吸附率急剧下降, 且废气中的 SO₂ 与 CaO 反应生成 CaSO₄ 无法再生, 使 CaO 有效含量下降, 吸附性能降低^[6]. 关于以钾基为活性组分的 CO₂ 吸附剂是近年研究热点, 根据载体材料不同, 国内外学者进行了一系列脱碳特性研究, 见表 1. 研究表明, 钾基碳酸盐与微观结构发达、机械强度高的载体材料结合, 碳酸钾利用率得以提升, 碳酸化性能得到极大改善^[7].

表 1 K₂CO₃ 基吸附剂 CO₂ 吸附量对比

Table 1 Comparison of CO₂ adsorption capacity of K₂CO₃-based adsorbent

吸附剂 Adsorbent	K ₂ CO ₃ 负载量/%wt K ₂ CO ₃ load	吸附条件 Adsorption conditions	转化率/% Conversion rates	CO ₂ 吸附量/(mmol·g ⁻¹) CO ₂ adsorption capacity	参考文献 References
K ₂ CO ₃ /AC	30	60℃, 1% CO ₂ +9%H ₂ O	—	1.95	[8-9]
	30	20℃, 0.5% CO ₂ +1.8%H ₂ O	—	0.87	[10]
K ₂ CO ₃ /AC1	30	60℃, 15% CO ₂ +15%H ₂ O	89.20	—	[11]
K ₂ CO ₃ /AC2	30	60℃, 15% CO ₂ +15%H ₂ O	87.90	—	[11]
K ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	30	60℃, 1% CO ₂ +9%H ₂ O	—	1.93	[8-9]
	24.5	60℃, 18% CO ₂ +18%H ₂ O	95.20	--	[12]
	30	20℃, 0.5% CO ₂ +1.8%H ₂ O	—	1.18	[10]
K ₂ CO ₃ /MgO	30	60℃, 1% CO ₂ +9%H ₂ O	—	2.70	[8-9]
K ₂ CO ₃ /5A	33	70℃, 5%CO ₂ +10%H ₂ O	78.20	—	[13]
	30	20℃, 0.5% CO ₂ +1.8%H ₂ O	—	0.34	[10]
K ₂ CO ₃ /SG	20	20℃, 1% CO ₂ +2%H ₂ O	88.62	1.32	[14]
	30	60℃, 15% CO ₂ +15%H ₂ O	18.80	—	[11]
K ₂ CO ₃ /SiO ₂	30	60℃, 1% CO ₂ +9%H ₂ O	—	0.23	[8-9]
K ₂ CO ₃ /ZrO ₂	30	60℃, 1%CO ₂ +9- 11%H ₂ O	—	1.73-1.87	[6,15]
K ₂ CO ₃ /DT	19.1	60℃, 18% CO ₂ +18%H ₂ O	33.90	—	[12]
K ₂ CO ₃ /TiO ₂	30	60℃, 1% CO ₂ +9%H ₂ O	—	1.89-2.05	[8-9]

由于载体本身微观特性影响, K₂CO₃ 负载能力有限, 使吸附剂微观结构和吸附容量因饱和负载而被限制. 因此, 需要制备一种具有良好微观特性的载体材料, 负载活性组分 K₂CO₃ 制成高 CO₂ 吸附量、低成本的改性钾基吸附剂. 气凝胶是一种高比表面积、高孔隙率、低密度的非晶纳米多孔材料, 在吸附、催化、催化剂载体领域有广泛应用. 余煜玺等以仲丁醇铝为前驱体制备氧化铝气凝胶热稳定性高, 比表面积达 744.50 m²·g⁻¹^[16]. Guo 等用 TEOS 为硅源制备硅凝胶负载 K₂CO₃ 做吸附剂, CO₂ 吸附量可达 1.32 mmol·g⁻¹, 碳酸化性能优良^[14]. 以 TEOS 和有机醇盐作为溶胶的硅源铝源不仅成本高而且毒性

较大^[16]且上述研究仅限于超低 CO₂ 浓度, 无法满足燃煤电厂烟气气氛。

燃煤电厂除尘器排放的飞灰是目前世界上排放量最大的工业废料之一, 主要化学成分为 SiO₂ 和 Al₂O₃。刘博等^[18]利用煤矸石制备二元复合气凝胶比表面积达 483.23 m²·g⁻¹, 比孔容积 1.87 cm³·g⁻¹; 陈娜等^[19]分别以六甲基二硅胺烷和正丁醇为表面改性剂制备 SiO₂-Al₂O₃ 复合气凝胶比表面积分别为 114 m²·g⁻¹、183 m²·g⁻¹; 蒲颀等^[20]利用飞灰制备 SiO₂-Al₂O₃ 复合气凝胶比表面积较小, 仅为 44.47 m²·g⁻¹。

钾基吸附剂对 CO₂ 的脱除与活性组分相关, 上述研究侧重载体制备、凝胶结构差距较大、以分解率为指标误差较大, 且由 SiO₂-Al₂O₃ 复合气凝胶负载 K₂CO₃ 的碳酸化反应研究相对较少, 机理解释不充分。基于此, 本文旨在利用飞灰制备 SiO₂-Al₂O₃ 复合气凝胶、K₂CO₃ 负载改性, 集制备和负载于一体, 用作 CO₂ 吸附剂。研究不同负载率下 CO₂ 吸附性能, 探究吸附剂脱碳特性及循环机理, 为今后脱碳提供理论依据。

1 实验部分(Experimental section)

1.1 吸附剂制备

吸附剂制备流程图如图 1 所示。具体制备流程如下: (1) 飞灰与 Na₂CO₃ 按比例充分混合置入马弗炉, 程序升温并煅烧; (2) 将一定浓度盐酸倒入煅烧产物, 磁力搅拌器 40℃ 反应 50 min, 离心分离上清液; (3) 滴加氨水玻璃棒搅拌 5 min, 室温密封静置, 待凝胶后加乙醇层密封 50℃ 水浴老化 24 h 形成醇凝胶, 每隔 8 h 更换乙醇层; (4) 将不同负载量 K₂CO₃ (0%、10%、20%、25%、30%、40%) 与醇凝胶混合溶解在适量去离子水中, 室温下磁力搅拌器搅拌 12 h 充分浸渍; (5) 混合物放入 100℃ 烘箱 12 h 脱除样品中的游离水, 之后 300℃ 马弗炉焙烧 2 h 即制备完成。

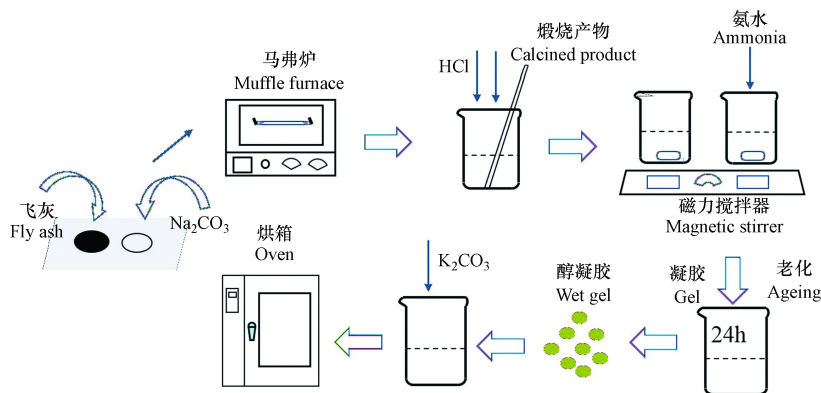


图 1 吸附剂制备流程图

Fig.1 Preparation flow chart of adsorbent

1.2 碳酸化试验系统

一般燃煤电站锅炉烟气由 10%—15% CO₂、8%—17% 水蒸气、少量 O₂、微量 SO₂ 和 NO_x 以及大部分 N₂ 组成^[21]。为模拟实际烟气环境, 入口 CO₂ 和水蒸气体积浓度均设为 10%, N₂ 浓度 80%, 总气量 500 mL·min⁻¹, 试验系统如图 2 所示。CO₂ 和 N₂ 由钢瓶提供, 经质量流量计控制开度, 水蒸气由 Series III 计量水泵经电加热汽化产生, 与 CO₂ 和 N₂ 混合进入混气罐。混气干燥脱水后通过 S2000 CO₂ 气体分析仪, 待出口与入口 CO₂ 浓度一致, 反应结束, 记录试验数据并进行有效计算。

采用单位质量吸附剂累计吸附量 q (mmol·g⁻¹)、CO₂ 穿透率 η (%) 研究吸附剂脱碳特性, 分别通过式 (1) 和 (2) 进行计算 (按照标准工况):

$$q = T_0/T(1000/mV_m) \int_0^t Q(C_1 - C_2/1 - C_2) dt \quad (1)$$

$$\eta = \frac{C_1}{C_2} \times 100\% \quad (2)$$

式中, C_1 、 C_2 为入口、出口 CO_2 浓度, %; Q 为模拟烟气流量, $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; t 为反应时间, min; m 为固定床钾基吸附剂质量, g; T 为反应温度, K; T_0 为绝对零度 273 K; V_m 为标况下的气体摩尔体积 $22.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

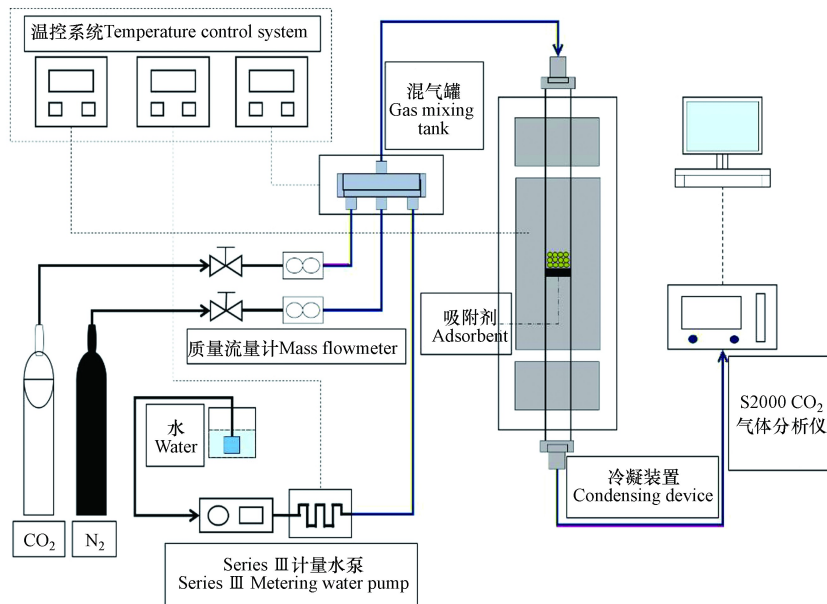


图 2 碳酸化反应系统图

Fig.2 Carbonation reaction system

1.3 表征

本文采用 Tescan Mira3 场发射扫描电镜进行 SEM 测试, 获得吸附剂的表面微观形貌; 采用 N_2 吸附-脱附仪对钾基吸附剂进行 N_2 吸附-脱附试验, 获得吸脱附等温线, 探究吸附剂孔隙结构特征. 通过 BET 方程及 BJH 算法对各样品比表面积、比孔容积等相关孔隙结构参数进行分析; 采用荷兰 E3 型 XRF 测试仪, 进行全元素扫描通过转换计算获得其化学组成; 采用 DX2700B 型 XRD 测试仪对晶体结构进行分析.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 SiO_2 - Al_2O_3 复合气凝胶制备条件选择

经 XRF 测试仪得煤粉炉飞灰化学组成如表 2 所示, 主要成分为 SiO_2 和 Al_2O_3 , 质量分数合约为 86%, 还含有少量的铁、钙、钛、钾、硫等杂质, 硅铝含量巨大, 能够作为很好的硅铝气凝胶原材料.

表 2 煤粉炉飞灰化学组成(来自太原古交电厂)

Table 2 Chemical composition of fly ash from pulverized coal furnace

主要成分 Main ingredients	质量分数/% Quality score
SiO_2	50.26
Al_2O_3	35.88
Fe_2O_3	6.00
CaO	2.43
TiO_2	1.54
K_2O	1.35
SO_3	1.11
other	1.43

硅铝在飞灰中主要以矿物组分莫来石 ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) 和石英 (SiO_2) 存在. 由于矿物晶体反应活性低, 为充分提取硅铝组分, 需要在高温条件下对飞灰进行碱熔烧结活化处理, 将飞灰中不溶于酸的以莫来

石为主的物相与碱(Na_2CO_3)经高温烧结反应转变为易溶于酸的以霞石($\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4$)为主的物相^[20], 提高反应活性将硅铝组分分离.

碱熔烧结活化^[19]是飞灰制备 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合气凝胶的关键. 通常影响碱熔烧结活化反应的主要因素有: 反应温度、反应时间和碱添加比例. 为确定最佳煅烧制度, 制备孔隙结构丰富的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合气凝胶, 本文选用 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合气凝胶的比表面积作为衡量活化效果优劣的指标, 设计三因素三水平的正交试验 $L_9(3^3)$, 如表 3 和表 4 所示.

表 3 因素水平表
Table 3 Factor Level Table

水平 Level	因素 Factor		
	反应温度/ $^{\circ}\text{C}$ Temperature reflex	反应时间/min Reaction time	碱添加比例/(m 灰: m 碳酸钠) Alkali addition ratio
1	800	60	0.5
2	850	90	0.6
3	900	120	0.7

表 4 正交试验 $L_9(3^3)$ 和极差分析
Table 4 Orthogonal test $L_9(3^3)$ and range analysis

试验号 Test number	因素 factor			比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) Specific surface area
	反应温度/ $^{\circ}\text{C}$ Temperature reflex	反应时间 Reaction time	碱添加比例/(m 灰: m 碳酸钠) Alkali addition ratio	
1	800	60	0.5	274
2	800	90	0.6	143
3	800	120	0.7	202
4	850	60	0.6	219
5	850	90	0.7	215
6	850	120	0.5	231
7	900	60	0.7	239
8	900	90	0.5	209
9	900	120	0.6	276
K_1	206	244	238	—
K_2	222	189	213	—
K_3	241	236	219	—
R	35	55	25	—

表 4 中 K_i 为各因素水平指标之和平均值; K_i 值越大, 表示某水平对试验指标影响越大; R 为极差, R 最大, 表示该参数在试验范围内对试验指标影响最大. 极差分析结果显示, 影响碱熔烧结活化的各因素主次作用为: 反应时间 > 反应温度 > 碱添加比例, 综合考虑各因素主次作用、能耗影响及极差结果, 本试验反应条件的最优组合选为: 900°C 、反应 60 min、 Na_2CO_3 添加比例 0.5.

比较煅烧产物与飞灰晶相结构, 物相分析结果如图 3 所示, 飞灰中主要物相组分为莫来石 ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) 和 SiO_2 , 碱熔烧结活化后 $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ 和 SiO_2 对应衍射峰位减弱甚至消失, 霞石 ($\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4$) 对应衍射峰位解析明显. 说明在高温下 Na_2CO_3 活化反应过程中, Si-O-Si 、 Si-O-Al 内键断裂, 晶相结构遭到破坏^[19], 莫来石的共价键转化为霞石的离子键, 惰性的铝硅组分得到充分活化, 形成在三维空间均匀分布的 $\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4$ 架状结构^[21], 为 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合气凝胶的制备提供理论依据.

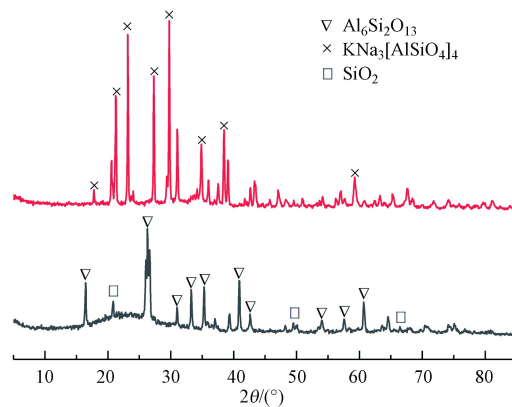


图 3 XRD 衍射图谱

上图代表飞灰与碱煅烧后的产物;下图代表飞灰的 XRD

Fig.3 XRD diffraction pattern

2.2 负载型吸附剂的碳酸化特性

本试验将 K_2CO_3 负载到最佳煅烧制度所制备 $SiO_2-Al_2O_3$ 复合气凝胶制成负载型吸附剂, 提高钾 CO_2 捕获率; 同时研究不同负载条件下改性钾基吸附剂的碳酸化特性, 结合表观形貌及微观特性, 研究吸附剂吸附机理.

(1) 负载性能

模拟燃煤电站锅炉烟气在 $60^\circ C$ 、 $10\%CO_2+10\%H_2O+80\%N_2$ 气氛条件下进行碳酸化试验, 研究 10%、20%、25%、30%、40% 负载量下钾基吸附剂的 CO_2 捕获性能, 结果如图 4 和 5 所示.

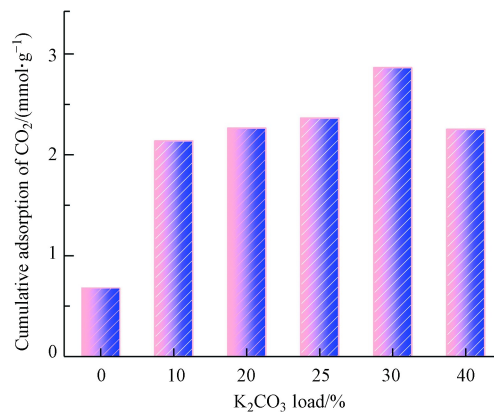
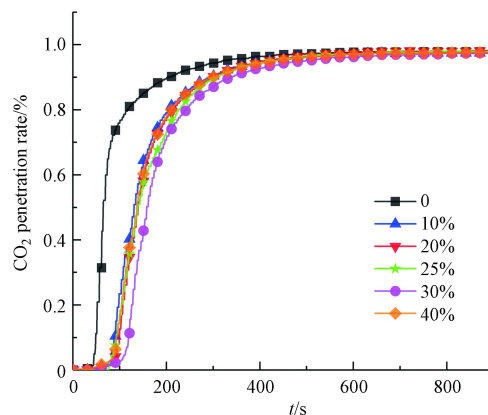


图 4 不同负载量吸附剂累计吸附量

Fig.4 Cumulative adsorption capacity of adsorbent with different loading

图 5 不同负载量吸附剂 CO_2 穿透曲线Fig.5 CO_2 breakthrough curves of different loading adsorbents

SiO₂-Al₂O₃ 复合气凝胶载体对 CO₂ 的吸附量最低, 仅为 0.68 mmol·g⁻¹; 在 10%—40% 范围内, 随负载组分占比增加负载型吸附剂的 CO₂ 吸附量呈先增大后减小的趋势, 在负载量为 30% 时达到最大, 为 2.86 mmol·g⁻¹, 碳酸化性能优良, 说明 CO₂ 的吸附主要是通过 K₂CO₃ 的化学反应来实现的。

当负载量从 10% 增加到 30%, 活性组分 K₂CO₃ 逐渐增多, 促进反应向正反应方向进行. 活性组分增加到一定程度, CO₂ 吸附量反而减小, 这是由于 K₂CO₃ 在载体表面的分布已经达到饱和状态, K₂CO₃ 负载量越多, 载体表面可附着 K₂CO₃ 活性位点已被占据, 活性组分与气体的接触达到饱和^[22]; 同时过量 K₂CO₃ 负载会堵塞孔结构, 破坏 CO₂ 扩散过程, 降低 K₂CO₃ 的扩散和利用效率; 其次, 在碳酸化反应过程中, 载体表面有 KHCO₃ 生成^[23], 不利于反应的进行。

相同试验条件下, 同一时刻 η 值越高, 对应吸附剂样品脱碳性能越差. 观察不同负载量吸附剂 CO₂ 穿透曲线, 同一时刻内, 30% 负载量下 η 值最低, 吸附剂 CO₂ 穿透时间最长, 吸附效果最佳, 与累计吸附量结果保持一致。

(2) 微观特性

影响吸附剂脱碳特性的孔隙结构参数主要有比表面积、累积孔体积、相对比孔容积等^[24]. 当负载量从 10% 增加到 40%, N₂ 吸附量逐渐下降, 比表面积和累积孔体积相对于纯载体均有所减少(如表 5 所示), 同时 K₂CO₃ 的负载使吸附剂的孔隙丰富度减小, 这是因为负载过程中, K₂CO₃ 会大量附着在载体表面和孔隙内^[25]. 此时引入单位容积下的比表面积 Z , 用以表征其孔隙丰富程度, 如式 (3) 所示:

$$Z = S_0 / V_0 \quad (3)$$

式中, S_0 为吸附剂 BET 比表面积, m²·g⁻¹; V_0 为吸附剂比孔容积总和, cm³·g⁻¹.

表 5 不同负载量吸附剂孔结构参数

Table 5 Structure parameters of adsorbent pores with different loadings

K ₂ CO ₃ 负载量/% K ₂ CO ₃ load	BET 比表面积/ (m ² ·g ⁻¹) BET specific surface area	累积孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹) Cumulative pore volume	平均孔径/nm Average pore diameter	孔隙丰富度 Pore richness Z	相对比孔容积/% Relative pore volume		
					微孔	介孔	大孔
					Microporous	Mesoporous	Big hole
10	153.9782	0.3639	8.4944	423.1600	0.2130	93.0500	6.7370
20	110.7819	0.2749	8.9543	402.9385	0.3338	94.2127	5.4536
25	96.6573	0.2695	9.9113	358.6302	0.0988	92.7080	7.1932
30	90.4104	0.2626	11.2873	344.2894	0.0282	90.8132	9.1586
40	85.2602	0.2254	9.5784	378.2618	0.1780	89.3174	10.5027

对不同负载条件下吸附剂样品进行低温 N₂ 吸附-脱附试验, 探究吸附剂孔隙结构特征. 同时对各样品吸-脱附等温线和孔径分布曲线进行分析, 结果如下。

观察 SiO₂-Al₂O₃ 复合气凝胶和吸附剂吸脱附等温线(见图 6), 根据 IUPAC(国际纯粹与应用化学联合会)的分类, 属于 IV 型等温线^[26], 表明是孔径分布较为均匀的有序介孔材料, 有利于气体 CO₂ 在孔隙内的扩散和吸附, 且负载后吸附剂的吸脱附等温线并未发生明显变化, 说明负载对气凝胶孔结构影响较小。

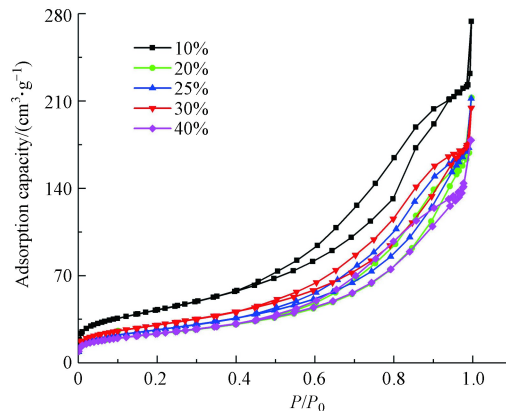


图 6 不同负载量吸附剂吸脱附等温线

Fig.6 Absorption and desorption isotherms of adsorbents with different loadings

图 7 为不同负载量下吸附剂的孔径分布曲线,孔径均匀分布在 3—50 nm 之间,主要由介孔和少部分大孔组成.较大比表面积和比孔容积的吸附剂一方面可以提供更多活性位点;另一方面,使活性组分 K_2CO_3 的分布更为均匀,有利于 CO_2 分子与 K_2CO_3 的接触,促进碳酸化反应^[27].孔径分布曲线中峰值代表孔径分布最广的孔,随负载量增加,峰值先逐渐向右下方偏移,再向左下方偏移,孔体积明显减小.当负载量从 10% 增加到 40% 时,介孔的孔体积百分比由 94.21% 降低到 89.32%,大孔的孔体积百分比由 5.45% 增加到 10.50%,说明活性组分 K_2CO_3 主要填充在介孔中;平均孔径为累计总孔内表面积与累计孔体积之比,随介孔相对比孔容积减小,大孔相对比孔容积增大,使平均孔径出现增大趋势.

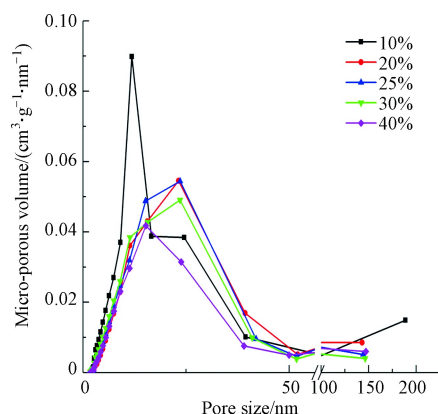


图 7 不同负载量吸附剂孔径分布曲线

Fig.7 Pore size distribution curve of adsorbent with different loading

(3) 表观形貌

图 8 为不同 K_2CO_3 负载量吸附剂 SEM 颗粒形态分布.分析发现, $SiO_2-Al_2O_3$ 复合气凝胶载体(图 8a)表面疏松,孔隙结构丰富;当 K_2CO_3 负载量从 10%(图 8b)增加到 20% 时(图 8c),颗粒孔隙率开始降低, K_2CO_3 主要填充颗粒间空隙及部分介孔,同时 K_2CO_3 晶体以白色小颗粒分布在载体表面; K_2CO_3 负载量从 25%(图 8d)继续增加至 30%(图 8e)时,吸附剂表面由小颗粒堆叠而成且开始变得更加致密,说明负载改变了载体的表观形貌,使 K_2CO_3 分布更为均匀,有利于气体向固体表面的扩散,与陈少卿^[11]等的结论一致.此外,载体表面还存在白色晶粒状物质^[28],可能是由于在制备过程中引入大量氯离子导致,晶粒状物质为氯离子和其它金属离子组成的盐类化合物(如 $FeCl_3$ 、 KCl 等).

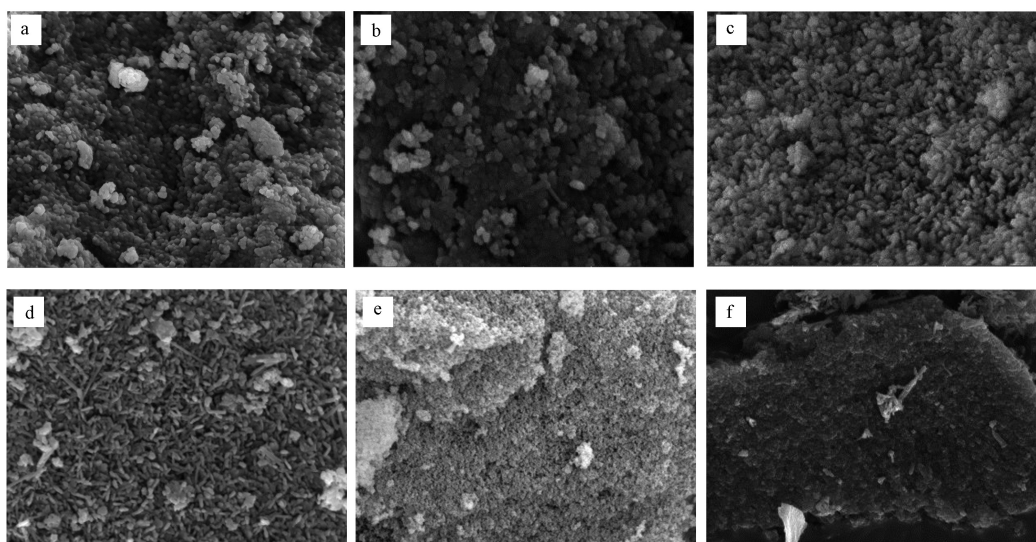


图 8 不同负载量吸附剂 SEM 颗粒形态(×5000)

Fig.8 SEM particle morphology of different loading adsorbents (×5000)

观察负载量为 40%(图 8f)的吸附剂表面, 过量的 K₂CO₃ 负载使孔结构堵塞, 破坏 CO₂ 扩散过程. 载体表面的绝大多数孔道被填充和覆盖后, K₂CO₃ 晶体开始出现大块团聚现象, 多孔结构较少. 负载量为 30% 时的钾基吸附剂颗粒分布较为均匀, 形貌较好.

2.3 负载型吸附剂的循环脱碳特性

循环脱碳特性是衡量钾基吸附剂能否广泛用于实际的重要指标. 本文对上述所制备吸附剂进行 10 次吸附-再生循环试验, 设置总气量 500 mL·min⁻¹, 在吸附温度 60℃、吸附气氛 80%N₂+10%H₂O+10%CO₂、再生温度 120℃、再生气氛纯氮气条件下, 吸附剂的累计 CO₂ 吸附量随循环次数变化如图 9 所示. 由图 9 可知, 吸附剂累计吸附量随吸脱附循环次数增加, 呈逐渐下降的趋势, 经过 10 次吸附-再生循环后, CO₂ 吸附量从 2.86 mmol·g⁻¹ 降低到 2.56 mmol·g⁻¹, 仍有较好的吸附效果, 吸附剂再生率可达 89.51%. 对 10 次循环再生后的样品进行孔隙结构分析见表 6, 发现比表面积和比孔容积均变化不大, 说明所制备吸附剂结构稳定, 循环脱碳性能良好.

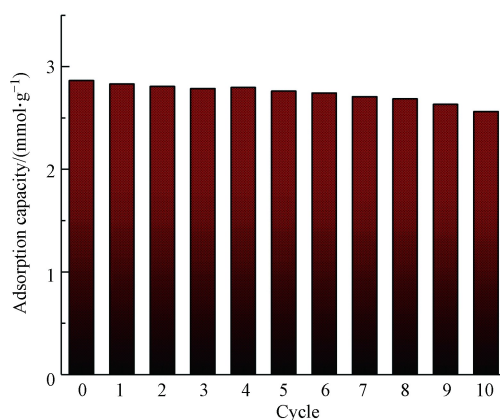


图 9 钾基吸附剂循环吸附量变化曲线

Fig.9 Variation curve of circulating adsorption amount of potassium-based adsorbent

表 6 钾基吸附剂循环结构参数变化

Table 6 Changes of potassium-based adsorbent circulation structure parameters

	BET比表面/(m ² ·g ⁻¹) BET specific surface	累积孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹) Cumulative pore volume	最可几孔径/nm Most probable aperture	孔隙丰富度 Pore richness Z
30%负载量吸附剂	90.4104	0.2626	11.2873	321.3945
10次循环再生后	85.3012	0.2263	9.7932	368.5217

3 结论(Conclusion)

(1) 以飞灰为原料利用溶胶-凝胶法经常压干燥制备孔隙结构良好的 SiO₂-Al₂O₃ 复合气凝胶. 以 SiO₂-Al₂O₃ 复合气凝胶比表面积为衡量指标, 经正交试验确定碱熔烧结活化的最佳煅烧制度为: 900℃、反应 60 min、Na₂CO₃ 添加比例 0.5.

(2) K₂CO₃ 负载量从 10% 增加到 40%, 比表面积和累积孔体积均有所减小, CO₂ 累计吸附量呈先增大后减小的趋势, 当负载量为 30% 时, CO₂ 累计吸附量最大为 2.86 mmol·g⁻¹, 与 CO₂ 穿透率结果保持一致.

(3) 负载量越多, 载体表面可附着 K₂CO₃ 活性位点已被占据, 活性组分与气体的接触达到饱和; 过量 K₂CO₃ 负载会堵塞孔结构, 破坏 CO₂ 扩散, 降低扩散和利用效率. 在反应过程中, 载体表面生成 KHCO₃, 不利于反应进行.

(4) 介孔的孔体积百分比由 94.21% 降低到 89.32%, 说明活性组分 K₂CO₃ 主要填充在介孔中. 较大比表面积和比孔容积的吸附剂一方面可以提供更多活性位点; 另一方面, 使活性组分 K₂CO₃ 的分布更为均匀, 有利于气体向固体表面扩散, 促进碳酸化反应.

(5) 经过 10 次吸附-再生循环试验, 吸附剂的 CO₂ 吸附量下降幅度为 10.49%, 同时吸附剂微观结构参数并未发生很大变化, 结构稳定、循环脱碳性能良好。

参考文献 (References)

- [1] 孙乔. 我国碳排放市场建设现状分析 [J]. 价值工程, 2019, 38(26): 120-121.
SUN Q. Analysis of the current situation of China's carbon emission market construction [J]. Value Engineering, 2019, 38(26): 120-121 (in Chinese).
- [2] 张婷婷, 马文林, 元学奎, 等. 北京城区PM_{2.5}有机碳和元素碳的污染特征及来源分析 [J]. 环境化学, 2018, 12: 2758-2766.
ZHANG T T, MA W L, YUAN X K, et al. Characteristics and sources of organic carbon and element carbon in PM_{2.5} in the urban areas of Beijing [J]. Environmental Chemistry, 2018, 12: 2758-2766 (in Chinese).
- [3] 赵传文, 陈晓平, 赵长遂. 碱金属基吸收剂干法脱除CO₂技术的研究进展 [J]. 动力工程, 2008, 28(6): 827-833.
ZHAO C W, CHEN X P, ZHAO C S. Research progress of CO₂ capture technology using dry alkali-based sorbents [J]. Journal of Power Engineering, 2008, 28(6): 827-833 (in Chinese).
- [4] CUI S, CHENG W, SHEN X D. Mesoporous amine-modified SiO₂ aerogel: A potential CO₂ sorbent [J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(6): 2070-2074.
- [5] 董伟, 陈晓平, 余帆, 等. 钠基负载型固体CO₂吸收剂碳酸化反应特性 [J]. 煤炭学报, 2015, 40(9): 2200-2206.
DONG W, CHEN X P, YU F, et al. Carbonation characteristics of sodium-based solid sorbents for CO₂ capture [J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(9): 2200-2206 (in Chinese).
- [6] 梁成. 生物质模板改性钙基吸收剂颗粒循环脱碳性能研究 [D]. 南京: 南京师范大学, 2019.
LIANG C. Investigations on CO₂ capture characteristics of dry potassium-based sorbent [D]. Nanjing: Nanjing Normal University, 2019 (in Chinese).
- [7] 杨泛明, 符健斌, 邹创乾, 等. MgCl₂改性碳材料的制备及其CO₂吸附性能 [J]. 环境化学, 2019, 38(11): 2555-2562.
YANG F M, FU J B, ZOU C Q, et al. Synthesis of MgCl₂ modified carbon materials for CO₂ adsorption [J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(11): 2555-2562 (in Chinese).
- [8] LEE S C, KIM J C. Dry potassium-based sorbents for CO₂ capture [J]. Catalysis Surveys from Asia, 2007, 11(4): 171-185.
- [9] LEE S C, CHOI B Y, LEE T J, et al. CO₂ absorption and regeneration of alkali metal-based solid sorbents [J]. Catal Today, 2006, 111(3): 385-390.
- [10] ZHAO C W, GUO Y F, LI C H, et al. Removal of low concentration CO₂ at ambient temperature using several potassium-based sorbents [J]. Applied Energy, 2014, 124(7): 241-247.
- [11] 赵传文. 钾基固体吸收剂脱除CO₂特性及机理研究 [D]. 南京: 东南大学, 2011.
ZHAO C W. Investigations on CO₂ capture characteristics of dry potassium-based sorbent [D]. Nanjing: Southeast University, 2011 (in Chinese).
- [12] LEE S C, CHAE H J, LEE S J, et al. Novel regenerable potassium-based dry sorbents for CO₂ capture at low temperatures [J]. Journal of Molecular Catalysis. B: Enzymatic, 2009, 56(2): 179-184.
- [13] 刘燕燕, 徐樑, 宋凯, 等. 负载型K₂CO₃/5A吸附剂的碳酸化反应特性研究 [J]. 化学工程, 2018, 46(7): 12-16.
LIU Y Y, XU L, SONG K, et al. Carbonation characteristics of supported K₂CO₃/5A adsorbent [J]. Chemical Engineering, 2018, 46(7): 12-16 (in Chinese).
- [14] GUO Y F, ZHAO C W, SUN J. Facile synthesis of silica aerogel supported K₂CO₃ sorbents with enhanced CO₂ capture capacity for ultra-dilute flue gas treatment [J]. Fuel, 2018, 215(3): 735-743.
- [15] 陈少卿, 赵长遂, 赵传文. 钾基固体吸收剂脱除烟气中CO₂技术的研究进展 [J]. 动力工程学报, 2010, 30(7): 542-549.
CHEN S Q, ZHAO C S, ZHAO C W. Development of CO₂ capture technology using solid potassium-based sorbents [J]. Journal of Power Engineering, 2010, 30(7): 542-549 (in Chinese).
- [16] 冯坚, 高庆福, 武纬, 等. 硅含量对Al₂O₃-SiO₂气凝胶结构和性能的影响 [J]. 无机化学学报, 2009, 25(10): 1758-1763.
FENG J, GAO Q F, WU W, et al. Effect of silica content on structure and properties of Al₂O₃-SiO₂ aerogels [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2009, 25(10): 1758-1763 (in Chinese).
- [17] 余煜玺, 马锐, 王贯春, 等. 高比表面积、低密度块状Al₂O₃气凝胶的制备及表征 [J]. 材料工程, 2019, 47(12): 136-142.
YU Y X, MA R, WANG G C, et al. Preparation and characterization of Al₂O₃ bulk aerogel with high specific surface area and low density [J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(12): 136-142 (in Chinese).
- [18] 刘博, 刘墨祥, 陈晓平. 用废弃煤矸石制备高比表面积的SiO₂-Al₂O₃二元复合气凝胶 [J]. 化工学报, 2017, 68(5): 2096-2104.
LIU B, LIU M X, CHEN X P. Preparation of SiO₂-Al₂O₃ composite aerogel with high specific surface area by sol-gel method from coal gangue [J]. CIESC Journal, 2017, 68(5): 2096-2104 (in Chinese).
- [19] 陈娜, 严云, 胡志华, 等. 用粉煤灰制备SiO₂-Al₂O₃气凝胶的研究 [J]. 武汉理工大学学报, 2011, 33(2): 37-41.

- CHEN N, YAN Y, HU Z H, et al. Research of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ aerogel with fly ash [J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2011, 33(2): 37-41 (in Chinese).
- [20] 蒲鲲, 陈宁, 李斌. 粉煤灰制备硅—铝气凝胶的研究 [J]. 建材发展导向, 2017, 15(18): 1672-1675.
PU K, CHEN N, LI B. Study on the preparation of silicon-aluminum aerogel from fly ash [J]. *Development Opment Guide to Building Materials*, 2017, 15(18): 1672-1675 (in Chinese).
- [21] 许志康. 钠基 CO_2 固体吸附剂制备改性及成型研究[D]. 南京: 东南大学, 2019.
XU Z K. Study on the preparation & modification and pelletization of sodium-based CO_2 solid sorbents[D]. Nanjing: Southeast University, 2019(in Chinese).
- [22] GUO B H, WANG Y L, GUO J N, et al. Experiment and kinetic model study on modified potassium-based CO_2 adsorbent [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 399: 125849.
- [23] AMIRI M, SHAHHOSSEINI S. Optimization of CO_2 capture from simulated flue gas using $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ in a micro fluidized bed reactor [J]. *Energy and Fuels*, 2018, 32(7): 7978-7990.
- [24] KONG Y, SHEN X D, CUI S, et al. Development of monolithic adsorbent via polymeric sol-gel process for low-concentration CO_2 capture [J]. *Applied Energy*, 2015, 147: 308-317.
- [25] LINNEEN N, PFEFFER R, LIN Y S. CO_2 capture using particulate silica aerogel immobilized with tetraethylenepentamine [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, 176: 123-131.
- [26] 何余生, 李忠, 奚红霞. 气固吸附等温线的研究进展 [J]. 离子交换与吸附, 2014, 20(4): 276-289.
HE Y S, LI Z, XI H X. Research progress of gas-solid adsorption isotherms [J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2014, 20(4): 276-289(in Chinese).
- [27] KONG Y, JIANG G D, FAN M H, et al. A new aerogel based CO_2 adsorbent developed using a simple sol-gel method along with supercritical drying [J]. *Chemical Communication*, 2014, 50(81): 12158-12161.
- [28] HUANG Y Q, LIU H C, YUAN H Y, et al. Migration and speciation transformation of K and Cl caused by interaction of KCl with organics during devolatilization of KCl-loaded model biomass compounds [J]. *Fuel*, 2020, 277: 118205-118215.