

SO₂ 吸附材料及其制备方法与应用和脱除含 SO₂ 烟气中的 SO₂ 的方法

相关申请的交叉引用

本申请要求 2019 年 10 月 31 日提交的中国专利申请 201911048429.7 的权益，该申请的内容通过引用被合并于本文。

技术领域

本发明涉及脱硫领域，具体地，涉及一种 SO₂ 吸附材料、一种制备 SO₂ 吸附材料的方法、由所述的方法制备得到的 SO₂ 吸附材料、所述 SO₂ 吸附材料在脱硫领域中的应用、一种脱除含 SO₂ 烟气中的 SO₂ 的方法。

背景技术

化石燃料（煤、石油等）中含有大量的硫，直接燃烧会导致烟气中产生高含量的 SO₂。SO₂ 的超量排放引起了一系列环境问题，形成的酸雨和光化学烟雾给人类的生产和生活带来严重危害。

目前，广泛采用的 SO₂ 去除方法分为湿法脱硫技术和干法脱硫技术。其中，湿法脱硫主要是将碱液与烟气接触，通过化学反应将 SO₂ 转化为亚硫酸盐和硫酸盐溶于水中，进一步对含硫酸盐的溶液进行处理达到脱硫的目的。工业上应用的湿法脱硫技术中，可利用亚硫酸钠溶液吸收 SO₂，实现从废气中脱除 SO₂。而干法脱硫主要是利用多孔材料的吸附性能将 SO₂ 从废气中分离，待吸附饱和后脱附再生或者氧化转化为 SO₃ 洗脱。工业上广泛应用的干法烟气脱硫方式以活性炭材料作为吸附氧化剂，通过吸附-氧化-硫酸化-碱洗等过程脱除 SO₂。

石油炼化行业 S-Zorb 烟气中 SO₂ 体积浓度>1%，由于 SO₂ 含量较高，更适于将 SO₂ 吸附后再脱附回收制硫磺，从而实现 SO₂ 的回收

再利用。但是，传统脱硫工艺中应用的吸附材料大多具有氧化性能，易将 SO_2 氧化为 SO_3 ，不适宜 S-Zorb 烟气中吸附-脱附回收利用 SO_2 。同时，S-Zorb 烟气中 O_2 含量较低（一般体积浓度低于 0.1%），也不宜采用将 SO_2 氧化为 SO_3 的处理方式。另外，对于含水蒸气的 S-Zorb 烟气，现有的吸附材料的 SO_2 物理吸附能力较低，不能满足实际应用的需求。

因此，提供一种新的能够对 SO_2 具有高物理吸附能力的 SO_2 吸附材料具有重要的现实意义。

发明内容

本发明的目的是为了克服现有技术中在水蒸气存在下， SO_2 吸附材料存在的吸附容量易衰减、物理吸附能力较差的缺陷。

本发明的发明人发现，金属有机骨架材料（MOFs）虽然具有丰富的微孔结构和高比表面积，但是其以金属为中心节点，含有金属氧化物，吸附 SO_2 的同时易发生化学反应，因此其对 SO_2 的物理吸附能力较差，并不利于 SO_2 的吸脱附回收利用。而碳化后得到的碳化金属有机骨架材料虽然能够对 SO_2 进行物理吸脱附，但是在水蒸气存在下特别是对含水蒸气的 S-Zorb 烟气，其 SO_2 吸附容量会出现衰减，物理吸附能力较差。

本发明的发明人经过大量的创造性研究发现，将亚硫酸盐（如亚硫酸钠）负载于碳化金属有机骨架材料上得到的复合材料，通过亚硫酸盐与碳化金属有机骨架材料之间的协同配合，能够实现对 SO_2 的高容量物理吸附，克服了在水蒸气存在下， SO_2 吸附容量易衰减的缺陷，并且得到的吸附材料能脱附再生重复使用，具有优异的循环使用性能，基于此发现而完成了本发明。

为了实现上述目的，本发明第一方面提供一种 SO_2 吸附材料，该

SO₂ 吸附材料中含有碳化金属有机骨架材料和负载在所述碳化金属有机骨架材料上的亚硫酸盐，所述碳化金属有机骨架材料为金属有机骨架材料经碳化处理得到的碳化材料；

以所述 SO₂ 吸附材料的总重量为基准，所述亚硫酸盐的负载量不高于 10 重量%。

本发明第二方面提供一种制备 SO₂ 吸附材料的方法，该方法包括：

(1) 将金属有机骨架材料进行碳化处理，使金属有机骨架材料中的至少部分金属元素从骨架中脱除，得到碳化金属有机骨架材料；

(2) 在所述碳化金属有机骨架材料上负载亚硫酸盐，得到所述 SO₂ 吸附材料；

所述碳化金属有机骨架材料与所述亚硫酸盐的用量使得到的所述 SO₂ 吸附材料中，以所述 SO₂ 吸附材料的总重量为基准，所述亚硫酸盐的负载量不高于 10 重量%。

本发明第三方面提供前述第二方面所述的方法制备得到的 SO₂ 吸附材料。

本发明第四方面提供前述第一方面或第三方面所述的 SO₂ 吸附材料在脱硫领域中的应用。

本发明第五方面提供一种脱除含 SO₂ 烟气中的 SO₂ 的方法，该方法包括：

将待处理的含 SO₂ 烟气与 SO₂ 吸附材料接触，进行吸附处理，其中，所述 SO₂ 吸附材料为前述第一方面或第三方面所述的 SO₂ 吸附材料。

与现有技术相比，本发明至少具有如下优势：

(1) 本发明提供的 SO₂ 吸附材料具有优异的 SO₂ 吸附能力，在穿透时间内，在相同吸附条件下，SO₂ 吸附容量均高于商用活性炭和

MOFs 材料;

(2) 本发明提供的 SO_2 吸附材料在水蒸气存在下同样具有优异的物理吸附能力, 其吸附容量在水蒸气存在下无明显衰减; 同时本发明提供的 SO_2 吸附材料能通过脱附再生循环使用, 且经过多次循环吸附-脱附后 SO_2 吸附容量仍保持较高水平, 对解决石油炼化行业烟气中 SO_2 的吸附和回收利用具有重要意义。

本发明的其它特征和优点将通过随后的具体实施方式部分予以详细描述。

附图说明

图 1 是 MOF-5、实施例 1 制得的 SO_2 吸附材料 L1 和对比例 1 制得的 SO_2 吸附材料 D1 的 30 次循环吸附-脱附测试结果对比图。

具体实施方式

在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值, 这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说, 各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间, 以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围, 这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

如前所述, 本发明的第一方面提供了一种 SO_2 吸附材料, 该 SO_2 吸附材料中含有碳化金属有机骨架材料和负载在所述碳化金属有机骨架材料上的亚硫酸盐, 所述碳化金属有机骨架材料为金属有机骨架材料经碳化处理得到的碳化材料;

以所述 SO_2 吸附材料的总重量为基准, 所述亚硫酸盐的负载量不高于 10 重量%。

为了获得更高的 SO_2 吸附容量, 优选地, 以所述 SO_2 吸附材料的

总重量为基准，所述亚硫酸盐的负载量为 2-7 重量%。

本发明中，所述金属有机骨架材料为由有机配体和金属离子通过配位键配位结合而成的具有无限拓扑规整孔结构的有机-无机杂化材料。

根据本发明，优选地，所述金属有机骨架材料为锌基金属有机骨架材料，所述锌基金属有机骨架材料是指金属有机骨架材料中的金属元素为锌元素。

优选地，所述金属有机骨架材料选自 MOF-5、MOF-74、ZIF-8、ZIF-7、ZIF-20 中的至少一种，比表面积为 $800-1800\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容为 $0.8-1.2\text{cm}^3/\text{g}$ 。由此，得到的碳化金属有机骨架材料与亚硫酸盐配合能够获得更优的 SO_2 物理吸脱附效果，实现 SO_2 的吸附和回收利用。

优选地，所述金属有机骨架材料为 MOF-5，比表面积为 $1500-1700\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容为 $1-1.15\text{cm}^3/\text{g}$ 。

优选地，所述金属有机骨架材料中含有的金属元素的含量为 20-35 重量%。

本发明对所述金属有机骨架材料的来源没有特别限制，可以通过商购得到，也可以参照本领域现有的金属有机骨架材料的制备方法自制得到。

本发明中，所述碳化金属有机骨架材料为金属有机骨架材料经碳化处理得到的碳化材料，所述碳化处理的作用，一是降低金属有机骨架材料中的金属元素含量；二是增大材料的比表面积和孔容。经碳化处理得到的所述碳化金属有机骨架材料保持有金属有机骨架材料的规整多孔笼状拓扑结构、比表面积大、孔隙结构发达等优点。

例如，MOF-5 材料是通过金属 Zn 与对苯二甲酸组装而成无限拓扑规整结构多孔三维材料，孔隙率 70%~80%，二级结构单元为立方

晶体, $a=25.6690 \text{ \AA}$, $V=16913.2 \text{ \AA}^3$, 内径为 $15.2 \text{ \AA}$, 窗口尺寸为 7.8 。
对于平均孔径为 $1.45\sim 1.5\text{nm}$ 的 MOF-5, 碳化后保留了 MOF-5 的规整多孔笼状拓扑结构和高孔隙率, 且不同孔径的孔容积比例为大孔(孔径大于 50nm): 中孔(孔径 $2\sim 50\text{nm}$): 小孔(孔径小于 2nm)
 $=1:(13\sim 15):(5\sim 6)$, 孔隙率为 $80\%\sim 85\%$ 。

又如, ZIF-8 为 Zn 与二甲基咪唑组装而成的多孔三维材料, 拓扑结构为 SOD 构型, 内孔尺寸为 $11.6 \text{ \AA}$, 窗口为 $3.4 \text{ \AA}$, 孔隙率为 $35\%\sim 40\%$ 。对于平均孔径为 $1.07\sim 1.15\text{nm}$ 的 ZIF-8, 碳化后保留了 ZIF-8 的规整多孔笼状拓扑结构, 获得不同孔径的孔容积比例为大孔(孔径大于 50nm): 中孔(孔径 $2\sim 50\text{nm}$): 小孔(孔径小于 2nm)
 $=1:(2\sim 3):(16\sim 18)$, 孔隙率 $50\%\sim 55\%$ 。

优选地, 所述碳化金属有机骨架材料具有规整多孔笼状拓扑结构, 堆密度为 $0.2\sim 0.35\text{g/cm}^3$, 比表面积为 $1000\sim 2700\text{m}^2/\text{g}$, 孔容为 $1\sim 3.8\text{cm}^3/\text{g}$,
(大孔容积+中孔容积)/小孔容积 $=0.16\sim 3.5$ 。

更优选地, 所述碳化金属有机骨架材料具有规整多孔笼状拓扑结构, 堆密度为 $0.22\sim 0.33\text{g/cm}^3$; 比表面积为 $1025\sim 2650\text{m}^2/\text{g}$; 孔容为 $1.06\sim 3.7\text{cm}^3/\text{g}$; (大孔容积+中孔容积)/小孔容积 $=2.3\sim 3.5$ 。

本发明中, 大孔指孔径大于 50nm 的孔, 中孔指孔径为 $2\sim 50\text{nm}$ 的孔, 小孔指孔径小于 2nm 的孔。

优选地, 所述碳化金属有机骨架材料中的金属元素的含量为 $0\sim 0.06$ 重量%, 优选为 $0\sim 0.02$ 重量%, 更优选地, 经过碳化处理后得到的所述碳化金属有机骨架材料中不含金属元素, 但由于不可避免的存在测量误差, 所述碳化金属有机骨架材料中的金属元素含量低于分析检测下限。

本发明中, 金属元素含量通过 ICP 分析测试得到。

优选地，所述碳化处理在保护气氛中进行，碳化的温度为 900-1150℃，碳化的时间为 5-10h。

优选地，所述 SO₂ 吸附材料的堆密度为 0.2-0.39g/cm³，比表面积为 1000-2700m²/g，孔容为 1-3.7cm³/g，（大孔容积+中孔容积）/小孔容积=0.21-3.5。

更优选地，所述 SO₂ 吸附材料的堆密度为 0.21-0.35g/cm³，比表面积为 2000-2650m²/g，孔容为 2.8-3.7cm³/g，更优选为 2.86-3.62cm³/g，（大孔容积+中孔容积）/小孔容积=2.3-3.5。

优选地，在所述 SO₂ 吸附材料中，以所述 SO₂ 吸附材料中的碳化金属有机骨架材料的重量为基准，由碳化金属有机骨架材料引入的金属元素的含量为 0-0.06 重量%，优选为 0-0.02 重量%，更优选地，所述 SO₂ 吸附材料不含有金属有机骨架材料中的金属元素（如锌基金属有机骨架材料中的锌元素），但由于不可避免的存在测量误差，金属元素含量低于分析检测下限。

本发明中，材料的比表面积、孔隙率、孔容和孔容分布比例是通过 N₂ 吸附仪测试吸附脱附曲线分析测试得到。

优选地，所述亚硫酸盐为亚硫酸钠和/或亚硫酸钾，由此，发明人发现，采用亚硫酸钠和/或亚硫酸钾负载于所述碳化金属有机骨架材料上，二者协同配合能够获得更优的 SO₂ 物理吸附效果，特别是在水蒸气的存在下，所得到的吸附材料同样具有优异的吸附效果。

本发明提供的 SO₂ 吸附材料经脱附处理后能够循环重复使用，本发明对所述脱附处理的条件没有特别限制，但为了使经脱附后的 SO₂ 吸附材料仍能保持好的吸附效果，优选地，所述脱附处理的条件包括：在氮气气氛下，在 110-120℃ 条件下进行脱附。

本发明提供的 SO₂ 吸附材料，具有较高的 SO₂ 吸附容量，特别在

水蒸气的存在下，对于含水蒸气的烟气，同样具有优异的物理吸脱附效果；在相同的吸附条件下，在穿透时间内，本发明提供的 SO_2 吸附材料的 SO_2 吸附容量均高于商用活性炭和 MOFs 材料；并且本发明提供的 SO_2 吸附材料能脱附再生循环使用，且经过多次循环吸-脱附后吸附容量仍保持较高水平。

如前所述，本发明的第二方面提供了一种制备 SO_2 吸附材料的方法，该方法包括：

(1) 将金属有机骨架材料进行碳化处理，使金属有机骨架材料中的至少部分金属元素从骨架中脱除，得到碳化金属有机骨架材料；

(2) 在所述碳化金属有机骨架材料上负载亚硫酸盐，得到所述 SO_2 吸附材料；

所述碳化金属有机骨架材料与所述亚硫酸盐的用量使得到的所述 SO_2 吸附材料中，以所述 SO_2 吸附材料的总重量为基准，所述亚硫酸盐的负载量不高于 10 重量%。

根据本发明第二方面所述的方法，为了获得更高的 SO_2 吸附容量，优选地，所述碳化金属有机骨架材料与所述亚硫酸盐的用量使得到的所述 SO_2 吸附材料中，以所述 SO_2 吸附材料的总重量为基准，所述亚硫酸盐的负载量为 1-7 重量%。

根据本发明，优选地，通过调节亚硫酸盐溶液的浓度实现亚硫酸盐负载量的改变。

根据本发明第二方面所述的方法，优选地，在步骤 (1) 中，所述碳化处理在保护气氛中进行，碳化的温度为 900-1150℃，碳化的时间为 5-10h。在该条件下，能实现金属有机骨架材料中 99.94-100 重量%的金属元素被脱除，更优选地，经过碳化处理后的所述碳化金属有机骨架材料中不含金属元素。

根据本发明第二方面所述的方法，所述碳化处理的作用与前述第一方面相同，得到的所述碳化金属有机骨架材料的性质如金属元素含量、比表面积、孔容等与前述第一方面所述的碳化金属有机骨架材料的性质对应相同，在此不再赘述。

根据本发明第二方面所述的方法，优选地，所述保护气氛由选自氮气、氩气、氦气和氟气中的至少一种物质提供。

根据本发明一种优选的具体实施方式，在步骤（2）中，在所述碳化金属有机骨架材料上负载亚硫酸盐的方式包括用亚硫酸盐溶液浸渍所述碳化金属有机骨架材料，然后干燥除溶剂。

优选地，所述亚硫酸盐溶液的质量浓度 $<6\%$ ，更优选为 $1.2-4\%$ ，发明人发现，采用此质量浓度范围内的亚硫酸盐溶液对所述碳化金属有机骨架材料进行负载处理，能够获得更好的负载效果。

优选地，所述浸渍的时间为 $1-5h$ 。

为了得到吸附性能更优的 SO_2 吸附材料，优选地，所述浸渍为等体积浸渍。

优选地，所述干燥在惰性气氛中进行，干燥的温度为 $100-120^{\circ}C$ ，干燥的时间为 $6-10h$ 。

根据本发明，所述惰性气氛包括氮气和惰性气体，优选地，所述惰性气氛由选自氮气、氩气、氦气和氟气中的至少一种物质提供。

根据本发明第二方面所述的方法，优选地，所述亚硫酸盐为亚硫酸钠和/或亚硫酸钾。

根据本发明第二方面所述的方法，优选地，所述金属有机骨架材料选自锌基金属有机骨架材料。

根据本发明第二方面所述的方法，更优选地，所述金属有机骨架材料选自 MOF-5、MOF-74、ZIF-8、ZIF-7、ZIF-20 中的至少一种，

比表面积为 $800-1800\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容为 $0.8-1.2\text{cm}^3/\text{g}$ 。由此，得到的碳化金属有机骨架材料与亚硫酸盐配合能够获得更优的 SO_2 物理吸附效果，实现 SO_2 的吸附和回收利用。

根据本发明第二方面所述的方法，更进一步优选地，所述金属有机骨架材料为 MOF-5，比表面积为 $1500-1700\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容为 $1-1.15\text{cm}^3/\text{g}$ 。

本发明提供的方法，通过将亚硫酸盐负载在所述碳化金属有机骨架材料上，得到的 SO_2 吸附材料具有优异的 SO_2 物理吸附效果，且制备方法操作简单，对解决石油炼化行业烟气中 SO_2 的吸附和回收利用具有重要意义。

如前所述，本发明的第三方面提供了前述第二方面所述的方法制备得到的 SO_2 吸附材料。

由本发明的方法得到的 SO_2 吸附材料，具有高 SO_2 吸附容量，特别在水蒸气存在下，对含水蒸气的含 SO_2 烟气具有优异的 SO_2 吸附能力；在穿透时间内，在相同的吸附条件下， SO_2 吸附容量均高于商用活性炭和 MOFs 材料；并且本发明提供的 SO_2 吸附材料能通过加热脱附再生，且经过多次循环吸附-脱附后吸附容量仍保持较高水平。

如前所述，本发明的第四方面提供了前述第一方面或第三方面所述的 SO_2 吸附材料在脱硫领域中的应用。

本发明对所述应用的具体操作没有特别限制，可以采用本领域现有的脱除 SO_2 的操作进行，本领域技术人员不应理解为对本发明的限制。

如前所述，本发明的第五方面提供了一种脱除含 SO_2 烟气中的 SO_2 的方法，该方法包括：

将待处理的含 SO_2 烟气与 SO_2 吸附材料接触，进行吸附处理，其中，所述 SO_2 吸附材料为前述第一方面或第三方面所述的 SO_2 吸附材

料。

在本发明第五方面，所述 SO₂ 吸附材料具有与前述 SO₂ 吸附材料相同的性质，本发明在此不再对所述 SO₂ 吸附材料的性质如比表面积、孔容等进行赘述。

优选地，所述吸附处理的条件包括：吸附温度为 5-25℃，吸附体积空速为 100-1000h⁻¹，吸附压力为 0-0.3MPa，更优选为 0.1-0.3MPa。

本发明中，吸附体积空速是指单位时间内每单位体积的吸附剂通过的吸附气体（含 SO₂ 烟气）的量（体积）。

优选地，所述待处理的含 SO₂ 烟气中 SO₂ 的体积含量大于 1%，更优选为 1-5%；水蒸气的体积含量为 1-4%。

优选地，所述含 SO₂ 烟气为石油炼化行业的 S-Zorb 烟气。

本发明提供的脱硫方法，通过采用本发明的 SO₂ 吸附材料，对烟气中的 SO₂ 具有高吸附容量，能有效地对烟气中 SO₂ 进行物理脱除，且能进行循环吸脱附，对石油炼化行业烟气中 SO₂ 的吸附和回收利用具有重要意义。

本发明中，在没有特别说明的情况下，所述压力均指表压，常压为 0MPa。

以下将通过实例对本发明进行详细描述。

以下实例中，在没有特别说明的情况下，所用原料均为市售品。

MOF-5、ZIF-8、MOF-74 金属有机骨架材料均为根据现有文献（Microporous Mesoporous Mater. 84 (2005) 97-104；ACS Catal. 2011, 1, 120-127；J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 5, 1504-1518）公开的方法自制得到。

以下实例中，涉及到的性能是通过如下方法制备得到的：

（1）材料的比表面积、孔容、孔容比例：通过 N₂ 吸附仪测试吸

附脱附曲线分析获得；

(2) 金属元素含量：通过 ICP 分析测试得到；

(3) 气体中 SO₂ 含量：通过 Emerson X-STREAM 仪器分析测得；

(4) 负载量测试：通过 ICP 分析测试吸附材料中 Na 元素的含量换算得到；

(5) 以下实例中，设定吸附出口 SO₂ 的浓度为 50mg/m³ 时为穿透时间，SO₂ 吸附容量由下述公式计算获得：

$$Q = \frac{\sum_{i=1}^n [q \times \int_0^t (C_0 - C_i) dt] \times 10^{-3}}{m}$$

式中：Q 为硫容（SO₂ 吸附容量），mg/g；q 为入口混合气体总流量，L/min；C₀ 为入口 SO₂ 浓度，mg/L；C_i 为第 i 次采样出口 SO₂ 浓度，mg/L；t 为第 i 次采样时间，min；n 为吸附达到饱和或规定穿透时间内的采样次数；m 为吸附材料装填量，g；

(6) 堆密度：通过测量单位质量吸附材料的体积计算得到。

实施例 1

以 MOF-5 为基体，比表面积为 1655m²/g，孔容为 1.13cm³/g，其中，Zn 元素含量 31.2 重量%。

(1) 在氮气存在下，将 MOF-5 基体在 1000℃ 碳化 6h，得到碳化金属有机骨架材料，所得碳化金属有机骨架材料的堆密度为 0.22g/cm³，比表面积为 2650m²/g，孔容为 3.7cm³/g，Zn 元素含量为 0 重量%，（大孔容积+中孔容积）/小孔容积=3.2；

(2) 将碳化金属有机骨架材料置于质量浓度为 3% 亚硫酸钠溶液中，等体积浸渍 1h，浸渍完后在氮气气氛下于 120℃ 干燥 6h，获得 SO₂ 吸附材料 L1；

经测试，所得 SO₂ 吸附材料 L1 的亚硫酸钠负载量为 5 重量%，

堆密度为 0.231g/cm^3 ，比表面积为 $2426\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容为 $3.27\text{cm}^3/\text{g}$ ，（大孔容积+中孔容积）/小孔容积=3.1，Zn 元素含量为 0 重量%。

实施例 2

采用与实施例 1 相似的方式，不同的是：在步骤（2）中，将碳化金属有机骨架材料置于质量浓度为 1.2%亚硫酸钠溶液中进行等体积浸渍，得到 SO_2 吸附材料 L2；

经测试，所得吸附材料 L2 的亚硫酸钠负载量为 1 重量%，堆密度为 0.222g/cm^3 ，比表面积为 $2615\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容为 $3.62\text{cm}^3/\text{g}$ ，（大孔容积+中孔容积）/小孔容积=3.2，Zn 元素含量为 0 重量%。

实施例 3

采用与实施例 1 相似的方式，不同的是：在步骤（2）中，将碳化金属有机骨架材料置于质量浓度为 4%亚硫酸钠溶液中进行等体积浸渍，得到 SO_2 吸附材料 L3；

经测试，所得吸附材料 L3 的亚硫酸钠负载量为 7 重量%，堆密度为 0.235g/cm^3 ，比表面积为 $2320\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容为 $3.05\text{cm}^3/\text{g}$ ，（大孔容积+中孔容积）/小孔容积=3.35，Zn 元素含量为 0 重量%。

实施例 4

采用与实施例 1 相似的方式，不同的是：在步骤（2）中，将碳化金属有机骨架材料置于质量浓度为 5.8%亚硫酸钠溶液中进行等体积浸渍，得到 SO_2 吸附材料 L4；

经测试，所得吸附材料 L4 的亚硫酸钠负载量为 10 重量%，堆密度为 0.242g/cm^3 ，比表面积为 $2110\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容为 $2.86\text{cm}^3/\text{g}$ ，（大孔容积+中孔容积）/小孔容积=3.4，Zn 元素含量为 0 重量%。

实施例 5

以 ZIF-8 为基体，比表面积为 $1150\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容为 $0.82\text{cm}^3/\text{g}$ ，其中，Zn 元素含量为 30.7 重量%。

(1) 在氮气存在下，将 ZIF-8 基体在 1150°C 碳化 5h，得到碳化金属有机骨架材料，所得碳化金属有机骨架材料的堆密度为 $0.28\text{g}/\text{cm}^3$ ，比表面积为 $1290\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容为 $1.27\text{cm}^3/\text{g}$ ，Zn 元素含量为 0 重量%， $(\text{大孔容积}+\text{中孔容积})/\text{小孔容积}=0.25$ ；

(2) 将碳化金属有机骨架材料置于质量浓度为 3% 亚硫酸钠溶液中，等体积浸渍 1h，浸渍完后在氮气气氛下于 120°C 干燥 6h，获得 SO_2 吸附材料 L5；

经测试，所得吸附材料 L5 的亚硫酸钠负载量为 5 重量%，堆密度为 $0.294\text{g}/\text{cm}^3$ ，比表面积为 $1225\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容为 $1.24\text{cm}^3/\text{g}$ ， $(\text{大孔容积}+\text{中孔容积})/\text{小孔容积}=0.255$ ，Zn 元素含量为 0 重量%。

实施例 6

以 MOF-74 为基体，比表面积为 $852\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容为 $1.02\text{cm}^3/\text{g}$ ，Zn 元素含量 29.2 重量%。

(1) 在氮气存在下，将 MOF-74 基体在 900°C 碳化时间 10h，得到碳化金属有机骨架材料，所得碳化金属有机骨架材料的堆密度为 $0.33\text{g}/\text{cm}^3$ ，比表面积为 $1080\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容为 $1.06\text{cm}^3/\text{g}$ ，Zn 元素含量为 0 重量%， $(\text{大孔容积}+\text{中孔容积})/\text{小孔容积}=0.22$ ；

(2) 将碳化金属有机骨架材料置于质量浓度为 3% 亚硫酸钠溶液中，等体积浸渍 1h，浸渍完后在氮气存在下于 120°C 干燥 6h，获得 SO_2 吸附材料 L6；

经测试，所得吸附材料 L6 的亚硫酸钠负载量为 5 重量%，堆密

度为 $0.346\text{g}/\text{cm}^3$ ，比表面积为 $1025\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容为 $1\text{cm}^3/\text{g}$ ，（大孔容积+中孔容积）/小孔容积=0.226，Zn 元素含量为 0 重量%。

对比例 1

以 MOF-5 为基体，比表面积为 $1655\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容为 $1.13\text{cm}^3/\text{g}$ ，其中，Zn 元素含量 31.2 重量%。

在氮气存在下，将 MOF-5 基体在 1000°C 碳化时间 6h，得到 SO_2 吸附材料 D1。

经测试，所得材料 D1 的堆密度为 $0.22\text{g}/\text{cm}^3$ ，比表面积为 $2650\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容为 $3.7\text{cm}^3/\text{g}$ ，（大孔容积+中孔容积）/小孔容积=3.2，Zn 元素含量为 0 重量%。

对比例 2

将商用活性炭材料（堆密度 $0.62\text{g}/\text{cm}^3$ ，比表面积为 $865\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容为 $0.52\text{cm}^3/\text{g}$ ）置于质量浓度为 3%亚硫酸钠溶液中等体积浸渍 1h，浸渍完后在氮气存在下于 120°C 干燥 6h，获得 SO_2 吸附材料 D2；

经测试，吸附材料 D2 的亚硫酸钠负载量为 5 重量%；堆密度 $0.65\text{g}/\text{cm}^3$ ，比表面积为 $820\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容为 $0.5\text{cm}^3/\text{g}$ ，（大孔容积+中孔容积）/小孔容积=0.2。

对比例 3

采用与实施例 1 相似的方式，不同的是：在步骤（2）中，将碳化金属有机骨架材料置于质量浓度为 6.5%亚硫酸钠溶液中进行等体积浸渍，得到 SO_2 吸附材料 D3；

经测试，所得材料 D3 的亚硫酸钠负载量为 13.2 重量%；堆密度 $0.25\text{g}/\text{cm}^3$ ，比表面积为 $1245\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容为 $1.08\text{cm}^3/\text{g}$ ，（大孔容积+

中孔容积)/小孔容积=3.55，Zn 元素含量为 0 重量%。

对比例 4

不进行碳化处理，将 MOF-5 直接置于质量浓度为 3%亚硫酸钠溶液中等体积浸渍 1h，但置于亚硫酸钠溶液中后 MOF-5 材料结构塌陷分解，不能制备得到吸附材料，无法进行后续操作。

测试例 1

分别测试以上实例制备得到的 SO₂ 吸附材料的吸附性能。

其中，待处理的含 SO₂ 烟气为含水蒸气的 S-Zorb 烟气，其中 SO₂ 的体积含量为 3%，水蒸气体积含量为 3%。

分别采用 MOF-5、ZIF-8、MOF-74、活性炭和以上实例制备得到 SO₂ 吸附材料对上述待处理的含 SO₂ 烟气进行吸附处理；

吸附处理的条件包括：吸附温度为 20℃，吸附空速为 800h⁻¹，吸附压力分别为常压和 0.2MPa；

吸附出口浓度为 50mg/m³时为穿透时间，具体测试结果如表 1 所示。

表 1：不同 SO₂ 吸附材料的吸附容量

吸附材料	基体（骨架材料）	负载量/重量%	吸附容量（mg/g）	
			常压条件	0.2MPa
MOF-5	—	—	34	80
ZIF-8	—	—	33	77
MOF-74	—	—	31	72
活性炭	—	—	30	70
实施例 1	MOF-5	5	70	195
对比例 1	MOF-5	—	51	145
对比例 2	活性炭	5	35	105
实施例 2	MOF-5	1	55	150
实施例 3	MOF-5	7	68	190
实施例 4	MOF-5	10	60	160

实施例 5	ZIF-8	5	50	145
实施例 6	MOF-74	5	46	135
对比例 3	MOF-5	13.2	28	65
对比例 4	MOF-5	—	—	—

从表 1 能够看出, 本发明提供的 SO₂ 吸附材料具有较高的 SO₂ 吸附容量; 在穿透时间内, 在相同吸附条件下, SO₂ 吸附容量均高于商用活性炭和 MOFs 材料, 其中, 特别地, 部分吸附材料的 SO₂ 吸附容量是商用活性炭 2.3 倍以上, 是 MOFs 材料的 2 倍以上。

特别地, 通过实施例 1-4 和对比例 3 比较能够看出, 当亚硫酸盐的负载量超过 10 重量%时, 其 SO₂ 吸附容量显著下降; 特别优选亚硫酸盐 (如亚硫酸钠) 的负载量为 2-7 重量%时, 得到的 SO₂ 吸附材料具有更高的吸附容量。

测试例 2

分别测试以上实例制备的吸附材料在不同压力和温度条件下的吸附性能。

其中, 待处理的含 SO₂ 烟气为含水蒸气的 S-Zorb 烟气, 其中 SO₂ 的体积含量为 2%, 水蒸气体积含量为 4%。

吸附条件为: 吸附空速为 1000h⁻¹, 吸附温度和压力具体见下表 2;

吸附出口浓度为 50mg/m³ 时为穿透时间。本发明示例性地提供了实施例 1 和对比例 2 制得的吸附材料的测试结果, 具体分别见表 2 和表 3。

表 2: 不同温度和压力下 L1 的 SO₂ 吸附容量

材料种类	温度	吸附容量 (mg/g)			
		常压	0.1MPa	0.2MPa	0.3MPa
L1	5℃	75	130	205	265
	15℃	72	125	195	245

	25℃	70	123	192	238
--	-----	----	-----	-----	-----

表 3：不同温度和压力下 D2 的 SO₂ 吸附容量

材料种类	温度	吸附容量 (mg/g)			
		常压	0.1MPa	0.2MPa	0.3MPa
D2	5℃	40	90	115	168
	15℃	38	85	110	152
	25℃	35	82	107	145

从表 2 和表 3 的结果对比能看出, 本发明提供的 SO₂ 吸附材料具有较高的 SO₂ 吸附容量。

同时, 从表 2 能看出, 在同一温度下, 在加压条件下, 本发明提供的吸附材料的 SO₂ 吸附容量能提高 1.7-3.5 倍; 而在同一压力条件下, 在 5-25℃ 范围内, 温度对吸附材料的 SO₂ 吸附容量无较明显影响。

测试例 3

测试以上实例制得的吸附材料的循环吸附-脱附性能。

其中, 待处理的含 SO₂ 烟气为含水蒸气的 S-Zorb 烟气, 其中 SO₂ 的体积含量为 5%, 水蒸气体积含量为 4%。

吸附条件为: 吸附温度为 20℃, 吸附空速为 400h⁻¹, 吸附压力为 0.2MPa;

吸附出口浓度为 50mg/m³ 时作为穿透时间。

吸附后在氮气条件下在 120℃ 进行脱附处理, 循环进行 30 次吸附-脱附测试。

本发明示例性地提供了 MOF-5、实施例 1 制得的吸附材料 L1 和对比例制的吸附材料 D1 的循环吸附-脱附测试结果, 具体结果如图 1 所示。

从图 1 能够看出, 本发明提供的 SO₂ 吸附材料具有优异的 SO₂

吸附能力，其吸附容量在水蒸气的存在下无明显衰减，并且具有优异的循环使用性能，经过 30 次的循环吸附-脱附测试，SO₂ 吸附容量能够保持在初始吸附容量的 85 重量%以上。而无论是 MOF-5 还是对比例 1 制备的吸附材料 D1 在循环测试过程中，其 SO₂ 吸附容量均出现非常明显的衰减。

综上，本发明提供的 SO₂ 吸附材料，具有优异的 SO₂ 吸附能力，特别在含水蒸气条件下，其吸附容量在水蒸气的存在下无明显衰减，对含水蒸气烟气中的 SO₂ 具有优异的物理吸附效果；在穿透时间内，在相同吸附条件下，SO₂ 吸附容量均高于商用活性炭和 MOFs 材料；并且本发明提供的 SO₂ 吸附材料能够通过加热脱附再生，且经过多次循环吸附-脱附后吸附容量仍保持较高水平，如 30 次的循环吸附-脱附后吸附容量保持仍能保持为初始吸附量的 85 重量%以上，具有广阔的应用前景。

以上详细描述了本发明的优选实施方式，但是，本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内，可以对本发明的技术方案进行多种简单变型，包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合，这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容，均属于本发明的保护范围。