

技术进展

过渡金属离子液相催化氧化烟气脱硫

张 玉 周集体

(大连理工大学环境科学与工程学院, 大连 116012)

摘要: 烟气脱硫技术属我国环保市场急需的关键技术。过渡金属离子液相催化氧化烟气脱硫技术可以利用产生的稀硫酸制取石膏、肥料和聚合硫酸铁等多种高附加值的副产品。阐述了烟气脱硫的反应机理、脱硫吸收液和脱硫装置, 以及吸收液酸度、温度、液气比、气速和入口浓度等因素对脱硫效率的影响。评述了金属离子的协同作用、各种工艺路线及副产物。

关键词: 过渡金属离子; 液相催化氧化; 烟气脱硫

中图分类号: X701.3

文献标识码: A

Flue gas desulfurization through liquid-phase catalytic oxidation by transition metal ions

ZHANG Yu, ZHOU Ji-ti

(School of Environmental Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: Flue gas desulfurization is a key technology urgently needed in the environmental protection market in China. Flue gas desulfurization through liquid-phase catalytic oxidation by transition metal ions can use dilute H_2SO_4 to produce many byproducts with high added value such as gypsum, fertilizer and polymeric ferric sulfate. The reaction mechanism, absorbent and facility of flue gas desulfurization were introduced. Effects of absorbent pH value, temperature, liquid/gas ratio, gas flow rate and inlet concentration on desulfurization efficiency were described. Metal ion synergistic effects, technical paths and byproducts were also analyzed.

Key words: transition metal ions; liquid-phase catalytic oxidation; flue gas desulfurization

过渡金属离子液相催化氧化烟气脱硫是利用加入溶液中的 Fe、Mn 等离子体的氧化作用催化脱除烟道气中 SO_2 的技术。 SO_2 在液相中以 HSO_3^- 和 SO_3^{2-} 等离子形式存在, 借助于 Fe、Mn 等离子较强的得电子能力, S(IV) 在溶液中被氧化为 S(VI), 从而将气态 SO_2 变为液态硫酸, 理论上不消耗金属离子, 这样既达到脱除 SO_2 的目的, 又可根据实际情况用产生的硫酸制取不同的副产物。相对于通常的石灰-石膏湿法烟气脱硫而言, 这一方法不产生固体废物, 无二次污染, 是一种绿色烟气脱硫工艺; 而且可得到附加值较高的副产物, 降低了脱硫成本。由于传统脱硫方法的设备费用和运行费用均很高, 我国经济实力有限, 这一方法对于我国烟气脱硫工程的普遍实施更有实际意义。

1 反应机理

过渡金属离子液相催化氧化烟气脱硫过程是一个涉及到气液间传质、液相中发生氧化-还原反应及催化氧化反应的影响因素众多、复杂的过程。

国内外众多的研究者对过渡金属离子液相催化氧化 SO_2 的机理进行了广泛而深入的研究, 由于此过程涉及复杂的化学反应, 而且研究者的实验条件不同, 所以得出的反应机理相差很大, 但很多研究者认为该过程涉及到一系列激烈的链反应。

Huss 等^[1]认为 Mn(II) 离子液相催化氧化 SO_2 过程中无价态变化, 通过与 HSO_3^- 离子形成中间络合物引发反应, 他们也提出了类似的 Fe(II) 催化氧化 SO_2 的反应机理。马升平等人根据量子化学的

收稿日期: 2001-07-23

作者简介: 张玉, 男, 1973 年生, 博士生, 主要从事大气污染控制特别是烟气治理方面的研究; 周集体, 男, 1956 年生, 硕士, 教授, 博士生导师, 大连理工大学环境工程学院副院长、环境工程研究设计所副所长, 主要从事水污染治理、大气污染治理以及环境生物工程方面的研究。

EHMO 的计算结果,由绘制的反应阶段的体系能量曲线比较,认为锰离子是与 HSO_3^- 生成中间络合物来诱发反应的^[2]。沈迪新等^[3]通过对反应规律的研究也得到了相同的结论。

2 脱硫吸收液

Huss 等人^[4]对第四周期的过渡金属离子催化活性的比较表明:在低 pH 条件下只有铁离子和锰离子对 S(IV) 具有很好的催化活性,Fe(III) 比 Fe(II) 的活性大,Sc(III)、Ti(III)、V(III)、Co(II)、Cr(III)、Ni(II)、Cu(II)、Zn(II) 等实际上没有加速反应;马升平用扩展的 Hickel 理论计算了某些过渡金属离子的 EHMO,证明了 Huss 等人的结论^[2]。

由于过渡金属离子浓度影响氧化反应速度和氧的吸收速率,催化剂浓度严重影响脱硫效率。王高法^[5]研究了 Fe^{2+} 质量浓度为 3~18 g/L 时的脱硫效果,发现当吸收液中 Fe^{2+} 质量浓度为 3 g/L 时脱硫效率最高,质量浓度为 9 g/L 时脱硫效率最低。孙佩石等^[6]在实验中观察到 Mn^{2+} 的质量分数由 0.18% 增大到 0.36% 时,脱硫效率由 63% 降为 60%;而增大到 1.08% 时,脱硫效率仅下降不足 1%; Fe^{2+} 的质量分数由 0.37% 增大到 1.11% 时,脱硫效率由 64% 降为 55%, Zn^{2+} 的质量分数由 0.2% 增大到 0.4% 时,脱硫效率由 65% 降为 58%,而增大到 1.2% 时,脱硫效率几乎不变。马双忱等^[7]在研究中发现,当 Fe^{3+} 浓度由 0 增加到 0.01 mol/L,脱硫、脱硝率迅速增加;而由 0.01 mol/L 增加到 0.1 mol/L,脱硫、脱硝率增幅很小。由此可见,为保持较高的脱硫率和降低脱硫成本应选取催化剂浓度较低的吸收液脱硫,许多研究者采用的催化剂离子浓度为 0.005~0.1 mol/L^[3,8~10],最高仅为 0.24 mol/L (13.44 g/L)^[11]。

另外,范貌宏等^[12]将聚合硫酸铁作为液相催化氧化烟气脱硫的副产物,使用了总铁质量分数为 7% 的硫酸亚铁溶液,在其实验条件下,脱硫率可达 99% 以上。由其结果可见,高催化剂浓度吸收液催化氧化脱硫也可取得满意的效果。

3 脱硫装置

过渡金属液相催化氧化烟气脱硫过程包含气液两相间的传质,脱硫装置影响气液接触状况及动力消耗,因而在一定程度上脱硫装置影响了该方法的脱硫效果和脱硫成本,研究者采用多种类型的吸收装置进行了研究。

在实验室小试中,研究者一般采用具有多孔玻璃板的鼓泡吸收瓶。沈迪新等^[3]的实验表明,在 Mn^{2+} 存在条件下,脱硫效率在 85% 以上;马双忱等^[7]控制一定条件脱除了 90% 的 SO_2 和 50% 左右的 NO_x ;范貌宏等^[12]采用填料塔进行 FeSO_4 水溶液烟气脱硫,选用空塔气速为 0.5 m/s,处理含 SO_2 质量浓度为 1 430~4 290 mg/m³ 的烟气的脱硫效率可接近 100%,但没有提及设备压降。

在扩大实验和工业应用中,研究者一般采用板式塔和填料塔。陈昭琼等^[13]采用筛板塔进行了锰离子催化氧化脱除烟气中 SO_2 的研究,在气体体积流量 2.5 m³/h,塔内压降 784 Pa,模拟烟气中 SO_2 含量为 4 500 mg/m³ 时,连续运行脱硫率可达 80% 以上。许多研究者采用了穿流式筛板塔,比如孙佩石等^[14]在气体体积流量 8~11 m³/h, SO_2 体积分数 0.1%~0.2%,全塔压力降 799.8~1 333.0 Pa 的条件下,采用几种金属离子最优配比的混合吸收液,得到质量分数为 6% 的 H_2SO_4 ,对 SO_2 的净化效率可达 70% 以上;宁平等^[15]对冶炼厂 SO_2 液相催化氧化扩大实验研究中,其单板脱硫效率达 50% 以上,并可以得到质量分数为 16% 的 H_2SO_4 ;张文俊等^[10]在烟气体积流量为 1 000 m³/h 的脱硫热态实验研究中,控制空塔气速为 1.5~2.5 m/s,其脱硫效率最高可达 69%,全塔压降仅 500~600 Pa;当烟气体积流量为 1 400 m³/h 时,全塔压降小于 1 300 Pa。陈昭琼等^[9]在含 Mn^{2+} 的水溶液吸收 SO_2 的扩大实验中,采用了由旋风水膜和两块旋流塔板组成的二级脱硫除尘器,该设备在处理 SO_2 含量为 2 000~3 000 mg/m³ 的烟气时,最佳条件下的脱硫效率为 73% 左右,系统压降为 1 568 Pa。日本北陆电力公司富山电站(Hokuriku Electr Power Co)使用千代田公司(Chiyoda Chem Eng & Constr Co)的 CT-101 工艺进行烟气脱硫时采用了填料塔^[16],对含 SO_2 体积分数为 4.5×10^{-4} 的烟气的脱硫效率达到了 90%。

相对而言,鼓泡反应器由于阻力损失很大,处理能力小,不宜工业应用,一般只用于实验室研究。板式塔和填料塔由于具有处理能力大、压降损失小等优点,均可以在实际中应用。但由于存在板式塔液气比范围小和填料塔易发生堵塞且对液体喷淋量有要求等不足,今后应使用其他湿式脱硫方法曾选用的格栅塔、液柱塔、喷淋塔等装置进行实验,同时加大设备开发力度,尽快推出新的气液接触效果好、处理能力大、阻力损失小的脱硫设备,使过渡金属离子

液相催化法烟气脱硫具有比其他湿式脱硫方法更大的竞争力。

4 影响因素

4.1 吸收液 pH 值

由 Huss 等人^[1]提出的反应机理可知, HSO_3^- 诱发了链反应的进行,而在 pH 为 3~6 的溶液中 S(IV) 主要以 HSO_3^- 形式存在。由于在脱硫过程中不断产生硫酸,随着反应的进行,吸收液 pH 值不断降低,脱硫率逐步下降,许多研究者使用石灰(石灰石)^[9,14]、氨气^[11,17~18]、氨水^[9]和 NaAlO_2 ^[12] 来中和产生的硫酸,将吸收液的 pH 值控制在 4~7,保持了较高的脱硫率。

但是有一些学者将稀硫酸作为副产物,检验了高酸度下的脱硫效果。王高法^[5]研究发现,吸收液的 H^+ 浓度控制在 0.5~2.0 mol/L 时,对烟气脱硫效果较好;当 H^+ 浓度大于 2 mol/L 时,脱硫效果下降;当 H^+ 浓度控制在 1 mol/L 左右时,脱硫效果最佳。宁平等^[15]认为, H^+ 浓度对 SO_2 吸收效率的影响可分为物理吸收、催化氧化和催化失效等 3 个阶段,不同的吸收阶段,随 H^+ 浓度的变化, SO_2 吸收效率呈现出不同的变化趋势,在 Fe^{2+} 催化作用下,其得到了质量分数为 16% 的硫酸,单板脱硫率维持在 50% 以上。孙佩石等^[6]对混合离子吸收液脱硫实验表明,随硫酸浓度增大,脱硫效率降低,但吸收液中硫酸质量分数达到 20% 时,脱硫效率仍可达 85% 以上。

4.2 温度

温度对脱硫率具有两方面的影响,温度升高,一方面 SO_2 在溶液中溶解度下降,对脱硫不利,另一方面,使反应速率和传质速率增加,有利于脱硫,因此存在温度的极值点。沈迪新等^[3]研究发现,在 15~60℃ 范围内, SO_2 吸收率差别不大;超过 60℃, SO_2 吸收率急剧下降。杨存金等^[8]的实验结果显示,在 18~60℃ 范围内, SO_2 吸收率缓慢上升;超过 60℃, SO_2 吸收率呈下降趋势。张汉杰^[11]认为,温度小于 60℃,反应过程受动力学控制,反应温度升高,脱硫率增加,制酸量增多;超过 60℃,反应过程受液膜控制,反应温度升高, SO_2 溶解度减小,脱硫率降低,制酸量减少,并认为 60℃ 为试验最佳温度。由以上结果可以看出,在温度较低时(20~60℃),脱硫率缓慢升高或基本不变;当超过 60℃ 时,脱硫率存在下降的趋势,所以吸收温度应控制在 60℃ 左右。

4.3 液气比

对气液吸收而言,液气比是一个重要参数,它影响到吸收效果、设备费用和操作费用。由于研究者采用的设备差别很大,所以液气比数值相差很大。采用各类板式塔的研究者^[6,9,10,13~15,17]一般将液气比控制在 0.5~4.0 L/m³;而日本北陆电力公司富山电站采用千代田公司 CT-101 工艺,使用填料塔脱硫,其液气比为 33.7 L/m³^[16]。由于填料塔和板式塔具有各自的优缺点,所以实际应用中应综合考虑,根据所选设备的类型确定合适的液气比。

4.4 气速

气速影响气液接触状况和接触时间,从而影响脱硫效果,使用不同的脱硫设备,气速差别很大。研究者在使用填料吸收塔和筛板塔时,气速控制在 0.5~2.5 m/s^[6,8,10,12],而陈昭琼等在使用旋流板塔时气速达到 13 m/s^[9],在工业应用中应根据所选设备从脱硫效率和脱硫成本两方面加以选择。

4.5 SO_2 入口浓度

许多研究表明,脱硫率随 SO_2 入口浓度增大而降低^[3,9,14,18]。但是增大 SO_2 入口浓度会在单位时间内产生更多的酸,增加了副产物的单位产量,从而在一定程度上降低了脱硫成本。研究者通过对 SO_2 含量从几千到几万 mg/m³ 的烟气脱硫实验发现,用过渡金属离子液相催化氧化法脱硫均可取得满意的结果。

5 各种金属离子的协同作用

研究者对各种金属离子间的协同作用的研究结果差别较大。一些研究结果表明痕量的铜离子存在可完全抑制任何浓度的锰离子的催化作用,对 Fe^{3+} 的催化作用没有影响,而 Fe^{3+} 对 Mn^{2+} 催化具有促进作用。而另外的研究表明, Fe^{3+} 对锰离子催化具有明显的抑制作用。马双忱等^[7]研究发现, Fe-Mn 系统对 SO_2 的催化氧化具有明显的正协同效应,其他研究者^[6,8]也得出了混合离子吸收液脱硫效果好于用单离子催化剂脱硫的结论。还有一些研究者发现 Fe(II) 对 Mn(II) 催化作用的影响与实验条件密切相关。宁平等^[19]研究表明, Fe(II) 作主催化剂时,锰、铜、钴离子均对 Fe(II) 的催化起促进作用,其中锰离子的促进效果最明显。由以上结果可见,不同种离子间是否具有协同作用、具有正协同效应还是负协同效应是由离子的种类、相对浓度等因素决定的。

6 工艺路线及副产物

在研究过渡金属离子液相催化氧化烟气脱硫时,研究者从不同的角度出发,在脱硫的同时生产不同的副产物,从而开发出数种工艺路线。

除日本千代田公司开发的 CT-101 烟气脱硫技术^[20]以及陈昭琼等^[13]采用廉价的石灰石(石灰)中和吸收过程中产生的硫酸,将石膏作为脱硫的副产物的工艺路线外,很多研究者直接将达到一定浓度的稀硫酸作为脱硫中间副产物,用于冶炼烟气制酸等其他用途,以达到回收硫的目的。

孙佩石等^[6]在低浓度 SO₂ 冶炼烟气的液相催化法净化处理研究时发现,当吸收液中硫酸的质量分数达到 20% 时,SO₂ 净化效率可达 85% 以上,其将得到的质量分数为 10% ~ 20% 稀硫酸作为脱硫副产物,认为可将其作为补充水加入冶炼烟气制酸的生产系统;或将其用作湿法冶金操作的浸取液,从而使该脱硫工艺更适用于没有烟气制酸系统的中小型有色金属冶炼厂。

王高法^[5]将 Fe²⁺ 液相催化氧化处理石煤提钒烟气中副产的 H⁺ 浓度大于 1 mol/L 的稀硫酸作为酸法提钒浸出渣的洗液,或将制得的稀硫酸中加入浓硫酸,经加热后用作钠法水浸钒渣堆浸的喷淋液,从而达到降低脱硫成本的目的,又降低了石煤提钒的生产成本。

有些研究者将生产复合肥作为脱硫的副产物而确定了工艺路线。张汉杰^[11]鉴于我国氨产量大,而 N-P 复合肥又严重失调的状况,在研究过渡金属离子液相催化氧化烟气脱硫时,将 N-P 复合肥作为脱硫副产物。其研究表明:用催化氧化制得质量分数为 4% 的稀硫酸分解含 P₂O₅ 质量分数为 33% 的磷矿粉,P₂O₅ 的萃取率达 80% 以上,用此萃取液加氨水在其实验条件下,脱硫效率可达 95% 以上。宁平等^[17,19]使用多种过渡金属离子作为 SO₂ 液相催化氧化的复合型催化剂,通过加入氨气使脱硫在中性条件下进行,在脱硫的同时得到了多系列、多品种、多功效、集药效、肥效、生长素作用为一体的多效复合肥料。在 SO₂ 吸收率大于 95% 时,以某种离子作主催化剂,其他作物营养元素作助催化剂,生成 3 种不同类型的新型复肥,所得产品中有效元素成分比例达到或基本达到复肥的有关标准要求。

还有些学者为了提高副产物的附加值,进一步降低脱硫成本,将硫酸亚铁和聚合硫酸铁作为脱硫的副产物。杨德俊等人^[21]采用废铁屑加水在催化

剂存在下吸收烟气中的 SO₂,生成了有广泛用途的硫酸亚铁。范貌宏等^[12]以 FeSO₄·7H₂O 为吸收剂,用烟气中的 SO₂ 作原料合成高效无机高分子絮凝剂聚合硫酸铁,从而克服了石灰法脱硫效率低,副产品无市场等缺点,走出了以废制铁,变废为宝的新路子。

以上几种工艺路线各具特色,在达到较高脱硫率的同时,回收硫资源,生成副产品。比较而言,除不宜采用将石膏作为副产物的工艺外,其他工艺路线在我国均有一定应用空间。在缺少硫酸生产厂家的地区,可以考虑直接将稀硫酸作为中间副产物的工艺路线;在氨源丰富及复合肥用量大的地区,利用加氨中和产生的稀硫酸生产复合肥是一种较好的脱硫工艺,但要注意反应中氨挥发损失的问题;而水处理剂在我国任何地方均有很大需求,将硫酸亚铁和聚合硫酸铁作为脱硫的副产物的工艺路线不受各种因素限制,在脱硫的同时,生产出市场需求的产品,降低了脱硫成本,而且如果用铁屑作脱硫剂生产水处理剂,则可达达到综合处理废铁屑、烟气中 SO₂ 和生活污水的目的,更具有开发和应用前景。

参考文献

- [1] Huss A, Llm P K Jr, Eckert C A. Oxidation of aqueous sulfur dioxide. 2. High-pressure studies and proposed reaction mechanisms[J]. J Phys Chem, 1982, 86(21): 4229 ~ 4233
- [2] 王健. SO₂ 吸收过程强化剂的研究[D]. 昆明: 昆明工学院, 1985
- [3] 沈迪新, 何占元, 王玉荣. 液相催化氧化吸收烟气中 SO₂ 的研究[J]. 环境化学, 1993, 12(2): 99 ~ 103
- [4] Huss A, Llm P K Jr, Eckert C A. Oxidation of aqueous sulfur dioxide. 1. Homogeneous manganese(II) and iron(II) catalysis at low pH[J]. J Phys Chem, 1982, 86(21): 4224 ~ 4228
- [5] 王高法. 石煤提钒的烟气处理与利用[J]. 煤炭加工与综合利用, 1993(4): 45 ~ 47
- [6] 孙佩石, 宁平, 宋文彪. 低浓度 SO₂ 冶炼烟气的液相催化法净化处理研究[J]. 环境科学, 1996, 17(4): 4 ~ 6
- [7] 马双忱, 赵毅, 郑福玲, 等. 液相催化氧化脱除烟道气中 SO₂ 和 NO_x 的研究[J]. 中国环境科学, 2001, 21(1): 33 ~ 37
- [8] 杨存金, 张文俊, 赖印和, 等. 锰-铁离子催化氧化法脱除烟气中二氧化硫的研究[J]. 安全, 1997(2): 2 ~ 4
- [9] 陈昭琼, 童志权. 用液相催化法和脱硫除尘器脱除烟气中 SO₂ [J]. 中国环境科学, 1994, 14(6): 452 ~ 455
- [10] 张文俊, 杨存金, 邓九兴, 等. 液相催化氧化法烟气脱硫热态试验[J]. 中国环境监测, 1999, 15(2): 12 ~ 15
- [11] 张汉杰. 湿法烟气脱硫副产 N-P 复合肥的可行性研究[J]. 环境污染与防治, 1994, 16(2): 16 ~ 17, 15
- [12] 范貌宏, 庄亚辉. FeSO₄ 水溶液吸收脱硫及其影响因素的研究[J]. 环境科学, 1998, 19(1): 5 ~ 8

(下转第 20 页)

微乳液法、水解法、喷雾热解法、水热法等。沉淀法在纳米粉体的制备中得到了广泛应用,它的特点是原料易得、过程简单,可大批量生产,但易混入杂质,同时分离也较麻烦;溶胶-凝胶法的特点是合成温度低、产物纯度高、粒径分布窄,尤其适合于制备粒径在几十纳米以下的超细粉体,缺点是产物的烧结性能较差、粒子的团聚现象突出;微乳液法,也称反胶团法,是近年来发展起来的一种制备纳米粉体的方法,此法的优点是设备简单、适应面广,但微乳液的可控制备难度较大;水解法可分为无机盐水解法和金属醇盐水解法两类,其中尤以金属醇盐水解法居多,特点是工艺简单、过程易控、产物纯度高、粒径小、分散好、可大规模生产^[8],不足之处是金属醇盐原料成本较高;喷雾热解法简称 SP 法(spray pyrolysis),又称喷雾焙烧法或溶液蒸发分解法,其特点是采用液相物质为前驱体,通过喷雾热解过程直接得到最终产物,不需过滤、洗涤、干燥、烧结等过程,因此产品纯度高、分散性好、粒度均匀可控,尤其适合于制备多组分复合超细纳米粉体,但存在原料成本高、能耗大等问题;水热法是近年来发展起来的一种制备纳米粉体的方法,主要用于常温、常压下难以反应的体系,尤其是电子及功能陶瓷粉体的制备,该法对设备的要求较高。

2 液相化学法制备纳米粉体的研究进展

2.1 方法的改进与完善

各种液相化学制备法都有其优点和缺点,为此人们做了不少工作来加以改进和完善,以期用快速简便的方法制备高分散纳米粉体。譬如:杨昆山等^[9]在合成 PbTiO_3 纳米颗粒的共沉淀体系中加入表面活性剂,在沉淀颗粒表面形成可阻止粒子团聚的保护层,从而制备出粒径分布窄、分散性较好的 PbTiO_3 纳米粉体;而刘杏芹等^[10]以无机盐代替传统有机原料,用溶胶-凝胶法制备出平均粒径为 2~3

nm 的 SnO_2 纳米晶粒,克服了有机原料成本高、毒性大且反应时间长等缺点;Nagano 等^[11]把等离子体技术与喷雾热解过程结合起来,成功合成出 La_2NiO_4 等纳米粉体,既加快了反应速率,又使得粒度细、分布均匀;Wang 等^[12]以乙醇等非水溶剂为反应介质,在高温、高压条件下制备出平均粒径为 7 nm 的窄分布立方晶型 CeO_2 球状颗粒,探索出利用溶剂热制备纳米粉体的新途径。另外,潘庆谊及陈振华等人^[13,14]还分别从表面活性剂、助剂和醇盐的合理选择及工艺条件的精确控制方面对微乳液法和醇盐水解法进行了改进和完善。

2.2 技术的组合与创新

为了使液相化学法在技术经济上更具竞争力,许多研究者经过不断探索,成功地进行了一些技术上的组合和创新,取得了明显效果。譬如:为了控制粒径和形貌相继出现了模板法和螯(络)合物分解法。

模板法的原理是利用多孔玻璃、沸石分子筛、大孔离子交换树脂等结构基质具有的特有孔道或笼状结构,通过一系列反应制得一定形貌及粒径的纳米粒子,如 Wang 等^[15]将 Na-Y 型沸石与 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液混合,离子交换后形成 Cd-Y 型沸石,经干燥后与 H_2S 气体反应,在分子筛八面体沸石笼中生成特定形状及粒径的超细 CdS 纳米粉体。

而螯(络)合物分解法的原理是金属离子与 NH_3 、乙二胺四乙酸等配体形成常温稳定的螯(络)合物,在适宜的温度和 pH 值时,螯(络)合物被破坏,金属离子重新释放出来,与溶液中的 OH^- 离子及外加沉淀剂、氧化剂(H_2O_2 、 O_2 等)作用生成不溶性的金属氧化物、氢氧化物、盐等沉淀物,进一步处理可得纳米粒子,如赵振国等^[16]以氨水、乙二胺四乙酸二钠和巯基丙酸钠为原料,用螯(络)合物分解法制备出了具有一定粒径和形状的 ZnO 纳米粉体。

为了加快反应速度、改善团聚行为,又相继出现

(上接第 18 页)

- [13] 陈昭琼,童志权. 锰离子催化氧化脱除烟气中 SO_2 的研究[J]. 环境科学, 1995, 16(3): 32~34
- [14] 孙佩石, 宁平. 几种金属离子液相催化氧化 SO_2 研究[J]. 硫酸工业, 1989(5): 38~42
- [15] 宁平, 孙佩石, 宋文彪. 冶炼厂 SO_2 烟气化学催化吸收扩大实验研究[J]. 环境科学, 1997, 18(4): 45~48
- [16] 里森费尔德 F C, 科耳 L(美). 气体净化[M]. 沈余生等译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1982
- [17] 宁平, 宋文彪, 孙佩石. 液相催化氧化低浓度 SO_2 废气生产多效复肥研究[J]. 昆明工学院学报, 1991, 16(2): 51~56
- [18] 王鸿良, 宋文彪, 王家驹. 液相催化氧化: 氨中和法处理低浓度 SO_2 的研究[J]. 昆明工学院学报, 1992, 17(4): 84~87
- [19] 宁平, 宋文彪, 孙佩石. 液相催化氧化净化低浓度 SO_2 生产复肥研究[J]. 环境科学, 1991, 12(5): 10~14
- [20] 马广大. 大气污染控制工程[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1985
- [21] 杨德俊, 韩宝晋, 段辉富, 等. 烟气脱硫新方法及其装置[P]. CN, 1073613A. 1993-06-30 完