

科研与开发

Fe²⁺ 液相催化氧化脱除烟气中 SO₂

张 玉¹ 周集体¹ 王一鸥²

(1. 大连理工大学环境科学与工程学院, 大连 116012; 2. 辽宁省环境科学研究院, 沈阳 110031)

摘要:提出了一种烟气脱硫新工艺。实验选用水作脱硫剂,在只以 Fe 为催化剂的条件下进行。加入吸收液槽中的铁屑可与脱硫产生的稀硫酸进行反应,不仅可维持较高的吸收液 pH 值,而且产生的 Fe²⁺ 引发了液相催化氧化 SO₂ 反应。连续运行实验结果表明脱硫过程在不同阶段分别受 SO₂ 溶解、Fe²⁺ 液相催化氧化 SO₂ 反应、气相中 SO₂ 扩散和铁屑与酸反应控制。吸收液中 Fe²⁺ 质量浓度的变化和初始 Fe²⁺ 质量浓度对脱硫率及吸收液 pH 值影响显示,可直接由清水制取高浓度硫酸亚铁溶液。实验还调查了 SO₂ 入口质量浓度、液/气比、空塔/气速和吸收温度对脱硫率和吸收液 pH 值的影响。

关键词: Fe²⁺; 液相催化氧化; SO₂; 铁屑

中图分类号: X701.3

文献标识码: A

Removal of sulfur dioxide from flue gas by aqueous Fe²⁺ catalytic oxidation

ZHANG Yu¹, ZHOU Ji-ti¹, WANG Yi-ou²

(1. School of Environmental Science and Engineering, Dalian University Of Technology, Dalian 116012, China;

2. Liaoning Research Academy of Environmental Science, Shenyang 110031, China)

Abstract: A new desulfurization process for flue gas is put forward. Water is used to remove sulfur dioxide with Fe as the only catalyst. Scrap iron deposited in absorbent tank reacts with dilute H₂SO₄ produced during SO₂ absorption, which not only maintains higher absorbent pH value, but also boosts SO₂ oxidation reaction by aqueous Fe²⁺ catalyst. Continuous experiments show that desulfurization process is dominated by SO₂ dissolution, SO₂ oxidation by aqueous Fe²⁺ catalyst, SO₂ diffusion and the reaction of scrap iron with dilute H₂SO₄ respectively in different stages. Changing of Fe²⁺ mass concentration in absorbent with time and influence of initial Fe²⁺ mass concentration on SO₂ removal efficiency and pH value of absorbent solution indicate that high concentration of FeSO₄ can be gotten from water. SO₂ inlet mass concentration, liquid-gas ratio, superficial gas speed and absorption temperature are studied as factors affecting efficiency of sulfur dioxide removal from flue gas and pH value of absorbent solution.

Key words: Fe²⁺; aqueous catalytic oxidation; SO₂; scrap iron

对于过渡金属离子液相催化氧化烟气脱硫,一般是采用铁、锰的亚硫酸盐或硫酸盐溶液作为脱硫剂^[1~4]。对于脱硫过程中产生的稀硫酸,有研究者直接将其作为副产品利用,但这会造成脱硫率随反应进行逐渐下降,或为保持较高的脱硫效率,通过向溶液中加入石灰石(石灰)或氨气(氨水)来同脱硫产生的稀硫酸反应以调节吸收液的 pH 值。笔者为解决该方法的酸累积问题,尝试向吸收液槽中加入铁屑来消耗脱硫产生的稀硫酸,以维持较高的吸收液 pH 值,并在不加其他催化剂条件下,采用清水作脱

硫剂,即直接将铁屑同酸反应产生的 Fe²⁺ 作为催化剂,引发液相催化氧化 SO₂ 反应进行,来获得较高的脱硫率。通过连续运行实验分析脱硫过程的传质-反应机理,验证直接由清水制取高浓度硫酸亚铁的可行性,并研究 SO₂ 入口质量浓度、液气比、空塔气速和吸收温度对脱硫率和吸收液 pH 值的影响。

1 实验部分

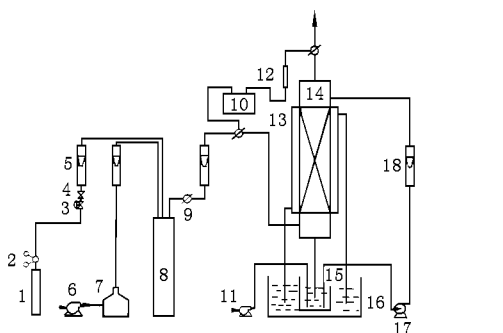
1.1 实验装置和流程

实验采用 $\Phi 40 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 填料吸收塔,塔体由

收稿日期: 2002-04-25

作者简介: 张玉,男,1973 年生,博士生;周集体,男,1956 年生,硕士,博导,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。

有机玻璃制成,内装陶瓷拉西环,有效填料高度为280 mm,实验装置如图1所示。本实验使用的模拟烟气由40% SO_2 标准气和空气配制而成,实验所用吸收剂为自来水,并向吸收液槽加入足量铁屑,鼓空气操作。实验时模拟烟气经缓冲罐混合均匀后,由吸收塔底部进入与由塔上部流下的吸收液逆流接触,发生催化氧化反应后由吸收塔上部排空,吸收液由塔底部进入吸收液槽,同铁屑反应后由磁力泵打入吸收塔循环使用。



1— SO_2 钢瓶;2—减压阀;3—稳压阀;4—针型阀;5—气体流量计;6—空气泵;7—干燥器;8—气体缓冲罐;9—玻璃三通;10—气体检测仪;11—空气泵;12—硅胶干燥管;13—水外套;14—填料吸收塔;15—吸收液槽;16—水浴;17—磁力泵;18—液体流量计

图1 实验装置图

1.2 测量方法

进出口烟气中 SO_2 质量浓度采用 DD- SO_2 、NO-5000A 污染源 SO_2 、NO 气体检测仪(长春大禹环保工程技术有限责任公司)测定。吸收液 pH 值由 pH 值 S-25 型酸度计(上海伟业仪器厂)测定。吸收液中 Fe^{2+} 质量浓度采用分光光度法测定。

2 结果与讨论

2.1 连续运行实验

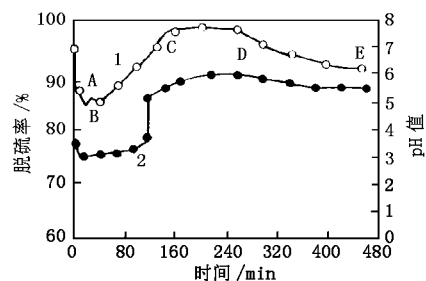
2.1.1 脱硫率和吸收液 pH 值随时间的变化及过程传质-反应机理分析

实验在 SO_2 入口质量浓度 2860 mg/m^3 , 吸收温度 40°C , 空塔气速 0.15 m/s , 液气比 20 L/m^3 条件下进行,测定了脱硫率、吸收液槽中吸收液 pH 值随反应时间的变化,结果由图2所示。

由图2可见,脱硫率的变化可以明显的分为4段,而吸收液 pH 值的变化与脱硫率的变化几乎是同步的。对各个阶段传质-反应机理分析如下:

(1)AB段 吸收液 pH 值迅速降低,反应开始2 min后吸收液 pH 值由6.95左右降到3.41,这一阶

段仅为纯粹的物理吸收, SO_2 溶解造成吸收液 pH 值迅速降低,脱硫率由于吸收剂酸度增加也迅速降低,该阶段受 SO_2 在吸收剂中溶解的液膜控制。



1—脱硫率随时间变化;2—吸收液 pH 值随时间变化

图2 脱硫率和吸收液 pH 值随时间的变化

(2)BC段 吸收液 pH 值初期基本保持稳定,100 min 内仅由2.93升高到3.39,后在接近C点处突然升高,在10 min 内由3.39升高到5.08。脱硫得到的稀硫酸一经产生即同铁屑作用,而且也可将AB段积累的少部分酸消耗掉,脱硫率逐步升高说明该阶段产生的 Fe^{2+} 已促进液相催化氧化 SO_2 反应发生,但此时 Fe^{2+} 浓度较小,吸收液 pH 值较低,液相催化氧化 SO_2 反应不够活跃,为主要控制步骤。在C点附近吸收液 pH 值突然升高,说明液相催化氧化 SO_2 的反应非常活跃,刺激铁屑与稀硫酸反应,将AB段积累的大部分酸反应掉,过程开始受气相中 SO_2 扩散的气膜控制。

(3)CD段 吸收液 pH 值基本稳定,保持在5.7~6.0, SO_2 在吸收剂中溶解、液相催化氧化 SO_2 反应和铁屑与酸的反应都很快,且酸的产量与消耗量基本相当,脱硫率保持在98%左右。气相中 SO_2 扩散的气膜控制成为主要控制步骤。

(4)DE段 吸收液 pH 值略微有些下降,但到反应8 h后吸收液 pH 值仍可达到5.48。脱硫率也有下降的趋势,但仍可达到90%以上。吸收液 pH 值下降趋势是因为吸收液 pH 值较高,铁屑与酸反应速率有所下降,长时间运行造成微弱的酸累积,所以此阶段受铁屑与酸反应速率控制。对此可以适当增加吸收液在吸收液槽中的停留时间,从而使脱硫率长期保持在较高的水平上。

另外,脱硫率同吸收液 pH 值变化的对应关系,可以由 SO_2 - H_2O 系的热力学性质^[5]和 Huss 等人关于 Fe^{2+} 液相催化氧化 SO_2 反应机理^[6]解释: SO_2 在水中溶解时,pH 值为4~6时主要以 HSO_3^- 形式存

在,而 Huss 机理认为 HSO_3^- 作为引发剂促进了脱硫过程中一系列激烈的链反应发生。本实验在 AB 段,由于吸收液中没有 Fe^{2+} 存在, SO_2 脱除仅为纯粹的物理吸收,吸收液 pH 值迅速降低,脱硫率也迅速降低;在 BC 段,吸收液中开始有 Fe^{2+} 存在,但浓度较小,且初期吸收液 pH 值仅在 3 左右, SO_2 水解产生的 HSO_3^- 摩尔分数较小,液相催化氧化 SO_2 的反应速率较小,随着反应进行吸收液中 Fe^{2+} 浓度增加,促进了液相催化氧化 SO_2 反应,脱硫率逐步上升。在接近 C 点处,吸收液 pH 值突然升高达到 5 以上,液相催化氧化 SO_2 反应速率接近极大值;在 CD 段,吸收液 pH 值为 5.7 ~ 6.0, SO_2 水解产生的 HSO_3^- 摩尔分数接近 1,液相催化氧化 SO_2 反应速率达到极大值,脱硫率也稳定在高水平;在 DE 段,吸收液 pH 值虽然有下降的趋势,但仍可保持在 5.5 左右, HSO_3^- 仍为 SO_2 吸收后在溶液中的主要存在形式,所以脱硫率仍可达到 90% 以上。

2.1.2 吸收液 Fe^{2+} 质量浓度随时间的变化及清水制取高浓度 FeSO_4 溶液的可行性

在连续运行实验中测定了吸收液 Fe^{2+} 质量浓度随时间的变化,结果如图 3 所示。

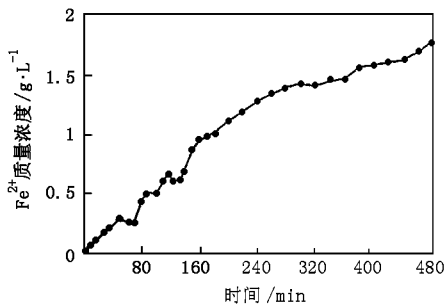


图 3 吸收液 Fe^{2+} 质量浓度随时间的变化

表 1 脱硫率和吸收液 pH 值随初始 Fe^{2+} 质量浓度的变化

Fe^{2+} 质量浓度 / $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	脱硫率 / %	吸收液 pH 值
5.6	100	5.42
11.2	99.9	5.36
22.4	99.9	5.28
33.6	98.8	5.06
44.8	98.3	4.92
56	96.4	4.85
67.2	95.5	4.73
78.4	94.8	4.69

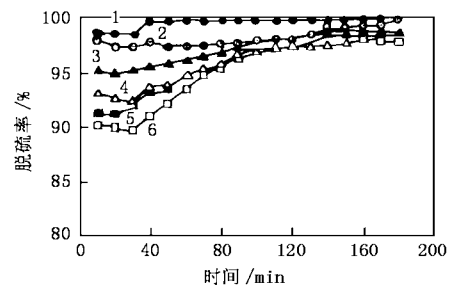
由图 3 可见,铁屑可不断转化变为 Fe^{2+} 进入吸收液中,通过另外的改变吸收液初始 Fe^{2+} 质量浓度

对脱硫率和吸收液 pH 值影响实验(结果见表 1),发现在保持较高脱硫率(高 Fe^{2+} 浓度下, Fe^{2+} 浓度升高脱硫率降低,这与低 Fe^{2+} 浓度时不同)。同时可由低浓度 FeSO_4 溶液生产高浓度 FeSO_4 溶液,因此可选用清水作脱硫剂,向吸收液槽中加入铁屑不断消耗脱硫产生的稀硫酸制取高浓度 FeSO_4 溶液。

2.2 影响脱硫率和吸收液 pH 值的因素研究

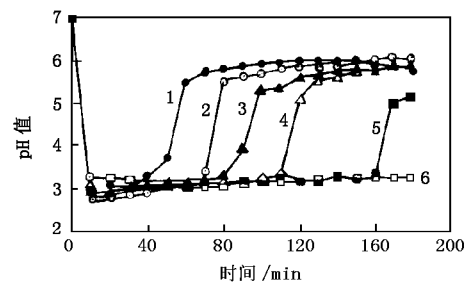
2.2.1 SO_2 入口质量浓度对脱硫率和吸收液 pH 值的影响

SO_2 入口质量浓度改变影响 SO_2 溶解的质量分数,从而影响脱硫效率和吸收液 pH 值。本实验在空塔气速 0.1m/s ,液气比 $30\text{L}/\text{m}^3$,吸收温度 40°C 条件下,研究了 SO_2 入口质量浓度为 $1\ 430 \sim 8\ 580\ \text{mg}/\text{m}^3$ 范围内脱硫率和吸收液 pH 值的变化,如图 4 和图 5 所示。



1—1 430 mg/m^3 ; 2—2 860 mg/m^3 ; 3—4 290 mg/m^3 ; 4—5 720 mg/m^3 ; 5—7 150 mg/m^3 ; 6—8 580 mg/m^3

图 4 SO_2 入口质量浓度对脱硫率的影响



1—8 580 mg/m^3 ; 2—7 150 mg/m^3 ; 3—5 720 mg/m^3 ; 4—4 290 mg/m^3 ; 5—2 860 mg/m^3 ; 6—1 430 mg/m^3

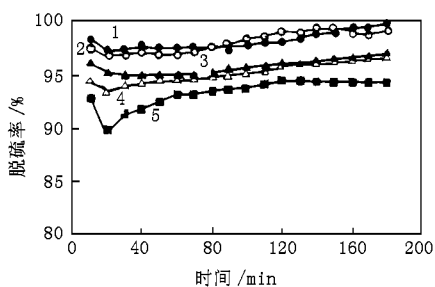
图 5 SO_2 入口质量浓度对吸收液 pH 值的影响

由图 4 可见, SO_2 入口质量浓度增大脱硫率降低,反应初期相差较大,随反应进行脱硫率差别减小,达到稳定时脱硫率均保持在 98% 左右。这是因为反应初期铁屑反应产生的 Fe^{2+} 浓度较小,液相催化氧化 SO_2 反应速率较小,脱硫率受 SO_2 物理溶解影响较大, SO_2 入口质量浓度增大, SO_2 溶解的质量

分数减小造成脱硫率下降,而随反应进行,吸收液中Fe²⁺浓度逐渐增大,液相催化氧化SO₂反应变得活跃起来,SO₂溶解阻力很小,溶解对SO₂入口质量浓度不敏感,脱硫率差别减小。由图5也可发现吸收液pH值受SO₂入口质量浓度影响较大:SO₂入口质量浓度增大,吸收液pH值发生突然升高所需时间缩短;而SO₂入口质量浓度为1430 mg/m³时,在实验的180 min内没有观察到吸收液pH值突然升高的现象。这是由于SO₂入口质量浓度增大,单位时间酸产量增大,刺激铁屑同酸的反应,加快了消耗反应初期积累的酸,从而使吸收液pH值突然升高时间缩短。

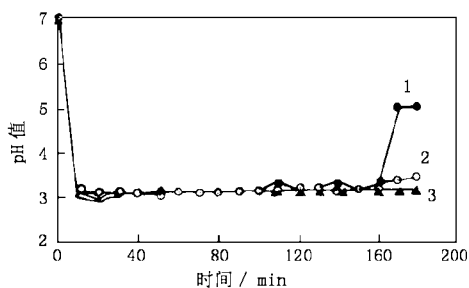
2.2.2 液气比对脱硫率和吸收液pH值的影响

改变液气比会影响气液接触状况,从而影响脱硫率。本实验在SO₂入口质量浓度2860 mg/m³,空塔气速0.1 m/s,吸收温度40℃条件下,研究了液气比在10~30 L/m³范围脱硫率和吸收液pH值的变化,如图6和图7所示。



1—30 L/m³;2—25 L/m³;3—20 L/m³;4—15 L/m³;5—10 L/m³

图6 液气比对脱硫率的影响



1—30 L/m³;2—25 L/m³;3—20、15、10 L/m³

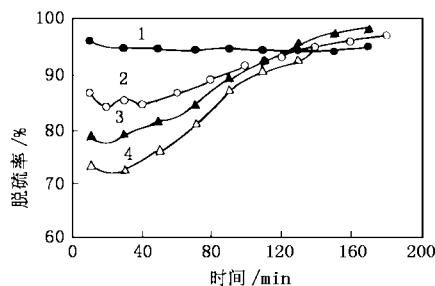
图7 液气比对吸收液pH值的影响

由图6可见,液气比升高脱硫率增加,这是由于液气比升高,气液接触机会增加,SO₂溶解和反应更加充分。由图6还可观察到反应3 h内脱硫率变化

曲线较为平直,脱硫率仅有微小的上升。对应于图7,仅在液气比为30 L/m³时,吸收液pH值突然升高到5左右,其余液气比吸收液pH值均在3.1左右且较为稳定,这可能是由于在实验条件的液气比10~25 L/m³范围内,单位时间酸产量较小,不足以激发铁屑同酸快速反应,反应初期积累的酸没有消耗掉,使吸收液pH值保持在较低水平,此时SO₂水解产生的HSO₃⁻摩尔分数较为稳定,脱硫率也较为稳定,仅随吸收液中Fe²⁺浓度的增加而有微弱的升高。

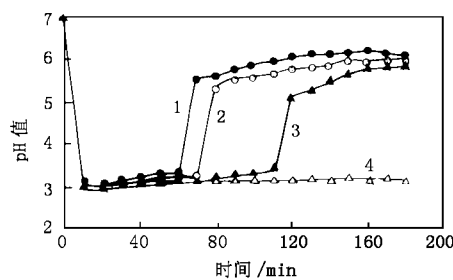
2.2.3 空塔气速对脱硫率和吸收液pH值的影响

空塔气速改变影响气体在吸收塔中的停留时间,影响SO₂溶解和反应的程度,从而影响脱硫效率。本实验在SO₂入口质量浓度2860 mg/m³,液气比20 L/m³,吸收温度40℃条件下,研究了空塔气速在0.1~0.25 m/s范围内脱硫率和吸收液pH值的变化,如图8和图9所示。



1—0.1 m/s;2—0.15 m/s;3—0.2 m/s;4—0.25 m/s

图8 空塔气速对脱硫率的影响



1—0.25 m/s;2—0.2 m/s;3—0.15 m/s;4—0.1 m/s

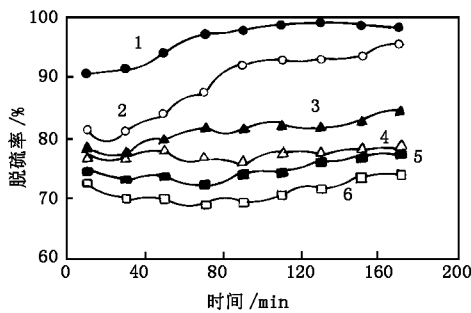
图9 空塔气速对吸收液pH值的影响

由图8可见,在反应初期脱硫率随空塔气速的增加下降较大,而在反应进行到一定程度后,空塔气速改变,脱硫率几乎不受影响。而且对单个空塔气速,脱硫率随时间的变化也有所不同,空塔气速越大反应初期脱硫率变化越明显。由图10可见,吸收液pH值受空塔气速影响较大,吸收液pH值突然升高出现的时间随空塔气速的增大而提前。由吸收液

pH 值的变化可以解释脱硫率的变化:在反应初期,吸收液 pH 值均较小,Fe²⁺ 浓度较小,液相催化氧化 SO₂ 反应不活跃,空塔气速增加,气液接触时间缩短,SO₂ 溶解和反应不充分,脱硫率下降;另一方面,空塔气速增加会造成单位时间 SO₂ 溶解量增加,酸产量增加,刺激铁屑同酸反应,单位时间吸收液中铁离子增量变大,促进液相催化氧化 SO₂ 反应,造成脱硫率随反应逐步上升。

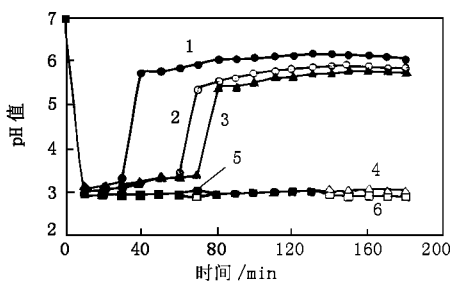
2.2.4 吸收温度对脱硫率和吸收液 pH 值影响

吸收温度改变影响 SO₂ 液膜溶解过程、Fe²⁺ 液相催化氧化 SO₂ 反应速率和铁屑同酸的反应速率,因而影响脱硫率。本实验调查 SO₂ 入口质量浓度 2 860 mg/m³,空塔气速 0.2 m/s,液气比 20 L/m³ 条件下,吸收温度在 30 ~ 80℃ 范围内脱硫率和吸收液 pH 值的变化,实验结果如图 10 和图 11 所示。



1—30℃; 2—40℃; 3—50℃; 4—60℃; 5—70℃; 6—80℃

图 10 吸收温度对脱硫率的影响



1—30℃; 2—40℃; 3—50℃; 4—60℃; 5—70℃; 6—80℃

图 11 吸收温度对吸收液 pH 值的影响

由图 10 可见,在其他条件一定时,随着吸收温度升高脱硫率下降,这是由于温度升高,SO₂ 液膜溶解过程受到抑制所致,而且也可观察到温度变化时,脱硫率随时间的变化规律有所不同:在 30 ~ 50℃ 时,反应初期脱硫率随时间而逐渐增加,一段时间后,脱硫率稳定下来,而 60 ~ 80℃ 时,脱硫率基本保持稳定,不随时间而改变。这可由吸收液 pH 值的

变化(图 11 所示)加以解释:在 30 ~ 50℃ 时,吸收液 pH 值均出现突然增大,而且随温度降低,出现时间提前。这是由于温度降低,虽然各反应速率有所降低,但 SO₂ 的液膜溶解更容易,吸收液中 HSO₃⁻ 浓度增加,促进了液相催化氧化 SO₂ 反应进行,造成反应初期脱硫率随时间逐渐增加,且单位时间酸产量增加,刺激铁屑同酸反应,吸收液 pH 值发生突跃;而 60 ~ 80℃ 时,SO₂ 液膜溶解受抑制,液相催化氧化 SO₂ 反应不活跃,铁屑同酸反应不剧烈,吸收液 pH 值保持在较低水平,脱硫率也较为稳定。

3 结论

(1) 使用清水作脱硫吸收剂是可行的,SO₂ 溶解产生的酸可以同吸收液槽中铁屑反应,产生的 Fe²⁺ 引发液相催化氧化 SO₂ 反应的发生,脱硫率和吸收液 pH 值保持在较高的水平,可由清水直接生产高浓度 FeSO₄ 溶液。

(2) 脱硫率的变化可以明显的分为 4 段,且吸收液 pH 值的变化与脱硫率的变化几乎同步。

(3) SO₂ 入口质量浓度增大脱硫率降低,反应初期相差较大,后逐渐减小,且吸收液 pH 值发生突然升高的时间缩短;液气比升高脱硫率增加,但脱硫率随时间变化不明显;空塔气速增加脱硫率下降,反应初期下降较大,后脱硫率几乎不受影响,对于单个空塔气速,气速越大反应初期脱硫率随时间的变化越明显,且吸收液 pH 值突然升高出现的时间提前;温度升高脱硫率下降,在 30 ~ 50℃ 时,反应初期脱硫率随反应进行逐渐增加,然后稳定下来,吸收液 pH 值出现突然增大,而 60 ~ 80℃ 时,脱硫率基本保持稳定,吸收液 pH 值也没有突然增大。

参考文献

- [1] 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
- [2] 张文俊,杨存金,邓九兰,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
- [3] 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
- [4] 张玉,周集体. 过渡金属离子液相催化氧化烟气脱硫[J]. 现代化工,2002,22(1):15~18,20
- [5] 张昭,彭少方. SO₂-H₂O 系的热力学及其应用[J]. 重庆环境科学,1990,12(3):12~17
- [6] Huss A, Lim P K Jr, Eckert C A. Oxidation of aqueous sulfur dioxide. 2. High-pressure studies and proposed reaction mechanisms [J]. J Ph Chem, 1982, 86(21):4229~4233