

稳定性二氧化氯脱硫技术研究

王春慧, 晋日亚, 池致超

(中北大学化工与环境学院, 山西太原 030051)

摘要: 采用稳定性二氧化氯溶液为氧化吸收液, 在填料塔中进行了气液逆流吸收操作, 以盐酸副玫瑰苯胺分光光度法作为分析手段, 研究了各操作因素对 SO₂ 去除率的影响。结果表明, 当填料高度大于 20 cm、二氧化氯质量浓度为 0.6 g/L、pH 为 3.47、液气比为 46.668 时, SO₂ 去除率达到 99.95% 以上; 各操作因素中, 二氧化氯的浓度对 SO₂ 去除率影响最为显著, 当其质量浓度从 1.0 g/L 降低到 0.2 g/L 时, SO₂ 去除率从 99.97% 降低到 99.91%; SO₂ 去除率受吸收液的 pH、填料高度和液气比的影响较小。氧化吸收后的产物主要含 HCl 和 H₂SO₄, 易于回收。

关键词: 二氧化氯; SO₂; 脱硫; 液气比

中图分类号: X701.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)11-0055-03

Study on removal of SO₂ by stabilized chlorine dioxide

WANG Chun-hui, JIN Ri-ya, CHI Zhi-chao

(College of Chemical & Environmental Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: With the stabilized chlorine dioxide solution as oxidation absorbent, the absorption of gas-liquid countercurrent operation is run in the packed tower. With spectrophotometry of pararosaniline hydrochloride as the analytical tool, the various operating factors on the SO₂ removal rate are studied. The results show that when the packing height is more than 20 cm, the concentration of chlorine dioxide is about 0.6 g/L, pH value is 3.47, the ratio of liquid to gas is 46.668, the removal efficiency of sulfur dioxide could achieve more than 99.95%; Under the experimental conditions, the concentration of chlorine dioxide plays the most significant influence on the removal efficiency of sulfur dioxide, which would decrease to 99.91% from 99.97% when its concentration decreases to 0.2 g/L from 1.0 g/L; The sulfur dioxide removal efficiency is less affected by the pH value of absorption solution, packing height and the liquid to gas ratio. The products after oxidized and absorbed include HCl and H₂SO₄ mainly, which can be recovered easily.

Key words: chlorine dioxide; sulfur dioxide; sulfur removal; liquid-gas ratio

目前, 国内外研究应用的脱硫技术主要为干法和湿法脱硫, 现有的脱硫技术存在着投资大、运行费用高、管道易堵塞、管理维护困难、运行可靠性差、“建不起”和“用不起”等问题。因此, 开发一种操作简单、经济适用、能解决当前问题的脱硫技术乃当务之急^[1-4]。二氧化氯是一种新型含氧氯化物, 它具有很强的氧化性, 能将 SO₂ 氧化为 H₂SO₄ 而去除, 溶于水后性质稳定, 清洁无污染, 并且成本较低。因此, 稳定性二氧化氯脱硫技术能克服传统脱硫方法的缺点, 具有较好的应用前景^[5-7]。笔者在实验室条件下设计使用稳定性二氧化氯脱除 SO₂, 通过对填料高度、二氧化氯浓度、溶液 pH、液气比等因素进行考察, 找出最佳工艺条件, 以实现最大程度脱硫, 为工程化设计打下基础。

1 实验部分

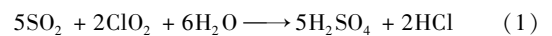
1.1 主要试剂与仪器

36.5% 盐酸、亚氯酸钠(化学纯)、亚硫酸钠(分析纯)、98% 浓硫酸、氯化汞、氯化钾、乙二胺四乙酸二钠盐、甲醛、氨基磺酸铵、碘、淀粉、碘酸钾、硫代硫

酸钠、盐酸副玫瑰苯胺、磷酸。北京瑞利分析仪器公司 UV-9600 紫外-可见分光光度计; 直径 25 mm、高度 900 mm 的填料塔。

1.2 反应原理

在酸性介质中去除 SO₂ 的反应原理如式(1)所示。



本实验流程如图 1 所示。

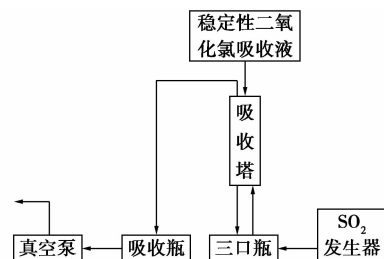


图 1 稳定性二氧化氯除硫实验流程图

在实验室条件下, 使用亚硫酸钠和浓硫酸反应制取 SO₂ 气体储存于三口瓶中, 使用真空泵抽气形成负压使得 SO₂ 气体由塔底自下而上流动, 稳定性

收稿日期: 2010-07-13

基金项目: 国家自然科学基金(50774068)

作者简介: 王春慧(1983-), 女, 硕士生, wangchunhuixinhua@126.com; 晋日亚(1968-), 男, 博士, 副教授, 主要从事水污染处理方面的研究, 通讯联系人, jrya@nuc.edu.cn。

二氧化氯溶液从塔顶加入,与 SO_2 气体在填料塔中逆流接触反应。反应后的尾气使用盐酸副玫瑰苯胺吸收液进行两级吸收。

2 结果与讨论

2.1 填料高度对脱硫效率的影响

填料高度由10 cm增加到50 cm, SO_2 的去除率由99.947%逐渐增加到99.973%,当填料在20~40 cm变化时, SO_2 去除率增加最快,实验结果图2所示。

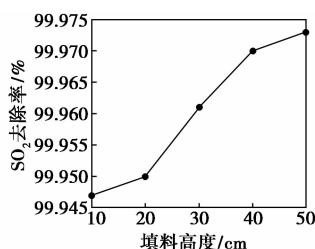


图2 填料高度对脱硫效率的影响

实验分析:图2曲线中 SO_2 去除率随填料高度的增加呈一直增加的趋势,这是由于填料高度增加,气液的接触面积及时间都增加,反应时间内 SO_2 气体和二氧化氯溶液能充分氧化吸收,从而提高了 SO_2 的去除率。当填料高度继续增加时,去除率趋于极限,因此填料达到一定的高度后,曲线的增大趋势趋于平缓。

(上接第54页)

3 结语

①MBS对PC/ABS(70/30)合金具有较好的增韧效果,而拉伸强度得到了较好的保持,SMA与MBS复合起来以后,具有一定的协同效应,SMA、MBS分别为4%、6%时,合金的缺口冲击强度达到 115 kJ/m^2 ,拉伸强度接近单独PC/ABS(70/30)合金,为 56.5 MPa 。②6份MBS增韧后的PC/ABS(70/30)中,PC与ABS两者的玻璃化转变温度之差变小,表明MBS能提高两者的相容性,在4份SMA、6份MBS改性后的PC/ABS(70/30)合金中,两者的玻璃化转变温度进一步减小,说明SMA进一步改善了PC与ABS之间的界面作用力,合金的力学性能进一步提高。③SEM图显示,PC与ABS相容性有限,加入MBS后两相的界面变得模糊,PC与ABS相容性得到改善,4份SMA、6份MBS改性后的PC/ABS合金,两相的界面更加模糊,合金的宏观力学

2.2 二氧化氯浓度对脱硫效率的影响

二氧化氯溶液的质量浓度由 0.2 g/L 增加到 1.0 g/L , SO_2 的去除率由99.91%逐渐增加到99.97%,如图3所示。

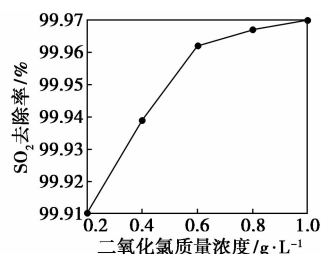


图3 二氧化氯浓度对脱硫效率的影响

实验分析:二氧化氯溶液的质量浓度从 0.2 g/L 增加到 0.6 g/L , SO_2 的去除率从99.910%快速增加到99.962%,继续增加二氧化氯溶液的浓度,去除率变化趋于平缓。这是由于二氧化氯溶液的浓度越大,相同体积的溶液中含有的二氧化氯的物质的量越大。在 SO_2 物质的量不变的情况下,二氧化氯溶液浓度越大氧化吸收的推动力就越强。当二氧化氯溶液氧化吸收达到平衡时,去除率曲线即趋向平缓。

2.3 溶液pH对脱硫效率的影响

当二氧化氯溶液的pH由3.47逐渐增加到10.51, SO_2 的去除率由99.967%先逐渐减小到99.940%,再逐渐增大到99.957%,如图4所示。

性能进一步提高。

参考文献

- [1] 蔡琼英,朱士旺,江龙英,等.聚碳酸酯/聚苯乙烯共混物的相容性与性能[J].高分子材料科学与工程,1990,6(3):73-77.
- [2] Wu J S, Shen S C, Chang F C. Effect of rubber content in acrylonitrile-butadiene-styrene and additional rubber on the polymer blends of polycarbonate and acrylonitrile-butadiene-styrene [J]. Polym J, 1994, 26(1):33-42.
- [3] 罗筑,刘一春,于杰,等. PC/ABS合金的增韧研究[J]. 塑料工业, 2001, 29(5):15-16.
- [4] 贾娟花,苑会林. 反应型相容剂对PC/ABS合金改性研究[J]. 塑料工业, 2005, 33(12):50-52.
- [5] 查留锋,毋伟,曾晓飞,等. E/VAC对PC/ABS合金力学性能及微观结构的影响[J]. 塑料工业, 2007, 35(1):5-7.
- [6] 朱建华. PBT/PC体系力学性能及其改性研究[D]. 贵阳:贵州工业大学, 2001.
- [7] 石建江,陈宪宏,邓凯桓. MBS改性PC/ABS合金的研究[J]. 塑料科技, 2008, 36(6):32-37.
- [8] 查留锋,毋伟,陈建峰,等. EVA-g-MAH和改性纳米碳酸钙增韧PC/ABS合金的研究[J]. 北京化工大学学报, 2007, 34(4):400-413. ■

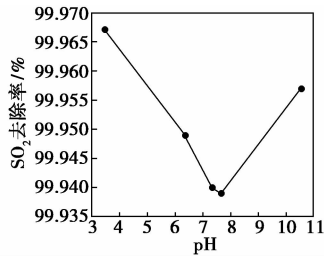
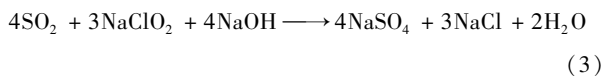


图4 pH对脱硫效率的影响

实验分析:当二氧化氯溶液的pH由酸性逐渐变化到碱性时,SO₂去除率逐渐变小然后再变大。这是由于在酸性溶液中,二氧化氯直接对SO₂进行氧化吸收。当pH≥7时,二氧化氯的歧化反应慢慢启动,并随着pH增加而加快,它导致亚氯酸盐和氯酸盐的形成,反应方程式如式(2)所示。



50%的二氧化氯转化为亚氯酸钠,对SO₂来说是强氧化剂和吸收剂。在碱性介质中(pH>7)除硫机制改变了,氧化吸收过程被亚氯酸钠控制,反应如式(3)。



因而随着NaOH投加量的增加,pH逐渐增加,溶液由中性变为碱性,SO₂的去除率曲线呈增长趋势。

2.4 液气比对脱硫效率的影响

二氧化氯溶液与二氧化硫气体的液气比从34.996增加到69.991,二氧化硫的去除率从99.931%增加到99.955%,如图5所示。

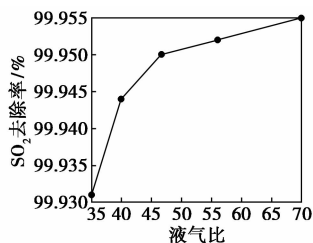


图5 液气比对脱硫效率的影响

实验分析:在二氧化氯溶液600 mL不变的情况下,逐渐降低进入填料塔气体的流量,液气比逐渐增大,二氧化硫的去除率逐渐升高。当液气比增加到46.668时,二氧化硫的去除率为99.950%,此时已趋于极限,随液气比继续增加,去除率增加的幅度越来越小。在这个过程中,整个脱硫系统的能耗增加,

系统的压降随之增大。因此,过大的液气比是不适宜的。

由图2、图3、图4、图5分析说明,稳定性二氧化氯除硫实验中,填料高度、二氧化氯浓度、二氧化氯溶液的pH以及液气比对SO₂去除率都有影响,其中二氧化氯的浓度对SO₂去除率的影响最大,其他因素影响稍小。从工艺及实际操作过程分析,最佳工艺为:当填料高度大于20 cm、二氧化氯质量浓度为0.6 g/L、pH为3.47、液气比为46.668时,此时SO₂去除率可以恒定保持在99.950%以上。可以看出,稳定性二氧化氯脱硫技术具有去除率高、操作容易的特点,具有很好的开发应用前景。

3 结语

①稳定性二氧化氯对SO₂的去除效率能达到99.9%以上,去除效率很高。②在酸性和碱性的条件下稳定性二氧化氯都能达到较高的脱硫效率。③稳定性二氧化氯浓度是影响脱硫效率最大的因素,当其质量浓度达到1.0 g/L时,SO₂的去除率达到99.97%。④实验产物是HCl和H₂SO₄等,处理过程只需调整pH。此过程既消除了大气污染,同时实现了废物回收利用,从而真正实现了节能减排。

4 致谢

感谢国家自然科学基金(50774068)项目支持以及中北大学创新科技立项的资金支持。

参考文献

- [1] 童志权. 大气污染控制工程[M]. 北京:机械工业出版社,2006.
- [2] 李华,陈万仁,刘大壮. 液体吸收法脱除烟气中二氧化硫的研究[J]. 化工环保,2002,22(4):187-190.
- [3] 马双枕,赵毅. 液相催化氧化脱除烟气中SO₂和NO_x的研究[J]. 中国环境科学,2001,21(1):33-37.
- [4] 周祖飞. 湿式石灰石-石膏烟气脱硫系统的工艺控制[J]. 环境科学与技术,2005,6(2):84.
- [5] Sakai M, Su C, Sasaoka E. Simultaneous removal of SO₂ and NO_x using slaked lime at low temperature[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research,2002,41:5029-5033.
- [6] Deshwal B R, Lee H K. Variation in ClO₂/Cl₂ ratio in chloride-chlorate process under different conditions[J]. J Ind Eng Chem,2004,10:256-258.
- [7] Deshwal B R, Lee H K. Kinetics and mechanism of chloride based chlorine dioxide generation process from acidic sodium chlorate[J]. Journal of Hazardous Materials,2003,9:173-182. ■