

液相催化氧化吸收烟气中SO₂的研究

沈迪新 何占元 王玉荣

(中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

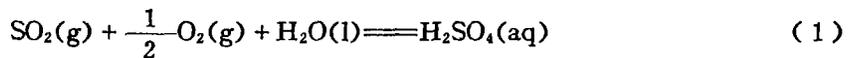
摘 要

本文报告了水溶液催化氧化吸收烟气中的SO₂。对各种因素, 包括催化剂浓度和种类、反应温度、SO₂浓度和烟气流量, 以及烟气中氧气含量和反应后溶液中SO₃²⁻和SO₄²⁻浓度与催化剂浓度的定量关系进行了研究。当催化剂浓度为0.05mol/l, SO₂浓度 1000—2000 ppm, 温度25℃时, SO₂吸收率85%以上。并初步讨论了液相催化氧化吸收SO₂反应机理。

关键词: 催化氧化, 催化剂, 烟气脱硫, 反应机理。

世界各国对烟气脱硫防止SO₂的公害进行了大量研究⁽¹⁾。日本、美国等采用烟气脱硫控制和削减SO₂排放量起到了极好的效果, 但不管采用何种脱硫方法, 都必须付出巨大的经济代价。如1985年美国一个燃煤发电厂⁽¹⁾, 折算成1kW发电装置的设备费, 包括锅炉、汽轮机、发电机等总共1175美元, 脱SO₂设备需250美元, 脱NO_x需15美元, 除尘需80美元; 日本用石灰石-石膏法脱SO₂设备费1kW为1—2万日元⁽²⁾。这里还没有包括日常运转费用。因此, 还必须开发经济有效的脱硫方法。

Huss等⁽³⁾发现过渡金属Mn, Fe对于SO₂在水中吸收具有催化氧化作用。Pasiuk等⁽⁴⁾研究提出:



这种SO₂催化氧化的反应机理和途径, 从反应方程(1)可知, 此反应存在着阻力, 吸收低浓度SO₂的反应热力学推动力较小, 在常温常压下反应速度也是很小的, 需要加入催化剂来提高反应速度。

目前, 我国燃烧煤炭、石油、天然气等的发电厂, 以及工业锅炉、窑炉绝大多数尚无脱硫装置。研究开发脱硫方法尚处于中试或实验室试验阶段, 实用工业装置连续运转的成功经验很少, 有必要研究符合我国国情的有效的、经济的脱硫途径。我们采用以水为吸收剂, 探索催化氧化吸收SO₂的可能性。选择过渡金属Mn²⁺和Fe²⁺进行对低浓度SO₂的催化氧化吸收反应的研究。实验结果表明: Mn²⁺和Fe²⁺离子具有催化活性, Mn²⁺催化效果比Fe²⁺好。在水溶液中有Mn²⁺存在时, 能够有效地吸收低浓度SO₂, 吸收率在85%以上, 同时可得到稀硫酸。

实 验 部 分

液相催化氧化吸收SO₂的试验装置如图1所示。

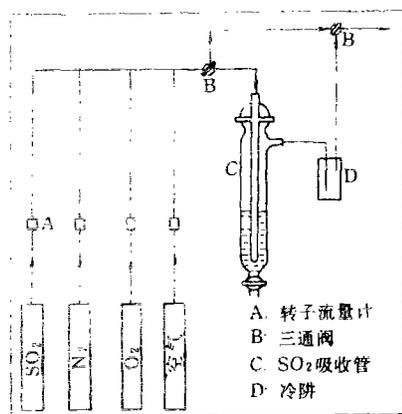


图 1 液相催化氧化吸收SO₂的装置

Fig.1 Apparatus for SO₂ absorption of catalytic oxidation

在C管中加入100ml含有一定浓度催化剂的水溶液。将配制一定浓度的SO₂、O₂模拟气体，首先通过傍路直接进入SO₂气体分析仪（美国Thermo Electron公司的脉冲荧光SO₂分析仪），测定未吸收前SO₂原始浓度并由记录仪记录；然后将混合气体通入吸收管C内，通过玻璃管端点砂片鼓泡吸收。出口气体经D冷却除水后进入SO₂分析仪，记录SO₂浓度随时间变化曲线，从而计算曲线下的面积，求得SO₂吸收百分率。吸收液中SO₃²⁻和SO₄²⁻的含量，分别用酸碱滴定和碘量法测定。

结 果 与 讨 论

1. 吸收液中Mn催化剂浓度的影响

试验条件：SO₂ 2 800ppm，O₂ 16%，反应温度19℃，气体流量1L/min。

试验结果表明（图2），SO₂吸收率随着催化剂浓度的增加而增加。

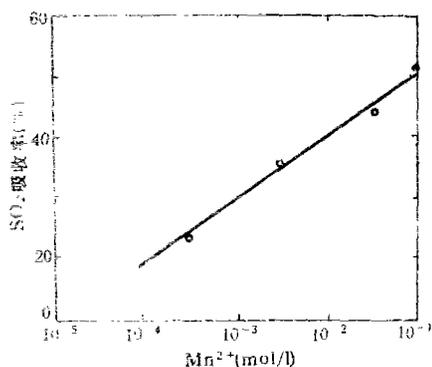


图 2 催化剂浓度的影响

t=19℃，O₂=16%，SO₂=2 800ppm，流量=1L/min

Fig.2 Effect of concentration of catalysts on the SO₂ absorption efficiency

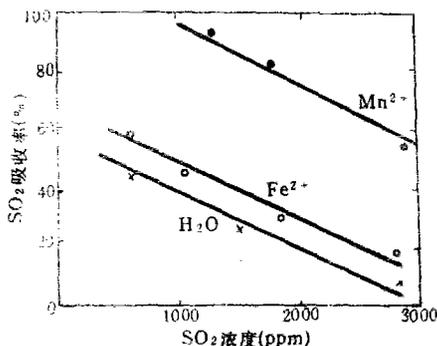


图 3 SO₂浓度的影响

t=20℃，O₂=16%，[催化剂]=5×10⁻²mol/l

Fig.3 Effect SO₂ concentration on the absorption efficiency

2. SO₂原始浓度的影响

我们考察了催化剂浓度为5×10⁻²mol/l时，SO₂原始浓度在600—2 800ppm范围内的变化。同时考察了纯H₂O对吸收率的影响，结果见图3。

从图3可以看到，纯水吸收率较低。如SO₂浓度为1 000ppm时，纯水对SO₂吸收率为20%。而添加Mn催化剂吸收率可提高到95%，Fe催化剂吸收率为45%。三条曲线中SO₂吸收率都随SO₂浓度降低而提高。

3. 气体流量对SO₂吸收率的影响

图4表示气体流量对SO₂吸收率的影响，从中可以明显看出，气体流量越大，SO₂吸收率越小。

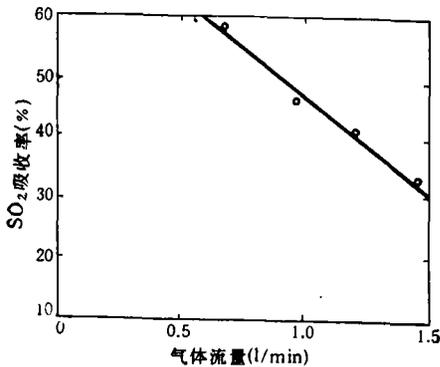


图 4 气体流量的影响

$t \geq 20^\circ\text{C}$, $\text{SO}_2 = 2800\text{ppm}$, $\text{O}_2 = 16\%$,
 $[\text{Mn}^{2+}] = 5 \times 10^{-2}\text{mol/l}$

Fig.4 Effect of flow rate on the SO₂ absorption efficiency

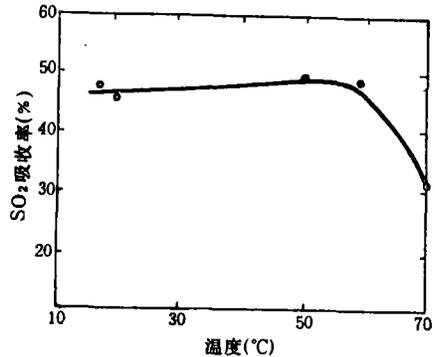


图 5 温度的影响

$\text{SO}_2 = 2800\text{ppm}$, $[\text{Mn}^{2+}] = 5 \times 10^{-2}\text{mol/L}$,
 $\text{O}_2 = 16\%$, 流量=1L/min

Fig.5 Effect of temperature on SO₂ absorption efficiency

4. 吸收温度对SO₂吸收率的影响

吸收温度范围在15—60℃范围内，SO₂吸收率相差不大(图5)，但当温度超过60℃，SO₂吸收率急剧下降。

5. 气体中氧气浓度的影响

氧气浓度在5.0—16.8%范围内，氧气含量对SO₂吸收率的影响不大，结果见图6。一般烟道气中残余氧气含量约6—10%，在催化剂存在下，足够使烟气中的SO₂被催化氧化成硫酸。

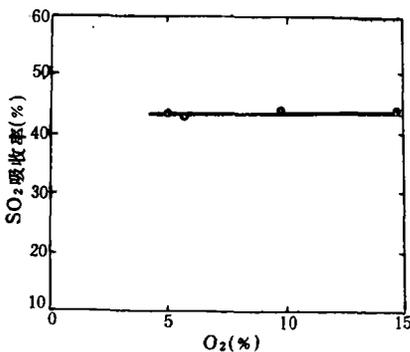


图 6 氧气浓度的影响

$t = 19^\circ\text{C}$, $\text{SO}_2 = 2800\text{ppm}$,
 $[\text{Mn}^{2+}] = 5 \times 10^{-2}\text{mol/L}$, 流量=1L/min

Fig.6 Effect of concentration of oxygen on SO₂ absorption efficiency

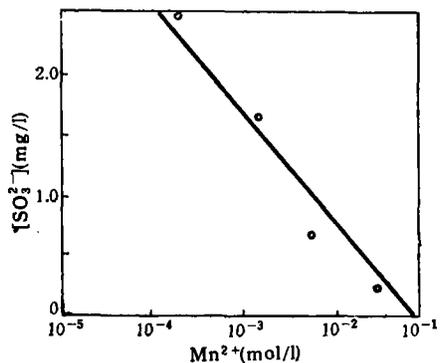


图 7 催化剂浓度与溶液中SO₃²⁻的关系

$t = 20^\circ\text{C}$, $\text{SO}_2 = 2800\text{ppm}$,
流量=1L/min

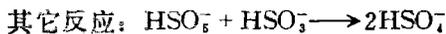
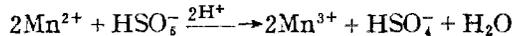
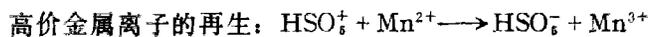
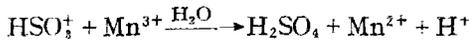
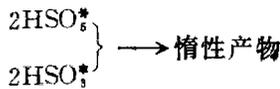
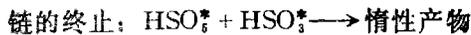
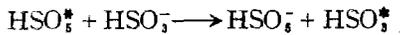
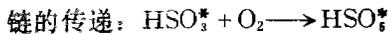
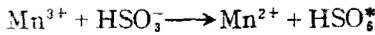
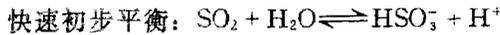
Fig.7 Relationship of concentration of catalysts vs SO₃²⁻ concentration in aqueous solution

6. 催化剂浓度的影响

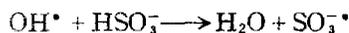
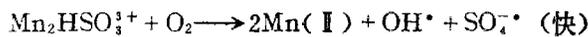
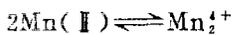
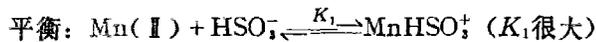
试验结果表明：催化剂浓度越大，生成的 SO_3^{2-} 浓度越大。当催化剂浓度大于或等于 10^{-1} mol/l 时，溶液中 SO_3^{2-} 全部被氧化到 SO_4^{2-} ，结果见图7。

7. 液相催化氧化反应机理

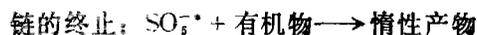
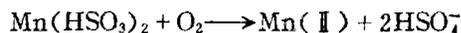
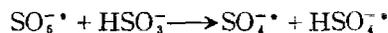
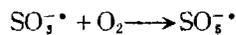
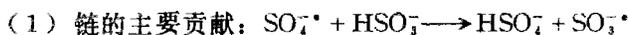
Pasiuk等^[43]曾提出金属离子对 SO_2 的催化氧化反应为链反应， SO_2 氧化反应可能包括下面一系列的反应：



Huss等^[45, 62]则指出， $\text{Mn}(\text{II})$ 在反应过程中无价态变化，而是通过 HSO_3^- 形成中间络合物来引起反应的，并提出 $\text{Mn}(\text{II})$ 催化反应机理如下：



链的传递：



上述反应的理论尚无实验根据。我们对 Mn^{2+} 在液相催化氧化吸收低浓度 SO_2 反应规律的研究结果表明： Mn^{2+} 是通过 HSO_3^- 形成的中间络合物来诱发反应的，成为反应链的引发剂，在反应过程中又被再生成 Mn^{2+} 。因为Mn具有变价，也具有形成络合物能力，过渡金属络合物可配位分子氧，因而成为反应的催化剂；活性物 HSO_3^* 能与有机物反应

生成惰性物使反应链终止; 反应过程中需要的氧气是由气相传递到液相时获得的。由于SO₂的吸收属于气-液反应, 根据双膜理论, 气-液界面存在着静止膜, 又由于湍流作用, 不存在气-液浓度梯度, 气-液两相间的物质传递速度, 决定于气膜和液膜分子扩散速率。SO₂在水中的溶解属气膜和液膜双重控制, O₂在水中溶解度很小属液膜控制, 所以液膜控制即物理吸收是总反应的控制步骤, 因此体系中必须有氧气存在。实验结果表明: 对于低浓度SO₂ (小于3000ppm) 烟气中氧气含量不低于5%已足够。

结 论

- (1) 在常温常压及Mn²⁺催化剂的作用下, 液相催化氧化SO₂可以进行完全。
- (2) 采用液相催化氧化吸收低浓度SO₂, SO₂吸收率可达到85%以上。一般吸收设备, 选择适当工艺条件可以得到良好的吸收效果。
- (3) 反应过程中所需要的氧气, 是由气相传递到液相的, 传质溶解过程为吸收总反应的控制步骤。
- (4) 对液相催化氧化吸收低浓度SO₂的反应机理, 有待进一步研究。

参 考 文 献

- [1] 玉贯滋, 1988. 火力发电の排烟脱硫にみろ国际的动向と课题. 公害と対策, 24(3): 5
- [2] 安藤淳平, 平成2年. 世界の排烟净化技术. (财) 石炭技术研究所
- [3] Huss Jr A, Lim P K et al., 1982. Oxidation of Aqueous SO₂. 1. Homogeneous Manganese (II) and Iron (II) Catalysts at Low pH. *J. Phys. Chem.*, 86(21): 4224
- [4] Pasiuk W, 1981. The Rate Equation for SO₂ Autoxidation in Aqueous MnSO₄ Solution Containing H₂SO₄. *Chem. Eng. Sci.*, 36: 215
- [5] Huss A et al., 1982. Oxidation of Aqueous SO₂. 2. High-Pressure studies and Proposed Reaction Mechanisms, *J. Phys. Chem.*, 85(21): 4229
- [6] Lim P K, Huss Jr A, et al., 1982. Oxidation of Aqueous SO₂. 3. The Effects of Chelating Agents and Phenolic Antioxidants. *J. Phys. Chem.*, 86(21): 4233

1992年11月4日收到。

STUDY ON THE CATALYTIC OXIDATION OF FROM FLUE GAS IN AQUEOUS SOLUTION

Shen Dixin He zhanyan Wang yurong

(Research Center for Eco-Environmental Sciences,
Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085)

ABSTRACT

Catalytic oxidation of SO_2 from flue gas in aqueous solution have been studied. Factors influencing SO_2 absorption efficiency include concentration and type of catalysts, temperature of reaction, concentration of SO_2 , flow of flue gas, the partial pressure of O_2 in flue gas and concentration of SO_3^- and SO_4^{2-} in solution were studied. $[\text{Mn}^{2+}]$ 0.05mol/L, SO_2 1 000—2 000ppm, 25 °C. Absorption efficiency of SO_2 reaches 85%. The mechanism of catalytic oxidation of SO_2 was discussed.

Keywords: catalytic oxidation, catalysts, flue gas desulfurization, mechanism.