

文章编号: 0253-9993(2009)04-0542-04

钠碱脱硫液中 SO₂ 的超声波解吸

徐 晖¹, 张书廷¹, 王伟之², 苏 瞳³

(1. 天津大学 环境科学与工程学院, 天津 300072; 2. 河北理工大学 资源与环境学院, 河北 唐山 063009; 3. 大连理工大学 环境与生命学院, 辽宁 大连 116023)

摘 要: 为研究低价态膜电解超声波协同钠碱再生循环烟气脱硫新工艺中 SO₂ 气体的超声波解吸效果, 探讨了超声作用时间、温度、Na⁺ 初始浓度、解吸液初始 pH 值等因素对钠碱脱硫膜电解再生溶液中 SO₂ 解吸的影响. 实验结果表明, 应用超声波可提高钠碱脱硫富液中 SO₂ 的解吸率, 在短时间 75 s 解吸就能达到平衡状态. 确定了解吸温度为 95 ℃, 时间为 100 s, 钠离子浓度为 1.0 mol/L, 解吸溶液初始 pH = 2 为低频超声波解吸 SO₂ 的适宜条件, 能达到 35% 左右的解吸率.

关键词: 钠碱脱硫; SO₂; 超声波; 解吸

中图分类号: TQ546.5 **文献标识码:** A

Desorption of SO₂ from sodium alkali solution by ultrasonic

XU Hui¹, ZHANG Shu-ting¹, WANG Wei-zhi², SU Tong³

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. College of Resources and Environment Science, Hebei Polytechnic University, Tangshan 063009, China; 3. School of Environmental and Biological Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

Abstract: SO₂ ultrasonic desorption of a recycling sodium alkali via membrane electrolysis cooperating with ultrasonic FGD technology was studied. Several important factors that may affect SO₂ desorption efficiency were investigated respectively. These parameters included action time, temperature of desorption solution, concentration of sodium alkali solution, initial pH value of desorption solution. The results show that SO₂ desorption efficiency is increased by using ultrasonic, and equilibrium state can reach at 75 s quickly. The suitable conditions of SO₂ desorption by low frequency ultrasonic are determined, i. e., action time is 100 s, temperature of desorption solution is 95 ℃, concentration of sodium ion is 1.0 mol/L, and initial pH value is 2. Under above conditions, SO₂ desorption efficiency is approximately 35%.

Key words: sodium alkali desulfurization; sulfur dioxide; ultrasonic; desorption

低价态膜电解超声波协同钠碱再生循环烟气脱硫是本课题组提出的一种新型脱硫工艺, 该新工艺中膜电解后生成富含酸式盐 (NaHSO₃) 和 SO₂ 的脱硫富液, 可以通过超声波的协同作用将其再生^[1]. 超声脱气就是利用超声波的稳态空化作用, 产生含有气体和蒸气的稳态空化气泡 (一般小于 10 W/cm²), 这些空化气泡会在声波的连续作用下继续增长, 并随着振动不断上升到液体表面崩溃释放出气体, 达到脱除气体的目的^[2-3]. 目前, 国外对于超声波的脱气研究主要集中在低熔点的金属铝合金的脱气作用上^[4-6], 对于液体和有机溶剂中的脱气作用研究较少. N. Gondrexon 等^[7]研究了有机酚类溶液中高频超声波反应器

收稿日期: 2008-04-28 责任编辑: 柳玉柏

基金项目: 日本国家基金资助项目 (NEDO 0706001)

作者简介: 徐 晖 (1980—), 女, 河北廊坊人, 博士研究生. Tel: 022-87402148, E-mail: tjxuhui@163.com

对其中氧气的脱除作用, 但对其理论研究尚不充分. 国内近年来只有薛绢琴等^[8]进行了超声波解吸柠檬酸盐溶液脱硫液的研究, 其他超声波液体脱气方面的研究罕见报道. 因此本文主要研究超声波对钠碱脱硫富液中 SO₂ 的解吸作用, 揭示超声波脱除 SO₂ 的基本规律, 提出超声波作用下脱除 SO₂ 的可行性方案.

1 实验部分

1.1 实验装置与方法

超声波反应器为自行设计, 实验装置如图 1 所示. 反应器为 PP 的圆柱体 (φ120 mm, 高 480 mm). 投入式超声波换能器 (φ100 mm, 高 90 mm), 频率 28 kHz, 装置声强密度 1.27 W/cm², 发生器电源上连接加热棒和温度探头控制反应液体温度. 取样口设置在距离反应器底面 150 mm 处.

实验在低频 (频率 28 kHz)、超声功率 100 W、溶液体积 4 L 和常压条件下进行. 在反应容器中配制一定浓度的 Na₂SO₃ 溶液, 通入 SO₂ 气体达到预定的 pH 值, 开启温度控制系统, 将溶液加热到预定温度后打开超声波装置进行解吸操作, 每隔一段时间从取样口取样监测解吸溶液中 SO₃²⁻ 浓度和 pH 值的变化.

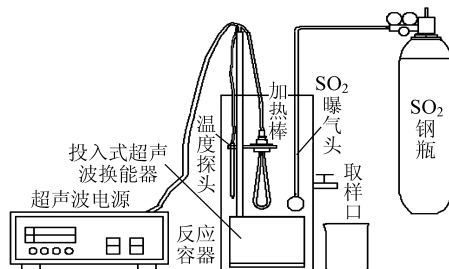


图 1 实验装置

Fig. 1 Experimental facility

1.2 分析方法

(1) 溶液中 SO₂ 和 SO₃²⁻ 的分析. 溶液中 SO₂ 和 SO₃²⁻ 含量用碘量法进行分析.

(2) SO₂ 解吸率的计算. 解吸率 (%) = $(C_1 - C_2) / (C_1 - C_3) \times 100\%$, 其中, C₁ 为吸收后溶液中 SO₃²⁻ 浓度; C₂ 为解吸反应后溶液中 SO₃²⁻ 浓度; C₃ 为吸收前溶液中 SO₃²⁻ 浓度.

2 实验结果与分析

2.1 超声波作用对 SO₂ 解吸的影响

图 2 (a) 的实验条件为温度 97 °C, 频率 28 kHz, 功率 100 W, Na⁺ 浓度 0.2 mol/L, 解吸初始 pH = 2, 溶液体积 4 L. 在本工艺中, 从膜电解装置出来钠碱脱硫富液需要在热状态下进行超声波协助解吸, 考虑到超声波作用的瞬间性和能耗的问题, 作用时间不超过 300 s.

由图 2 (a) 可以看出, 与不超声相比, 应用超声波作用, 能够显著地促进 SO₂ 的脱除, 加快其中解吸速率, 促进气体从溶液中逸出. 超声作用时间 90 s 时, SO₂ 的解吸率比不超声时高 8% 左右, 同时还可以看出, 无超声波作用时 SO₂ 的解吸率随时间呈线性增长. 超声波作用时, 60 s 以内解吸率增长迅速, 之后变得缓慢. 这是由于反应初期, 溶液中 H₂SO₃ 浓度较高, 大量的 SO₂ 以分子的形式分散在吸收液中, 容易形成含有 SO₂ 的稳态空化气泡, 在超声波的振动作用下这些气泡极易移动到液体表面逸出. 之后, 随着溶液中 SO₂ 气体的减少, 溶液表面 SO₂ 分压降低, 解吸率增加缓慢.

由计算可知, 75 s 以后单位时间解吸率每秒变化均小于 0.1%, 可以近似认为 75 s 以后解吸过程已经达到平衡状态. 所以出于能耗和处理量方面的考虑, 超声波作用下的解吸时间应控制在 100 s 左右.

2.2 温度对 SO₂ 解吸的影响

温度对钠碱脱硫富液 SO₂ 的解吸影响很大. 首先, 温度升高, SO₂ 的溶解度降低, 有利于解吸; 同时, 当温度升高到一定值时, 富液中的 NaHSO₃ 发生分解, 溶液中的 SO₂ 气体量增加, 引起解吸量不断增大. 图 2(b) 实验条件为 Na⁺ 浓度 0.2 mol/L, 解吸初始 pH = 2.0, 吸收液体积 4 L, 作用时间 100 s. 可以看出, 在超声和不超声作用下, SO₂ 的解吸率都随温度的升高而不断增大, 且增长趋势一致. 50 ~ 90 °C 之间解吸率随时间增长缓慢, 90 °C 以后解吸率迅速上升. 这说明 90 °C 是钠碱脱硫富液中 SO₂ 气体由物理解吸转为化学解吸的转折点, 90 °C 以后 NaHSO₃ 溶液发生分解反应, $2\text{NaHSO}_3 \longleftrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$,

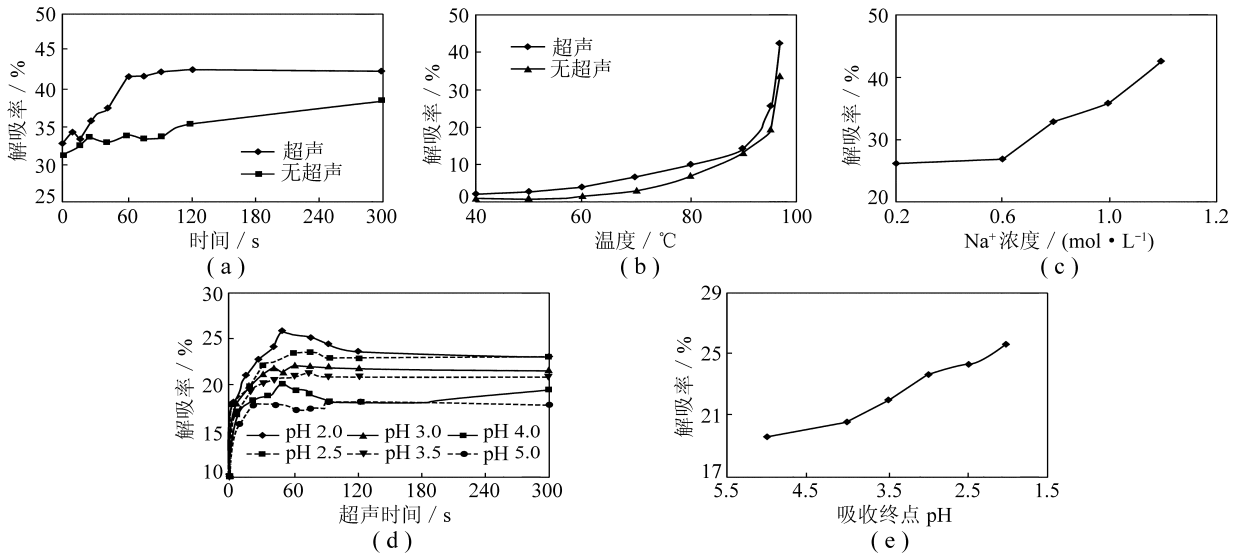


图2 各影响因素对解吸率的影响

Fig. 2 Effect of every parameters on SO_2 desorption efficiency

溶液中 SO_2 气体分子增加, 超声波振动作用下大量的 SO_2 逸出, 解吸率大幅度增大. 从原理上来说, 温度越高对解吸是越有利的, 但是实际解吸过程中还要考虑超声波适宜工作温度和高温能耗方面的因素, 所以解吸温度在化学解吸产生之后即 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 左右即可.

2.3 Na^+ 浓度对 SO_2 超声解吸的影响

在高温解吸的过程中, Na^+ 浓度对解吸的影响比较复杂, Na^+ 浓度越大, SO_2 的吸收容量越大, 相应的高温时化学解吸量也越大; 同时, Na^+ 浓度越大溶液黏度越大, 对应的空化阈值越高, 越不利于解吸.

图 2 (c) 为温度 $95\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=2.0$, 吸收液体积 4 L , 超声波作用时间 120 s 的实验条件下 SO_2 解吸率与不同 Na^+ 浓度关系的曲线. 由于本工艺吸收段实验的钠碱液 Na^+ 浓度为 $0.2\sim 1.0\text{ mol/L}$, 故解吸实验选取 Na^+ 浓度 $0.2\sim 1.2\text{ mol/L}$. 可以看出, 随着 Na^+ 浓度的增加, 解吸率不断上升, 所以 Na^+ 浓度越高越有利于解吸. 但考虑到吸收实验部分 Na^+ 浓度达到 1.0 mol/L 时已达到预定的脱硫率 ($>90\%$), 浓度过高会增加药品消耗和膜电解的反应能耗, 故解吸过程中 Na^+ 浓度也选取在 1.0 mol/L 左右较为适宜.

2.4 吸收终点 pH 对 SO_2 超声解吸的影响

以温度 $95\text{ }^\circ\text{C}$, Na^+ 浓度 1.0 mol/L , 控制初始 $\text{pH}=2.0\sim 5.0$ 变化, 其他条件相同的条件下进行实验, 考察不同吸收终点 pH 值对超声波解吸 SO_2 的影响, 所得结果如图 2 (d), (e) 所示. 由这两图可见, 随着溶液解吸初始 pH 值的减小, 即溶液中初始 SO_2 浓度的增加, 解吸率不断增大. 同时, 超声波作用过程中, 低 pH 溶液中 SO_2 初始浓度大, 空化阈值低, 越容易产生空化气泡, 这也会促进解吸, 增大解吸率. 图 2 (e) 为 100 s 时不同吸收终点 pH 值的解吸率曲线, 可以看出, 吸收终点 pH 的下降与解吸率的增加呈线性关系. 因此, 在解吸的过程中溶液的初始 pH 值越低越有利于 SO_2 气体的析出, 但当 $\text{pH}<2.0$ 时, SO_2 平衡分压过大, 在实际的过程中很难实现. 因此, 在解吸过程中, pH 值降得过低也是不现实的, 一般 pH 值控制在 2.0 左右比较合适.

2.5 解吸过程中 pH 值的变化

在解吸的过程中, pH 值是一个很重要的参数, 它直接影响溶液的总硫浓度和 SO_2 平衡分压, 可以反映解吸进行的程度. 解吸过程中, 随着溶液中 SO_2 气体的逸出, pH 会不断上升, 总硫浓度和平衡分压不断下降, 推动力不断减小. 当 pH 趋于稳定时, 表明解吸也达到平衡状态.

解吸的过程中每隔一定时间取样测定溶液中的 pH 值, 观察溶液中的 pH 随时间的变化. 图 3 (a) 为 Na^+ 浓度 0.2 mol/L 时不同温度下解吸溶液 pH 值随时间的变化情况. 图 3 (b) 是 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下, 不同 Na^+

浓度下 pH 随时间的变化情况. 从两图中可以看出, 在吸收终点 pH 值为 2.0 进行超声波解吸的过程中, pH 在 5 s 内迅速上升, 之后缓慢上升达到稳定的水平. 解吸的温度和 Na⁺ 浓度不同, 解吸平衡时 pH 上升的变化率也不同, 温度越高, Na⁺ 浓度越大, pH 上升空间也就越大. 95 °C, Na⁺ 浓度 1.0 mol/L 以上时, 100 s 左右 pH 就可以上升到 4.5 左右, 这与前段膜电解工艺进口脱硫富液的 pH 值要求符合, 可以返回膜电解工艺段与其进口液混合.

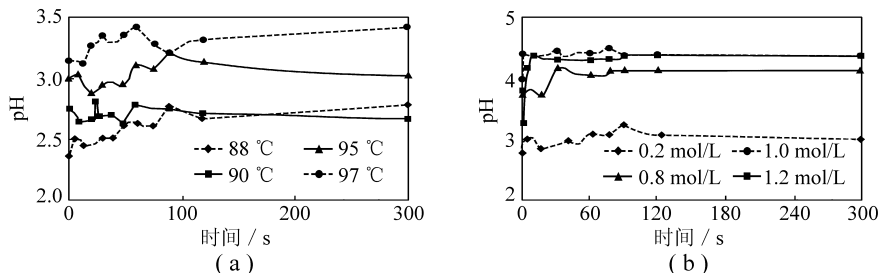


图3 各条件下 pH 随时间的变化关系

Fig. 3 Relationship between pH value of desorption solution and action time with variant condition

3 结 论

超声波对钠碱脱硫富液中 SO₂ 的脱除具有促进作用, 能够加快其中 SO₂ 的解吸速率, 促进气体从溶液中逸出. 超声波对脱硫富液中 SO₂ 解吸的促进作用受到作用时间、温度、Na⁺ 浓度、初始 pH 等因素的影响. 随着超声作用时间、温度和 Na⁺ 浓度的增加, 解吸率不断增大. 解吸温度大于 90 °C, 解吸率升高迅速, 超声作用 100 s 左右解吸率即可保持稳定. 解吸初始 pH 越低, 解吸率越高, 解吸效果越好. 在超声波频率 28 kHz、超声功率 100 W 的实验条件下确定超声波解吸的适宜条件: 解吸时间 100 s, 温度 95 °C, 钠离子浓度 1.0 mol/L, 解吸溶液初始 pH 值 2.0, 以上条件下能得到 35% 左右的 SO₂ 解吸率.

参考文献:

- [1] 谢建治, 张书廷, 赵新华, 等. 钠碱法烟气脱硫膜电解再生研究 [J]. 燃料化学学报, 2006, 34 (1): 91-95.
Xie Jianzhi, Zhang Shuting, Zhao Xinhua, et al. Flue gas desulfurization with sodium alkali and membrane electrolysis recycling [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2006, 34 (1): 91-95.
- [2] 李廷盛, 尹其光. 超声化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1995: 32-52.
Li Tingsheng, Yin Qiguang. Ultrasonics sonochemistry [M]. Beijing: Science Press, 1995: 32-52.
- [3] 冯 若, 李化茂. 声化学及其应用 [M]. 合肥: 安徽科学技术出版社, 1992: 88-90.
Feng Ruo, Li Huamao. Sonochemistry and application [M]. Hefei: Anhui Science & Technology Publishing House, 1992: 88-90.
- [4] Eskin G I. Cavitation mechanism of ultrasonic melt degassing [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 1995, 2 (2): 137-141.
- [5] Xu Hanbing, Meek Thomas T, Han Qingyou. Effects of ultrasonic field and vacuum on degassing of molten aluminum alloy [J]. Materials Letters, 2007, 61 (4): 1 246-1 250.
- [6] Xu Hanbing, Jian Xiaogang, Thomas T, et al. Degassing of molten aluminum A356 alloy using ultrasonic vibration [J]. Materials Letters, 2004, 58 (29): 3 669-3 673.
- [7] Gondrexon N, Renaudin V, Boldo P, et al. Degassing effect and gas-liquid transfer in a high frequency sonochemical reactor [J]. Chemical Engineering Journal, 1997, 66 (1): 21-26.
- [8] 薛娟琴, 亢淑梅, 洪 涛. 超声解吸柠檬酸盐溶液中 SO₂ 的影响因素 [J]. 过程工程学报, 2006, 6 (1): 42-45.
Xue Juanqin, Kang Shumei, Hong Tao. Desorbing SO₂ in citrate solution by ultrasonification [J]. China Journal of Process Engineering, 2006, 6 (1): 42-45.