

柠檬酸强化烟气脱硫体系中亚硫酸钙的氧化过程

刘盛余, 高 瑾, 肖文德, 叶芝祥, 徐成华

(成都信息工程学院 资源环境系, 四川 成都 610225)

摘 要: 在鼓泡反应器中对有机酸体系中亚硫酸钙氧化过程进行了研究。研究表明, 柠檬酸会阻碍亚硫酸钙的氧化, Fe^{3+} 能够催化氧化亚硫酸钙, 体系中 Fe^{3+} 浓度为 0.075 mmol/L , 其氧化速率是无 Fe^{3+} 氧化速率的 1.64 倍; 当 $\text{pH} = 6.5$ 时, 亚硫酸钙氧化速率达到最大, 为 $3.35 \times 10^{-6} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}$, 其氧化速率与亚硫酸钙的浓度和空气流量成正比。

关键词: 柠檬酸体系; 烟气脱硫; 亚硫酸钙; 氧化

中图分类号: X701.3 **文献标识码:** A

Oxidation of calcium sulfite in the citric acid-enhanced limestone flue gas desulfurization system

LIU Sheng-yu, GAO Jin, XIAO Wen-de, YE Zhi-xiang, XU Cheng-hua

(Department of Resource and Environment, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China)

Abstract: The oxidation of calcium sulfite in the citric acid-enhanced limestone flue gas desulfurization was studied in the bubbling reactor. The oxidation rate of calcium sulfite is restrained by citric acid. The oxidation rate is catalyzed by Fe^{3+} , which with 0.075 mmol/L Fe^{3+} is 1.64 times as fast as that without Fe^{3+} . The pH value is 6.5, the oxidation rate is the fastest $3.35 \times 10^{-6} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}$, which is proportional to the concentration of calcium sulfite and air flow rate.

Key words: citric acid system; flue gas desulfurization; calcium sulfite; oxidation

湿式石灰石-石膏法烟气脱硫 (FGD) 技术中亚硫酸盐的氧化是脱硫技术的一个重要环节, 一般采用强制氧化的方式来实现 HSO_3^- , $\text{SO}_3^{2-} + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{HSO}_4^-$, SO_4^{2-} 。液相系统中亚硫酸盐的氧化 (包括催化和非催化反应) 得到了深入研究, 各种关于氧、亚硫酸盐及催化剂金属的反应级数都有相关报道^[1-6]。石灰石-石膏法是湿法烟气脱硫, 由于其脱硫, 成本高, 运行费用大, 许多学者提出了一些新型的烟气脱硫方法, 其中有机酸强化石灰石-石膏烟气脱硫是一种新型的烟气脱硫方法^[7]。有机酸增强了石灰石的溶解, 加快了 SO_2 的传质速率, 提高了烟气中 SO_2 的去除率, 对改进现有的石灰石湿法烟气脱硫具有重要意义^[8-10]。由于烟气脱硫过程中添加了有机酸, 因此在亚硫酸钙氧化系统也存在有机酸, 有机酸对亚硫酸钙的氧化的影响未见相关报道, 为此本文采用鼓泡反应器考察了有机酸体系中亚硫酸钙的氧化特性。

1 实验装置与实验方法

实验装置与实验流程如图 1 所示。加 2.5 L 不同浓度的 CaSO_3 悬浮液入鼓泡反应容器中, 亚硫酸钙浓度为 7 mmol/L ^[6], 同时加入 7.5 mmol 柠檬酸^[9], 通入 N_2 将反应容器的空气排出, 直到 CaSO_3 溶液中溶

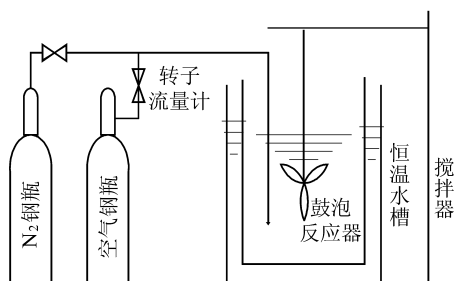


图1 亚硫酸钙氧化试验装置

Fig. 1 The oxidation experimental apparatus of calcium sulfite

解氧浓度为 0，此时再通入空气，流量为 $0.1 \text{ m}^3/\text{h}$ ，并开始计时，反应温度为 50°C ，每隔一段时间取一次溶液样，分析硫酸根离子浓度。

测定硫酸根离子采用光度比浊法分析，取 10 mL 溶液于 50 mL 比色管中，加入 1 mL 盐酸溶液、 5 mL 的 $10\% \text{ BaCl}_2$ 溶液（准确称取 11.60 g 氯化钡溶于水，定容到 100 mL ）和 0.5 mL ，2-丙二醇溶液，用蒸馏水定容至 50 mL ，置于振荡器内振荡 10 min 后，用 5 cm 比色皿，以硫酸根标准溶液（准确称取 0.3698 g 无水硫酸钠，用水定容于 250 mL 容量瓶中，配制得 1.00 mg/mL 硫酸根标准储备液）为参比，于 420 nm 处测其表观吸光度值。

以标准溶液 SO_4^{2-} 的浓度 ($\mu\text{g/mL}$) 为横坐标，表观吸光度 Y 为纵坐标，绘制标准曲线方程 $Y = 0.02334 + 0.01988X$ ，相关系数 $R = 0.9985$ 。亚硫酸根氧化速率 $r = \Delta c / \Delta t$ ，其中， r 为氧化速率； Δc 为 2 次取样亚硫酸根浓度变化； Δt 为 2 次取样时间间隔。

2 实验结果与讨论

2.1 柠檬酸浓度对亚硫酸根氧化的影响

柠檬酸常作为有机酸强化石灰石-石膏烟气脱硫的添加剂，因此本文选择柠檬酸作为考察对象，分别考察了柠檬酸浓度为 $3, 4, 5$ 和 6 mmol/L 的条件下，亚硫酸根的氧化速率，其结果如图 2 (a) 所示。

由图 2 (a) 可看出，柠檬酸将阻碍亚硫酸钙的氧化，随柠檬酸浓度的增大，亚硫酸钙的氧化速率降低，柠檬酸浓度为 3 mmol/L ，亚硫酸钙氧化速率为 $2.289 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$ ，当柠檬酸浓度为 6 mmol/L 时，亚硫酸钙氧化速率降为 $1.163 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$ 。在烟气脱硫过程中添加柠檬酸促进了脱硫效率，减小了液气比，但是会阻碍亚硫酸钙的氧化速率。在后续亚硫酸钙氧化体系中柠檬酸浓度为 3 mmol/L 。

2.2 pH 值对亚硫酸根氧化的影响

考察了添加 3 mmol/L 柠檬酸后 pH 值对亚硫酸钙氧化速率的影响，其结果如图 2 (b) 所示。可以看出，pH 值在 $4 \sim 8$ 范围内，亚硫酸钙氧化率随 pH 值的升高而增大，在 $\text{pH} = 6.5$ 时其氧化率达到最大，为 $3.35 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$ ，然后，随 pH 值的升高而减小。即亚硫酸根的氧化最佳 pH 值范围为 $5.5 \sim 6.5$ ，这也符合一般烟气脱硫过程中 pH 值控制在 $5 \sim 6$ 之间的规律。因为亚硫酸根在不同 pH 值体系中，其水解程度不同，即 $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{OH}^-$ ， $\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{OH}^-$ ，其形态组成也不同，图 3 为不

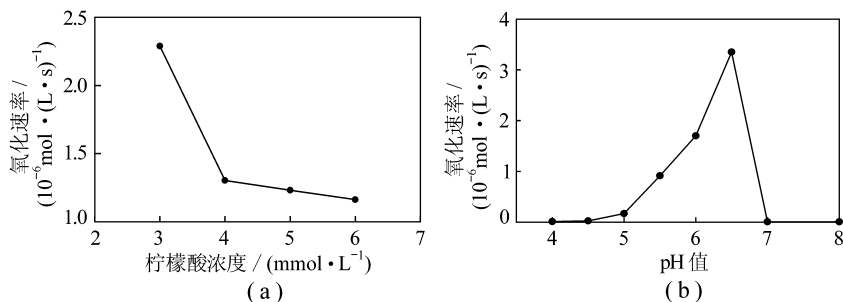
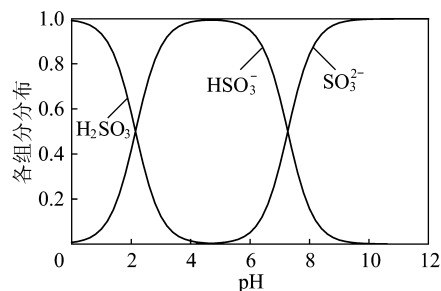


图2 柠檬酸浓度和 pH 值对亚硫酸根氧化速率的影响

Fig. 2 Effect of concentration of citric acid on the oxidation rate of SO_3^{2-} and of pH value图3 不同 pH 值下 HSO_3^- 、 SO_3^{2-} 、 H_2SO_3 组分的分布Fig. 3 The component distribution of HSO_3^- 、 SO_3^{2-} 、 H_2SO_3 at different pH values

同 pH 值下 HSO_3^- , SO_3^{2-} , H_2SO_3 组分的分布. 由图 3 可以看出, 当 $\text{pH} = 5 \sim 7$ 时, 亚硫酸根氧化体系中主要以 HSO_3^- 形态存在. 根据文献 [4-5] 研究结果认为, HSO_3^- 相对于 SO_3^{2-} 更容易氧化. 在柠檬酸体系中亚硫酸钙的氧化与文献研究结果相同.

2.3 亚硫酸根浓度对亚硫酸根氧化的影响

亚硫酸根浓度对于亚硫酸根的氧化具有重要影响. 实验考察了柠檬酸浓度为 3 mmol/L, $\text{pH} = 6$, 不同初始浓度的亚硫酸根对其氧化速率的影响, 亚硫酸根浓度分别为 7, 8, 9 和 10 mmol/L 时, 实验结果如图 4(a) 所示. 由图 4(a) 可看出, 亚硫酸根的氧化速率随亚硫酸根浓度增加而增加, 其氧化速率与亚硫酸根的浓度近似为直线关系, 拟合的线性方程 $y = -0.1475 + 0.135x$, $R = 0.99$, 其中, y 为亚硫酸钙氧化速率, $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$; x 为亚硫酸钙浓度, mmol/L. 根据实验结果可以看出, 在柠檬酸强化烟气脱硫体系中, 亚硫酸根的氧化速率与亚硫酸根呈一级反应.

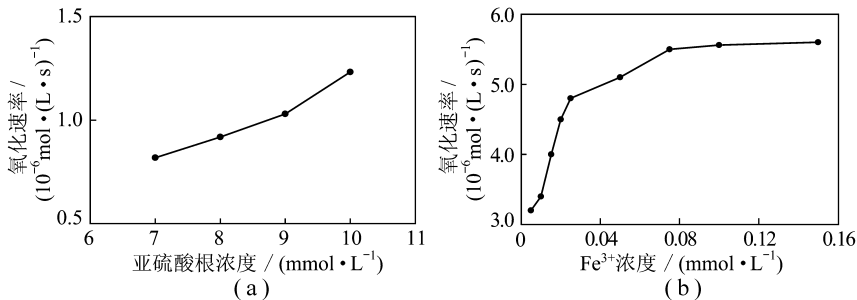


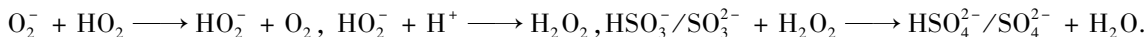
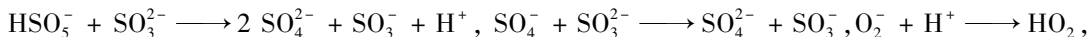
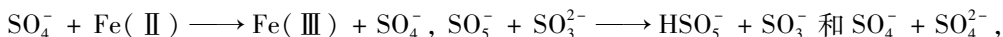
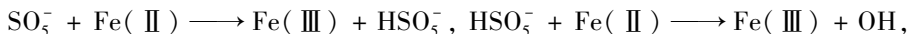
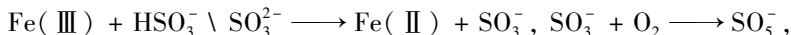
图 4 SO_3^{2-} 和 Fe^{3+} 浓度对亚硫酸根氧化速率的影响

Fig. 4 Effect of concentration of SO_3^{2-} and Fe^{3+} on the oxidation rate of SO_3^{2-}

2.4 Fe^{3+} 浓度对亚硫酸根催化氧化的影响

在燃煤烟气中 Fe 和 Mn 两种元素质量较大, 同时脱硫过程中管路腐蚀能带来大量的 Fe^{3+} , 因此在亚硫酸钙氧化体系中必然存在 Fe 和 Mn 金属离子, 相对来说 Fe 离子含量高些. 本文选择 Fe^{3+} 作为考察对象, 考察了不同 Fe^{3+} 浓度下亚硫酸钙的氧化速率, 柠檬酸浓度为 3 mmol/L, $\text{pH} = 6$, 亚硫酸根浓度为 7 mmol/L, 实验结果如图 4(b) 所示. 由图 4(b) 可看出, 亚硫酸根的氧化速率随 Fe^{3+} 浓度的增加而增加, 当 Fe^{3+} 的浓度为 0.01 mmol/L 时, 亚硫酸钙的氧化速率为 $3.4 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$, 当 Fe^{3+} 的浓度为 0.075 mmol/L 时, 亚硫酸钙氧化速率增加为 $5.5 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$, 继续增加 Fe^{3+} 浓度, 亚硫酸钙氧化速率趋于平缓. 比较图 4(b) 和图 2(b), 体系中不存在 Fe^{3+} , 亚硫酸钙的氧化速率为 $3.35 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$, 添加 Fe^{3+} 浓度为 0.075 mmol/L 其氧化速率大大提高, 氧化速率增加了 1.64 倍.

1934 年, Backstrom 提出了一个链式反应机理, 并认为微量杂质就可能严重影响亚硫酸盐的氧化速率, 在一定程度上得到了学者们的认可. 根据 Backstrom 链式反应机理, Fe^{3+} 催化氧化亚硫酸钠是一个链式反应, 其主要催化氧化反应机理推断如下:



由上述化学方程可以看出, Fe(III) 催化氧化是一个十分复杂的化学反应过程. Fe(III) 三价铁离子确实是在反应中起催化作用.

2.5 空气流量对亚硫酸根氧化的影响

空气流量直接影响空气的停留时间, 单位时间单位体积含氧量以及运行费用, 对于亚硫酸钙的氧化具有重要影响. 柠檬酸浓度为 3 mmol/L, $\text{pH} = 6$, 亚硫酸根浓度为 7 mmol/L, 考察了空气流量分别为 0.04, 0.05, 0.08 和 0.10 m^3/h 对亚硫酸钙氧化的影响, 实验结果如图 5 所示.

由图 5 可以看出, 随空气流量的增大, 亚硫酸钙的氧化率增大, 当空气流量为 $0.04 \text{ m}^3/\text{h}$, 亚硫酸钙的氧化率为 50.5%, 当空气流量为 $0.10 \text{ m}^3/\text{h}$, 亚硫酸钙的氧化率为 75.6%, 其氧化率与空气流量近似呈直线关系, 线性拟合方程为 $y = 35.13 + 405.8x$, $R = 0.985$.

3 结 论

(1) 在柠檬酸强化烟气脱硫系统中, 柠檬酸会阻碍亚硫酸钙的氧化速率, 其氧化速率随柠檬酸浓度的增加而减小. 在 $\text{pH} = 4 \sim 8$ 内, 亚硫酸钙氧化率随 pH 值的升高而增大, 在 $\text{pH} = 6.5$ 时其氧化率达到最大, 为 $3.35 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$, 然后随 pH 值的升高而减小.

(2) Fe^{3+} 能催化氧化亚硫酸钙, 其氧化速率随 Fe^{3+} 浓度的增加而增加, Fe^{3+} 浓度为 0.075 mmol/L 时, 其氧化速率是无 Fe^{3+} 其氧化速率的 1.64 倍. 亚硫酸钙的氧化速率与其浓度成正比, 其氧化率与空气流量成正比.

参考文献:

- [1] Linek V, Vacek V. Chemical engineering use of catalyzed sulfite oxidation kinetics for the determination of mass transfer characteristics of gas-liquid contactors [J]. Chemical Engineering Science, 1981, 36 (11): 1 747–1 768.
- [2] 钟 秦. 亚硫酸钙非均相氧化动力学的研究 [J]. 北京理工大学学报, 2000, 24 (2): 172–176.
Zhong Qin. Heterogeneous oxidation kinetics of calcium sulphite [J]. Journal of Nanjing University of Science and Technology, 2000, 24 (2): 172–176.
- [3] Shi Jian, Li Yan, Li Yangfan, et al. Study on a photographic method used in measurement of the reaction rate of sulfite oxidation [A]. Proceedings of the International Conference on Energy Conversion and Application [C]. German: Wiley Publish, 2001: 1 286–1 289.
- [4] 杜 谦, 吴少华, 朱群益, 等. 湿法烟气脱硫环境下亚硫酸钙的非催化氧化 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, 36 (3): 391–394.
Du Qian, Wu Shaohua, Zhu Qunyi, et al. Mn-catalyzed oxidation kinetics of calcium sulfite in wet FGD process [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2004, 36 (3): 391–394.
- [5] 吴晓琴, 吴忠标, 汪大翠. 均相/非均相体系中亚硫酸钙非催化氧化过程 [J]. 环境科学学报, 2004, 24 (3): 534–538.
Wu Xiaoqin, Wu Zhongbiao, Wang Dahui. Uncatalyzed oxidation process for calcium sulfite in homogeneous/heterogeneous systems [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2004, 24 (3): 534–538.
- [6] 杨 剑, 文 娟, 董凌燕, 等. 烟气脱硫过程锰催化氧化亚硫酸钙的研究 [J]. 环境工程学报, 2007, 1 (9): 109–112.
Yang Jian, Wen Juan, Dong Lingyan, et al. Study on catalytic oxidation of calcium sulfite in flue gas desulfurization process by using manganese sulfate [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2007, 1 (9): 109–112.
- [7] Liu Shengyu, Xiao Wende. New wet flue gas desulfurization process using granular limestone and organic acid additives [J]. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2006, 16 (4): 1–16.
- [8] Hirofumi Kikkawa, Takanori Nakamoto. New wet FGD process using granular limestone [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2002, 41, 3 028–3 036.
- [9] Mobley J David, Cassidy Margery. Organic acids can enhance wet limestone flue gas scrubbing [J]. Power Engineering, 1986, 24 (6): 32–35.
- [10] David Mobley, Chang C S. The adipic acid enhances limestone flue gas desulfurization process: an assessment [J]. Journal of the Air Pollution Control Association, 1981, 31 (12): 1 249–1 253.

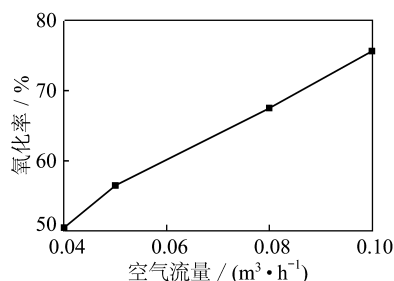


图 5 空气流量对亚硫酸根氧化速率的影响

Fig. 5 Effect of air flow on the oxidation rate of SO_3^{2-}