

冶炼厂 SO_2 烟气化学催化吸收扩大试验研究*

宁 平 孙佩石 宋文彪

(昆明理工大学环境工程系, 昆明 650093)

摘要 在单层塔板泡沫吸收塔中对 SO_2 液相催化氧化进行了扩大试验研究, 当 SO_2 净化效率(单板效率)为 50% 时, 得到 16% (Wt) H_2SO_4 , 硫酸生成速率为 18% / h; SO_2 吸收最佳液气比 5L / Nm^3 ; 添加表面活性剂 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 及鼓氧操作对 SO_2 液相催化氧化有明显促进作用; 冶炼烟气 SO_2 浓度波动对吸收效率影响不大。

关键词 二氧化硫, 液相催化氧化, 泡沫塔, 冶炼烟气, 扩大试验。

低浓度 SO_2 冶炼烟气是当前大气污染的主要污染源之一, 它具有气量大、 SO_2 浓度低、 O_2 含量高等特点, 净化处理难度较大, 我国净化处理这类烟气仍处在试验阶段。液相催化氧化净化较低浓度 SO_2 烟气作为一种低浓度 SO_2 冶炼气净化的新方法, 在实验研究中已取得良好结果。采用含铁离子混合催化剂吸收液净化低浓度 SO_2 烟气, 当吸收液中硫酸浓度为 20% 时, 净化效率仍可保持在 99% 以上, 为了将实验成果用于生产实际, 在云南冶炼厂进行了 SO_2 催化氧化吸收扩大实验, 考查了含铁离子混合催化剂吸收液对实际冶炼烟气制酸尾气的净化效果。

1 实验部分

1.1 主要设备及仪器

穿流式筛板塔: 自制、塔身由 $\Phi 100 \times 10\text{mm}$ 有机玻璃圆筒制成, 塔高 2m, 塔内设置穿流筛板一块, 塔板用硬聚氯乙烯塑料制造, 板厚 5mm。筛孔呈正三角形排列, 筛孔直径 2mm, 孔间距 6mm, 孔数 123 个, 开孔面积 $3.86 \times 10^{-4} \text{m}^2$, 开孔率 10.09%, 塔身结构如图 1 所示。

抽风机: 流量 $1\text{m}^3/\text{min}$, 风压 1.96 $\times 10^4 \text{Pa}$, 转速 550r / min, 配用电机 0.735kW, 重庆通用机械厂制造。

循环液泵: LSK-4 型, 四川大学科学仪器厂制造。

大气采样器: CH-5 型, 湖北环保仪器厂制

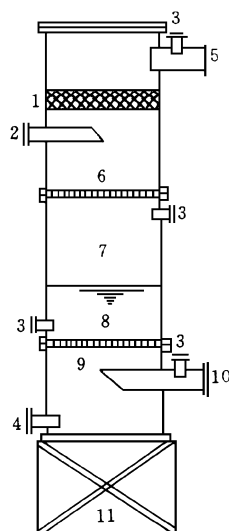


图 1 筛板塔结构

1. 捕雾层 2. 吸收液进口 3. 取样点 4. 吸收液出口
5. 气体出口 6. 布液筛板 7. 塔体 8. 吸收液层
9. 穿流筛板 10. 气体进口 11. 支架

造。

1.2 催化剂及原材料

Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 型催化剂: 以 $\text{Fe}(\quad)$ 为主, 配方各异的金属离子催化剂, 自制。

Fe^{2+} -M 型催化剂: 以 $\text{Fe}(\quad)$ 为主, 混有表面活性剂的金属离子催化剂, 自制。

原材料: FeSO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 H_2SO_4 、 NaOH

* 国家自然科学基金资助项目
收稿日期: 1997-01-06

等,均为分析纯试剂,SO₂ 来自云南冶炼厂制酸尾气 100m 烟囱烟道,吸收剂采用云冶工业水配制,分析溶液用蒸馏水配制.

1.3 实验方法及条件

低浓度 SO₂ 烟气由抽风机通过计量吸入泡沫吸收塔,气体自下而上在穿流筛板上与含催化剂的吸收液逆流接触,吸收前后气体用碘量法测定其中 SO₂ 含量,吸收液通过间歇取样用 NaOH 标准溶液及 I₂ 标准溶液滴定其中 SO₄²⁻ 及 SO₃²⁻ 含量,由塔底出来的吸收液由循环泵打入高位槽循环使用(试验流程见图 2). 实验有关操作条件为:原料气温度: 30 ;原料气入塔压力: 85045. 4Pa; 吸收液温度: 20 ;吸收段压损: 1066. 4Pa; 云冶大气压: 81313Pa; 操作条件: 液气化: 1L/Nm³; 泡沫层高 200mm; 操作状态: 鼓泡-泡沫状态; 气体流量 13m³/h.

原料气成分见表 1.

表 1 云冶硫酸尾气成分/%

SO ₂	0.1—0.2
SO ₃	0.0001—0.018
O ₂	7.8—17
H ₂ O	0—0.00048
N ₂	86—91

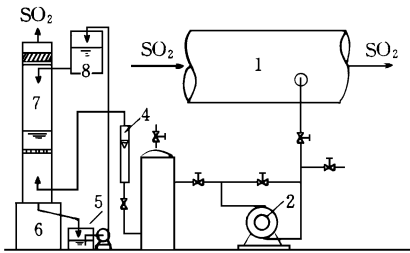


图 2 吸收装置及流程

1. 制酸尾气管道 2. 风机 3. 缓冲罐 4. 流量计
5. 循环泵 6. 底座 7. 吸收塔 8. 高位槽

为了便于实验控制,实验只进行单板吸收操作,所得吸收效率均为单板吸收效率,实验中采用穿流式筛板使气泡均匀,气液接触面积大,传质效果好. 塔体用有机玻璃制成,便于操作观察,目测控制液面. 吸收过程中气量连续,但浓

度波动较大,故进出口 SO₂ 浓度采用同步分析测定,以保证实验精度及可靠性.

2 实验结果与分析

2.1 硫酸浓度对 SO₂ 吸收效率影响

据金属离子催化剂液相催化氧化 SO₂ 有关研究,吸收液硫酸浓度对 SO₂ 液相催化效果有明显影响^[1]. 在化学催化吸收扩大试验中考查用 Fe() 作催化剂时的这种影响作用,实验结果如图 3.

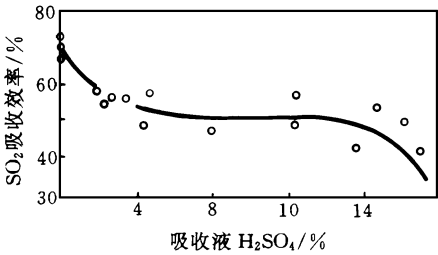


图 3 硫酸浓度对 SO₂ 吸收效率的影响

图 3 表明,Fe() 作为 SO₂ 液相催化氧化剂时,酸浓度对 SO₂ 吸收效率的影响有 3 个明显不同的变化区域: ①物理吸收阶段: 此段 Fe() 没有真正起到催化作用或催化作用较弱. 吸收效率随酸浓度增加迅速下降. ②催化氧化阶段: 随着反应的进行, Fe() 产生, 引发了 Fe() 对 SO₂ 水溶液的催化氧化活性^[2,3], Fe() 催化活性的充分发挥使其对 SO₂ 水溶液具有持续稳定的催化作用,从而保持了 SO₂ 吸收效率的稳定. ③催化失效段: 随 H₂SO₄ 浓度增加, Fe() 的平衡过程受到影响, 电离平衡常数降低, 影响了 Fe() 的催化反应速度. 另外由于 SO₂ · H₂O 电离平衡常数降低、SO₂ 及 O₂ 在水中溶解度降低等因素综合影响, 使吸收效率又出现急剧下降. 实验结果表明, 在 Fe() 催化作用下, 用水作吸收剂吸收 SO₂, 可以得到 16% 的 H₂SO₄, 此时单板效率可维持在 50% 以上. 在工业应用中, 采用多板泡沫法吸收, 效率可达到相应环保要求.

2.2 硫酸生产速率

为了研究 Fe() 对冶炼烟气低浓度 SO₂ 催化氧化效果, 实验通过定时抽取吸收液分析

其中 SO_4^{2-} 及 SO_3^{2-} 浓度变化情况,得出在不同酸浓度时的硫酸生成速率曲线如图 4 所示.

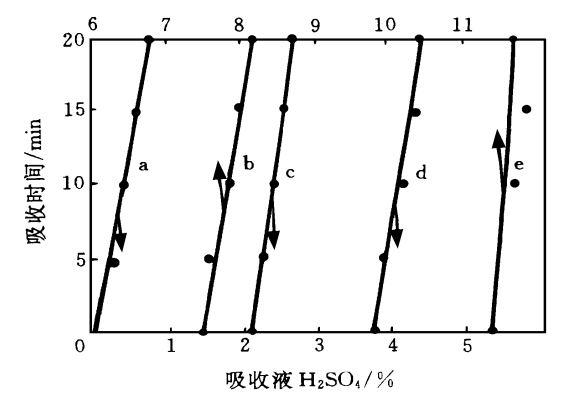


图 4 吸收液酸浓度随时间变化
a. $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0\%$, $r = 1.81\% \cdot \text{h}^{-1}$ b. $\text{H}_2\text{SO}_4 = 4\%$, $r = 1.21\% \cdot \text{h}^{-1}$ c. $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1.8\%$, $r = 1.51\% \cdot \text{h}^{-1}$
d. $\text{H}_2\text{SO}_4 = 3.4\%$, $r = 1.37\% \cdot \text{h}^{-1}$ e. $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.8\%$, $r = 0.95\% \cdot \text{h}^{-1}$

实验结果表明:随 H_2SO_4 浓度增加, H_2SO_4 生成速率下降,说明在 $\text{Fe}(\quad)$ 催化过程中, H_2SO_4 的产生对 H_2SO_4 的进一步生成有一定阻碍作用,这一结果主要是由于 $\text{Fe}(\quad)$ 的催化活性随酸浓度增加而降低所致^[3]. 在硫酸浓度为 $0\%—1.8\%$, H_2SO_4 生成速率随酸浓度增加下降很快;在酸浓度为 $1.8\%—7.4\%$, 硫酸生成速率随酸浓度增加而下降,但下降幅度不明显;在酸浓度为 $7.4\%—10.8\%$, 硫酸生成速率下降幅度有所增加,此液相 H_2SO_4 生成规律与气相分析结果吻合,原因可用相同方式解释. 由实验结果可见,在 $\text{Fe}(\quad)$ 起催化作用阶段, H_2SO_4 生成速率在 $1.51—1.21\% \cdot \text{h}^{-1}$ 之间速率波动范围不大,说明 $\text{Fe}(\quad)$ 有较好的液相催化 SO_2 特性. 在低酸条件下,由于物理吸收的参与, H_2SO_4 生成速率可达 $1.8\% \cdot \text{h}^{-1}$.

2.3 液气比对 SO_2 吸收效率影响

在液气比 $0.5—9\text{L}/\text{Nm}^3$ 范围内考查液气比对 SO_2 吸收效率的影响,实验结果如图 5 所示.

从图 5 可见,在不同 H_2SO_4 浓度条件下,液气比对 SO_2 吸收效率影响规律基本相似,当液气比 $\leq 1\text{L}/\text{Nm}^3$ 时,吸收效率随液气比增加

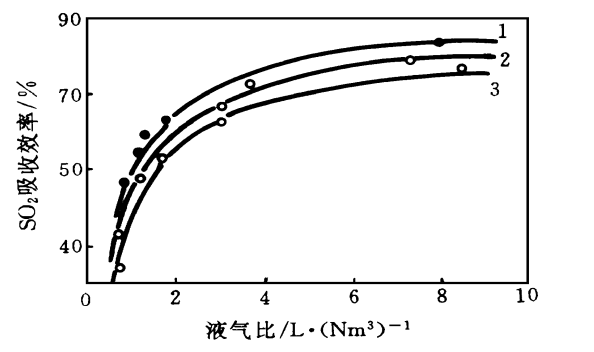


图 5 液气比对 SO_2 吸收效率的影响
1. $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0\%$ 2. $\text{H}_2\text{SO}_4 = 4\%$ 3. $\text{H}_2\text{SO}_4 = 12\%$

而迅速增加;液气比在 $1—5\text{L}/\text{Nm}^3$ 范围内吸收效率随液气比增加幅度变缓;液气比大于 $5\text{L}/\text{Nm}^3$ 时, SO_2 吸收效率趋于某一定值. 由图 5 还可看出,扩大实验中常用的液气比 $1\text{L}/\text{Nm}^3$ 是较为保守的,如适当提高液气比,使之大于 $1\text{L}/\text{Nm}^3$, SO_2 吸收单板效率将超过 50% ,在酸浓度为 0 ,液气比为 $6\text{L}/\text{Nm}^3$ 时, SO_2 单板吸收效率可达 80% 以上,说明 $\text{Fe}-\quad$ 型催化剂对 SO_2 水溶液有很强的催化氧化活性.

2.4 助催化剂及鼓氧操作对 SO_2 吸收效率影响

在扩大实验中,由于传质设备的限制, O_2 溶解量较少,吸收过程中明显表现出液膜控制问题^[4,5]. 为了降低液膜控制步骤对 SO_2 吸收效率的影响,分别采用了鼓氧操作和添加表面活性剂的方法,实验结果如图 6 所示.

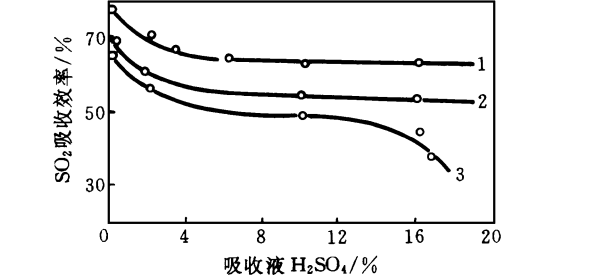


图 6 操作方式对 SO_2 吸收效率的影响
1. 鼓氧操作 2. 加 $1\%(\text{Wt})$ 催化剂 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
3. 正常操作

由图 6 可见,鼓氧操作对 SO_2 液相催化氧化过程有明显的促进作用,促进效果以添加 1% 表面活性剂 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 为较好. 在实验条件

下, 单板吸收可维持在 65% 以上, 吸收过程中当 H_2SO_4 浓度大于 16% 时没有出现 SO_2 吸收效率明显下降的情况, 加入表面活性剂 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 后, 泡沫塔中泡沫层高度增加, 气泡直径明显变小, 表明 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的加入大大增加了气液传质面积. 由图 6 也可看出, 加入 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 后不仅 SO_2 吸收效率有所提高, 而且吸收效率稳定. H_2SO_4 浓度大于 16% 时 SO_2 吸收效率没有出现明显下降趋势, 说明鼓氧操作及表面活性剂加入同时有利于稳定吸收效率和提高 H_2SO_4 浓度.

2.5 烟气 SO_2 浓度波动对吸收效率影响

在现场扩大实验期间, 云南冶炼厂冶炼烟气制酸尾气中 SO_2 质量分数波动很大, 为 75×10^{-6} — 7000×10^{-6} , 实验结果如图 7 所示.

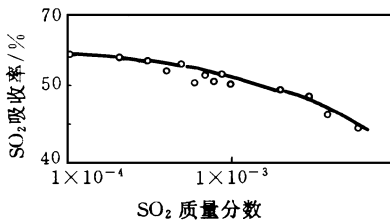


图 7 烟气浓度波动对 SO_2 吸收效率的影响

我国对制酸尾气 SO_2 允许排放标准(质量分数)为 500×10^{-6} (GB-4282-84), 在 500×10^{-6} — 7000×10^{-6} 范围内, 单板效率波动范围约为 12%, 说明冶炼烟气 SO_2 浓度波动对 SO_2 净化效率有较明显影响. 经研究表明, SO_2 液相催化氧化过程中 SO_2 浓度变化引起吸收效率波动是由于 O_2 溶解跟不上 SO_2 反应需要量所致^[6, 7], 而从冶炼烟气制酸尾气中 O_2 比例很大情况分析, O_2 的溶解主要受传质条件的限制. 因此, 通过加入表面活性剂及鼓氧操作等措施

提高 O_2 溶解量, 可以将波动范围进一步降低, 在云冶制酸尾气条件下完全可以将 SO_2 浓度波动引起效率波动控制在 10% 以下.

3 结论

(1) 在 Fe^{3+} 系列催化剂作用下用水吸收 SO_2 工艺简单, 加装方便, SO_2 吸收效率高, 催化剂价廉易得, 产品稀酸在冶炼厂有出路, 该法具有明显的环境、经济效益.

(2) Fe^{3+} 系列催化剂液相催化氧化低浓度 SO_2 冶炼烟气可在单层穿流式泡沫塔中进行, 在液气比为 $1\text{L}/\text{Nm}^3$ 时, 用含 Fe^{3+} 催化剂水溶液吸收 SO_2 , 在单板效率大于 50% 时可得 16% H_2SO_4 , 硫酸最大生成速率为 $1.8\% \cdot \text{h}^{-1}$, 液气比增加到 $5\text{L}/\text{Nm}^3$ 时, SO_2 吸收效率还有明显提高.

(3) 在吸收液中加入 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 或鼓氧操作有利于 SO_2 吸收效率的提高, 鼓氧操作时尤为明显, 说明扩大实验中, 液膜控制问题只有靠改善传质条件解决.

参 考 文 献

- 1 冶炼烟气制酸编写组. 冶炼烟气制酸. 北京: 冶金工业出版社, 1977: 48
- 2 E·JI·津罗克诺晋. 从工业气体中回收 SO_2 . 北京: 化学工业出版社, 1996: 96
- 3 Huss A. J. Phys. Chem., 1982, **86**(4): 4424
- 4 Geankoplis C J. Mass Transport Phenomona. New York: Holt Rinehart and Winston, 1972: 291
- 5 南化公司研究院. 低度 SO_2 烟气脱硫. 上海: 上海科技出版社, 1981: 68
- 6 Slack A V. Sulfur Dioxide Removal From Waste Gases. U S A: Nlyes Building, 1971: 66

respectively. The COD_{Cr} removal efficiency is more than 80% and COD_{Cr} of the final effluent is decreased to less than 200mg/L which meet the requirement of the National Standard.

Key words: dye intermediate; J-acid waste liquor, Tobias acid waste liquor, chemical oxidation; Fenton reagent.

Projection Pursuit Regressive Model on Concentration Forecast of Pollutant. Li Zuoyong (Dept. of Atmospheric Electronics Eng., Chengdu Institute of Meteorology, Chengdu 610041): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(4), 1997, pp. 38—40

A projection pursuit regressive model on concentration forecast of pollutant was investigated by analysing environmental monitoring data. Use is being made of the new idea of examination of data-simulation-forecast of projection pursuit regressive techniques. Concentration forecast of water pollutants BOD and DO were carried out, respectively, using this model. The results of the forecasts showed that the qualified rates of fitting and forecasting of the model acquire 100% and 83.3%, respectively.

Key words: environmental pollution, pollutant, forecast, projection pursuit regressive model.

Kinetic Study on the Biodegradation of Organic Pollutants in Coastal Seawater of Dalian.

Tong Zhiyou, Zhou Jiti, Chen Yuchen (Dept. of Environ. Eng., Dalian University of Technology, 116012): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(4), 1997, pp. 41—44

In this paper, studies were carried out to determine the biological degradation kinetic characteristics of four kinds of organic pollutants in coastal seawater of Dalian. By adding benzene, nitro-benzene, phenol and aniline to natural sea water, respectively, the biochemical oxygen demand (BOD) of the organic compound was tested under different concentration groups of 0.1mg/L, 0.3mg/L, 0.5mg/L, 1mg/L etc. Through data analysis, the kinetic

parameters K and L_0 of the compound were obtained (K represents first-order biodegradation rate constant, L_0 represents ultimate BOD). The mathematic model $y = L_0(1 - 10^{-Kt})$ of the BOD, which was expressed by first-order reaction kinetics, well demonstrated the variation of BOD with time. The results calculated according to the model were similar to the experiment values. Some influence factors on the biodegradation rate of the compound were also analyzed and discussed in this paper. The conclusion was that biodegradation was mainly affected by molecular structure.

Key words biodegradation, benzene, nitro-benzene, aniline, phenol, coastal seawater, biochemical oxygen demand.

Study on Additional Experiment of Chemisorption Catalytic Oxidation for SO_2 from the Smelting Waste Gas. Ning Ping, Sun Peishi, Song Wenbiao (Dept. of Environ. Eng., Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(4), 1997, pp. 45—48

Additional experiments of catalytic oxidation of SO_2 in aqueous solution have been carried out at a smelting plant in a foam tower containing one serve-plate, 16% (wt) H_2SO_4 has been obtained while the absorption efficiency of SO_2 is above 50%. Producing rate of H_2SO_4 is about 1.8% (wt) / h. The best ratio of solution and gases is $5\text{L}/\text{Nm}^3$. Addition of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and O_2 in the solution improves the absorption process. The change of SO_2 concentration has small effect on the absorption efficiency.

Key words: sulfur dioxide, catalytic oxidation, foam tower, smelting waste gas.

Global Reaction Rate of NO Formation from Fuel Nitrogen. Fan Yaoguo, Xu Minghou et al. (National Laboratory of Coal Combustion, HUST, Wuhan 430074): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(4), 1997, pp. 49—52

Based on the detailed mechanism of nitrogen chemistry, the reaction characteristics of fuel