

抑制双碱法烟气脱硫浆液中 SO_3^{2-} 的重金属催化氧化

于洁 ,官宝红* ,刘文霞 ,胡达清 ,吴忠标

(浙江大学环境工程系 ,杭州 310027)

摘要 :双碱法烟气脱硫浆液中累积的重金属对 SO_3^{2-} 有强烈的催化氧化作用 ,导致有效脱硫组分损耗 .投加 Na_2S 去除浆液中的重金属离子 ,研究不同重金属离子浓度下 SO_3^{2-} 的氧化速率 ,以揭示 Na_2S 沉淀法对重金属催化氧化 SO_3^{2-} 的抑制作用 .实验表明 , Mn^{2+} 对 SO_3^{2-} 氧化的催化作用很显著 , $1.0\text{ mmol/L Mn}^{2+}$ 可使 SO_3^{2-} 的初始氧化速率提高 2.0 倍 ,达 $0.65\text{ mmol}/(\text{L} \cdot \text{min})$. SO_3^{2-} 的催化氧化在前 60 min 内快速进行 , Mn^{2+} 的反应级数为 0.169 ,故此时段内控制 Mn^{2+} 浓度对抑制其催化作用尤为重要 .初始 pH 6.50~8.50 时 , Na_2S 能有效去除浆液中重金属离子 ,且碱性条件更有利于重金属离子的去除 .初始 pH 为 8.50、 Na_2S 投加量为 240.0 mg/L 时 ,脱硫浆液中 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 的去除率分别为 91.0%、88.1%、85.5% 和 >99.9% . Mn^{2+} 对脱硫浆液中的重金属离子浓度具有指示作用 .投加 Na_2S 将 Mn^{2+} 浓度由 1.0 mmol/L 降为 $5.0 \times 10^{-3}\text{ mmol/L}$, SO_3^{2-} 的初始氧化速率降低 64.6% ,为 $0.23\text{ mmol}/(\text{L} \cdot \text{min})$.在双碱法烟气脱硫中试装置中投加 Na_2S 可使脱硫效率提高 3.8%~5.1% .故以 Mn^{2+} 为指示、用 Na_2S 控制重金属离子浓度从而抑制 SO_3^{2-} 被催化氧化 ,有利于降低脱硫剂消耗、提高脱硫效率 .

关键词 :双碱法 ;烟气脱硫 ;亚硫酸根 ;重金属 ;催化氧化 ;抑制

中图分类号 :X701.3 文献标识码 :A 文章编号 :0250-3301(2010)03-0591-07

Inhibition of Sulfite Oxidation Catalyzed by Heavy Metals in Dual Alkali Flue Gas Desulfurization Slurry

YU Jie ,GUAN Bao-hong ,LIU Wen-xia ,HU Da-qing ,WU Zhong-biao

(Department of Environmental Engineering ,Zhejiang University ,Hangzhou 310027 ,China)

Abstract Heavy metals accumulated in slurry of dual alkali flue gas desulfurization (FGD) present a significant catalysis to SO_3^{2-} oxidation ,resulting in a waste of effective components for desulfurization. Na_2S was adopted to precipitate heavy metal ions in FGD slurry ,and the oxidation rate of SO_3^{2-} was obtained under different concentrations of heavy metal ions ,to reveal the inhibition effect of Na_2S on SO_3^{2-} oxidation catalyzed by heavy metal ions. Mn^{2+} showed a remarkable catalysis to SO_3^{2-} oxidation ,as the initial oxidation rate of SO_3^{2-} was tripled to $0.65\text{ mmol}/(\text{L} \cdot \text{min})$ by adding $1.0\text{ mmol/L Mn}^{2+}$ into the slurry. SO_3^{2-} was catalytically oxidized rapidly with the reaction order 0.169 of Mn^{2+} within first 60 minutes ,so it is of great importance to control the concentration of Mn^{2+} to inhibit SO_3^{2-} oxidation. At initial pH value of 6.50-8.50 , Na_2S removed heavy metal ions effectively from FGD slurry. Higher pH value favored the removal of heavy metal ions. The removal efficiencies of Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} and Cd^{2+} were 91.0% ,88.1% ,85.5% ,and above 99.9% respectively under the conditions of initial pH value 8.50 and Na_2S dosage 240.0 mg/L . Mn^{2+} could be used as an indicator for the concentration of the heavy metal ions in the slurry. As the Mn^{2+} concentration decreased from 1.0 mmol/L to $5.0 \times 10^{-3}\text{ mmol/L}$ by adding Na_2S ,the initial oxidation rate of SO_3^{2-} decreased by 64.6% to $0.23\text{ mmol}/(\text{L} \cdot \text{min})$. The desulfurization efficiencies increase 3.8%-5.1% by adding Na_2S in a pilot scale setup. It comes to conclusion that heavy metal ions precipitation by adding Na_2S with an indicator of Mn^{2+} to inhibit catalytic oxidation of SO_3^{2-} is feasible to reduce the consumption of desulfurizer in FGD slurry.

Key words dual alkali ; flue gas desulfurization ; sulfite ; heavy metal ; catalytic oxidation ; inhibition

双碱法烟气脱硫一般指钠钙双碱法 ,其工艺流程为 :烟气进入吸收塔 ,与第一碱(氢氧化钠或碳酸钠)溶液相接触 , SO_2 与碱反应生成 Na_2SO_3 和 NaHSO_3 而被去除 ,然后 ,脱硫浆液进入再生池 , Na_2SO_3 和 NaHSO_3 与第二碱(石灰或石灰石)反应生成具有脱硫活性的 NaOH 和 Na_2SO_3 ,其中 SO_3^{2-} 是主要的有效脱硫组分 ,再生浆液经过沉淀后返回吸收塔使用^[1] .在脱硫液循环过程中 ,燃煤烟气中

的粉尘累积在脱硫液中 ,粉尘中的重金属不断溶出 ,致使脱硫液中重金属离子(如 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 等)浓度升高^[2] .尤其是在脱硫除尘一体化系

收稿日期 2009-05-02 ;修订日期 2009-07-08
基金项目 :国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA06Z385) ;教育部优秀人才支持计划项目(NCET-04-0549)
作者简介 :于洁(1988~) ,女 ,硕士研究生 ,主要研究方向为工业废物处理及资源化 ,E-mail :xiaoyuxiaotu@126.com
* 通讯联系人 ,E-mail :guanbaohong@zju.edu.cn

统中,重金属离子的累积程度更高^[3].浆液中 SO_3^{2-} 在重金属离子的催化作用下被氧化为 SO_4^{2-} ,导致有效脱硫组分的损耗.

SO_3^{2-} 氧化是一系列复杂的自由基反应,重金属离子可以加速自由基反应^[4],且当重金属离子超过一定浓度后,会表现出明显的催化作用,大大提高 SO_3^{2-} 的氧化速率^[5].例如,0.095 mol/L的 MnSO_4 使得烟气脱硫浆液中 SO_3^{2-} 的氧化速率增加6倍^[6];在双碱法烟气脱硫浆液中,pH=5时, Mn^{2+} 会导致 SO_3^{2-} 的氧化速率增加5.8%^[7],如果同时存在 Fe^{2+} ,则能协同增加催化性能^[8]. Cu^{2+} 和 Cu^+ 在不同情况下对 SO_3^{2-} 都有催化氧化作用^[9,10].

脱硫浆液中 SO_3^{2-} 的催化氧化会导致有效脱硫组分被无效消耗,降低了脱硫效率,提高了脱硫成本; CaSO_3 在浆液循环系统中氧化结晶为脱硫石膏,容易在塔内结垢,影响脱硫过程的稳定性^[7].抑制重金属离子对 SO_3^{2-} 的催化氧化已成为双碱法烟气脱硫过程控制的重要问题.工业上通常采用定期注入新鲜水来更换部分脱硫液,从而控制脱硫浆液中重金属离子的累积浓度,以减少或抑制 SO_3^{2-} 的氧化,但这在增加水耗量的同时,也流失了部分有效脱硫组分;也有采用外加剂来抑制 SO_3^{2-} 的氧化,如酚、酒精、对苯二酚^[11]和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ^[7],但当脱硫液中重金属离子浓度较高时,添加剂的作用便显得微弱.因此,需要寻找一种有效途径来控制脱硫浆液中的重金属离子浓度以抑制 SO_3^{2-} 的氧化.

本研究用 Na_2S 沉淀法控制脱硫浆液中的重金属离子至一定浓度水平,以抑制重金属离子对 SO_3^{2-} 的催化氧化、减少 SO_3^{2-} 的损耗,并建立 Mn^{2+} 的指示作用.

1 材料与方法

1.1 SO_3^{2-} 的重金属催化氧化

SO_3^{2-} 的催化氧化在一个五口圆底烧瓶内进行,反应温度由恒温槽控制.五口分别安置搅拌器、温度计、pH电极和空气进出口,pH电极用于监测反应浆液的pH变化,温度计用于指示反应温度.空气从反应器底部连续鼓泡进入,自下而上经过浆液反应区,然后逸出反应液面排出.

向一定浓度的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浆液中通入 SO_2 气体,获得 SO_3^{2-} 初始浓度为23.50 mmol/L的 CaSO_3 浆液,该浓度与实际脱硫浆液中 SO_3^{2-} 的浓度相近.向五口圆底烧瓶快速注入1 L CaSO_3 浆液,反应条件

参考双碱法烟气脱硫工艺参数:设定反应温度45℃、浆液起始pH值5.80、空气流率3 L/min、搅拌速度500 r/min.添加的催化剂 MnSO_4 浓度为 $5.0 \times 10^{-3} \sim 1.0$ mmol/L.

1.2 化学沉淀法去除脱硫浆液中重金属离子

脱硫浆液中主要离子的浓度如表1所示,其中碱土金属离子 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 来自脱硫剂,故其离子浓度最高;阴离子以 SO_4^{2-} 和 Cl^- 为主;在多种重金属离子中, Mn^{2+} 浓度最大,达到0.45~3.64 mmol/L,是其他重金属离子浓度的数倍到1 000倍左右.

采用分析纯 MnSO_4 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 等易溶性重金属盐,配制单一重金属浆液,使得重金属离子浓度与脱硫浆液中的相近;向单一重金属浆液中添加分析纯 CaCl_2 、 MgSO_4 ,配制模拟浆液;工业脱硫浆液取自双碱法烟气脱硫工程,经静置沉淀,取上层清液用于实验.考虑到 ZnS 等微溶盐的沉淀对pH非常敏感,pH低于6时会显著降低沉淀效率^[12],故控制各浆液的pH值为6.50~8.50.以分析纯 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为重金属沉淀剂,测定浆液中重金属离子的平衡浓度.

表1 脱硫浆液中主要离子的浓度 /mmol · L⁻¹
Table 1 Concentration of chief ions in FGD slurry /mmol · L⁻¹

离子	量浓度	离子	量浓度
As^{3+}	$1.3 \times 10^{-3} \sim 13.4 \times 10^{-3}$	Pb^{2+}	$<0.5 \times 10^{-3}$
Cd^{2+}	$0.9 \times 10^{-3} \sim 17.8 \times 10^{-3}$	Mn^{2+}	0.45~3.64
Cr^{2+}	$<1.9 \times 10^{-3}$	Ca^{2+}	25.0~74.9
Cu^{2+}	1.6×10^{-3}	Mg^{2+}	20.6~41.1
Ni^{2+}	$1.7 \times 10^{-3} \sim 85.2 \times 10^{-3}$	SO_4^{2-}	10.2~30.6
Zn^{2+}	$1.5 \times 10^{-3} \sim 76.5 \times 10^{-3}$	Cl^-	>28.2

取250 mL未调节pH值的工业脱硫浆液,向其中投加适量 Na_2S 水溶液,测定重金属离子的平衡浓度,用以建立 Mn^{2+} 浓度与其他重金属离子浓度的关系.

1.3 分析方法

采用碘量法测定 SO_3^{2-} 的浓度^[7].采用AA6300型原子吸收分光光度计(日本岛津公司)测定 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等金属离子的浓度^[13~15].采用DX-80型离子色谱仪(美国戴安公司)测定 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的浓度^[16].

2 结果与讨论

2.1 Mn^{2+} 对浆液中 SO_3^{2-} 的催化氧化

在过渡元素中, Mn^{2+} 被认为是氧化 SO_3^{2-} 最有效的催化剂^[8], 且与其他重金属离子相比大量存在于脱硫浆液中, 故 Mn^{2+} 对浆液中 SO_3^{2-} 的催化氧化基本可代表浆液中所有重金属离子对 SO_3^{2-} 的催化氧化效果.

不同浓度 Mn^{2+} 对脱硫浆液中 SO_3^{2-} 的催化氧化如图 1 所示, 在每条曲线的初始浓度处作切线, 此切线的斜率为 dc/dt , 取其负值即为初始氧化速率 $r = -dc/dt$. SO_3^{2-} 的非催化氧化具有较大的初始氧化速率, 达 $0.22 \text{ mmol}/(\text{L} \cdot \text{min})$, 但随后氧化速率迅速降低, 反应 125 min 后, SO_3^{2-} 的浓度由 $23.50 \text{ mmol}/\text{L}$ 降至 $3.80 \text{ mmol}/\text{L}$. 添加催化剂 Mn^{2+} 后, 浆液中 SO_3^{2-} 的浓度在前 60 min 内呈线性下降, 即氧化速率近似不变, 并迅速降至 $3.80 \text{ mmol}/\text{L}$ 以下, 此后 SO_3^{2-} 的氧化逐渐变慢, 直至 SO_3^{2-} 浓度趋近于 $0 \text{ mmol}/\text{L}$. 由此可见, Mn^{2+} 对 SO_3^{2-} 氧化的催化作用很显著, $1.0 \text{ mmol}/\text{L}$ Mn^{2+} 可使 SO_3^{2-} 的初始氧化速率提高 2.0 倍, 且显著降低了浆液中 SO_3^{2-} 的浓度, 反应 60 min 时, SO_3^{2-} 的浓度已降低 99.6%, 而非催化条件下仅降低了 36.2%. 60 min 可以看作重金属催化氧化 SO_3^{2-} 的时间转折点.

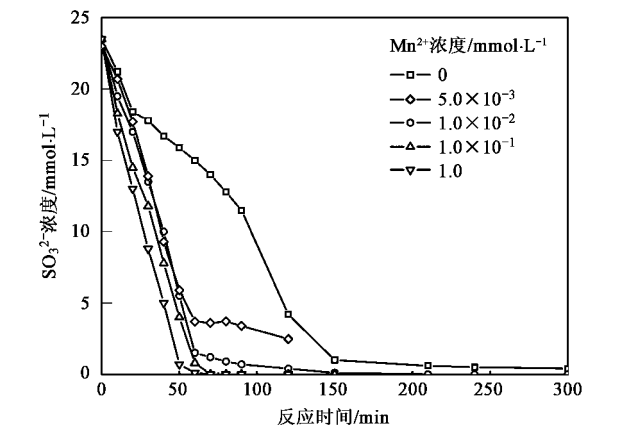


图 1 Mn^{2+} 对浆液中 SO_3^{2-} 的催化氧化作用
Fig. 1 Catalysis of Mn^{2+} to SO_3^{2-} oxidation in FGD slurry

浆液中 Mn^{2+} 浓度的降低显著减弱了 SO_3^{2-} 的催化氧化. 以反应时间 60 min 为例, 当 Mn^{2+} 浓度从 $1.0 \text{ mmol}/\text{L}$ 依次降至 1.0×10^{-1} 、 1.0×10^{-2} 和 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mmol}/\text{L}$ 时, 浆液中 SO_3^{2-} 的浓度相应增加了 7.0、14.0 和 36.0 倍. 不同 Mn^{2+} 浓度下 SO_3^{2-} 的初始氧化速率见表 2. 随着 Mn^{2+} 浓度从 $1.0 \text{ mmol}/\text{L}$ 降低到 $1.0 \times 10^{-1} \text{ mmol}/\text{L}$ 和 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mmol}/\text{L}$, SO_3^{2-} 初始氧化速率相应减少 20.0% 和 23.1%; 而当

Mn^{2+} 浓度由 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mmol}/\text{L}$ 降至 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mmol}/\text{L}$, SO_3^{2-} 初始氧化速率降低了 42.5%. Mn^{2+} 浓度显著影响 SO_3^{2-} 的初始氧化速率.

表 2 浆液中 Mn^{2+} 浓度与 SO_3^{2-} 初始氧化速率的关系
Table 2 Relation between Mn^{2+} concentration and the initial oxidation rate of SO_3^{2-} in FGD slurry

$c_{\text{Mn}^{2+}}/\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	$r/\text{mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{min})^{-1}$
1.0	0.65
1.0×10^{-1}	0.52
1.0×10^{-2}	0.40
5.0×10^{-3}	0.23

脱硫浆液中 SO_3^{2-} 氧化的速率方程可表示为^[17,18]:

$$r = K c_{\text{M}}^{\alpha} c_{\text{S(IV)}}^{\beta} c_{\text{O}_2}^{\gamma} \quad (1)$$

式中 K 为反应速率常数, c_{M} 、 $c_{\text{S(IV)}}$ 、 c_{O_2} 分别为催化剂、 SO_3^{2-} 和 O_2 的浓度, α 、 β 、 γ 分别为催化剂、 SO_3^{2-} 和 O_2 的反应级数. 由于实验过程中氧分压恒定, 故氧化反应速率与溶解氧的浓度无关. 催化氧化前 60 min 内的氧化速率近似不变, 表明 SO_3^{2-} 浓度对氧化速率的影响可忽略, 即氧化速率对于 SO_3^{2-} 浓度而言是零级反应, 故氧化速率仅与催化剂浓度有关, 即:

$$r = K c_{\text{Mn}^{2+}}^{\alpha} \quad (c_{\text{Mn}^{2+}} > 0) \quad (2)$$

对方程式 (2) 两边取对数可得:

$$\lg r = \lg K + \alpha \lg c_{\text{Mn}^{2+}} \quad (c_{\text{Mn}^{2+}} > 0) \quad (3)$$

分别对 r 、 $c_{\text{Mn}^{2+}}$ 取对数, 并得到二者的线性关系, 如图 2 所示.

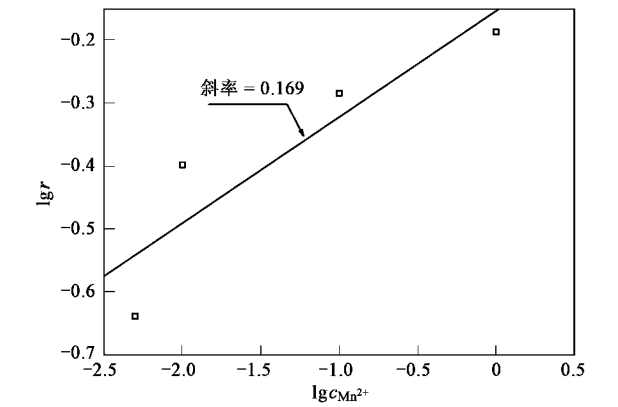


图 2 Mn^{2+} 浓度对 SO_3^{2-} 氧化反应速率的影响
Fig. 2 Oxidation rate of sulfite as a function of the Mn^{2+} concentration

根据图 2, 确定 Mn^{2+} 的反应级数 α 为 0.169, 反应速率常数 K 为 0.702 min^{-1} . 因此浆液中 SO_3^{2-} 初

始催化氧化的动力学方程可表示为：

$$r = 0.702c_{\text{Mn}^{2+}}^{0.169} \quad (c_{\text{Mn}^{2+}} > 0) \tag{4}$$

Lancia 等^[19]认为在非均相条件下,随着催化剂浓度的增加,SO₃²⁻的氧化经历了3个反应区域:动力学反应区域、扩散控制区域和快速反应区域,在动力学反应区域,总氧化速率可表示为：

$$r = K_u c_{\text{HSO}_3^-}^{3/2} + K_c c_{\text{Mn}^{2+}} \tag{5}$$

式中, *K_u* 是“非催化”反应的速率常数, *K_c* 是“催化”反应的速率常数. 在扩散控制区域,总氧化速率与气、液相组成均无关. 进入快速反应区域后,总氧化速率为：

$$r = a \sqrt{2D_{\text{O}_2} K_c} \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{H_{\text{O}_2}} \right)^{1/2} \cdot (c_{\text{Mn}^{2+}})^{1/2} \tag{6}$$

式中, *a* 是传质比表面积, *D_{O₂}* 是 O₂ 在水中的扩散率, *p_{O₂}* 是 O₂ 的分压, *H_{O₂}* 是 O₂ 的亨利常数. 显然, 60 min 内 SO₃²⁻ 的氧化发生在所谓的快速反应区域,故在此时段内,控制 Mn²⁺ 浓度对抑制 SO₃²⁻ 的氧化尤为重要.

2.2 浆液中重金属离子的控制

2.2.1 重金属离子的控制效果

pH 对化学沉淀法去除浆液中的重金属离子具有重要影响,向不同初始 pH 的各种浆液中投加

Na₂S 浆液中重金属离子平衡浓度的变化示于图3~5.

随着 Na₂S 投加量的增加,重金属离子浓度迅速下降,去除率很高. 在重金属离子浓度线性减少阶段,当 Na₂S 投加量相同时,随着浆液初始 pH 的升高,重金属离子的去除率不断提高. 以 Na₂S 投加量 240.0 mg/L 为例,当浆液初始 pH = 6.50 时, Mn²⁺、Zn²⁺、Ni²⁺ 和 Cd²⁺ 的最大浓度分别为 0.61、0.24、0.28 和 1.10 × 10⁻⁴ mmol/L,相应的去除率分别为 39.0%、67.8%、67.5% 和 >99.9%;当初始 pH = 7.50 时, Mn²⁺、Zn²⁺、Ni²⁺ 和 Cd²⁺ 的最大浓度分别为 0.19、0.10、0.17 和 1.10 × 10⁻⁴ mmol/L,相应的去除率分别为 80.8%、86.9%、80.5% 和 >99.9%,与初始 pH = 6.50 时相比, Mn²⁺、Zn²⁺ 和 Ni²⁺ 的去除率分别增加了 41.8%、19.1% 和 13.0%, Cd²⁺ 的去除率基本不变;当初始 pH = 8.50 时, Mn²⁺、Zn²⁺、Ni²⁺ 和 Cd²⁺ 的最大浓度分别为 0.09、0.09、0.12 和 1.7 × 10⁻⁴ mmol/L,相应的去除率分别为 91.0%、88.1%、85.5% 和 >99.9%,与初始 pH = 7.50 时相比, Mn²⁺、Zn²⁺ 和 Ni²⁺ 的去除率分别增加了 10.2%、1.2% 和 5.0%,而 Cd²⁺ 的去除率基本不变. 这可以从反应式(7)~(9)得到解释. S²⁻

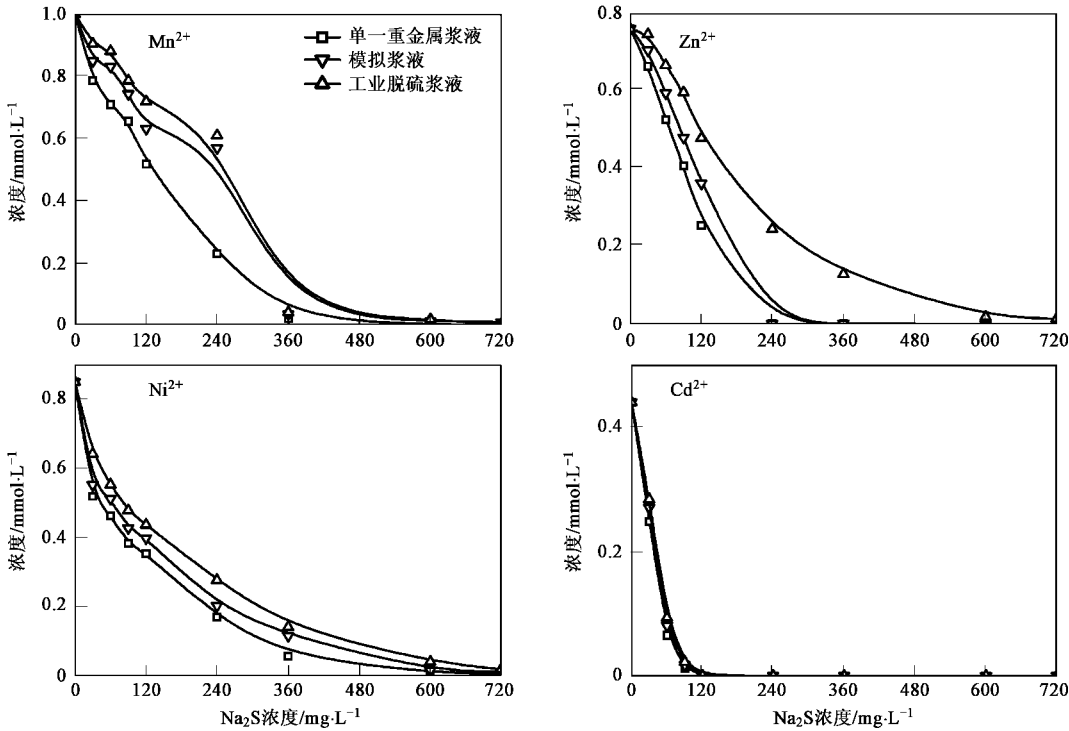


图3 初始 pH 6.50 时 Na₂S 对脱硫浆液中重金属离子的控制效果

Fig.3 Effect of Na₂S on heavy metal ions removal from FGD slurry at initial pH 6.50

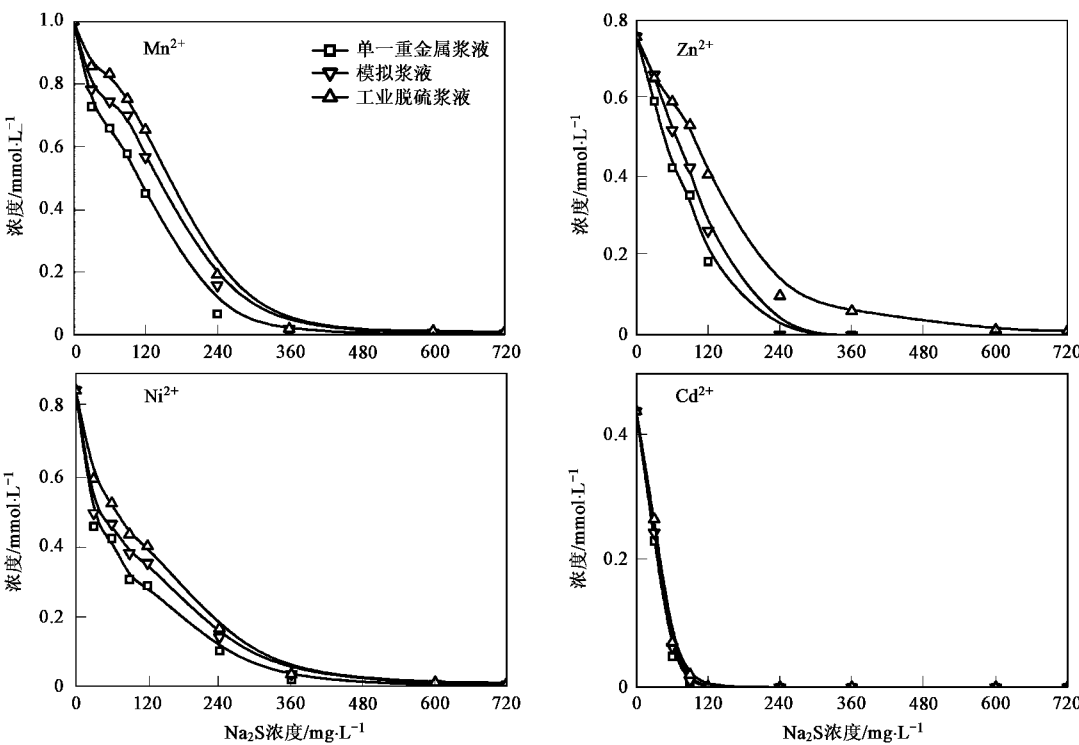


图 4 初始 pH 7.50 时 Na₂S 对脱硫浆液中重金属离子的控制效果

Fig. 4 Effect of Na₂S on heavy metal ions removal from FGD slurry at initial pH 7.50

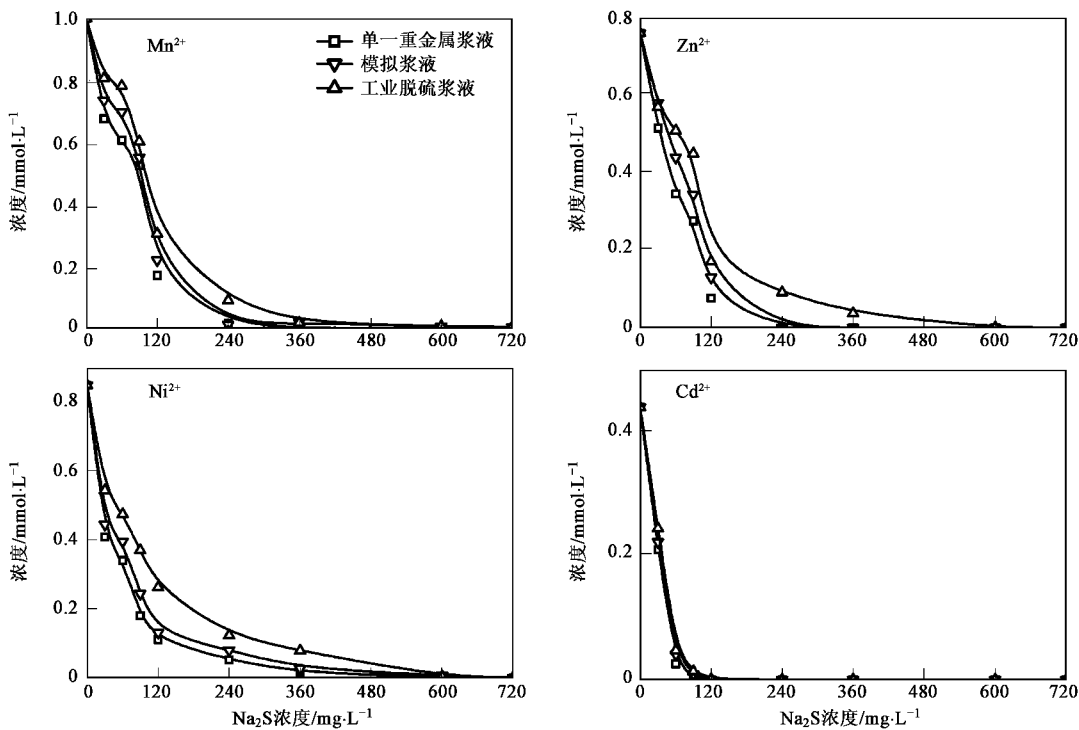
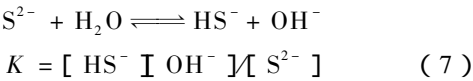


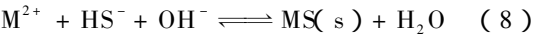
图 5 初始 pH 8.50 时 Na₂S 对脱硫浆液中重金属离子的控制效果

Fig. 5 Effect of Na₂S on heavy metal ions removal from FGD slurry at initial pH 8.50

属于强碱,在水中会发生水解:



式中, $K = 10^{0.1}$, 即 $[\text{HS}^-][\text{S}^{2-}] = 10^{0.1}[\text{OH}^-]$.
pH = 7.5 时, $[\text{HS}^-][\text{S}^{2-}] = 10^{6.6}$, 故在绝大多数情况下, S^{2-} 以在水中水解为 HS^- 的形式存在. 因此, 重金属离子 M^{2+} 的沉淀可表示为:



增加 OH^- 能够促使反应式(8)向生成重金属硫化物沉淀的方向进行, 且较高的 pH 条件下, OH^- 与重金属离子反应生成氢氧化物沉淀也可能是重金属离子被去除的另一途径, 实验中即表现为初始 pH 升高, 重金属离子去除率随之提高. 由于 pH 低于 7.10 时, 会产生恶臭气体 $\text{H}_2\text{S}^{[20]}$, 故工艺中采用 pH 7.50 ~ 8.50 能够避免 H_2S 的产生.

不同初始 pH 下, 浆液中重金属离子去除率的变化趋势是相似的. 在重金属离子浓度线性减少阶段, 同一初始 pH 和硫化钠投加量下, 单一重金属浆液中重金属离子的去除率最高, 其次是模拟浆液, 最后是工业脱硫浆液. 在模拟浆液中, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 Cl^- 等的加入降低了重金属离子的去除率, 下降幅度最高可达 44.2%. 这主要是由于盐效应的发生, 即较高浓度无机盐的加入使浆液中的离子强度增加、离子活度系数明显减小, 导致金属硫化物沉淀的溶解度增大. 工业脱硫浆液中除了 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cd^{2+} 之外, 还有多种重金属离子会与 Na_2S

反应, 故为了达到模拟浆液中重金属离子的去除率, 工业脱硫浆液需要投加更多的硫化钠. 另外, 随着初始 pH 的上升, 3 种浆液中重金属离子浓度的差距减小, 这可能是高 pH 下 OH^- 与金属离子发生化学沉淀反应所致.

重金属离子的去除率(η)呈现以下规律: $\eta_{\text{Cd}^{2+}} > \eta_{\text{Zn}^{2+}} > \eta_{\text{Ni}^{2+}} > \eta_{\text{Mn}^{2+}}$, η 与其硫化物的溶度积(表 3)呈反比关系. CdS 的溶度积最小, 当 Na_2S 投加量为 120.0 mg/L 时, 3 种初始 pH 下 3 种脱硫浆液中 Cd^{2+} 的去除率均大于 99.0%.

表 3 金属硫化物的溶度积 (18 ~ 25℃)

Table 3 Solubility product of metallic sulfide (18-25℃)

化合物	K_{sp}	化合物	K_{sp}
As_2S_3	2.1×10^{-22}	PbS	1.3×10^{-28}
CdS	8.0×10^{-27}	ZnS	1.1×10^{-23}
CuS	6.3×10^{-36}	NiS	3.0×10^{-21}
MnS	1.4×10^{-15}		

2.2.2 Mn^{2+} 的指示作用

由表 3 可见, 在脱硫浆液中主要重金属离子的硫化物中, MnS 的溶度积最大, 约为其他重金属硫化物溶度积的 $10^6 \sim 10^{21}$ 倍, 故 Mn^{2+} 的去除率最低. 而在脱硫浆液中 Mn^{2+} 浓度最高, 因此若采用硫化物沉淀法控制了 Mn^{2+} 浓度, 其他重金属离子也应得到较好的控制.

向工业脱硫浆液中(初始 pH 为 5.0 ~ 5.5)投加 Na_2S , 浆液中 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cd^{2+} 等的平衡浓度变化情况列于表 4.

表 4 Na_2S 投加量与工业脱硫浆液中重金属离子平衡浓度的关系

Table 4 Relationship between Na_2S dosage and the equilibrium concentration of heavy metal ions in FGD slurry

Na_2S 投加量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$c_{\text{Mn}^{2+}}/\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c_{\text{Zn}^{2+}}/\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c_{\text{Ni}^{2+}}/\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c_{\text{Cd}^{2+}}/\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$
260	1.16	$< 7.65 \times 10^{-4}$	7.50×10^{-3}	$< 4.45 \times 10^{-4}$
360	0.16	$< 7.65 \times 10^{-4}$	5.96×10^{-3}	$< 4.45 \times 10^{-4}$
470	0.02	$< 7.65 \times 10^{-4}$	5.11×10^{-4}	$< 4.45 \times 10^{-4}$

随着 Na_2S 投加量从 260 mg/L 增至 470 mg/L, Mn^{2+} 浓度从 1.16 mmol/L 降至 0.02 mmol/L, Ni^{2+} 浓度从 7.50×10^{-3} mmol/L 降至 5.11×10^{-4} mmol/L, 而 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的浓度一直小于 10^{-3} mmol/L. 故采用 Na_2S 沉淀法控制脱硫浆液中重金属离子浓度时, 可以通过控制 Mn^{2+} 浓度使其他重金属离子的浓度处于较低水平, 即 Mn^{2+} 可作为 Na_2S 沉淀法控制脱硫浆液中重金属离子浓度的指示离子.

2.3 Na_2S 沉淀法抑制 SO_3^{2-} 催化氧化的效果

综合上述讨论可知, Na_2S 沉淀法对浆液中重金

属离子的有效控制显著地抑制了 SO_3^{2-} 的催化氧化, 如表 5 所示. 调节工业脱硫浆液初始 pH 为 8.50, 不投加 Na_2S 时, 浆液中 Mn^{2+} 浓度为 1.0 mmol/L, SO_3^{2-} 的初始氧化速率为 0.65 mmol/($\text{L} \cdot \text{min}$). 投加 Na_2S 控制 Mn^{2+} 浓度后, SO_3^{2-} 的初始氧化速率也随之降低. 当 Na_2S 的投加量为 720.0 mg/L 时, Mn^{2+} 浓度降为 5.0×10^{-3} mmol/L, 此时 SO_3^{2-} 的初始氧化速率为 0.23 mmol/($\text{L} \cdot \text{min}$), 与不投加 Na_2S 时相比降低了 64.6%. 在 60 min 的

快速反应区域内 ,以不投加 Na_2S 为对照 ,通过投加 Na_2S 控制 Mn^{2+} 浓度为 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mmol/L}$,浆液中 SO_3^{2-} 的浓度平均增加了 4.4 mmol/L .

表 5 Na_2S 投加量对工业脱硫浆液中 Mn^{2+} 平衡浓度
和 SO_3^{2-} 初始氧化速率的影响(初始 $\text{pH} = 8.50$)

Table 5 Effect of Na_2S dosage on Mn^{2+} equilibrium concentration and
the initial oxidation rate of SO_3^{2-} in FGD slurry at initial $\text{pH} 8.50$

Na_2S 投加量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$c_{\text{Mn}^{2+}}/\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	$r/\text{mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{min})^{-1}$
0	1.0	0.65
260.0	1.0×10^{-1}	0.52
500.0	1.0×10^{-2}	0.40
720.0	5.0×10^{-3}	0.23

在双碱法烟气脱硫中试装置中 ,脱硫塔塔径 300 mm 、烟气流量 $1\,000 \text{ m}^3/\text{h}$ 、烟气温度 180°C 、 SO_2 实测浓度 860.91 mg/m^3 、液气比 $1 \sim 3 \text{ L/m}^3$ 、 SO_3^{2-} 浓度 60.0 mmol/L ,脱硫效率 90.0% 左右. 控制脱硫浆液在脱硫塔中循环反应 60 min ,引出浆液并调节 pH 为 8.50 ,投加 720.0 mg/L Na_2S 去除其中的重金属离子 ,处理后的浆液回流到脱硫塔 ,则通过抑制浆液中 SO_3^{2-} 的氧化 ,脱硫效率可提高 $3.8\% \sim 5.1\%$.

3 结论

(1)双碱法烟气脱硫浆液中重金属离子对 SO_3^{2-} 氧化有明显的催化作用. 以 Mn^{2+} 为例 ,反应前 60 min 内 , SO_3^{2-} 的催化氧化速率与 SO_3^{2-} 浓度无关 , Mn^{2+} 的反应级数为 0.169 ,属于 SO_3^{2-} 氧化的快速反应区域.

(2)浆液初始 $\text{pH} 6.50 \sim 8.50$ 时 , Na_2S 能有效去除重金属离子 ,且碱性条件下去除率更高. 工业脱硫浆液中的盐效应导致 Na_2S 的投加量增加. Mn^{2+} 是 Na_2S 沉淀法控制脱硫浆液中重金属离子浓度的指示离子.

(3) Na_2S 在 SO_3^{2-} 氧化的快速反应区域可明显抑制重金属离子对有效脱硫组分 SO_3^{2-} 的催化氧化 ,从而提高脱硫效率.

致谢 :本实验室来勇、吴晓琴和莫建松向本研究提供了部分实验数据和帮助 ,在此表示感谢.

参考文献 :

[1] 晏乃强 ,施耀 ,吴忠标 ,等. 双碱法旋流板塔烟气脱硫工艺 [J]. 环境科学 ,1998 ,**19**(5) :72-74.

[2] 倪伟敏. 双碱法脱硫系统的固液分离和重金属去除研究 [D]. 杭州 :浙江大学 ,2007.

[3] 肖萍 ,王世和 ,王小明. 烟气除尘脱硫一体化产物氧化特性研究 [J]. 电力环境保护 ,2001 ,**17**(3) :9-10.

[4] Wu X Q , Wu Z B , Wang D H. Catalytic oxidation of calcium sulfite in solution/aqueous slurry [J]. J Environ Sci ,2004 ,**16**(10) :973-977.

[5] 吴晓琴. 钙基脱硫渣的氧化及改性研究 [D]. 杭州 :浙江大学 ,2004.

[6] Hjuler K , Dam-Johansen K. Wet oxidation of residual product from spray absorption of sulphur dioxide [J]. Chem Eng Sci ,1994 ,**49**(24) :4515-4521.

[7] MO J S , Wu Z B , Cheng C J , *et al.* Oxidation inhibition of sulfite in dual alkali flue gas desulfurization system [J]. J Environ Sci ,2007 ,**19**(2) :226-231.

[8] Ermakov A N , Pural A P. Catalysis of $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ oxidation by manganese ions [J]. Kinet Catal ,2002 ,**43**(2) :249-260.

[9] Barron C H , O'Hern H A. Reaction kinetics of sodium sulfite oxidation by the rapid-mixing method [J]. Chem Eng Sci ,1966 ,**21**(5) :397-404.

[10] Karatza D , Prisciandaro M , Lancia A , *et al.* Reaction rate of sulfite oxidation catalyzed by cuprous ions [J]. Chem Eng J ,2008 ,**145**(2) :285-289.

[11] Zhao Y , Wang L D , Wang X M , *et al.* Effect of inhibitors on macroscopical oxidation kinetics of calcium sulfite [J]. J Environ Sci ,2005 ,**17**(3) :483-487.

[12] Esposito G , Veeken A , Weijma J , *et al.* Use of biogenic sulfide for ZnS precipitation [J]. Sep Purif Technol ,2006 ,**51**(1) :31-39.

[13] GB 11911-1989 ,水质铁、锰的测定 火焰原子吸收分光光度法 [S].

[14] GB 7475-1987 ,水质铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法 [S].

[15] GB 11912-1989 ,水质镍的测定 火焰原子吸收分光光度法 [S].

[16] GB 14642-1993 ,工业循环冷却水及锅炉水中氟、氯、磷酸根亚硝酸根、硝酸根和硫酸根的测定 离子色谱法 [S].

[17] Kracker-Semler G , Marr R , Siebenhofer M. Experimental investigation and modeling of catalytically supported sulfite/bisulfite oxidation with oxygen [J]. Chem Eng Technol ,2004 ,**27**(6) :630-633.

[18] Linek V , Vacek V. Chemical engineering use of catalyzed sulfite oxidation kinetics for the determination of mass transfer characteristics of gas-liquid contactors [J]. Chem Eng Sci ,1981 ,**36**(11) :1747-1768.

[19] Lancia A , Musmarra D , Prisciandaro M , *et al.* Catalytic oxidation of calcium bisulfite in the wet limestone-gypsum flue gas desulfurization process [J]. Chem Eng Sci ,1999 ,**54**(15-16) :3019-3026.

[20] Anotai J , Tontisirin P , Churod P. Integrated treatment scheme for rubber thread wastewater :Sulfide precipitation and biological processes [J]. J Hazard Mater ,2007 ,**141**(1) :1-7.