

该生态系实验的一些局限性。其中最大的问题可能还是围隔的生态系的现实复杂性与实验中围隔生态系数量上的有限性之间的矛盾。许多实验证明,这种生态系所获得的生物和化学信息太多,而人们对生物相互作用的机理以及生物与化学相互作用的机理又了解太少^[14,15]。为此,生物学的多重复的统计实验是必要的,而在现场进行围隔时数量有限(一般 2—3 个),无法进行重复实验。为能进一步了解各种作用的机理,小型实验室的研究还是必不可少的辅助手段。上述情况也说明海洋围隔生态系实验还处于发展阶段,需要设计各种新型的装置来进行不同测重点的研究。这方面已有不少设想,也有一些新的实验出现^[16]。另外,生态系统的数学模拟也已成为迫在眉睫的任务,它的发展必将推动人们对生态作用机理的深入了解和解释表面上纷繁无序的现象,进而为海洋污染控制策略提供依据^[17,18]。目前,除上述问题外,该实验的运行还遇到一个现实问题就是财政支持和科研班子的组成,因为它相对需要较高的费用、需要后勤支持人员和多学科的专家。尽管如此,与花费庞大的调查船相比,仍然是便宜的。

参 考 文 献

[1] Grice, G. D., et al., *J. Mar. Biol. Assoc. U. K.*,

60, 401—414 (1980).

[2] Kuiper, *Mar. Biol.*, 44, 97—107 (1980).

[3] Grice, G. D., and M. R. Reeve, In *Marine Mesocosms*, pp. 1—9, 1980.

[4] Pilson, M. E. Q., et al., In *Advances in Marine Environmental Research, Proceedings of a Symposium*, June 1977, R. I., EPA-600/9-79-05, pp. 359—381.

[5] Takahashi, M., et al., *Arch. Hydrobiol.*, 76(1), 5—23 (1975).

[6] Elmgren, R., J. B. Frithsen, In *Marine Mesocosms*, pp. 153—163, 1980.

[7] Seki, H., F. A. Whitney, and C. S. Wong, *Arch. Hydrobiol.*, 96(2), 176—189 (1983).

[8] Kuiper, J., In *Marine Mesocosms*, pp. 181—193, 1980.

[9] Parsons, T. R., et al., *Acta Oceanol. Sinica*, 5(3), 417—423 (1986).

[10] 陆贤真等, 海洋与湖沼, 17(4), 307—317(1986).

[11] Wakeham, S. G., et al., In *Marine Mesocosms*, pp. 137—151, 1980.

[12] Topping, G. I., et al., In *Marine Mesocosms*, pp. 167—179, 1980.

[13] Wellace, G. T., et al., *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 15, 151—182 (1982).

[14] Reeve, M. R., et al., In *Marine Mesocosms*, pp. 289—398, 1980.

[15] Mullin, M. M., In *Marine Mesocosms*, pp. 390—410, 1980.

[16] Parsons, T. R., In *Marine Mesocosms*, pp. 411—418, 1980.

[17] Banse, K., In *Marine Mesocosms*, pp. 11—24, 1980.

[18] Parsons, T. R., T. A. Kessler and G. Li, *Acta Oceanol. Sinica*, 5(3), 425—436 (1986).

[19] 曾呈奎, 邹景先, 环境科学, 5, 1—10(1979).

[20] 吴宝玲, 李永祺, 海洋科学, 2, 44—47 (1983).

有关废气脱硫技术的讨论

——吸收液的化学热力学分析

杨新建

张天生

(湘潭大学)

(扬州商业专科学校)

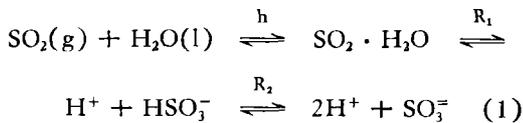
烟气脱硫可分为两大类,回收法和抛弃法。回收法在理论上似乎经济合理一些,但实际上,至少是现在,还存在着技术经济指标

不过关,副产品销路不好等问题。国内除采用氨、钠碱吸收处理硫酸尾气运转正常以外,其余各种方法诸如:活性炭吸附、氧化锌悬

浮液吸收、碱式硫酸铝、亚硫酸钠循环吸收等均没有长期工业运行的成功经验¹⁾。就连国外用的最多的石灰/石灰石法在很多地方也不能正常运转。因此国内大部分中小企业在现阶段进行烟气脱硫,或者考虑采用抛弃法,或者考虑采用废液吸收二氧化硫法。那么,如果采用某种水溶液吸收二氧化硫,其吸收极限是多少?操作参数如何控制?是否能满足现行的排放标准?针对这些问题,本文通过分析循环吸收液中的 SO_3^{2-} - HSO_3^- 缓冲体系,整理二氧化硫气相平衡蒸气分压的理论公式,确定了 pH 值与 s/c 之间转换关系,从而建立了吸收液的二氧化硫平衡蒸气分压与总亚盐浓度和 pH 值关系的二元函数式。最后由该式算出:在一定条件下二氧化硫的吸收极限,其结论与实际情况基本相符¹⁾。

一、化学吸收机理

酸性气体二氧化硫由气相进入液相先生成亚硫酸,亚硫酸在水中存在两级电离平衡:



其中 h ——亨利常数

R_1, R_2 ——分别为第一级、第二级电离常数。

若减少吸收液的 H^+ 、 SO_3^{2-} 浓度,整个平衡则向右端移动,与之平衡的二氧化硫气相蒸气分压 $p_{SO_2}^*$ 就会下降,其吸收过程的推动力 $\Delta p = p_{SO_2} - p_{SO_2}^*$ 就会增加 (p_{SO_2} 为废气中的二氧化硫分压)。为此湿法烟气脱硫常用的措施有:

(1) 减少吸收液中的 SO_3^{2-} 浓度。由于亚硫酸盐类的溶度积一般都较小,可在吸收液中加入一些难溶盐的金属离子,使之沉淀出亚硫酸盐。

(2) 减少 H^+ 浓度。现行的脱硫办法大都是用碱性吸收剂(如石灰、石灰石、氨、钠碱)以及弱碱性吸收剂(如柠檬酸盐、醋酸盐

等)。

根据化学平衡式(1)则:

$$R_1 = [H^+] \cdot [HSO_3^-] / [SO_2 \cdot H_2O]$$

$$R_2 = [H^+] \cdot [SO_3^{2-}] / [HSO_3^-]$$

$$\text{或 } [HSO_3^-] / [SO_2 \cdot H_2O] = R_1 / [H^+] = 10^{pH - pR_1} \quad (2)$$

$$[SO_3^{2-}] / [HSO_3^-] = R_2 / [H^+] = 10^{pH - pR_2} \quad (3)$$

由式(2),式(3)可以绘出亚硫酸盐类水溶液中三种组分的分布曲线(其中 pR_1 取 1.91, pR_2 取 7.21)。见图 1 所示。

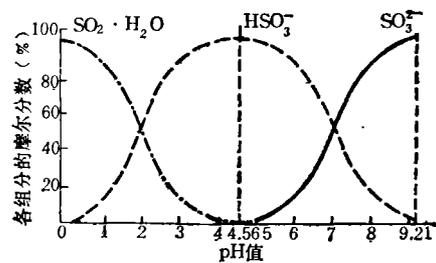


图 1 亚硫酸-亚硫酸氢盐-亚硫酸盐在不同 pH 条件下的分配曲线*

* 当 $pH > 4.56$ 以后, $[SO_2 \cdot H_2O]$ 的摩尔分数趋于零;当 $pH < 4.56$ 以后, $[SO_3^{2-}]$ 的摩尔分数趋于零,该两段曲线几乎与 x 轴完全重合故省去。

由该图可见,当 pH 值大于 9.21 后, $[SO_2 \cdot H_2O] = 0$, $[HSO_3^-] = 0$, 溶液中的二氧化硫总量完全以 SO_3^{2-} 的形式存在,该溶液的二氧化硫平衡蒸气分压 $p_{SO_2}^* = 0$; 当 pH 小于 0 时,溶液中的二氧化硫总量完全以 $SO_2 \cdot H_2O$ 的游离形式存在,二氧化硫在水中的溶解度遵从亨利定律。二氧化硫平衡蒸气分压 $p_{SO_2}^*$ 达到最大值;当 $pH = pR_2 = 7.21$ 时,溶液中的 SO_3^{2-} 、 HSO_3^- 量各半,由 SO_3^{2-} - HSO_3^- 自身构成了一个缓冲体系,对酸、碱均有最大的缓冲范围(其缓冲容量的大小取决于两种盐的浓度);当 $pH = 4.56$ 时,溶液中 SO_3^{2-} 、 $SO_2 \cdot H_2O$ 同时处于极低的值;溶液中

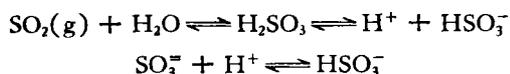
1) 笔者曾去湖南水口山,湖北松木坪,南京钢铁厂,南京化学工业公司、上海闸北等地实地考察过。

的二氧化硫总量几乎完全以 HSO_3^- 的形式存在。虽然该溶液的二氧化硫气相平衡蒸气分压仍处于最低范围,但 SO_3^{2-} - HSO_3^- 的缓冲体系已不复存在。该溶液对二氧化硫进行化学吸收的容量似已达到饱和程度。

二、关于二氧化硫平衡蒸气分压的讨论

Johnstone 对 H_2O - SO_2 - NH_3 三元溶液体系进行过一些试验研究,并提出了 Johnstone 公式^[1]。经整理后该式推导过程如下:

二氧化硫吸收过程的反应式可用离子式表示为:



以上两式实际上可以合并为:



第(4)式的平衡常数为:

$$\frac{[\text{HSO}_3^-]^2}{([\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{SO}_3^{2-}])} = R_1/R_2 \quad (5)$$

由亨利定律: $[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] = h \cdot p_{\text{SO}_2}^*$

$$\text{代入(5)式得: } \frac{[\text{HSO}_3^-]^2}{(h \cdot p_{\text{SO}_2}^* \cdot [\text{SO}_3^{2-}])} = R_1/R_2 \quad (6)$$

$$p_{\text{SO}_2}^* = M \frac{[\text{HSO}_3^-]^2}{[\text{SO}_3^{2-}]}$$

$$(M = R_2/R_1 \cdot h) \quad (7)$$

再设二氧化硫在溶液中的总量为 s , 溶液中一价正离子 A^+ 的浓度为 c , 则有:

$$s = [\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}] \quad (8)$$

$$c = [\text{A}^+] \quad (9)$$

并由溶液电中性方程得:

$$[\text{H}^+] + [\text{A}^+] = [\text{HSO}_3^-] + 2[\text{SO}_3^{2-}]$$

$$+ [\text{OH}^-] \quad (10)$$

忽略少量的 $[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 、 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{OH}^-]$ 后第(8)、(10)式成为:

$$s = [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}] \quad (11)$$

$$[\text{A}^+] = [\text{HSO}_3^-] + 2[\text{SO}_3^{2-}] \quad (12)$$

联立(9)、(11)、(12)三式得到:

$$[\text{HSO}_3^-] = 2s - c \quad (13)$$

$$[\text{SO}_3^{2-}] = c - s \quad (14)$$

再代入第(7)式:

$$p_{\text{SO}_2}^* = M \cdot (2s - c)^2 / (c - s) \frac{\text{或}}{\text{MC}(2s/c - 1)^2 / (1 - s/c) \text{mmHg}} \quad (15)$$

(15)式即为 Johnstone 公式,其中 M 实际上用经验值。用下列公式计算:

$$\lg M = 4.519 - 1987/T$$

式(15)浓度单位均用 mol/100mol H_2O , T 为开氏温标。

根据 Johnstone 公式,我们进一步可作如下推导,将(9)、(11)、(12)三式联立解出:

$$s/c = (1 + [\text{SO}_3^{2-}]/[\text{HSO}_3^-]) / (1 + 2[\text{SO}_3^{2-}]/[\text{HSO}_3^-])$$

代入二级电离平衡常数后:

$$\text{pH} = \text{pR}_2 - \lg(2s/c - 1)/(1 - s/c) \quad (16)$$

$$\text{或 } s/c = 1 - 1/(10^{\text{pR}_2 - \text{pH}} + 2) \quad (17)$$

(17)式反映了在一定平衡常数条件下, pH 与 s/c 有单值函数关系。同时我们注意到溶液中的总二氧化硫量 s 在忽略 $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 一项后,即代表吸收液中总亚硫酸盐类的浓度,于是可将(15)式化为:

$$p_{\text{SO}_2}^* = M \cdot S(2s/c - 1)^2 / [s/c(1 - s/c)] \quad (18)$$

将式(17)代入(18)式之后

$$p_{\text{SO}_2}^* = M \cdot S[10^{\text{pR}_2 - \text{pH}} - 1 / (10^{\text{pH} - \text{pR}_2} + 1)] \quad (19)$$

(19)式给出了二氧化硫平衡蒸气分压关于总亚盐浓度和 pH 值的二元函数关系。对此式求偏导得:

$$\frac{\partial p_{\text{SO}_2}^*}{\partial s} > 0$$

$$\frac{\partial p_{\text{SO}_2}^*}{\partial (\text{pH})} < 0$$

根据以上两个偏导值可以推论: $p_{\text{SO}_2}^*$ 随 pH 值单调下降,随总亚盐浓度单调上升。这就是说当吸收液的 pH 值一定时,其总亚盐浓度控制得越高,二氧化硫的平衡蒸气分压越大,吸收推动力越小,二氧化硫的吸收率越低;而当吸收液的总亚盐浓度一定时, pH 值控制越高,二氧化硫平衡蒸气分压就越低,吸收推动力越大,脱硫率越高。

根据(19)式可以计算吸收液的二氧化硫

气相平衡蒸气分压以及在通常操作情况下的二氧化硫极限脱除率。

首先假设吸收液的总亚盐浓度([SO₃²⁻] + [HSO₃⁻])为 1mol/l, pH 为 4—6, 即溶液中的氢离子浓度只有 10⁻⁶—10⁻⁴mol/l, 氢氧根离子浓度只有 10⁻¹⁰—10⁻⁸ mol/l. 另外从图 1 分析, 当 pH 为 4—6 时, 亚硫酸的摩尔分数亦很小, 可以忽略不计, 因而满足推导公式中令 [SO₂ · H₂O], [H⁺], [OH⁻] 分别为零的简化(见第 8 式, 第 10 式). 其余的计算条件拟定如下:

操作温度 25°C

操作压力 1atm

烟气中 SO₂ 浓度 3000ppm

PK₁ 取 1.91、PK₂ 取 7.21、h 取 1.24 mol/l · atm^[3]

$M = R_2/R_1 \cdot h = 4.042 \times 10^{-6} \text{ l} \cdot \text{atm}/\text{mol}$

$$p_{SO_2}^* = 4.042 \cdot 10^{-6} [10^{7.21-pH} - 1 / (10^{pH-7.21} + 1)] \text{ atm}$$

计算结果由下表给出:

表 1 循环吸收液的二氧化硫平衡蒸气分压及其极限脱除率

计算值 pH 值	计算参数 二氧化硫平衡 蒸气分压 (atm)	二氧化硫 气相平衡 浓度* (ppm)	二氧化硫 极限脱除 率** (%)
4	6.55×10^{-3}	6550	<0
5	6.52×10^{-4}	652	78.3
6	6.18×10^{-5}	61.8	97.9

* 操作压力为 1atm.

** 烟气中 SO₂ 浓度为 3000 ppm.

由上表可以看出, 当 pH = 4 时, 即使吸收液含总亚盐浓度较低, 其二氧化硫气相平衡浓度已大于实际烟气中的浓度, 吸收难以进行. 所以对于循环吸收系统一般只有当吸收液 pH 值为 6 时运行, 才可望达到严格的排放标准. 对于 pH = 4 的非循环吸收液, 因本身可能不含有亚硫酸盐类或其浓度极低, 与之相应的二氧化硫平衡蒸气分压亦

很低, 但是根据亚硫酸-亚硫酸氢盐-亚硫酸盐在不同 pH 值条件下的分配曲线分析, 由于不含有亚硫酸盐类, 吸收液本身不具备 SO₃²⁻-HSO₃⁻ 的缓冲体系, 吸收容量太小. 由此可见, 除了二氧化硫平衡蒸气分压之外, 吸收容量是另外一个重要影响因素. 但是一般工业废液常常含有一定量的弱酸及弱酸盐, 它们类似地形成了不同的缓冲体系如 CO₃²⁻-HCO₃⁻、HAC-AC⁻ 等等, 也同样具有一定的缓冲容量. 一般说来, 只要保证 pH 值略大于 4, 而具有一定缓冲性能的水溶液都可以用来吸收二氧化硫. 国外一些新开发的技术如海水吸收、柠檬酸钠吸收等等均不外乎这一机理.

三、结 语

二氧化硫的吸收过程实质上又是亚硫酸在水中的电离过程, 吸收液体系中的 H₂SO₃、HSO₃⁻、SO₃²⁻ 三者的摩尔分数取决于水溶液的 pH 值. 在吸收操作中, pH 和总亚盐浓度是影响二氧化硫平衡蒸气分压, 影响脱除率的两个重要因素. 通过分析计算得出, 选择吸收液的条件主要是: pH 值大于 4 并具有一定缓冲容量的水溶液.

应当说明的是: 在实际应用中吸收液必然存在有其它各种离子、络合物等组分, 就是硫本身也以各种不同的价态, 各种结合形式所出现如 S₂O₅²⁻, SO₄²⁻, 一些副反应如亚硫酸盐类的氧化、还原, 各种盐类的沉淀结晶, 各种离子间的相互干扰, 最终均会影响到二氧化硫平衡蒸气分压, 但其作用都是间接的, 因而本文也没加考虑.

参 考 文 献

[1] 硫酸工业编辑部, 低浓度二氧化硫烟气脱硫, 第 101 页, 上海科技出版社, 1981 年.
 [2] Albert, P., *Industrial Air Pollution Handbook*, p. 292, McGraw-Hill Book Company (CP. K) Limited, Great Britain, 1978.
 [3] John, L. H., *Flue Gas Desulfurization*, p. 147, American, Chemical Society, Washington D. C. 1982.