

低浓度 SO₂ 冶炼烟气的液相催化法 净化处理研究*

孙佩石 宁 平 宋文彪

(昆明理工大学环境工程及化学工程系, 昆明 650093)

摘要 为了研究适应我国国情的低浓度 SO₂ 冶炼烟气净化处理方法, 在某铜冶炼厂通过试验考察了 Mn²⁺、Fe²⁺、Zn²⁺ 3种金属离子吸收液对 SO₂ 烟气的净化性能, 并由正交试验找出了混合吸收液的最优配比。采用混合吸收液净化处理低浓度 SO₂ 冶炼烟气, 当吸收液中硫酸浓度为 20% 时, 泡沫吸收塔的 SO₂ 净化效率仍可保持在 85% 以上。这一方法对于中小型有色冶金企业的低浓度 SO₂ 冶炼烟气以及冶炼烟气制酸尾气的净化处理具有很好的适用性。

关键词 液相催化法, 低浓度 SO₂ 冶炼烟气, 烟气净化。

目前我国在低浓度 SO₂ 冶炼烟气的净化处理方面仍处于适宜工艺技术的试验研究阶段。近年来许多有色冶金企业在这类低浓度 SO₂ 烟气的净化处理上做了大量的工作, 并正在从“末端治标”向“抓源治本”过渡, 但效果并不明显, 目前仍存在着许多亟待解决的技术和经济问题^[1]。因此有必要研究开发既能达到净化要求、又能在经济上过关的净化处理低浓度 SO₂ 冶炼烟气的新方法、新工艺。

根据 SO₂ 在水中能够在催化剂的作用下直接氧化生成硫酸的原理^[2], 在实验室工作的基础上^[3], 以实际低浓度 SO₂ 冶炼烟气为对象、对 Mn²⁺、Fe²⁺、Zn²⁺ 等几种金属离子在液相对 SO₂ 的催化氧化作用进行了扩大试验研究, 以期能够将此方法应用于低浓度 SO₂ 冶炼烟气的净化处理。

1 试验方法与条件

试验在云南某铜冶炼厂硫酸车间进行, 常温常压下操作。试验烟气成分: SO₂ 0.1%—0.2%, SO₃ 0.018%, O₂ 7.8%—17%, N₂ 86—91%。吸收液分别由几种金属的硫酸盐与水配制, 试验装置流程如图 1 所示。

试验的主要装置是由直径为 $\phi 100 \times 10$ mm

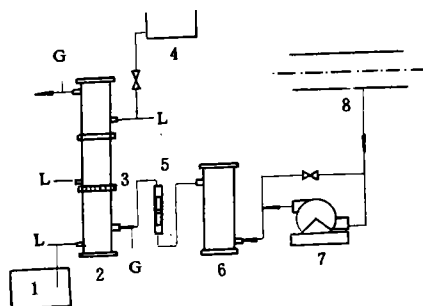


图 1 试验装置

1. 吸收液槽 2. 泡沫吸收塔 3. 塔板 4. 高位槽
5. 流量计 6. 缓冲罐 7. 鼓风机 8. 烟气管道
G. 气体取样点 L. 液体取样点

的有机玻璃管制作的泡沫吸收塔。塔内筛板为厚 5 mm 的 PVC 板, 其中筛孔按正三角形排列, 孔径 2 mm, 孔间距 5 mm, 开孔率 12.3%。泡沫塔操作气量为 8—11 m³/h, 液气比 1:1000, 泡沫层高度 200—300 mm。阻力降 800—1333.22 Pa。因本次试验主要考察吸收液对烟气中 SO₂ 的净化作用, 故只进行了单板操作, 所得结果也均为单板操作结果。

* 国家自然科学基金以及中国有色金属工业总公司科研基金资助项目

收稿日期: 1996-02-28

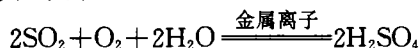
试验操作中,低浓度 SO_2 冶炼烟气制酸尾气由风机经缓冲罐鼓入吸收塔,在塔内自下而上运动,在塔板上与吸收液接触被净化,而后从塔顶排出.吸收液从高位槽进入塔内向下喷淋,与 SO_2 烟气逆向流动,在塔板上与烟气接触,吸收烟气中的 SO_2 ,而后下降并从塔底排出.

试验中定时抽取气体、液体样品并采用常规化学分析方法分析测定,从而求取进、出口 SO_2 气体浓度、净化效率、吸收液中硫酸浓度等数据.

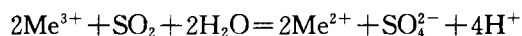
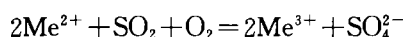
2 金属离子吸收液对 SO_2 烟气的净化性能

2.1 液相催化氧化 SO_2 的反应化学

对于 SO_2 在水中被 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 等金属离子催化氧化生成 H_2SO_4 的过程,其总反应式可表示为:



Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 3 种金属离子在液相对 SO_2 的催化氧化作用,主要靠自身的价态变化来实现.通常,离子由低价氧化为高价时,利用空气中的 O_2 催化氧化 SO_2 ,而后,在由高价还原为低价时,则自身直接催化氧化被吸收在水中的 SO_2 ,这一过程可用以下反应式表示^[4]: (Me 为 3 种金属离子)



在这一过程中,金属离子自动进行氧化及还原反应,由此 SO_2 的液相催化氧化反应得以连续进行.根据化学平衡原理,吸收液中作为产物的 H_2SO_4 浓度增加,将对 SO_2 的催化氧化过程产生抑制作用,但 H_2SO_4 浓度的增加会大大提高吸收液的利用价值.因此在研究中要从金属离子催化剂浓度和 H_2SO_4 浓度 2 个方面考察吸收液对 SO_2 烟气的净化性能.

2.2 单离子吸收液对 SO_2 烟气的净化性能

(1) Mn^{2+} 吸收液对 SO_2 烟气的净化性能

图 2 曲线 1 表明,随 Mn^{2+} 浓度增加,吸收液对 SO_2 的净化效率是下降的,但下降的幅度

是不同的.当 Mn^{2+} 浓度从 0.18% 增加到 0.36% 时,净化效率从 63% 降低到 60%,下降了 3%.此后, Mn^{2+} 浓度增大到 1.08% 时,净化效率仅下降了不足 1%.另一方面,图 3 中硫酸浓度对 Mn^{2+} 吸收液净化 SO_2 烟气性能的影响曲线表明,0.18% Mn^{2+} 吸收液对硫酸的耐受能力明显高于 0.36% Mn^{2+} 吸收液,而且当吸收液中硫酸浓度为 12% 时,其对 SO_2 的净化效率仍高达 72%,并有随硫酸浓度增加继续升高的趋势.由此可见,采用 Mn^{2+} 吸收液净化 SO_2 烟气时, Mn^{2+} 浓度应保持在 0.18% 左右为适宜.

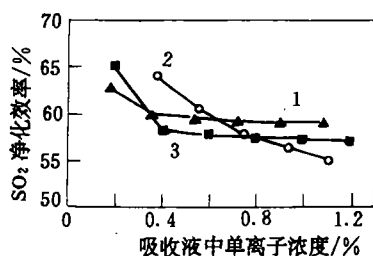


图2 单离子浓度对 SO_2 净化效率的影响

1. Mn^{2+} 2. Fe^{2+} 3. Zn^{2+}

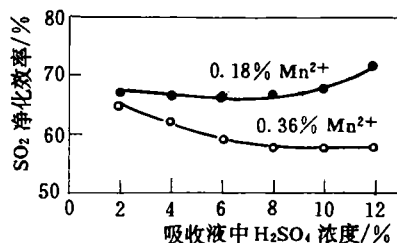


图3 硫酸浓度对 Mn^{2+} 吸收液净化性能的影响

(2) Fe^{2+} 吸收液对 SO_2 烟气的净化性能

由图 2 曲线 2 可以看出,随 Fe^{2+} 浓度增加,吸收液对 SO_2 的净化效率是下降的.当吸收液中 Fe^{2+} 浓度由 0.37% 增加到 1.11% 时,净化效率从 64% 下降到 55%,降低了 9%.这表明采用 Fe^{2+} 吸收液净化处理 SO_2 烟气时,以保持 Fe^{2+} 浓度在 0.37% 左右较为适宜.否则不仅净化效果欠佳,而且还会造成浪费.图 4 中的曲线也表明,0.37% Fe^{2+} 吸收液对 SO_2 的净化效率明显高于 1.11% Fe^{2+} 吸收液,而且吸收液中硫酸浓度在 2%—12% 变化时,其对 0.37% Fe^{2+}

吸收液的净化效果也没有显著的影响。

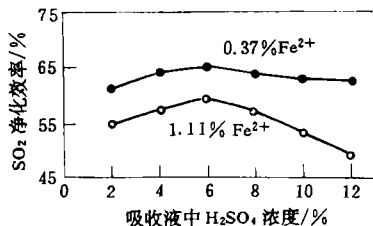


图4 硫酸浓度对Fe²⁺吸收液净化性能的影响

(3) Zn²⁺吸收液对SO₂烟气的净化性能

图2曲线3表明,当Zn²⁺浓度从0.20%增加到0.40%时,净化效率从65%下降到58%,降低了7%。在这之后,Zn²⁺浓度增大到1.20%时,净化效率则几乎不再变化。这一现象与Mn²⁺吸收液的情况十分类似。图5中硫酸浓度对Zn²⁺吸收液净化SO₂烟气性能的影响曲线也显示,吸收液中硫酸浓度在2%—12%变化时,0.20% Zn²⁺吸收液对SO₂的净化效率明显高于0.40% Zn²⁺吸收液。因此,净化处理SO₂烟气时,以采用0.20% Zn²⁺吸收液为宜。

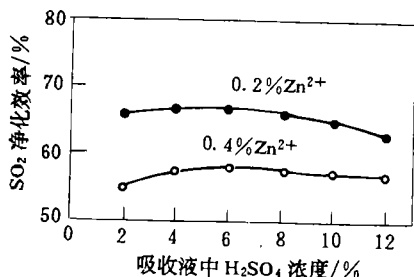


图5 硫酸浓度对Zn²⁺吸收液净化性能的影响

3 混合吸收液的净化试验

采用单离子吸收液液相催化净化低浓度SO₂烟气往往不易获得满意的效果,因而有必要使用多种离子的混合吸收液。为了获得混合吸收液的最优配比方案,通过正交试验得出了以下结果:

(1) 几种金属离子液相催化氧化SO₂能力的强弱顺序为: Mn²⁺ > Fe²⁺ > Zn²⁺。

(2) 混合吸收液中几种金属离子的最优配

比为: Mn²⁺ : Fe²⁺ : Zn²⁺ = 1 : 1 : 2。

按最优配比配制的混合吸收液对SO₂烟气的净化效果如图6所示。图6表明,混合吸收液对SO₂烟气的净化效果明显优于单离子吸收液。当吸收液中硫酸浓度达到20%时,SO₂净化效率仍可保持在85%以上。这对于吸收液的再生以及综合利用都是十分有利的。

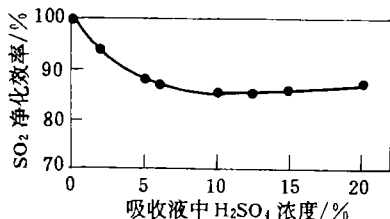


图6 硫酸浓度对混合吸收液净化性能的影响

4 吸收液的利用途径

采用液相催化氧化法净化处理低浓度SO₂冶炼烟气,会得到硫酸浓度约为10%—20%的吸收液。这一稀酸液可作为补充水加入冶炼烟气制酸的生产系统;也可用作湿法冶金操作的浸取液,这对于没有烟气制酸系统的中小型有色金属冶炼厂是非常适用的。

5 结论

本研究根据SO₂的液相催化氧化原理,通过试验考察了Mn²⁺、Fe²⁺、Zn²⁺3种金属离子吸收液对SO₂烟气的净化性能,并由正交试验找出了混合吸收液的最优配比。采用混合吸收液净化处理低浓度SO₂冶炼烟气可以获得良好的净化效果,当吸收液中硫酸浓度为20%时,泡沫吸收塔单板SO₂净化效率仍可保持在85%以上。这一方法对于中小型有色冶金企业的低浓度SO₂冶炼烟气以及冶炼烟气制酸尾气的净化处理具有很好的适用性。

参 考 文 献

- 1 殷德洪,陶遵华. 有色金属(冶炼), 1995, (1): 42
- 2 南京化学工业公司研究院. 低浓度二氧化硫烟气脱硫. 上海: 上海科学技术出版社, 1981: 237—241
- 3 孙佩石,宋文彪. 有色金属环保, 1988, (1): 6
- 4 (苏)И·Е·库兹涅佐夫著,张宏等译. 化工厂大气污染防治. 北京: 化学工业出版社, 1987: 147—159

Degradation of CF_2ClBr by Spark Plasma. Liu Zhengchao et al. (Environ. Sci. Institute, Fudan University, Shanghai 200433); Pan Xunxi et al. (The Second Dept. of Physics, Fudan University, Shanghai 200433); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(4), 1996, pp. 1-3

In this investigation a preliminary study of spark plasma for the degradation of CF_2ClBr was studied. The products were analysed mainly by gas chromatography. At the pressure of 2.67×10^5 Pa the degradation rate of CF_2ClBr is about 90%. The main products of degradation are CF_3Cl , Br_2 , CF_4 , CF_2Cl_2 . In addition, the products were discussed on the thermodynamic view-point. The conclusion showed that the production process can always make the system more stable.

Key words: CF_2ClBr , spark plasma, degradation.

Study on Purification of Smelting-Gases Containing SO_2 in Low Concentration by Liquid-Phase Catalytic Oxidation Method. Sun Peishi et al. (Dept. of Environ. & Chem. Eng., Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(4), 1996, pp. 4-6

In order to approach an applicable method of purifying smelting-gases containing SO_2 in low concentration for China, the experimental research of catalytic oxidizing SO_2 in smelting-gas by Mn^{2+} , Fe^{2+} and Zn^{2+} in liquid-phase was performed in a copper smelter. The optimum proportion of metal ions in the absorption solution was obtained by the orthogonal experiment. The solution with mixed metal ions offered a better purification ability to smelting-gases, when the concentration of H_2SO_4 in the solution rose to 20%, the purification efficiency of SO_2 still could be maintained above 85%. The method is applicable for the waste gas treatment in the smelter of nonferrous metals.

Key words: liquid-phase catalytic oxidation, smelting-gases containing SO_2 in low concentration, purification of waste gases.

Photocatalytic Oxidation of H-acid in Aqueous Solution. Zhu Wanpeng et al. (Dept. of Envi-

ron. Eng., Tsinghua Univ., Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(4), 1996, pp. 7-10

Photocatalytic oxidation of H-acid in aqueous solution was investigated by irradiating with a 30 watts low pressure mercury lamp and using TiO_2 , ZnO , CdS , Fe_2O_3 as catalysts. The results indicated that TiO_2 and CdS have higher catalytic activity than ZnO and Fe_2O_3 . H-acid in aqueous solution can be degraded more than 90% during a period of 5 hours irradiation when TiO_2 is used as catalyst. The rate of photocatalytic oxidation can be expressed by Langmuir-Hinshelwood Equation, the constants K and k were found by experiment to be $K = 12.3 \text{ L/mmol}$ and $k = 25.2 \times 10^{-6} \text{ mol/h}$ respectively. The reaction time can be shortened 2-3 hours when 10 mg/L Fe^{3+} or Ag^+ is added in H-acid solution. The effects of dosage of catalyst, pH and concentration of H-acid in the solution on photocatalytic oxidation of H-acid were also studied.

Key words: titanium dioxide, photocatalytic oxidation, H-acid.

Emission of N_2O from Burning Coal in China. Zhao Ruilan et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(4), 1996, pp. 11-13

In this paper the actual emission of N_2O from power station boilers, other industrial boilers, industrial kilns and civil coal fired furnace was measured. The concentration of N_2O in flue gases was in range of $1.5-57.4 \text{ mg/m}^3$. After analyzing coal to be burned and determining carbon content of the slags and ashes, the efficiencies of coal combustion in different boilers were estimated and the flux of the flue gases were calculated. From these data the N_2O emission factor was obtained. According to the coal consume profile of our country, the total emission of N_2O from burning coal in China was $35.69 \text{ Gg/a (N}_2\text{O-N)}$.

Key words: nitrous oxide, emission source, emission factor.

Dye Intermediate Wastewater Pretreatment by Metal Oxide Catalyzed Ozonation. Zhang Pengyi