

# FeSO<sub>4</sub> 水溶液吸收脱硫及其影响因素的研究\*

范貌宏 庄亚辉

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

**摘要** 介绍一种以 FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 作吸收剂, 烟气中 SO<sub>2</sub> 为原料合成污水处理药剂——聚合硫酸铁的新脱硫工艺, 克服石灰法脱硫效率低、副产品无市场等缺点. 研究了温度、吸收液的回流比、Fe 离子浓度、pH 对脱硫效率影响. 实验表明: 较高的温度和较高的 pH 值有利于提高脱硫效率, 铁离子对 SO<sub>2</sub> 有催化作用, 回流比应控制在适当的范围之内.

**关键词** SO<sub>2</sub>, 脱硫, 水处理, 聚合硫酸铁, 催化作用.

## Research on A New Desulphurization Process with FeSO<sub>4</sub> Solution as Absorbent

Maohong Fan Yahui Zhuang

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

**Abstract** This paper presents a new desulphurization process with FeSO<sub>4</sub> and NaClO<sub>3</sub> as absorbents and SO<sub>2</sub> in flue gases as raw material to synthesize flocculent agent——polymeric ferric sulfate. The effects of temperature, reflux ratio, concentration of ferric and ferrous ions and pH have been studied. Higher temperature and pH as well as proper reflux ratio in absorbing tower are crucial for sulfur removal. Moreover, ferric ions catalyze the oxidation of sulfur dioxide.

**Keywords** absorbent, polymeric ferric sulfate, desulfurization efficiency, sulfur dioxide, flocculent, catalytic effect.

目前, 国内外大多采用抛弃法进行脱硫, 如用石灰进行脱硫得到副产品石膏, 质量低的石膏无市场. 这种废物形式的转移不仅没有从根本上解决废物治理问题, 而且产生二次污染, 不符合可持续发展的战略方针, 本文首次提出了以 FeSO<sub>4</sub> 水溶液作吸收剂, 利用烟气中的 SO<sub>2</sub> 合成高效无机高分子净水剂——聚合硫酸铁, 走以废治铁, 变废为宝的道路.

### 1 工艺流程及操作过程

按图 1 布置和连接好整个工艺管道, 检查各部分气密性, 尤其是吸收塔前边的气体管道. 首先启动恒温水浴, 普通水银温度计和接触点温度计结合起来可以控制吸收塔夹层的循环水温度, 循环水从吸收塔底部靠恒温水浴的泵压

进, 自吸收塔上部满流口流出, 同时通入配好的模拟烟气和打开硫酸亚铁溶液以及氧化剂溶液、管道的阀门, 模拟烟气的流量可以由流量计 (16) 上的读数来表示, 模拟烟气首先通过流量计 (16) 和流量计 (18) 进行粗调, 粗配制的模拟烟气中 SO<sub>2</sub> 的精确浓度可由脉冲荧光分析仪 (12) 测定, 并由记录仪 (13) 记录, 硫酸亚铁吸收液和自制氧化剂溶液分别由高位槽 (3 和 4) 经过流量计 (5 和 6), 从吸收塔顶进入吸收塔并和从塔底上升的烟气逆流接触, 从塔顶出来的经过吸收净化的烟气一部分放空, 一部分由三通管 (1) 引出经冷阱 (8) 冷凝塔顶排出烟气中的水蒸汽后, 再经干燥过滤瓶 (9), 进而由脉冲荧光 SO<sub>2</sub>

\* 范貌宏: 男, 33 岁, 理学博士  
收稿日期: 1997-08-20

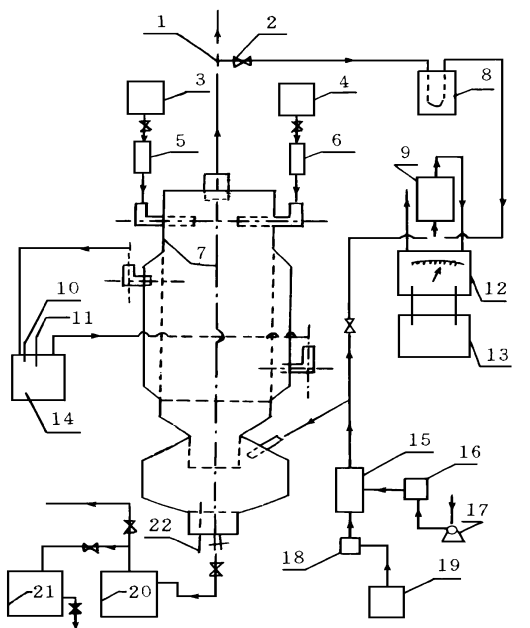


图1  $\text{FeSO}_4$  水溶液吸收模拟烟气中  $\text{SO}_2$  的工艺示意图

1. 气体三通接管 2. 夹子 3. 硫酸亚铁或循环吸收液高位槽 4. 氧化剂高位槽 5. 吸收剂流量计 6. 氧化剂流量计 7. 二氧化硫吸收兼聚铁合成塔 8. 吸收后的烟气的冷阱 9. 气体干燥及过滤塔 10. 普通水银温度计 11. 接触点水银温度计 12. 脉冲荧光  $\text{SO}_2$  13. XWT-464 台式自动平衡记录仪 14. DL501 型超级恒温水浴器 15.  $\text{SO}_2$  气体和空气混合装置 16. 空气流量计 17. WM-4 无油空气压缩机 18.  $\text{SO}_2$  气体流量计 19.  $\text{SO}_2$  气体钢瓶及减压装置 20. 塔底产品中间槽 21. 聚合硫酸铁产品槽 22. 塔底水银温度计

分析仪(12)和记录仪(13)测定并记录烟气中残余  $\text{SO}_2$  的浓度,塔底产品的温度可从温度计(22)观察,当塔内反应液面达到一定高度,塔底温度达到一定数值以后,可打开塔底阀门定期将塔内产品放入聚铁产品中间槽,在聚铁产品中间槽内可以做两方面的工作,一是在中间槽中温度较高的聚合铁中溶解适量的硫酸亚铁,送入高位槽(3)循环做吸收液,这样可以提高聚合硫酸铁的铁含量,提高产品质量,减少产品的贮运负荷,但是铁含量也不宜过高,因为过高时,聚铁因其比重和粘度过大,气液传质阻力过大,操作系统的动力损耗大.另一方面是在中间槽内进行聚合铁的其它质量指标如盐基度的调整,经测试产品达到标准后送入聚合铁产品槽.

## 2 实验结果及讨论

烟气中  $\text{SO}_2$  的吸收过程为单组分的物理化学吸收,尽管  $\text{Fe}^{2+}$  的氧化以及  $\text{Fe}^{3+}$  聚合过程中都有热量放出,但因为在吸收塔外层夹套内通有循环水,所以可以近似认为等温吸收.

### 2.1 温度对 $\text{SO}_2$ 吸收率的影响

从图2中可以看出,在一定的  $\text{SO}_2$  浓度的条件下,随着温度的升高,吸收塔中  $\text{SO}_2$  的吸收率逐渐增加,但当温度高于 80 时,  $\text{SO}_2$  吸收率增加幅度降低,此时  $\text{SO}_2$  吸收率已高达 99% 以上.温度升高,吸收率增加的主要原因是吸收反应速率随着温度的升高而加快.

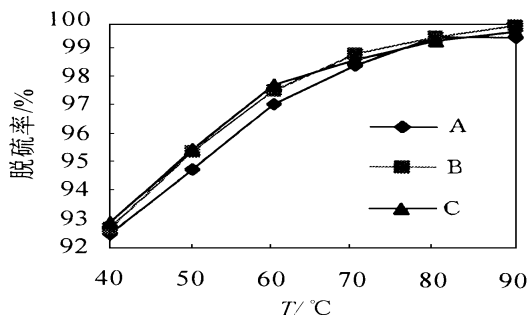


图2 不同温度及不同  $\text{SO}_2$  初始浓度条件下的脱硫率

A. 1430 mg/m³ B. 2860 mg/m³ C. 4290 mg/m³  
空塔速度: 0.5 m/s 吸收液中  $\text{Fe}_t(\%) = 7.0\%$

### 2.2 $\text{SO}_2$ 吸收过程中吸收液(半成品)的回流极限

吸收塔底部的低浓度聚合硫酸铁的温度较高,能继续溶解  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 从吸收塔顶部

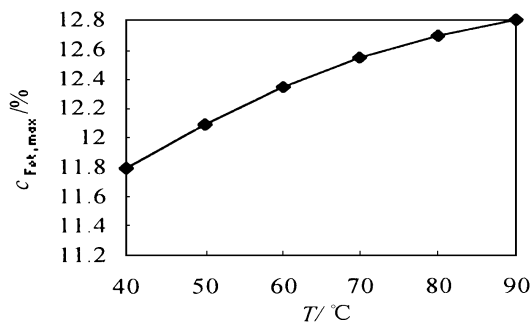


图3 温度对回流液中铁含量(重量百分比)的影响

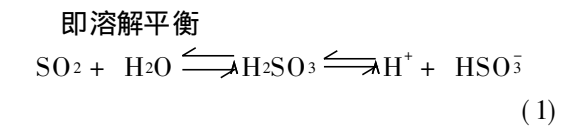
空塔速度: 0.5 m/s  $\text{SO}_2$  浓度: 4290 mg/m³

回流作为吸收液,提高聚合铁产品的浓度,不仅改善产品质量,而且减少产品运输量,即具有重要的现实意义.实验表明,回流液中的全铁含量不是任意增加的,铁含量的极限随着温度的增高而加大.在一定的温度下,当回流液中铁含量超过极限值时,聚合铁的粘度和比重均较大.液相阻力增大,烟气很难通过液相甚至有可能回流,SO<sub>2</sub>吸收率降低并破坏正常操作,实验结果见图3.

### 2.3 Fe<sup>2+</sup>和Fe<sup>3+</sup>的催化脱硫效果

实验方法是停止从高位槽4中加氧化剂,从高位槽3中加入FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O和PFS的混合液,溶液中的总铁可以改变,Fe<sup>2+</sup>和Fe<sup>3+</sup>的重量百分比例也可以改变,并且改变温度进行烟气脱硫实验.

图4表明:在无其它氧化剂存在的条件下,Fe<sup>2+</sup>和Fe<sup>3+</sup>本身对烟气中SO<sub>2</sub>的氧化脱除有催化作用,当溶液中总铁含量一定时,随着温度的升高,SO<sub>2</sub>脱除率降低,这是因为SO<sub>2</sub>在水溶液中的溶解度随着温度的升高而降低.



随着温度的升高,上述平衡向左移动.

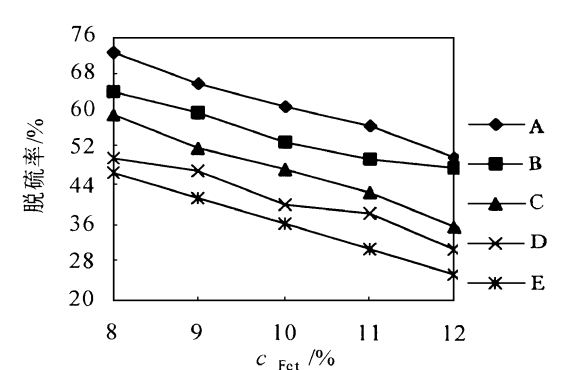


图4 吸收液中铁的总浓度对SO<sub>2</sub>催化氧化的影响  
A. 40 B. 50 C. 60 D. 70 E. 80  
空塔速度: 0.5m/s SO<sub>2</sub>浓度: 4290mg/m<sup>3</sup>

图5说明,当Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>的重量百分比增加时(总铁含量不变,SO<sub>2</sub>脱除率减少,这和资料<sup>[1]</sup>中报道的Fe离子价态对SO<sub>2</sub>催化氧化脱

除的关系影响是一致的.图5还说明Fe<sup>3+</sup>比Fe<sup>2+</sup>对SO<sub>2</sub>的氧化反应的催化作用强.

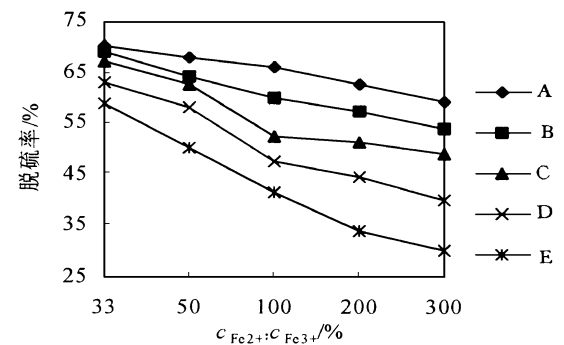
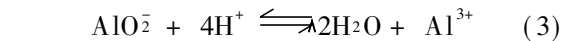


图5 吸收液中c<sub>Fe<sup>2+</sup></sub>/c<sub>Fe<sup>3+</sup></sub>值对脱硫率的影响  
A. 50 B. 60 C. 70 D. 80 E. 90  
空塔速度: 0.5m/s 吸收液中Fe<sub>总</sub>(%) = 7.0

### 2.4 pH值对SO<sub>2</sub>吸收率的影响

本研究选择了铝酸钠作为pH调节剂,铝酸钠在酸性溶液中发生如下水解反应:



水解反应过程消耗掉吸收液中H<sup>+</sup>的同时也产生Al<sup>3+</sup>,Al<sup>3+</sup>和吸收液中的Fe<sup>3+</sup>以及OH<sup>-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>作用形成共聚阳离子絮凝剂,这种复合型阳离子絮凝剂的除浊实验表明其混凝性能优于单一的聚合铝或聚合铁的混凝性能,且Al<sup>3+</sup>和Fe<sup>3+</sup>一样是较好的SO<sub>2</sub>氧化反应的催化剂,所以使用NaAlO<sub>2</sub>作为pH调节剂还可以节省一部分氧化剂,降低吸收操作成本,吸收液的pH上调以后,对于提高絮凝剂的盐基度是十分有益的.

配制Fe<sup>3+</sup>/Al<sup>3+</sup>(由AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>折算) = 5:1(重量百分比)的吸收液重复在40、50、60条件下的实验,所得结果见图6.图6中结果说明在不同的温度下SO<sub>2</sub>的脱除率都有提高,当温度达60时,在不同的SO<sub>2</sub>浓度条件下烟气中SO<sub>2</sub>的脱硫率都是较理想的.

## 3 结论

(1) 采用自制的氧化剂,以FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O作吸收剂吸收烟气中的SO<sub>2</sub>合成新型无机高

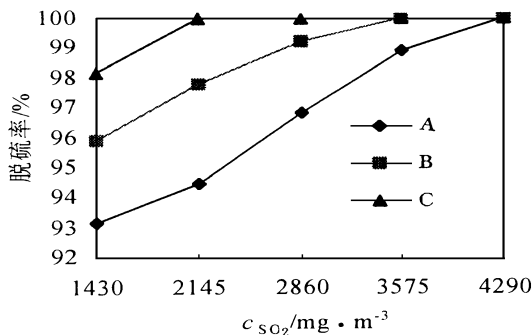


图6 添加  $\text{NaAlO}_2$  ( $\text{Fe}^{3+} / \text{Al}^{3+} = 5$ ) 对  $\text{SO}_2$  吸收率的影响

A. 40 B. 50 C. 60

空塔速度:  $0.5 \text{ m/s}$  吸收液中  $\text{Fe}_t (\%) = 7.0$

分子絮凝剂——聚合硫酸铁[PFS]是可行的。

(2)  $\text{NaAlO}_2$  是一种较好的添加剂, 它既能因提高吸收液的 pH 值增加脱硫效率, 又能因  $\text{Al}^{3+}$  的作用改善 PFS 的絮凝效果。

(3) 吸收反应体系的温度从 2 方面影响脱

硫过程, 增加温度不利于  $\text{SO}_2$  的物理溶解过程, 但有利于提高吸收反应的速度, 其综合作用是脱硫率随吸收体系温度的增加而增加, 而且增加的速率随着温度的升高而减慢。

(4) 吸收液的回流可以提高 PFS 中 Fe 的含量。在进气压力一定的条件下, 回流液中允许的 Fe 含量是有极限的 ( $\text{Fe}_{t, \max}$ ),  $\text{Fe}_{t, \max}$  随温度的升高而增加。

(5) Fe 离子对  $\text{SO}_2$  的氧化脱除有催化作用, 而且  $\text{Fe}^{3+}$  的催化作用强于  $\text{Fe}^{2+}$  的催化作用。

## 参 考 文 献

- 1 孙佩石等. 液相催化氧化法净化低浓度  $\text{SO}_2$  冶炼烟气扩大试验研究. 第四届全国环境污染防治技术研讨会脱硫技术专题会议论文集. 北京: 中国环境科学出版社, 1995: 11
- 2 范貌宏. 几种新脱硫方法的研究. 中国科学院生态环境研究中心博士学位论文集, 北京: 1997

## Internet 上的部分环境资源

环境保护已经成为当前全球关注的焦点。环境保护工作具有涉及面广、技术性强、包含政治、经济、文化等众多因素的特点, 因此, 开展全球性的环境保护技术和管理思想的交流, 是环境保护工作的要求, 也是环保事业发展的促动因素。Internet 的发展为这样的交流提供了很好的条件。本文介绍了 Internet 上的部分环境资源和 Internet 上搜索环境资源的方法, 希望能对广大环保工作者以及渴望了解环境保护工作的公众有所帮助。

全球环境保护的最高组织是联合国环境署 UNEP (<http://www.unep.org>)。UNEP 的网

点提供 UNEP 的组织机构、出版物、全球环保计划、全球性公约、环保工业和商业信息、新闻等内容。其中国际公约部分包括关于危险废物管理的 Basel 公约, 生物多样性公约, 全球大气变化控制公约, 全球沙漠化抗争公约等 10 多个国际性公约的内容及执行情况。UNEP 建立了全球环境信息交换系统 INFOTERRA、环境法规和条约数据库、全球环境信息卡片库 (M&D) 等 3 个大型信息库, 提供全球范围的环境保护信息交流和收集。UNEP 的网点还联有 UN-EP/ROMA 和 UNEP/Nairobi 2 个 goher 形式的信息点。(下转第 40 页)

清华大学环境工程系 钱海燕 供稿