

锰离子催化臭氧液相烟气脱硫实验研究

马双忱, 苏敏, 马京香, 孙云雪, 金鑫, 赵毅

(华北电力大学环境科学与工程学院, 保定 071003)

摘要:对 Mn^{2+} 催化臭氧(O_3)液相氧化脱除二氧化硫(SO_2)进行了实验研究, 以揭示 Mn^{2+} 对臭氧液相氧化 SO_2 的影响. 采用标准碘量法测定了 O_3 浓度曲线. 实验比较了添加 Mn^{2+} 前后吸收液对 SO_2 的脱除效率, 并研究了 O_3 与 SO_2 摩尔比($[\text{O}_3]/[\text{SO}_2]$)、 Mn^{2+} 浓度对 SO_2 脱除效率的影响. 在 $[\text{O}_3]/[\text{SO}_2] = 0.5$ 、未添加 Mn^{2+} 时 O_3 对 SO_2 的氧化效率为 35%, 而添加 Mn^{2+} 后的氧化效率达到 70%. 随着 $[\text{O}_3]/[\text{SO}_2]$ 的增大, SO_2 脱除效率逐渐增加, 而且脱除效率也随 Mn^{2+} 浓度的增加而增加, 合适的 Mn^{2+} 浓度范围为 $1.2 \times 10^{-2} \sim 1.2 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$.

关键词: 臭氧; 液相氧化; Mn^{2+} ; 催化; 烟气脱硫

中图分类号: X701.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)11-3173-04

Experiment Study on the Aqueous Removal of SO_2 by Mn^{2+} Catalytic Ozonation

MA Shuang-chen, SU Min, MA Jing-xiang, SUN Yun-xue, JIN Xin, ZHAO Yi

(School of Environment, North China Electric Power University, Baoding 071003, China)

Abstract: The removal of SO_2 by Mn^{2+} catalytic aqueous ozonation was investigated by experiment, so as to find the effects of Mn^{2+} for aqueous removal of SO_2 by ozonation. The concentration curve of ozone was drawn by standard iodine method. The operating factors included mole ratio of ozone to sulfur dioxide and concentration of Mn^{2+} . When absorption solution has no Mn^{2+} , the removal efficiency of SO_2 was 35% at $[\text{O}_3]/[\text{SO}_2] = 0.5$, but the efficiency was 70% when Mn^{2+} was put into absorption solution at the same value of $[\text{O}_3]/[\text{SO}_2]$. With the increasing of $[\text{O}_3]/[\text{SO}_2]$, the removal efficiency of SO_2 increases. And as concentration of Mn^{2+} increases, the efficiency also increases. There is an appropriate concentration range which is $1.2 \times 10^{-2} \sim 1.2 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ for Mn^{2+} .

Key words: ozone; aqueous oxidation; Mn^{2+} ; catalysis; flue gas desulfurization

近年来,我国火电厂已广泛开展烟气脱硫,其中应用最为成熟的是湿式石灰石膏法烟气脱硫工艺.此外还有炉内喷钙脱硫、烟气循环流化床烟气脱硫、海水脱硫、电子束法脱硫等.烟气脱硝目前在我国处于工程示范阶段.烟气脱硫脱硝的研究热点之一是将脱硫技术同脱硝相结合以形成同时脱硫脱硝或联合脱硫脱硝技术,比如采用强氧化剂、等离子体及湿式络合金属离子等使难溶于水的 NO 转变为可溶形态,其中强氧化剂包括 NaClO_2 、 KMnO_4 和 O_3 等^[1,2],虽然 NaClO_2 和 ClO_2 对 SO_2 、 NO_x 和 Hg^0 的脱除效率高,但存在酸性废液、设备腐蚀等问题. O_3 作为一种清洁的强氧化剂在水处理等方面已得到广泛应用, O_3 与其他的氧化剂(如 H_2O_2)联用也能获得很好的污染物氧化脱除效果^[3~9].烟气处理中 O_3 可氧化污染物将其转化为易溶的物质,实现 SO_2 、 NO_x 和 Hg^0 的一体化脱除^[10,11].

SO_2 溶于水形成 HSO_3^- 、 $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 SO_3^{2-} 后可以被 O_3 氧化为高价态^[12,13].由于 O_3 的成本较高,采用 O_3 作为氧化剂同时脱硫脱硝工艺中,降低 O_3 在硫物种氧化过程中的消耗是满足工艺经济性的重要考

虑.水处理中,采用金属离子催化臭氧氧化技术可以提高污染物的去除效果,并且在一定程度上降低了 O_3 的消耗,其中 Mn^{2+} 的催化效能较高^[14].同样在大气化学中,许多过渡金属离子也可以催化 SO_2 的氧化,如 Co^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 等,其中在酸性溶液中 Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 的催化效果最好.本研究借鉴水处理中臭氧高级氧化技术的应用以及大气化学中的成果,对 Mn^{2+} 催化 O_3 脱除 SO_2 进行实验分析,可揭示 Mn^{2+} 对臭氧液相氧化 SO_2 的影响.

1 实验系统

采用自组装实验系统进行实验,实验系统如图 1 所示.液相反应器为自制的 200 mL 玻璃容器,容器内放 O_3 分布筛板和烟气分布筛板.两者均为玻璃砂芯漏斗. O_3 分布筛板距反应器底部 1 cm,烟气鼓泡分布筛板器距反应器底部 2 cm.为减小液体压强对气体压强的影响,反应吸收液配制为 150 mL.在

收稿日期: 2008-12-06; 修订日期: 2009-02-23

基金项目: 华北电力大学归国留学人员科研基金项目

作者简介: 马双忱(1968~),男,博士,副教授,主要研究方向为燃煤大气污染控制理论与技术, E-mail: msc1225@163.com

液相反应器进气口连接旁路系统测定气体的初始浓度,以及反应结束后对气体浓度进行回测.实验过程中,模拟烟气经吸收剂脱除后再经由氯化钙干燥瓶脱水,最后进入烟气分析仪作成分测定.烟气分析仪测定烟气温度、 O_2 、 NO_x 和 SO_2 的初始浓度等以及反应完全后的尾气成分及浓度.

实验过程如下: N_2 和 SO_2 等气体经流量计后进入混气瓶,然后送入鼓泡反应器内的模拟烟气分布筛板.空气经 O_3 发生器(北京同林 3S-A5 型)放电产生 O_3 ,经流量计送入反应器内的 O_3 分布筛板, O_3 浓度通过碘量法进行测定.实验中维持 O_3 以及模拟烟气总流量在 1 L/min.尾气成分由德国 MRU 公司生产的 VARIO 型增强型烟气分析仪在线测量,测量结果以 5s/次的采样频率通过专用软件在线记录储存于电脑中.

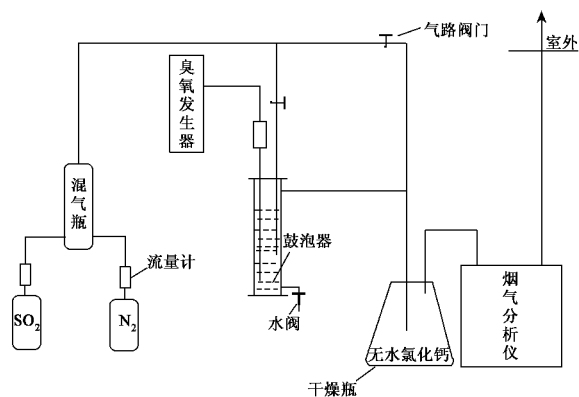


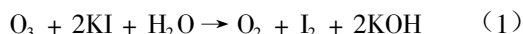
图 1 实验系统示意

Fig.1 Schematic of the experimental system

2 结果与讨论

2.1 O_3 浓度标定实验

由于 O_3 的输出量同 O_3 发生器的输出电流成正比,所以可以通过做 O_3 量与输出功率曲线来获得实际 O_3 量.采用标准碘量法(CJ/T 3028.2-94)测定水溶液中的 O_3 量,然后根据烟气流量计算出 O_3 浓度.测定原理:



根据实验条件换算后得:

$$c_{O_3} = 144 \times B \times A_{Na} / V_0 \text{ (mg/m}^3\text{)} \quad (3)$$

式中, A_{Na} 为 $Na_2S_2O_3$ 标准液用量, L; B 为 $Na_2S_2O_3$ 标准液浓度, mol/L; V_0 为臭氧化气体取样体积, L.

实验中取 $V_0 = 17$ L, $B = 0.1$ mol/L.通过实验结

果计算得出 O_3 浓度曲线,如图 2 所示.

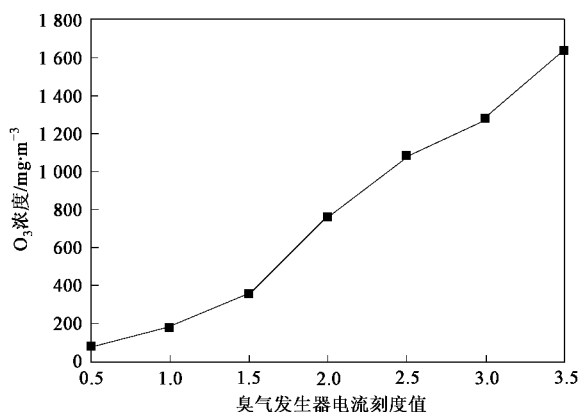


图 2 O_3 浓度曲线

Fig.2 Graph of O_3 concentration

2.2 未添加 Mn^{2+} 时 O_3 脱硫实验

吸收液采用去离子水,将吸收液 pH 值调至 2.0 以减弱水对 SO_2 的吸收,采用烟气分析仪监测 SO_2 值的变化,待 SO_2 值下降到一定程度其数值稳定后开始记录数据,这样做的目的是消除水对 SO_2 吸收的影响.固定 O_3 一路气体流量为 $0.06 \text{ m}^3/\text{h}$,调节 O_3 发生器产生不同 O_3 浓度,使 $[O_3]/[SO_2]$ 摩尔比从 0.5 变化到 1,结果如图 3 所示.随着 O_3 量的增加, SO_2 的脱除效率呈直线上升, $[O_3]/[SO_2] = 0.7$ 时,脱除效率为 65%,说明 O_3 能够快速有效氧化 SO_2 .但是达到 100% 的脱硫率需要的摩尔比约为 1.0,这样就会产生昂贵的 O_3 发生成本,鉴于费用的问题,需要寻找一种能够保持高脱硫率且可以降低 O_3 消耗的方法.本研究采用 Mn^{2+} 作为催化剂,考察其对 O_3 氧化 SO_2 的影响.

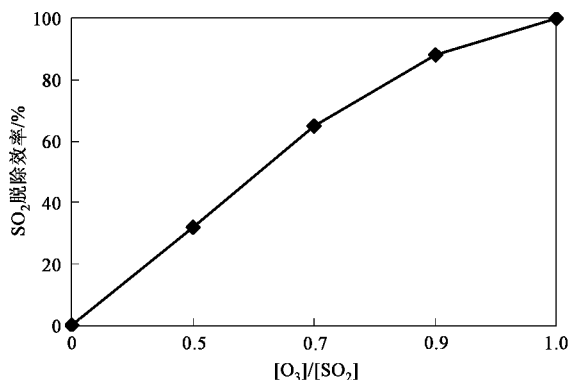


图 3 去离子水中不同 $[O_3]/[SO_2]$ 下 SO_2 的脱除效率

Fig.3 SO_2 removal efficiency at different $[O_3]/[SO_2]$ in deionized water

2.3 添加 Mn^{2+} 后 O_3 脱硫实验

吸收液 pH 值为 2, Mn^{2+} 浓度为 1.2×10^{-4}

mol/L, 调节 O_3 浓度, 使 $[O_3]/[SO_2]$ 从 0.2 变化到 0.8, 实验结果见图 4, 随着 O_3 量的增加, SO_2 的脱除率逐渐上升, 在 $[O_3]/[SO_2] = 0.7$ 时, 脱除效率达到 88.2%。为明确添加 Mn^{2+} 的效果如何, 是否起到催化作用, 图 4 还将添加 Mn^{2+} 同未添加 Mn^{2+} 的 SO_2 脱除效率进行了比较。从图 4 中可见, 添加 Mn^{2+} 的去离子水对 SO_2 的脱除效率明显上升, 在 $[O_3]/[SO_2]$ 为 0.5 时就可达到 67.5%, 而单纯的去离子水在 $[O_3]/[SO_2]$ 为 0.5 时对 SO_2 的脱除效率只有 32%, 而且使脱硫效率达到 100% 的 $[O_3]/[SO_2]$ 在去离子水中为 1.0, 在添加 Mn^{2+} 中仅为 0.8。由此可见, Mn^{2+} 确实可以起到催化 O_3 氧化的作用。

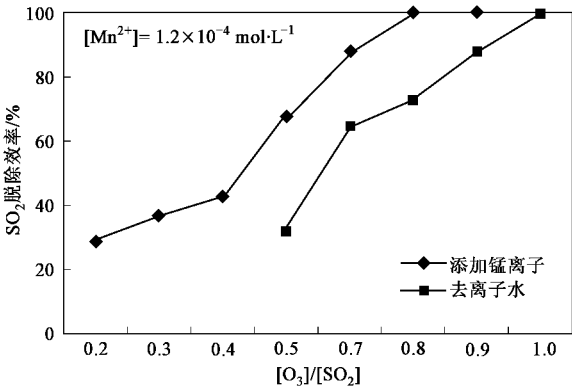
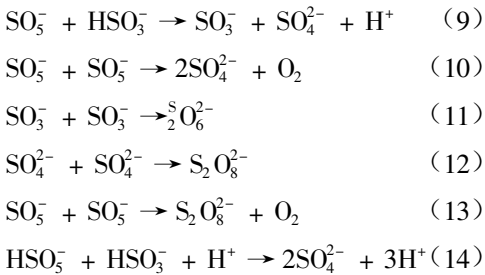
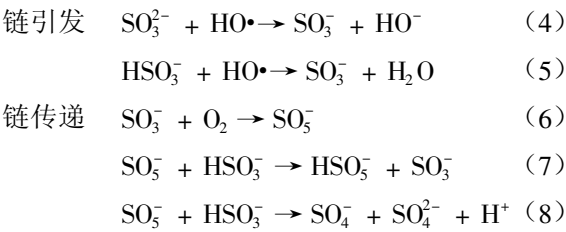


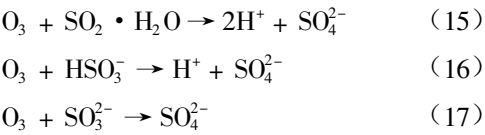
图 4 $[O_3]/[SO_2]$ 对 SO_2 脱除效率的影响以及不同吸收液下的脱硫效率
Fig.4 SO_2 removal efficiency at different $[O_3]/[SO_2]$ and SO_2 removal efficiency in different absorption solutions

在水处理中, 过渡金属离子作为催化剂进行催化臭氧氧化的机制是 O_3 发生降解反应生成 $HO\cdot$ 。水溶液中的过渡金属离子引发 O_3 的降解反应生成 $O_2^{\cdot-}$, 接着发生从 $O_2^{\cdot-}$ 到 O_3 的电子转移生成 $O_3^{\cdot-}$, 然后产生 $HO\cdot$ ^[15, 16]。同时溶于水中的 SO_2 形成各种四价的液相硫物种 $SO_2 \cdot H_2O$ 、 HSO_3^- 、 $SO_3^{\cdot-}$, 这些液相硫物种在 O_3 以及 $HO\cdot$ 的作用下被快速氧化, 其中 $HO\cdot$ 的氧化是链反应, 而 O_3 与 $S(IV)$ 的反应存在氧原子的传递, 氧化产物为 H_2SO_4 、 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} ^[12, 17]。关键的反应如下^[18, 19]。

链反应:



O_3 氧化:



此外, Harrison 等^[20]认为催化反应过程中 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 等金属离子结合 OH^- 与 $S(IV)$ 形成了配体复合物。根据以上的研究, 可认为 Mn^{2+} 催化 O_3 液相氧化 SO_2 的机制中有 $HO\cdot$ 等自由基参与的一系列复杂的反应。

2.4 Mn^{2+} 浓度的影响

吸收液 pH 值为 2.0, 保持 O_3 浓度使 $[O_3]/[SO_2]$ 维持在 0.2。在不同的 Mn^{2+} 浓度下, SO_2 的脱除效率比较见图 5。低浓度的 Mn^{2+} 虽然能够起到催化作用, 但是效果不是很明显, 随着 Mn^{2+} 浓度的升高, 催化效果逐渐显现, 当 Mn^{2+} 为 1.2×10^{-2} mol/L 时, SO_2 脱除效率明显上升, 在 O_3 浓度较低的情况下达到 97%。继续增大 Mn^{2+} 浓度, 脱除效率达到 100%, 可见在此实验条件下, 合理的 Mn^{2+} 浓度为 $1.2 \times 10^{-2} \sim 1.2 \times 10^{-1}$ mol/L。这可能是因为在一一定的 O_3 浓度下, 低浓度的 Mn^{2+} 不能够有效地催化 O_3 产生 $HO\cdot$, 氧化剂总量只能脱除一部分 SO_2 。随着浓度的增加, O_3 被催化生成大量的 $HO\cdot$, 使得氧化剂总量增大, 能够完全脱除 SO_2 。

图 6 为不同 Mn^{2+} 浓度下, SO_2 脱除效率随 $[O_3]/[SO_2]$ 的变化。从中可以看出随着 Mn^{2+} 浓度的增加,

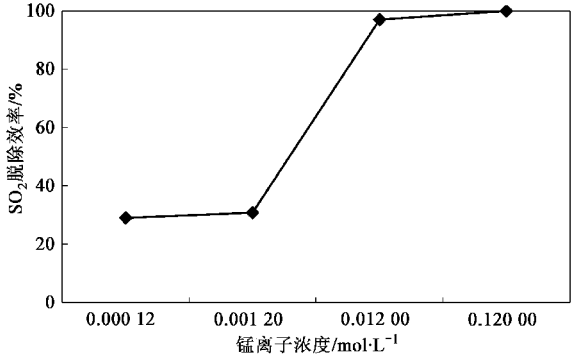


图 5 不同 Mn^{2+} 浓度下对 SO_2 的脱除效率
Fig.5 SO_2 removal efficiency with different concentration of Mn^{2+}

脱硫效果逐渐增强.当浓度增加至 1.2×10^{-2} mol/L 时,脱硫效果显著升高,并且 Mn^{2+} 为 $1.2 \times 10^{-2} \sim 1.2 \times 10^{-1}$ mol/L,只需少量 O_3 就能将 SO_2 高效氧化,这对 O_3 液相氧化脱硫以及 O_3 用于液相脱硫脱硝等具有积极的意义.在相同的脱硫率下,高浓度的 Mn^{2+} 可以降低 O_3 的需求量,这可能是由于锰离子只需催化少量 O_3 就可以产生了足够的 $\text{HO}\cdot$ 氧化 SO_2 .

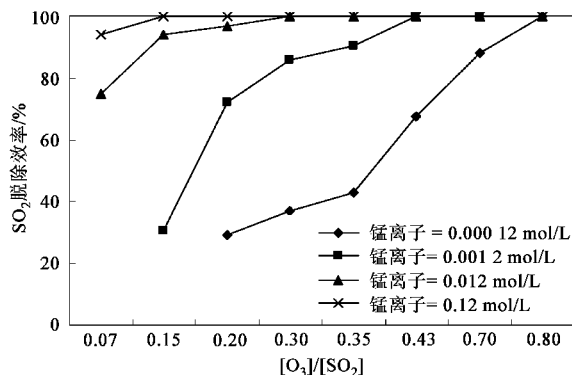


图 6 不同 $[\text{Mn}^{2+}]$ 、 $[\text{O}_3]$ 、 $[\text{SO}_2]$ 下 SO_2 的脱除效率

Fig.6 SO_2 removal efficiency at different $[\text{Mn}^{2+}]$ and $[\text{O}_3]/[\text{SO}_2]$

3 结论

(1)即使不添加催化剂, O_3 对 SO_2 也可快速氧化,当 $[\text{O}_3]/[\text{SO}_2] = 0.9$ 时,脱除效率可达到 88%.

(2)添加浓度为 1.2×10^{-4} mol/L 的催化剂 Mn^{2+} 进行脱硫实验,在 $[\text{O}_3]/[\text{SO}_2]$ 为 0.5 的情况下,添加 Mn^{2+} 后脱硫效率达到 70%,而不添加催化剂只有 35% 的脱硫效率,说明 Mn^{2+} 确实对 O_3 氧化 SO_2 具有催化作用.其反应机制可能为液相中 O_3 在 Mn^{2+} 的作用下产生高氧化性 $\text{HO}\cdot$,液相低价态硫化物被 O_3 及 $\text{HO}\cdot$ 迅速氧化为高价态.

(3)不同的 Mn^{2+} 浓度条件下 SO_2 的脱除效率随着 Mn^{2+} 浓度的增加而增加,当 Mn^{2+} 浓度达到 $1.2 \times 10^{-2} \sim 1.2 \times 10^{-1}$ mol/L 时,脱除效率不再明显增加.

(4)研究表明,烟气中 SO_2 会对 O_3 有一定程度的消耗,因此,在采用 O_3 同时脱硫脱硝工艺中需要考虑 SO_2 对 O_3 的消耗影响.本研究工作对 O_3 同时脱硫脱硝研究具有很好的参考价值.

参考文献:

[1] Livengood C D, Mendelsohn M H. Process for combined control of mercury and nitric oxide [R]. Atlanta: EPRI-DOE-EPA Combined Utility Air Pollutant Control Symposium, 1999.

[2] McLarnon C R, Steen D. Combined SO_2 , NO_x , PM, and Hg removal from coal fired boilers [R]. Washington DC: Combined Power Plant Air Pollutant Control Mega Symposium, 2003.

[3] Brunet R, Bourbigot M M, Dore M. Oxidation of organic compounds through the combination ozone hydrogen peroxide [J]. Ozone Sci Eng, 1984, 6: 163-183.

[4] Glaze W H, Kang J. Advanced oxidation process test of a kinetic model for the oxidation of organic compounds with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor [J]. Ind Eng Chem Res, 1989, 28 (11): 1580-1587.

[5] Chen W R, Sharpless C M, Linden K G, et al. Treatment of volatile organic chemicals on the EPA contaminant candidate list using ozonation and the $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ advanced oxidation process [J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(8): 2734-2739.

[6] 胡翔,李进,皮运正,等.臭氧氧化水中壬基酚的反应机理研究[J].环境科学,2007,28(3):584-587.

[7] 刘桂芳,马军,秦庆东,等.水中典型内分泌干扰物质的臭氧氧化研究[J].环境科学,2007,28(7):1466-1471.

[8] 赵雷,马军,孙志忠,等.蜂窝陶瓷催化臭氧降解水中微量硝基苯的动力学研究[J].环境科学,2007,28(1):102-107.

[9] 马军,李学艳,陈忠林,等.臭氧氧化分解饮用水中嗅味物质 2-甲基异茨醇[J].环境科学,2006,27(12):2483-2487.

[10] 王智化,周俊虎,魏林生,等.用臭氧氧化技术同时脱除锅炉烟气中 NO_x 及 SO_2 的实验研究[J].中国电机工程学报,2007,27 (11):1-5.

[11] Young S M, Heonju L. Removal of sulfur dioxide and nitrogen oxides by using ozone injection and absorption-reduction technique [J]. Fuel Processing Technology, 2006, 87(7):591-597.

[12] Erickson R E, Yates L M, Clark R L, et al. The reaction of sulfur dioxide with ozone in water and its possible atmospheric significance [J]. Atmos Environ, 1977, 11(9): 813-817.

[13] Hoffmann M R. On the kinetics and mechanism of oxidation of aquatic sulfur dioxide by ozone [J]. Atmos Environ, 1986, 20(6): 1145-1154.

[14] 曲险峰,郑经堂.均相催化臭氧氧化反应的研究进展[J].水处理技术,2006,32(12):14-18.

[15] Gracia R, Aragues J L, Ovelheiro J L. Study of the catalytic ozonation of humic substances in water and their ozonation byproducts [J]. Ozone Sci Eng, 1996, 18(3): 195-208.

[16] Cortes S, Sarasa J, Ormad P, et al. Comparative efficiency of the systems $\text{O}_3/\text{high pH}$ and $\text{O}_3/\text{catalyst}$ for the oxidation of chlorobenzenes in water [J]. Ozone Sci Eng, 2000, 22(4): 415-426.

[17] Von Gunten U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation [J]. Water Research, 2003, 37 (7): 1443-1467.

[18] 唐孝炎,张远航,邵敏.大气环境化学[M].(第二版).北京:高等教育出版社,2006. 419-427.

[19] Berglund J, Elding L. Manganese-catalysed autoxidation of dissolved sulfur dioxide in the atmospheric aqueous phase [J]. Atmos Environ, 1995, 29(12):1379-1391.

[20] Harrison H, Larson T V, Monkman C S. Aqueous phase oxidation of sulfites by ozone in the presence of iron and manganese [J]. Atmos Environ, 1982, 16(5): 1039-1041.