

超声解吸柠檬酸盐溶液中 SO₂ 的影响因素

薛娟琴, 亢淑梅, 洪涛

(西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055)

摘要: 研究了用超声波解吸柠檬酸盐溶液中 SO₂ 的影响因素. 重点考察了温度、电流强度、搅拌强度、初始 SO₂ 浓度及柠檬酸盐浓度对 SO₂ 解吸率、柠檬酸盐溶液稳定性和硫酸根浓度的影响, 并与无超声时作了对比. 结果表明, 应用超声可提高 SO₂ 解吸率, 但不改变解吸反应机理, 且解吸过程中柠檬酸盐保持稳定, 无硫酸根生成. 确定了在超声波频率为 40 kHz 时, 超声解吸 SO₂ 的最佳温度为 50 °C, 最佳电流强度为 1.4 A.

关键词: SO₂; 柠檬酸盐; 超声; 解吸

中图分类号: X511

文献标识码: A

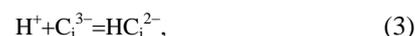
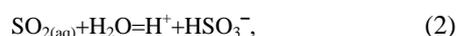
文章编号: 1009-606X(2006)01-0042-05

1 前言

用柠檬酸盐吸收 SO₂ 的方法是 20 世纪 70 年代由挪威和瑞典化学家提出来的. SO₂ 溶于水后, 部分解离为 H⁺ 和 HSO₃²⁻, 随着 [H⁺] 的增加限制了 SO₂ 的溶解, 如果溶液中有柠檬酸盐时, 在缓冲溶液的作用下, 使溶液酸度保持在一定水平, 从而可溶解较多的 SO₂^[1]. 为实现吸收剂的再生及 SO₂ 的综合利用, 必须对吸收富液进行解吸. 目前解吸主要采用在填料塔中进行蒸汽加热、微波加热等方法, 解吸率均在 90% 以上. 但蒸汽加热能耗高, 解吸温度在 100 °C 左右, 热利用率低. 微波加热则对填料有较高要求, 微波的防护也很严格. 针对以上问题, 本研究首次提出了利用超声场的稳态空化作用, 使溶于液体中的气体形成空化泡, 在超声辐射作用下气泡生长并聚成大的气泡而上升到液体表面, 从而实现 SO₂ 的解吸. 对影响超声解吸速率的多种因素, 如超声功率、溶液温度、搅拌速度、初始 SO₂ 浓度及柠檬酸盐溶液浓度进行了研究, 并与无超声时作了对比. 通过实验, 确定了在已有频率下的较优解吸条件, 并对可能引起的柠檬酸的降解、HSO₃²⁻ 的氧化进行了研究. 其结果为以后低浓度 SO₂ 的治理提供了基础数据资料.

2 超声解吸柠檬酸盐溶液中 SO₂ 的基本原理

柠檬酸盐缓冲溶液为多元弱酸缓冲体系, 当溶液吸收 SO₂ 时, 可在较大的 SO₂ 浓度范围内维持溶液的 pH 值不变, 从而可提高吸收 SO₂ 的能力. 吸收及解吸过程的化学反应方程式如下:



其中, C_i 表示柠檬酸根. SO₂ 被吸收时, 反应向右进行; 解吸时, 反应向左进行.

由于超声波在水溶液中具有空化效应、热效应、机械效应, 可以产生除气、强化传质、氧化、强化化学反应的作用, 因此本研究将超声波作为一种外场引入到柠檬酸盐溶液解吸 SO₂ 的反应体系中, 其原理主要是利用超声场的稳态空化作用. 稳态空化是指内含气体与蒸汽的空化泡的动力学行为, 这种空化过程可在较低声强下发生. 在声波作用下稳态空化气泡常表现为非线性振荡, 而且振荡可以延续多个声波周期. 在声波的连续作用下, 气泡可能继续增长, 直到浮上液面而逸出, 从而实现解吸^[2].

3 研究方法

3.1 实验方法

首先将配制好的柠檬酸盐缓冲溶液置于吸收器中, 将纯 SO₂ 气体以一定流量通入吸收器中进行吸收. SO₂ 达到一定浓度后, 量取一定体积吸收 SO₂ 后的溶液置于自制的超声波反应器中, 启动温度控制系统, 使溶液温度达到设定值, 启动超声系统和搅拌器进行超声解吸实

收稿日期: 2005-03-04, 修回日期: 2005-04-19

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(编号: 50244012)

作者简介: 薛娟琴(1966-), 女, 陕西省扶风县人, 博士, 副教授, 主要从事环境保护和资源综合利用研究, Tel: 13186038833, E-mail: xuejq0305@sohu.com.

验, 监测溶液中 SO₂ 浓度、柠檬酸根浓度及硫酸根的含量变化.

3.2 实验设备

超声波发生器及超声反应器由本课题组自行设计. 实验设备示意图如图 1 所示.

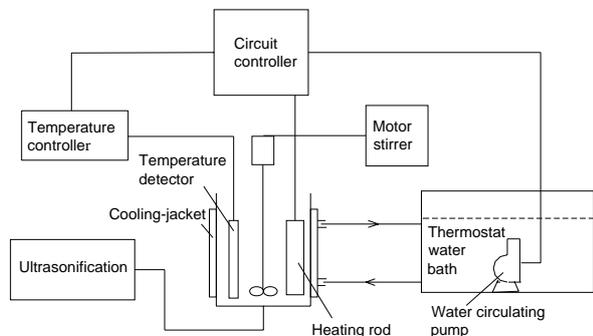


图 1 实验设备示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental facility

3.3 分析方法

3.3.1 柠檬酸根的分析

在 pH=5~6 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液中, 柠檬酸根与醋酸铅中的 Pb²⁺ 生成白色柠檬酸铅沉淀, 过滤和洗涤此沉淀物, 恒重, 即可求得溶液中的柠檬酸根含量. 沉淀反应式为



柠檬酸根浓度由下式计算:

$$C = \frac{2 \times 1000 W}{999.84 V} = 2.0003 \frac{W}{V} \quad (7)$$

其中, C 为柠檬酸根浓度(mol/L), W 为沉淀质量(g), V 为取样体积(mL).

3.3.2 溶液中 SO₂ 和硫酸根的分析

溶液中 SO₂ 含量采用碘量滴定法进行分析. 硫酸根需首先在稀盐酸溶液中煮沸消除干扰, 再用重量法进行分析.

4 结果与讨论

4.1 超声辐射时间对 SO₂ 解吸率的影响

在化学反应中, 反应时间是十分重要的变量, 反应时间的确定对于确定动力学各参数和反应过程的控制均具有重要意义. 图 2 所示的实验条件为频率 40 kHz, 反应温度 50 °C, 超声电流 1.4 A, 搅拌强度 300 r/min,

SO₂ 初始浓度 120 g/L, 柠檬酸浓度 1.0 mol/L, pH=4.5, 溶液高度 8 cm. 由图可以看出, 应用超声波解吸溶液中 SO₂ 可大大提高解吸率, 超声工作 5 h, SO₂ 的解吸率比无超声时高 25% 左右. 另外, 由图还可以看出, 在前 2 h 内, 随着时间的延长, SO₂ 解吸率增长幅度较大, 2 h 解吸率即可达到 60%, 在 2~5 h, 解吸率缓慢增长, 5 h 以后解吸率增长更加缓慢. 这是因为反应初期 HSO₃⁻ 浓度较高, 溶液 pH 值较低, 这时 SO₂ 较易于从溶液中解吸出来, 一旦有气泡形成, 可大大降低空化阈值, 这时溶液中更易于形成空化气泡, 同时搅拌作用促进了气泡从溶液中析出. 因此, 反应时间应控制在 5 h 之内, 并且要提高解吸率应使溶液 pH 值尽量维持在较低的范围内, 设法降低溶液的空化阈值, 如通入惰性气体等. 为促进气体从溶液中析出, 应选用合理的搅拌强度^[3].

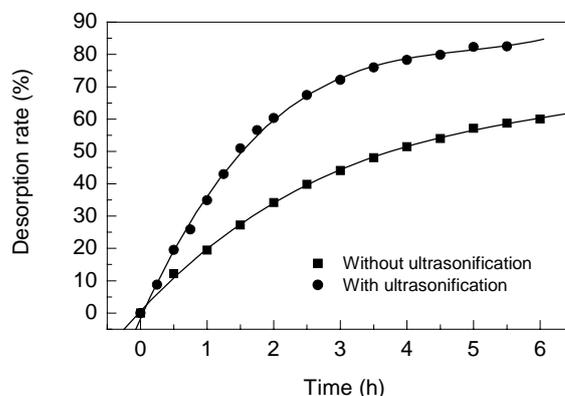


图 2 有无超声时解吸率与时间的关系

Fig.2 Relationship between desorption rate and time with and without ultrasonification

4.2 温度对 SO₂ 解吸率的影响

温度升高, SO₂ 的溶解度降低, 利于其从溶液中析出; 同时, 温度升高, 空化阈值降低, 崩溃的气泡数量增加, 分散在溶液中的实际功率降低, 不利于 SO₂ 的解吸. 温度对柠檬酸根及亚硫酸氢根的稳定性也可能造成影响, 因此需考察温度对解吸过程的影响. 反应时间为 5 h, 其他条件同上, 实验结果如图 3 所示. 由图可以看出, 无超声波作用时, SO₂ 解吸率一直随温度的升高而线性增大. 因为常规条件下, 温度升高, 溶液粘度下降, 有利于解吸; 在超声辐射下, 溶液温度在 50 °C 以下, 解吸率随温度的上升而增加; 50 °C 时, 解吸率达到最大值; 50 °C 以上, 解吸率则随温度升高而降低. 这是因为随着温度升高, 空化泡数量迅速增加, 在搅拌作用下可以从溶液中逃逸出的 SO₂ 气泡数量也增加, 但温度继续升高, 很快达到饱和状态. 温度过高, 由蒸汽压上升、

表面张力下降引起的交互作用、屏蔽效应及空化泡破裂速率的上升而导致空化活性降低,使形成的 SO_2 气泡来不及上升到液面就崩溃了^[4].

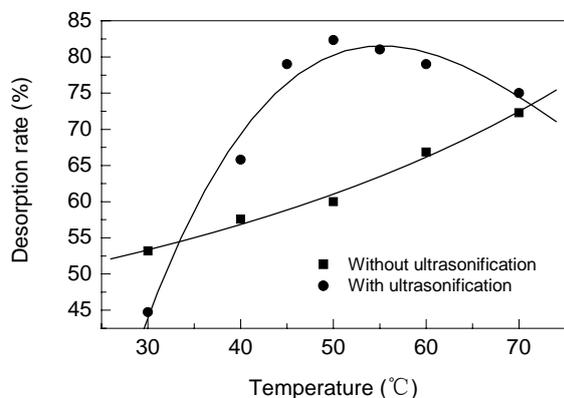


图3 解吸率与温度的关系

Fig.3 Relationship between desorption rate and temperature

分析可知,反应过程中柠檬酸根浓度与硫酸根均未发生变化,因此,溶液中柠檬酸根未衰减,亚硫酸根未被氧化,因此确定最佳温度为 50℃.

4.3 超声功率对解吸过程的影响

超声功率是指单位时间内辐射到反应系统中的实际总声能,只有当输入到液体中的声功率大于空化阈值时,才能产生空化效应.超声除气过程利用的是稳态空化过程,这种空化过程可在较低声强下发生,即在声波的连续作用下,液体中的气泡持续增长,直到浮上液面,达到除气的目的.当声强过大时,则产生瞬态空化,气泡还未上升到液面即发生崩溃, SO_2 又重新溶解到柠檬酸盐溶液中.因此,需要确定解吸 SO_2 的较佳超声功率.以反应时间为 5 h、其他条件与 4.1 节相同进行实验,实验中以输入电流的大小来表示超声功率的大小,并通过量热法测定了输入电流与实际分散在柠檬酸溶液中的功率的关系,结果如表 1 所示.

表 1 输入电流与功率的关系

Table 1 Relationship between input current and power

Current (A)	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8
Power (W)	22.4	45	89.3	136.9	177.2	280.7	314.3

电流对解吸率的影响如图 4 所示.由图可见,当电流小于 1.4 A 时,解吸率随电流增大而增大,1.4 A 时达最大值 83%,电流大于 1.4 A 时,解吸率随电流增大而减小,1.8 A 时,反应 5 h 解吸率只有 61.7%.因此,在 40 kHz 频率下,最佳的电流强度为 1.4 A,以下实验选用的电流强度均为 1.4 A^[5,6].

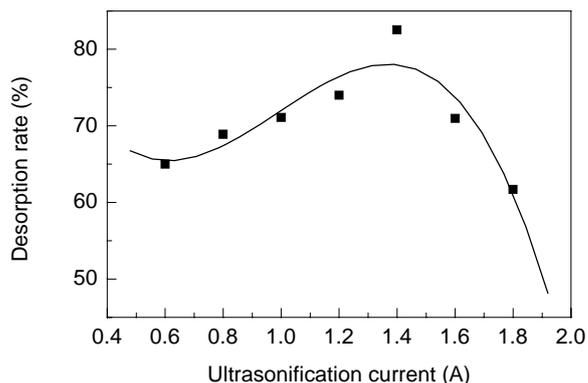


图4 解吸率与电流的关系

Fig.4 Relationship between desorption rate and ultrasonification current

4.4 搅拌强度对解吸过程的影响

对气液混合体系,搅拌对促进传质及气体扩散有重要作用,同时也会对超声场产生干扰.以反应时间 5 h、改变搅拌强度、其他条件与 4.1 节相同进行实验,得到图 5 所示的搅拌速度与解吸率的关系.由图可以看出,随着搅拌速度的增大,无论有无超声, SO_2 解吸率均随之增大,250 r/min 以上解吸率增加缓慢,说明搅拌能够促进气体的扩散,从而加快已形成的 SO_2 气泡逃逸出的速度;同时搅拌又对空化声场产生影响.施加搅拌可以增强空化效应^[7],因此,超声辐射可提高解吸率,并且有无超声时,解吸率随搅拌强度的变化趋势完全相同,即在相同搅拌速度下,有超声比无超声时解吸率均大 25%,说明超声作用只是加速了解吸过程,并未改变解吸过程的基本机理.综上所述,选用搅拌速度 250 r/min 即可达到较好的解吸效果.

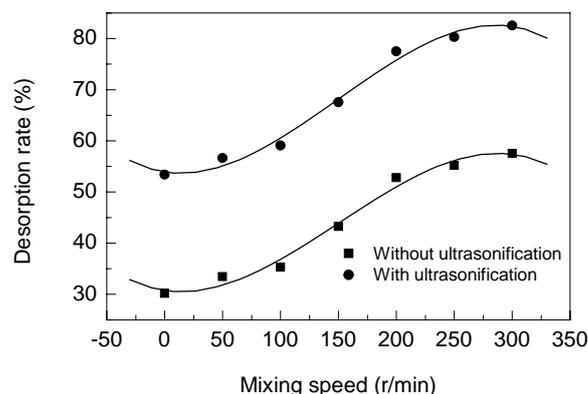


图5 解吸率与搅拌速度的关系

Fig.5 Relationship between desorption rate and stirring speed

4.5 溶液中初始 SO_2 浓度对解吸率的影响

以反应时间 5 h、改变初始 SO_2 浓度、其他条件同

4.1 节进行实验, 所得结果如图 6 所示. 由图可见, 随着 SO₂ 初始浓度的增大, 解吸率也增大, 但当大于 100 g/L 时, 解吸率增加缓慢. 这是因为 SO₂ 初始浓度越大, 溶液初始 pH 值越低, 因此越利于解吸. 同时 SO₂ 初始浓度越大, 空化阈值越低, 越容易产生空化气泡, 因此也促进了解吸. 5 h 时, 溶液中残留 SO₂ 浓度基本相同, 均在 25 g/L 左右, 反应过程中柠檬酸根浓度和硫酸根均未发生变化.

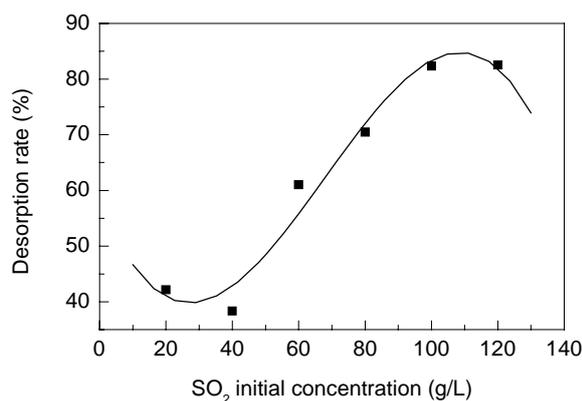


图 6 解吸率与初始 SO₂ 浓度的关系

Fig.6 Relationship between desorption rate and initial SO₂ concentration

4.6 柠檬酸根浓度对解吸率的影响

由式(3), (4), (5)可知, 柠檬酸浓度越大, 中和 H⁺ 的能力越强, 吸收效果越好, 则解吸越困难; 同时柠檬酸浓度越大, 溶液粘度越大, 空化阈值越大, 不利于解吸^[8]. 图 7 是在初始 SO₂ 浓度为 70 g/L、反应时间 5 h、

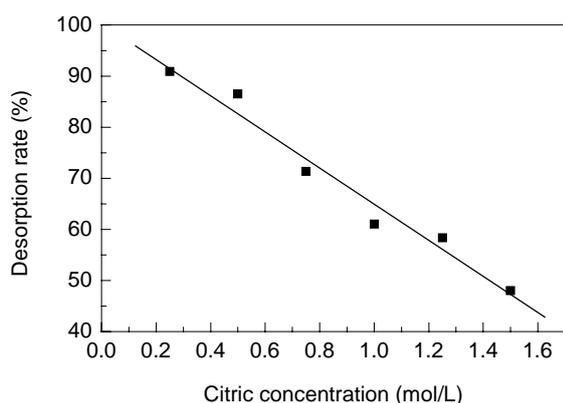


图 7 解吸率与柠檬酸浓度的关系

Fig.7 Relationship between desorption rate and citric concentration

其他与 4.1 节相同的条件下实验得到的解吸率与柠檬酸浓度的关系. 由图可以看出, 同样的 SO₂ 初始浓度下, 柠檬酸根浓度越高, 解吸率越低. 当柠檬酸浓度为 0.25 mol/L、反应时间 5 h 时, SO₂ 解吸率可达 91%. 这是由于在相同的 SO₂ 初始浓度下, 柠檬酸根浓度越高, 对应的 pH 值越高, 溶液粘度也越大, 空化阈值越高, 越不易产生空化气泡, 但柠檬酸浓度越高, SO₂ 吸收容量越大. 因此, 应综合考虑吸收容量与解吸率的关系, 确定合理的柠檬酸浓度.

5 结论

(1) 应用超声波解吸柠檬酸溶液中的 SO₂ 在一定条件下可提高解吸率, 但不改变反应机理.

(2) 反应过程中柠檬酸未衰减, 亚硫酸根未被氧化.

(3) 在超声功率 40 kHz 时, 最佳解吸温度为 50 °C, 最佳电流为 1.4 A, 搅拌速度 250 r/min. 此时, 当柠檬酸浓度为 1.0 mol/L、初始 SO₂ 浓度为 120 g/L 时, 反应 5 h, 解吸率可达 82%.

(4) 进一步提高反应速率的关键是降低空化阈值. 可采用改变反应频率、向溶液中通入惰性气体或向溶液中加入可降低溶液粘度的添加剂等方法.

参考文献:

- [1] 张金生. 柠檬酸钠法生产液体二氧化硫的理论探讨及国内厂家生产问题的分析 [J]. 硫酸工业, 1998, (3): 3-6.
- [2] 冯若, 李化茂. 声化学及其应用 [M]. 安徽: 安徽科学技术出版社, 1992. 88-89.
- [3] Moussatov A, Granger C, Dubus B. Cone-like Bubble Formation in Ultrasonic Cavitation [J]. Ultrason. Sonochem., 2003, (10): 191-195.
- [4] Entezari M H, Kruus P. Effect of Frequency on Sonochemical Reactions II: Temperature and Intensity Effects [J]. Ultrason. Sonochem., 1996, (3): 19-24.
- [5] Contamine R F, Wilhelm A M, Berlan J, et al. Power Measurement in Sonochemistry [J]. Ultrason. Sonochem., 1995, (2): 43-47.
- [6] Koda S, Kimura T, Kondo T, et al. A Standard Method to Calibrate Sonochemical Efficiency of an Individual Reaction System [J]. Ultrason. Sonochem., 2003, (10): 149-156.
- [7] 刘岩. 增强超声空化效应的一个途径—给空化声场一个随机微扰 [J]. 应用声学, 1996, 2(16): 43-45.
- [8] Majumdar S, Kumar P S, Pandit A B. Effect of Liquid-phase Properties on Ultrasound Intensity and Cavitation Activity [J]. Ultrason. Sonochem., 1998, (5): 113-118.

Desorbing SO₂ in Citrate Solution by Ultrasonification

XUE Juan-qin, KANG Shu-mei, HONG Tao

(School of Metallurgy Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an, Shaanxi 710055, China)

Abstract: The factors influencing the SO₂ desorption rate in citrate solution with ultrasonification are studied. The effects of temperature, electric current, stirring intensity, initial concentration of SO₂ and concentration of citrate solution on SO₂ desorbing efficiency, the stability of citrate solution and SO₄²⁻ concentration are investigated. The results show that the use of ultrasonification can improve the desorbing process without changing the essence of reacting process. In the desorption process, citrate is not decomposed and sulfate not increased. When the acoustic frequency is set at 40 kHz, the optimal desorbing temperature and current intensity are 50 °C and 1.4 A, respectively.

Key words: sulfur dioxide; citrate; ultrasonification; desorption