

添加剂对超声解吸柠檬酸盐溶液中 SO₂ 的影响

薛娟琴, 兰新哲, 孟令媛, 李伟达, 卢曦

(西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055)

摘要: 将超声波作为外场引入柠檬酸钠缓冲溶液中脱除 SO₂ 的过程是一项新的尝试. 本工作从超声波作用特点及溶液性质出发, 探讨了超声解吸柠檬酸钠溶液中 SO₂ 的机理以及添加剂(表面活性剂和惰性气体)对解吸过程的影响, 并通过实验研究进行了对比性验证. 结果表明, 十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠和十二烷基三甲氯化铵均能显著降低柠檬酸钠溶液的表面张力, 添加表面活性剂对超声解吸 SO₂ 具有一定的促进作用, 其中十二烷基硫酸钠的效果较好; 当表面活性剂浓度大于 0.1 g/L 时, 溶液表面张力几乎不变, SO₂ 解吸率增加缓慢; 在解吸体系中通入少量的惰性气体也能提高超声解吸 SO₂ 的效率, 解吸率比无惰性气体存在时提高 20%.

关键词: 超声波; SO₂ 解吸; 添加剂; 缓冲溶液; 解吸效率

中图分类号: X511 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2007)03-0510-04

1 前言

超声化学是超声学与化学紧密结合形成的一门新的交叉学科^[1], 随着该领域研究的不断深化以及其具有低能耗、少污染或无污染等特点, 超声化学已经在化工、冶金、环保等领域得到了广泛的应用^[2-5].

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首次提出的^[6]. 此法具有吸收容量大、效率高、柠檬酸可循环使用等优点. 但柠檬酸盐的再利用目前普遍采用的方法是在填料塔中用蒸汽加热解吸, 该法存在蒸汽加热能耗高、热利用率低、对设备要求高及工艺复杂等缺点. 为了优化脱硫操作, 提高脱硫效率, 进一步降低脱硫成本, 有必要通过改变解吸装置或使用添加剂. 目前在烟气湿法脱硫中使用的添加剂主要集中在石灰石/石膏法的脱硫过程中, 如 Daniel^[7]的研究表明, 通过在石灰石料浆中加入适量的氧化镁, 可以明显地提高脱硫效率. Mobley 等^[8]通过对添加剂的经济性、有效性、对环境的影响等各方面的综合评价, 认为己二酸是最好的添加剂, 并通过工业实践表明, 加入己二酸后, 提高了脱硫率, 降低了石灰石的消耗, 进而降低了操作费用, 并提高了装置的操作弹性. 我国的烟气脱硫技术起步晚, 国内对添加剂的研究也主要集中在不同脱硫装置对脱硫效率的影响上, 而对于机理以及对石膏质量影响的研究较少, 且主要集中于以己二酸为主的几种添加剂^[9-11].

将超声波应用于 SO₂ 解吸过程是一项新方法, 薛娟琴等^[12,13]已做过一些探索性研究, 对超声化学反应器的设计以及超声解吸 SO₂ 的影响因素进行了初步研究. 本

工作在前期研究的基础上, 探讨了超声解吸柠檬酸钠溶液中 SO₂ 的机理以及表面活性剂和惰性气体对解吸过程的影响, 以期获得提高解吸率的途径, 为 SO₂ 的治理提供技术参数.

2 实验

2.1 实验装置

超声反应器由课题组自行设计^[13], 委托陕西翔达超声技术工程部加工制作, 设计过程中主要考虑了反应器材料、形状、频率、声强以及自动恒温系统. 反应装置连接如图 1 所示, 超声反应系统的主要装置及本实验所用仪器见表 1, 反应器材料选用声阻抗低、耐酸耐腐蚀、导热性良好的 304L 不锈钢.

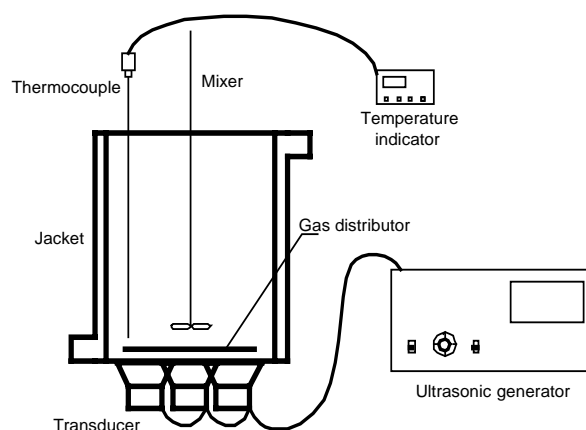


图 1 反应装置连接图

Fig.1 Schematic diagram of experimental facility

收稿日期: 2006-07-19, 修回日期: 2006-09-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 50244012); 陕西省产业化培育基金资助项目(编号: 02JC37)

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.

表 1 实验设备

Table 1 Experimental instruments

Item	Ordinance/model	Producer
Electromagnetic relay	JOX-13FCE (220 V, 10 A)	Guohua Instrument Plant in Changzhou City
Temperature indicating controller	WM2K-01	Huachen Medical Instrument Co. Ltd. in Shanghai
Water circulating pump	DR-405 (1000 L/h, 1.2 m)	Fine Workmanship Void Equipment Plant in Linhai City, Zhejiang
Electric heating bar	300 W	Guohua Electric Appliance Co. Ltd.
Reinforcement motor stirrer	JJ-1 (160 W)	Guohua Instrument Plant in Changzhou City
Ultrasonic generator	ACQ-300	Xiangda Ultrasonic Technique Project Department in Shaanxi
Ultrasonic reactor	φ180 mm×200 mm	The same above
Face and interface tension instrument	DCAT 21	Dataphysics, Germany
Viscometer	ProII+	Brookfield, America
Mesa pH/ISE test instrument	828	Orion Research, Inc

2.2 实验方法

首先将配制好放置 3 d 后的一定浓度和 pH 值的柠檬酸钠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 后的溶液置于超声波反应器中, 超声波频率选定 20 kHz, 功率为 180 W, 启动温度控制系统, 使溶液温度达到设定值. 向溶液中添加少量表面活性剂或通入少量惰性气体(氩气), 启动超声系统和搅拌器进行超声解吸实验, 检测溶液中 SO₂ 浓度变化.

2.3 分析方法

SO₂ 含量采用碘量法分析. 对该实验系统, 采用解吸率表示 SO₂ 的解吸效率, 解吸率 η 的计算公式为

$$\eta = (C_1 - C_2) / C_1, \quad (7)$$

式中, C_1 和 C_2 分别为解吸前后柠檬酸盐溶液中 SO₂ 浓度(mol/L).

3 结果与讨论

3.1 表面活性剂对柠檬酸钠溶液性质的影响

图 2 是在温度 30 °C、柠檬酸盐浓度 1.0 mol/L 及 pH 4.5(用酸度计监测, NaOH 溶液调节)时柠檬酸盐溶液的粘度与表面活性剂浓度的关系. 由图可看出, 粘度随表

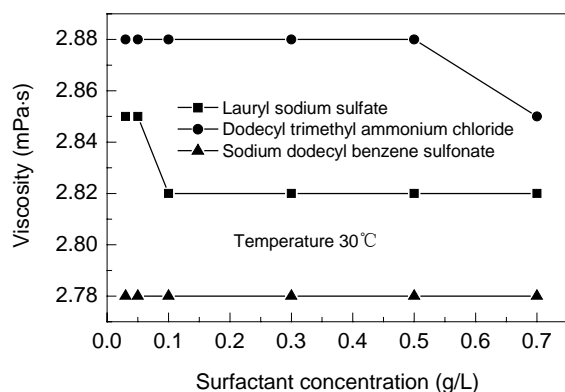


图 2 pH 4.5, 1.0 mol/L 柠檬酸盐溶液粘度与活性剂浓度关系
Fig.2 Relationship between viscosity of citrate and surfactant concentration under pH at 4.5 and citrate at 1.0 mol/L

面活性剂浓度的增加变化很小, 且不同类型的表面活性剂浓度对粘度的影响差别不大, 相差 0.1 mPa·s 左右.

由图 3 可看出, 在柠檬酸钠溶液中, 相同条件下十二烷基三甲基氯化铵的表面张力明显高于十二烷基苯磺酸钠和十二烷基硫酸钠, 十二烷基硫酸钠的表面张力最小. 当活性剂浓度小于 0.1 g/L 时, 溶液的表面张力已下降到最小值, 当浓度大于 0.1 g/L 时, 表面张力基本不变. 用 Dataphysics 表面张力仪测得 1.0 mol/L 柠檬酸钠溶液中十二烷基硫酸钠的 CMC 为 0.035 308 g/L, 十二烷基三甲基氯化铵的 CMC 为 0.043 531 g/L, 十二烷基苯磺酸钠的 CMC 为 0.057 286 g/L, 当活性剂浓度高于 CMC 时, 胶束开始形成, 表面张力变化不大.

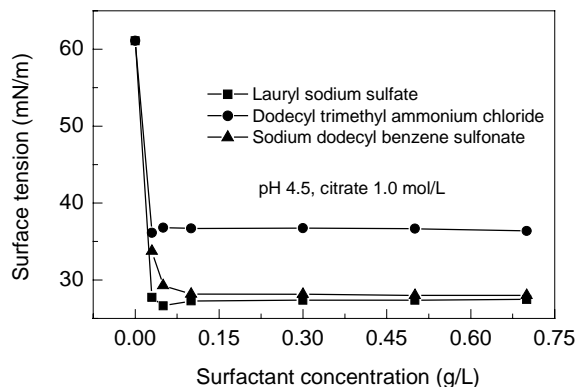


图 3 柠檬酸盐溶液表面张力与活性剂浓度的关系
Fig.3 Relationship between surface tension of citrate and surfactant concentration

3.2 表面活性剂对超声解吸 SO₂ 的影响

实验条件: 柠檬酸盐浓度 1.0 mol/L, pH 4.5, 柠檬酸盐溶液体积 $V=1.5$ L, 活性剂浓度 0.1 g/L, 解吸温度 50 °C, 解吸时间 5 h, SO₂ 初始浓度 130 g/L, 结果如图 4 所示. 由图可看出, SO₂ 解吸率随时间的增加而增加, 在前 2 h 内解吸率可达 55%, 后 3 h 解吸率增加缓慢. 添加表面活性剂的解吸效果明显高于无表面活性剂, 最大可相差 20%, 且添加十二烷基硫酸钠时解吸效果最好, 解吸 5 h 时解吸率达到 87%.

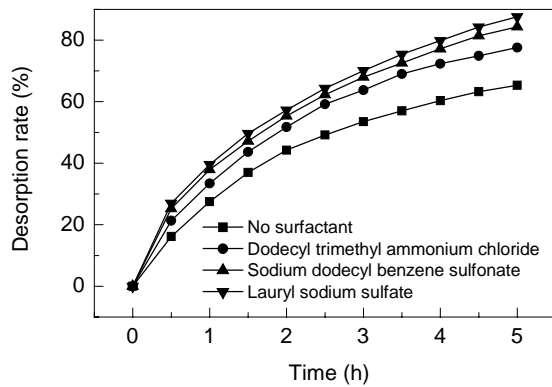


图4 不同活性剂条件下 SO_2 解吸率随时间变化关系
Fig.4 Relationship between desorption rate of SO_2 and time

图5是5h时 SO_2 解吸率随十二烷基硫酸钠浓度变化关系曲线. 由图可以看出, 当加入少量十二烷基硫酸钠, SO_2 解吸率比无十二烷基硫酸钠时高出20%, 十二烷基硫酸钠浓度对 SO_2 解吸率影响较小.

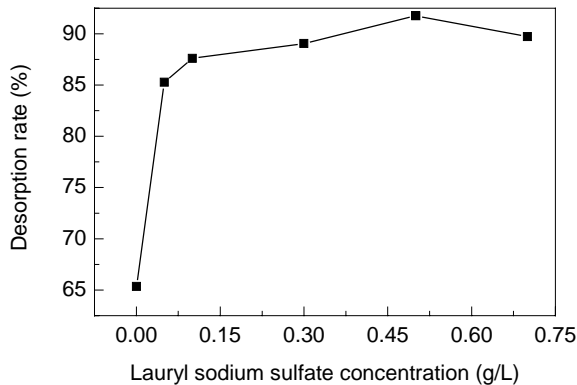


图5 5h时解吸率与十二烷基硫酸钠浓度的关系
Fig.5 Relationship between desorption rate of SO_2 and concentration of lauryl sodium sulfate

综上所述, 表面活性剂对超声解吸 SO_2 具有一定的促进作用, 不同的活性剂影响也不同, 其中十二烷基硫酸钠对 SO_2 解吸效果最好. 这是因为表面活性剂能显著降低溶液的表面张力, 使空化阈降低, 在溶液中易形成空化气泡, 从而促进超声解吸效率. 另一方面, 粘度和表面张力的降低可增大传质系数, 降低传质阻力, 有利于 SO_2 气泡上升到液面逸出.

3.3 惰性气体对超声解吸 SO_2 的影响

实验条件: 柠檬酸盐浓度 1.0 mol/L, pH 4.5, 柠檬酸盐溶液体积 $V=1.5$ L, 解吸温度 40°C , 解吸时间 5 h, SO_2 初始浓度 130 g/L, 结果如图6所示. 从图可以看出, 惰性气体(氩气)存在时(氩气由气体分布器在反应器底部分布均匀, 以流量为 5 mL/min 间断地通入反应体系), SO_2 解吸率高于无惰性气体存在时. 当溶液中有气体存在时, 降低了空化阈值, 使空化变得容易. 同时, 氩气

的热传导率比空气低, 导致空化泡发生崩溃的温度较高, 易于产生 SO_2 空化核, 使空化效应变得容易发生, 有利于 SO_2 的脱出.

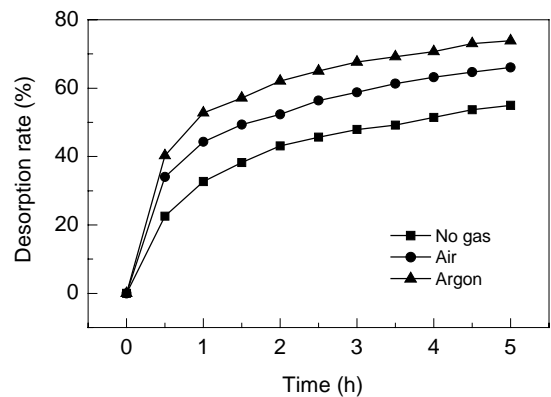
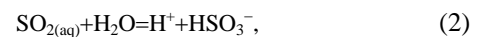


图6 解吸率与惰性气体的关系
Fig.6 Relationship between desorption rate of SO_2 and inert gas

4 超声解吸柠檬酸盐溶液中 SO_2 机理探讨

柠檬酸盐缓冲溶液为多元弱酸缓冲体系, 当溶液吸收 SO_2 时, 可在较大的 SO_2 浓度范围内维持溶液的 pH 值不变, 从而可提高吸收 SO_2 的能力. SO_2 被柠檬酸盐溶液吸收及解吸过程的化学反应方程式如下^[14]:



其中, C_i 表示柠檬酸根. SO_2 被吸收时, 反应向右进行, 解吸时, 反应向左进行. 因此, 吸收 SO_2 后柠檬酸盐溶液的主成分是 H_3C_i , HSO_3^- , H^+ . 在超声解吸过程中存在着一个动态平衡. 当发生空化作用时, 产生局部瞬间的高温高压, 空化泡崩溃时泡内的最高温度可达 500°C , 最高压力可达 8×10^4 kPa, 空化泡周围溶液存在反应(1), (2), 此时, SO_2 分子将以微小气泡存在, 微小气泡在超声作用下的运动形式可由下式给出^[15]:

$$R \left(\frac{d^2 R}{dt^2} \right) + \frac{3}{2} \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 = \frac{1}{\rho} \left[\left(p_h + \frac{2\sigma}{R_c} \right) \left(\frac{R_c}{R} \right)^{3K} - \frac{2\sigma}{R} - p_h + p_A \sin \omega_a t \right], \quad (6)$$

式中, R_c 为初始空化泡半径, p_h 为流体静压力, σ 为表面张力系数, K 为多变指数, p_A 为声压振幅, ω_a 为声波角频率, t 为空化泡运动时间, R 为空化泡半径, ρ 为溶液密度.

由式(6)可以看出, 空化气泡的具体运动状态不仅与超声波性质有关, 而且也受溶液性质、压力和溶液中初始空化泡半径等因素的影响. 在超声除气过程中, 应尽

量控制超声场下溶液中空化气泡的运动处于稳定振荡状态, 在声波的连续作用下使气泡继续增长, 直到浮上液面而逸出, 从而实现解吸。

对式(6)进行数学模拟, 自然共振频率 f_r 和初始空化泡半径满足 $f_r R_0 = 2.8$, 在给定的声强下, 不同的声波频率、不同的空化泡初始半径, 空化泡的崩溃时间也不同。当 $f=20$ kHz 时, 初始半径为 156 μm 的空化泡在 0.8 个声波周期内就崩溃掉, 并且半径越小, 崩溃时间越短。当 $f=60$ kHz 时, 初始半径为 140 μm 的空化泡在 2 个声波周期内不崩溃。当 $f=100$ kHz 时, 初始半径大于 70 μm 的空化泡在振动前 2 个周期将不发生崩溃, 随着半径变小, 崩溃时间变短。

综上所述, 频率越低, 空化泡崩溃越容易发生, 这是因为声波周期较长, 有足够时间压缩气泡至崩溃。空化泡初始半径越大, 气泡将持续振荡若干周期, 崩溃较难发生^[16]。在超声除气过程中, 为了提高脱气率, 可采用在体系中通入少量惰性气体或加入表面活性剂改变溶液性质, 来增加空化泡初始半径, 从而达到提高脱除率的目的。

另外, 半径较大的空化泡可延续振荡多个周期, 空化泡存在时间较长。因 SO₂ 是一种高溶解度的气体, 还可以发生 SO₂ 气体质量扩散, 进入空化泡内, 由于泡内 SO₂ 气体的缓蚀作用, 其崩溃的激烈程度比纯蒸汽空化泡的崩溃缓和。在声波的连续作用下, 气泡继续增长, 直到浮上液面而逸出。此外, 空化泡在振荡过程中也发生相互之间的碰撞, 使气泡增大而逸出液面。

5 结论

(1) 表面活性剂能显著降低柠檬酸钠溶液的表面张力, 其中十二烷基硫酸钠的效果较好, 当表面活性剂浓度大于 0.1 g/L 时, 溶液表面张力几乎不再减低。

(2) 添加表面活性剂对超声解吸 SO₂ 有一定促进作用, 在 3 种表面活性剂中, 十二烷基硫酸钠对 SO₂ 解吸效果最好, 当添加浓度超过 0.1 g/L 时, 解吸率增加平缓。

(3) 通入少量的惰性气体, 能够提高超声解吸 SO₂ 的效率, 比不通入惰性气体时解吸率提高 20%。

本研究对影响柠檬酸盐溶液中 SO₂ 解吸的表面活性剂只选用了阴、阳两种离子型的, 没有系统地考察表面活性剂的种类及其官能团结构的不同对超声解吸溶液中 SO₂ 的影响。

参考文献:

- [1] 冯若, 李化茂. 声化学及其应用 [M]. 合肥: 安徽科技出版社, 1992. 88-89.
- [2] Deanoxley J. Environmental Applications of Ultrasound [D]. Chicago: University of Illinois, 2003. 67-69.
- [3] 赵之平, 陈澄华. 超声传质过程机理 [J]. 化工设计, 1997, (6): 30-33.
- [4] 王有乐, 翟钧, 谢刚, 等. 超声波吹脱技术处理高浓度氨氮废水实验研究 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2000, 2(2): 59-63.
- [5] Hasan M, Meidani A R N. Mathematical and Physical Modelling of Bubble Growth due to Ultrasound [J]. Applied Mathematical Modelling, 2004, 28: 333-351.
- [6] Korosy Louis B, Senatore Peter J. Flue Gas Desulfurization Process [P]. US Pat.: 4366134, 1982-12-28.
- [7] Daniel X J. Magnesium Enrichment Improves Flue Gas Scrubbing [J]. Power, 1980, 85(9): 71-72.
- [8] Mobley D, Cassidy M A. Organic Acids can Enhance Wet Limestone Flue Gas Scrubbing [J]. Power Engineering, 1986, 90(5): 32-35.
- [9] 吴忠标, 谭天恩. 石灰/石灰石湿法脱硫中添加剂的研究 [J]. 中国环境学, 1995, 28(2): 261-266.
- [10] 吴忠标, 余世清, 莫建松. 己二酸强化石灰石浆液脱硫工艺过程研究 [J]. 高校化学工程学报, 2003, 17(5): 540-544.
- [11] 孙华, 施正伦, 高翔, 等. 喷淋式湿法脱硫装置的试验研究 [J]. 动力工程, 2001, 21(5): 1459-1463.
- [12] 薛娟琴, 亢淑梅, 洪涛. 超声解吸柠檬酸盐溶液中 SO₂ 的影响因素 [J]. 过程工程学报, 2006, 6(1): 42-46.
- [13] 薛娟琴, 范瑞江, 王召启, 等. 声化学反应器在脱除 SO₂ 过程中的应用 [J]. 化学通报, 2006, 69(1): 52-56.
- [14] 袁孝竞, 沙勇, 郭卫东. 柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液在烟气脱硫中的应用 [J]. 石油化工设计, 1998, 3(1): 35-39.
- [15] Ratoarinoro F, Contamine A M, Wilhelm J, et al. Power Measurement in Sonochemistry [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 1995, 2(1): 43-47.
- [16] Moholkar V S, Senthil Kumar P, Pandit A B. Hydrodynamic Cavitation for Sonochemical Effects [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 1999, 6(1): 53-65.

Effects of Additives on Ultrasonic Desorption of Sulfur Dioxide in Citrate Solution

XUE Juan-qin, LAN Xin-zhe, MENG Ling-ai, LI Wei-da, LU Xi

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

Abstract: Introducing ultrasonic wave as an external field into the process of desorbing sulfur dioxide in sodium citrate buffer solution is a new approach. In this work, based on the characteristics of ultrasonification and the solution properties, the desorption mechanism of sulfur dioxide and the influence of the additives (surfactants and inert gases) on ultrasonic desorption are investigated. Experiments are performed to verify the analytical results. The results show that lauryl sodium sulfate, sodium dodecyl benzene sulfonate and dodecyl trimethyl ammonium chloride can all significantly reduce the surface tension of sodium citrate solution, thus the desorption efficiency of sulfur dioxide can be improved. Among these three surfactants, lauryl sodium sulfate gives the best effect. However, when the surfactant concentration is over 0.1 g/L, the surface tension of citrate solution can be hardly decreased further and the desorption rate of sulfur dioxide increases very slowly. It is also found that adding inert gases in the desorption system can also increase the desorption efficiency of sulfur dioxide by as much as 20%.

Key words: ultrasonic wave; sulphur dioxide; additives; buffer solution; desorption efficiency