

研究简报

超声波作用下柠檬酸盐溶液中 SO₂ 的解吸机理

薛娟琴, 兰新哲, 杜士毅, 李伟达, 孟令媛
(西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055)

关键词: 超声作用; SO₂ 解吸; 机理研究; 超声化学

中图分类号: O 644. 3

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 04-0944-07

Mechanism of SO₂ ultrasonic desorption from citrate solution

XUE Juanqin, LAN Xinzhe, DU Shiyi, LI Weida, MENG Ling'ai

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

Abstract: The mechanism of ultrasonic desorption of sulfur dioxide from citrate solution was investigated mathematically based on the characteristics of ultrasonic wave. The factors influencing ultrasonic desorption of sulfur dioxide were discussed theoretically and the mechanism was verified by experiments. The results showed that it was feasible to remove sulfur dioxide from citrate solution with ultrasonic field in theory and on the laboratory scale. There was a greater effect of ultrasonic frequency and gas content in solution as well as solution properties on sulfur dioxide desorption. The sulfur dioxide desorption efficiency could be improved rapidly by introducing cavitation bubble nucleus, such as adding trace argon gas. A lower ultrasonic frequency might result in higher desorption efficiency. Giving a proper stirring to the solution, the SO₂ desorption efficiency enhancement could be increased by 20%—30% over the control value. The higher the initial concentration of sulfur dioxide in citrate, the higher the desorption efficiency.

Key words: ultrasonification; desorption of sulfur dioxide; mechanism research; sonochemistry

引 言

超声波是指频率高于 2×10^4 Hz 的声波, 目前高效而经济的各种功率超声源已经能够广泛提供, 使超声波在化工冶金中的应用研究得到了迅速发展, 并形成了一门新兴的交叉学科——声化学。所谓声化学主要是指利用超声波来加速化学反应或启动新的反应通道, 以提高化学反应产率或获取新的

化学反应物的一门学科^[1-3]; 是由于超声波在溶液中产生空化气泡而导致的空化效应所引起的一种特殊物理、化学效应。因其具有低能耗、少污染或无污染等特点, 在冶金、化工、环保等领域得到了广泛的应用^[4-6]。

采用溶液吸收-解吸法治理低浓度 SO₂ 烟道气是极具发展潜力和工业应用价值的一种方法^[5]。其中, 用柠檬酸盐来吸收的方法是 20 世纪 70 年代由

2006-07-07 收到初稿, 2006-08-28 收到修改稿。

联系人及第一作者: 薛娟琴 (1966—), 女, 博士, 副教授。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50244012); 陕西省产业化项目 (02JC37)。

Received date: 2006-07-07.

Correspond author: XUE Juanqin, associate professor.

E-mail: xuejq0305@sohu.com

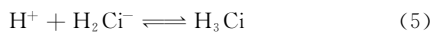
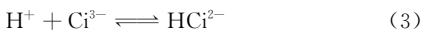
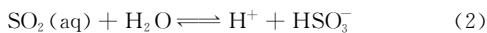
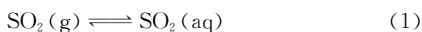
Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (50244012).

挪威和瑞典化学家提出来的^[6]，从环境保护和资源合理利用的角度上考虑须对吸收后的柠檬酸盐溶液进行解吸，目前普遍采用的方法是在填料塔中用蒸气加热解吸。此法的缺点是蒸气加热能耗高、热利用率低、对设备要求高及工艺复杂等。

将超声波应用于 SO₂ 解吸过程，是一项新方法^[7]，此法解决了蒸气解吸的一些缺点，过程简单，避免了二次污染，极具发展前景。超声除气作为一种新的传质手段，前人曾在许多方面探讨过^[8-10]，本文在研究超声波解吸 SO₂ 机理的基础上，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，在超声辐射的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 的解吸和吸收剂的循环利用。同时，根据超声作用特点设计出一套高效的气-液分离装置，将超声波引入多元弱酸缓冲溶液体系，经过试验研究验证了超声除气机理，并考察了影响 SO₂ 解吸的主要因素，其研究结果为 SO₂ 的深度解吸提供了技术思路，也为该项技术的工业放大提供了一定的基础数据资料。

1 超声波作用机理探讨

SO₂ 被柠檬酸盐溶液吸收及解吸过程的化学反应方程式如下



其中，Ci 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。因此，吸收 SO₂ 后柠檬酸盐溶液的主要成分是 H₃Ci，HSO₃⁻，H⁺。

在超声波解吸过程中存在着一个动态平衡，当发生瞬态空化作用时，产生局部瞬间的高温高压，空化泡崩溃时泡内的最高温度和最高压力可以用式(6)和式(7)衡量^[11]：

$$T_{\max} = T_{\min} \left[\frac{p_m(\gamma-1)}{p_g} \right] \quad (6)$$

$$p_{\max} = p_g \left[\frac{p_m(\gamma-1)}{p_g} \right]^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (7)$$

式中 T_{\min} 为环境温度； p_g 为泡内蒸气压； p_m 为环境压力； γ 为绝热指数。

在解吸过程中，取 $p_m = 1.013 \times 10^5$ Pa， $\gamma = 1.33$ ， $p_g = 2.33 \times 10^3$ Pa，经过计算得到 $p_{\max} =$

9.80×10^7 Pa， $T_{\max} = 4290$ K。如此高的温度和压力，空化泡周围溶液存在反应(1)和反应(2)，此时，SO₂ 分子将以微小气泡核存在。微气泡在超声波作用下的运动形式可由式(8)给出^[11]：

$$R \left(\frac{d^2 R}{dt^2} \right) + \frac{3}{2} \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 =$$

$$\frac{1}{\rho} \left[\left(p_h + \frac{2\sigma}{R_e} \right) \left(\frac{R_e}{R} \right)^{3K} - \frac{2\sigma}{R} - p_h + p_A \sin \omega_s t \right] \quad (8)$$

式中 R_e 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_s 为声波的角频率。设在声波的负压（或正压）相内的某一时刻，空化泡半径增长（或减少） r 值，变为 $R = R_e + r$ ($r < R_e$)，代入式(8)，可得到

$$\frac{d^2 r}{dt^2} + \omega_r^2 r = \frac{P_A}{\rho R_e} \sin \omega_s t \quad (9)$$

小振幅震荡情况下， ω_r 由式(10)给出：

$$\omega_r^2 = \frac{1}{\rho R_e^2} \left[3K \left(p_h + \frac{2\sigma}{R_e} \right) - \frac{2\sigma}{R_e} \right] \quad (10)$$

忽略 $\frac{2\sigma}{R_e}$ 的贡献，则密度为 ρ 的液体中半径为 R_e 的空化泡的自然共振频率 f_r 为

$$f_r = \frac{1}{2\pi R_e} \left(\frac{3K p_h}{\rho} \right)^{1/2} \quad (11)$$

假设吸收 SO₂ 后的柠檬酸溶液 $\rho = 1000$ kg·m⁻³， $p_h = 1.013 \times 10^5$ Pa 的溶液， $K = 1$ ，则由式(11)可以得到 $f_r R_e = 2.8$ 。

当超声波频率与空化泡的自然共振频率相等时，二者才能达到最有效的能量耦合，并非液体中所有空化泡都能产生明显的空化过程。在共振（即 $\omega_s = \omega_r$ ）条件下，解式(9)得到

$$r = \frac{P_A}{2\rho R_e \omega_s^2} (\sin \omega_s t - \omega_s t \cos \omega_s t) \quad (12)$$

对于本实验设计的反应器， I 约为 1.7 W·cm⁻²，由 $p_A^2 = 2I\rho c$ 可计算出 $p_A = 2.2 \times 10^5$ Pa。用 MATLAB 软件^[9,12] 计算出空化半径随时间的变化曲线。图 1~图 3 为不同超声波频率下柠檬酸溶液中空化泡半径的时间曲线。

由图 1~图 3 可以看出，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

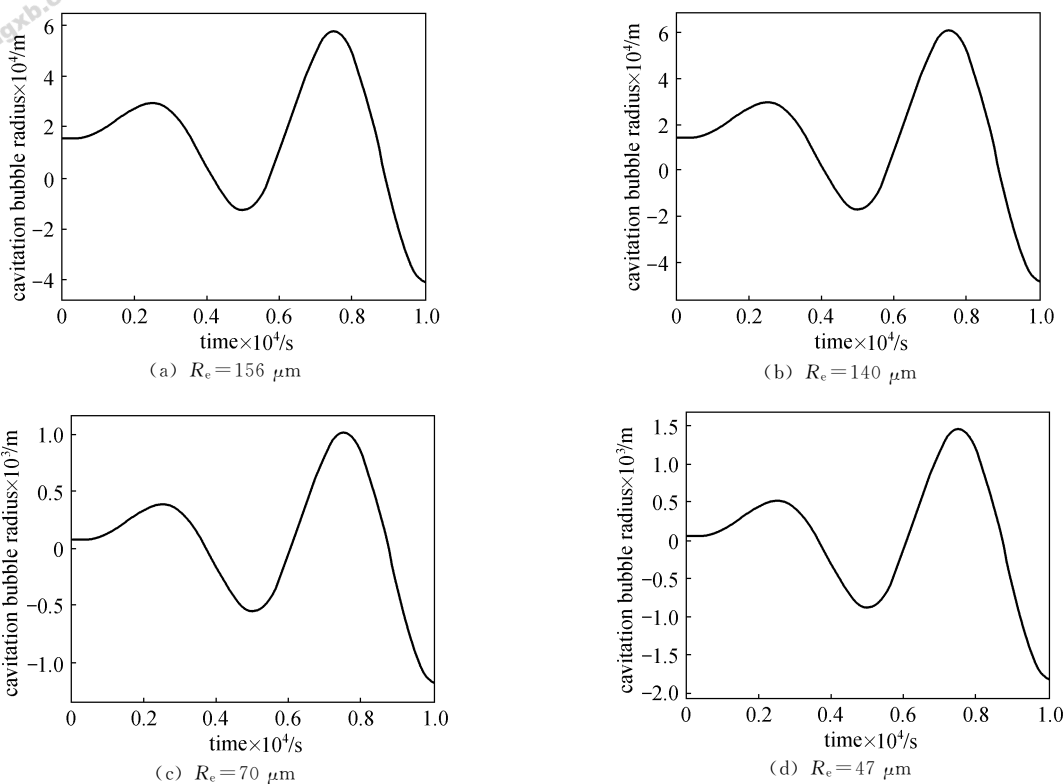


图 1 20 kHz 超声波频率下, 柠檬酸溶液中空化泡半径的时间曲线

Fig. 1 Relationship between radius of cavitation and time at frequency 20 kHz

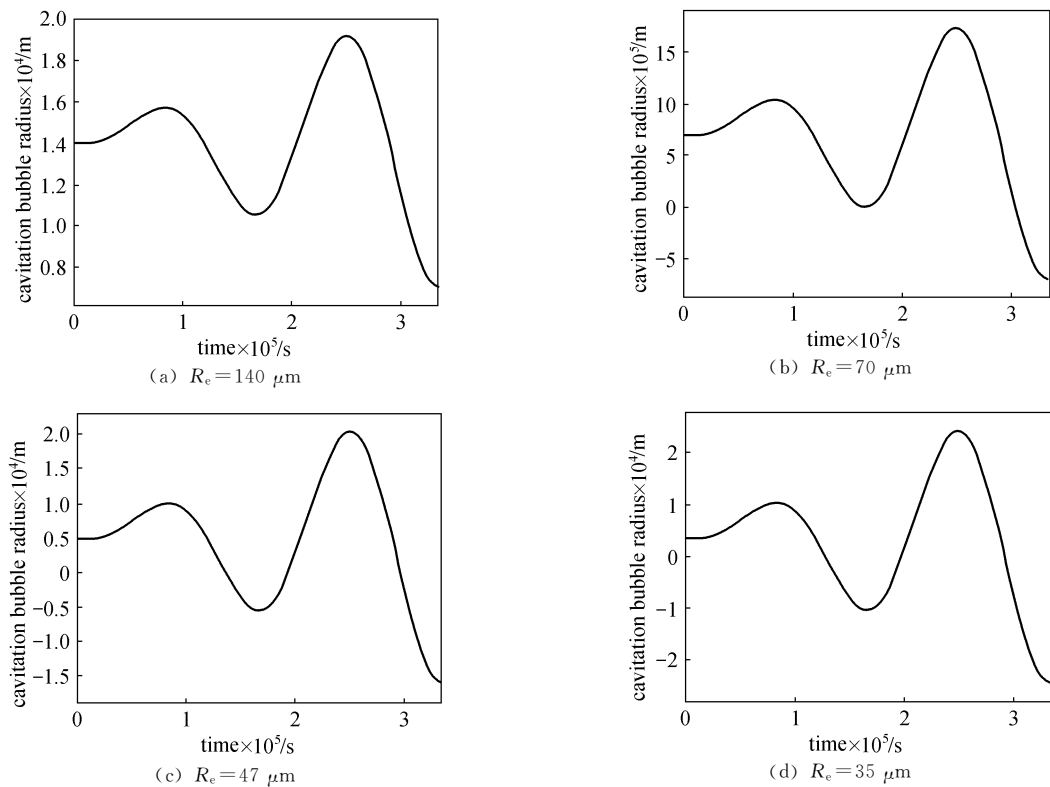


图 2 60 kHz 超声波频率下, 柠檬酸溶液中空化泡半径的时间曲线

Fig. 2 Relationship between radius of cavitation and time at frequency 60 kHz

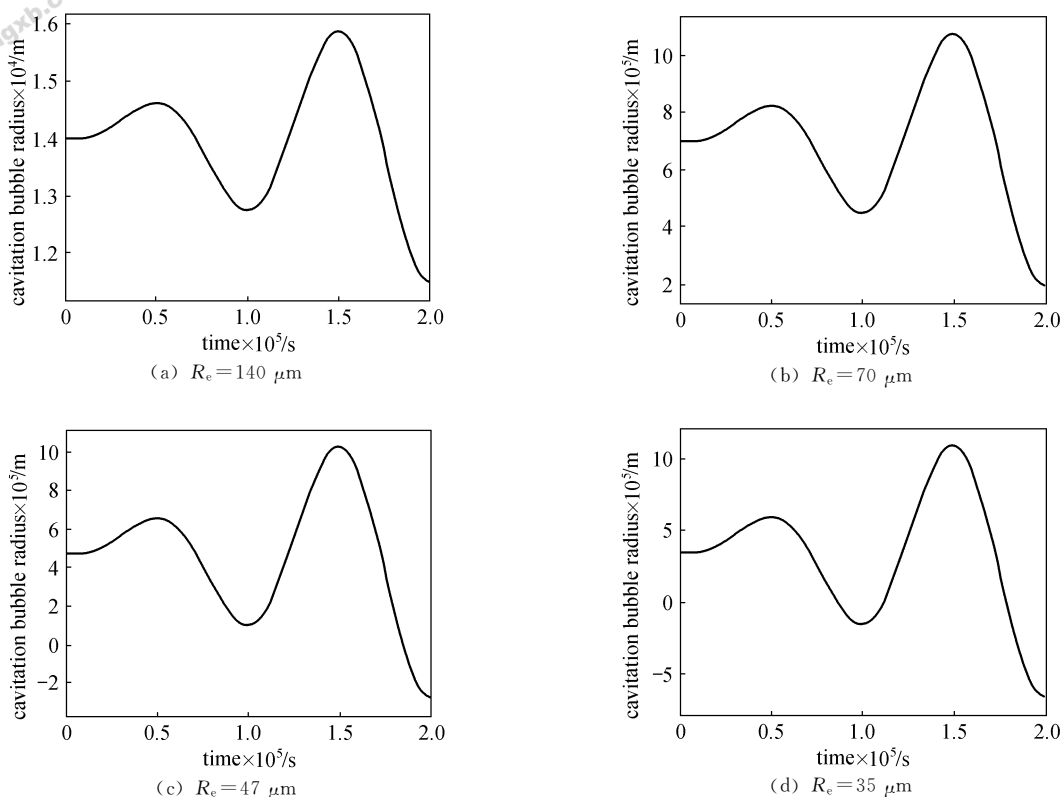


图3 100 kHz 超声波频率下, 柠檬酸溶液中空化泡半径的时间曲线

Fig. 3 Relationship between radius of cavitation and time at frequency 100 kHz

空化泡在振动前两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, 崩溃越容易发生, 因为声波周期较长, 有足够的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^[13]。对于改善超声除气来说, 可通入少量的惰性气体和改变溶液性质, 来增加空化泡初始半径。

由此可知, 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, 因此通过气泡与液体的界面除了有液体蒸发及蒸气凝聚之外, 因 SO₂ 是一种高溶解度的气体, 还可以发生 SO₂ 气体质量扩散, SO₂ 气体进入空化泡内, 由于泡内 SO₂ 气体的缓蚀作用, 其崩溃的激烈程度要比纯蒸气空化泡的崩溃要缓和, 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, 也发生空化泡相互之间的碰撞, 使气泡增大而逸出液面。

2 实验研究

2.1 实验装置及材料

超声波发生器及超声反应器由本课题组自行设

计^[14], 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的设计。超声反应系统的主要仪器及实验分析仪器见表 1, 反应器材料选用声阻抗低、耐酸耐腐蚀、导热性良好的 304 L 不锈钢。仪器连接如图 4 所示。柠檬酸、氢氧化钠、碘、碘化钾均为分析纯。

2.2 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验, 检测溶液中 SO₂ 浓度变化。

2.3 分析方法

溶液中 SO₂ 含量采用碘量滴定法进行分析。

对该实验系统, 采用脱除率表示二氧化硫的解吸效率, 脱除率的计算公式为

$$\eta = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100\%$$

表 1 实验仪器

Table 1 Experimental installation

No.	Name	Ordinance/Model number	Producer
1	electromagnetic relay	JOX-13FCE(220V,10A)	Guohua Instrument Plant(Changzhou)
2	temperature indicating controller	WM2K-01	Huachen Medical Instrument Co. Ltd. (Shanghai)
3	water circulating pump	DR-405(1000 L · h ⁻¹ , 1.2 m)	Fine Workmanship Void Equipment Plant (Linhai, Zhejiang)
4	electric heating bar	300W	Guohua Electric Appliance Co. Ltd.
5	reinforcement motor stirrer	JJ-1(160W)	Guohua Instrument Plant(Changzhou)
6	supersonic generator	ACQ-300	Xiangda Ultrasonic Technique Project Department(Shaanxi)
7	supersonic reactor	φ180×200	Xiangda Ultrasonic Technique Project Department(Shaanxi)
8	face &- interface tension instrument	DCAT 21	Dataphysics(Germany)
9	viscometer	Pro II +	Brookfield(America)
10	Mesa pH/ISE test instrument	828	Orion Research, Inc.

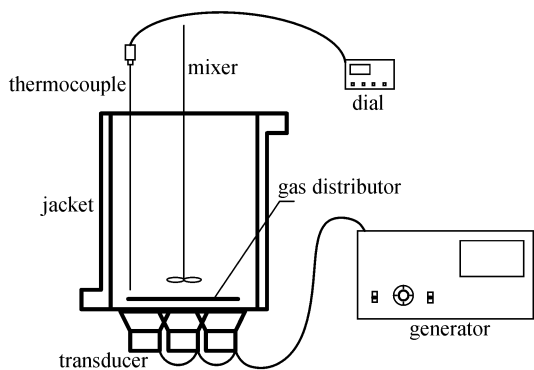


图 4 反应装置示意图

Fig. 4 Schematic diagram of experimental facility

式中 C_1 和 C_2 分别为解吸前后柠檬酸盐溶液中二氧化硫浓度。

2.4 实验结果与讨论

2.4.1 惰性气体对超声解吸率的影响 实验条件：温度 50℃、SO₂ 初始浓度 120 g · L⁻¹、柠檬酸浓度 1.0 mol · L⁻¹、溶液 pH 为 4.5、溶液体积 2.6 L、超声波频率 40 kHz、反应时间 5 h，考察惰性气体对 SO₂ 解吸率的影响。实验结果如图 5 所示，从图 5 中可以看出，惰性气体存在时（流量为 5 ml · min⁻¹ 间断通入），SO₂ 解吸率高于无惰性气体存在时。这是因为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 SO₂ 空化核，使空化效应变得容易发生，有利于 SO₂ 的脱出。

2.4.2 超声频率对超声解吸率的影响 其他条件同 2.4.1，在搅拌强度为 250 r · min⁻¹ 下考察超声频率对 SO₂ 解吸率的影响，实验中选用的超声频率分别为：20、40、60、100 kHz。由微观机理解释可知，频率越高，初始半径较大的空化泡，可延

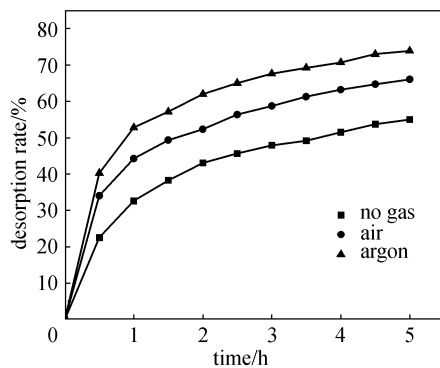


图 5 解吸率与惰性气体的关系

Fig. 5 Relationship between desorption rate and inert gas

续多个声波周期的振荡而不崩溃。但是频率增高，声波膨胀相时间变短，空化核来不及增长到可产生效应的空化泡，使初始空化泡半径达不到可连续振荡的半径，不易发生稳态空化。所以，表现为较低声频率时，超声除气效果更好。实验结果如图 6 所示。

2.4.3 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、气体扩散有重要的作用，

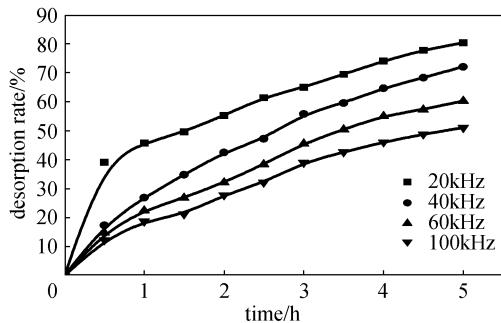


图 6 解吸率与超声频率的关系

Fig. 6 Relationship between desorption rate and ultrasonic frequency

同时，搅拌也会对超声场产生影响。图7是其他条件同2.4.1，改变搅拌强度对SO₂解吸率的影响。

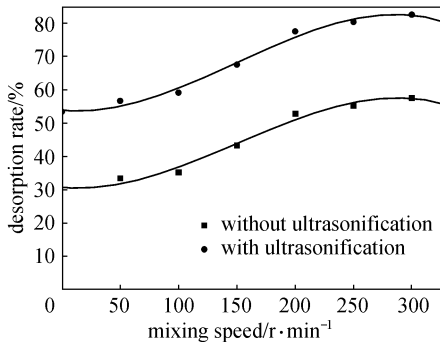


图7 解吸率与搅拌速度关系

Fig. 7 Relationship between desorption rate and stirring rate

由图7可以看出，随着搅拌速度的增大，无论有无外加超声波处理，SO₂解吸率均随之增大，250 r·min⁻¹以上增加缓慢，说明搅拌能够促进气体的扩散，从而加快已形成的SO₂气泡逃逸出的速度；搅拌同时又对空化声场产生影响，施加搅拌可以增强空化效应^[15]，因此，超声辐射可以提高解吸率。并且有无超声波作用时，解吸率随搅拌强度变化趋势完全相同，即在相同搅拌速度下，有超声作用时比无超声作用时解吸率均增大25%，说明超声作用只是加速了解吸过程，并没有改变解吸过程的基本机理，即超声波促进SO₂的解吸效果是动力学的。综上所述，选用搅拌速度250 r·min⁻¹即可达到较好的解吸效果。

2.4.4 溶液中初始SO₂浓度对解吸率的影响 图8是在搅拌速度为250 r·min⁻¹，其他条件同2.4.1下，改变初始SO₂浓度，考察其对SO₂解吸率的影响。

由图8可见，解吸率随着SO₂初始浓度的增大而增加，但在100 g·L⁻¹以上，解吸率增加缓慢。这是因为SO₂初始浓度越大，溶液初始pH越低，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15 g·L⁻¹左右。

3 结论

通过对柠檬酸盐溶液中SO₂超声波解吸机理的探讨表明，在给定的声强下，声波频率越低，空化泡的崩溃时间越短，即越容易发生崩溃；空化泡

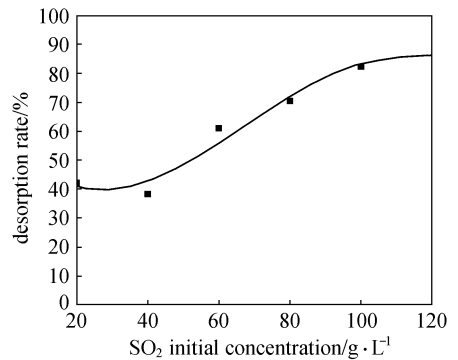


图8 解吸率与初始SO₂浓度关系

Fig. 8 Relationship between desorption rate and initial concentration of SO₂

初始半径越大，气泡将持续振荡若干个周期，崩溃较难发生。为了提高超声除气效率，可在溶液中通入少量的惰性气体和改变溶液性质，来增加空化泡初始半径。实验结果与理论分析相一致，即说明在超声场下脱除柠檬酸盐溶液中SO₂在理论和实验室规模下是可行的；超声频率、溶液中气体含量以及溶液性质对超声解吸SO₂影响较大；给溶液施加适当搅拌，SO₂解吸率提高20%~30%；溶液中SO₂初始浓度越高，解吸效果越好。

References

- [1] Feng Ruo (冯若), Li Huamao (李化茂). Sonochemistry and Its Application (声化学及其应用). Hefei: Anhui Science and Technology Press, 1992: 84-89
- [2] Yang Z, Sohei M, Ryataro M. A prototype of ultrasonic micro-degassing device for portable dialysis system. *Sensor and Actuators A*, 2002 (95): 274-280
- [3] Boydan Niemezewski. Chemical activation of ultrasonic cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 1999 (6): 211-216
- [4] Zhao Zhiping (赵之平), Chen Chenghua (陈澄华). The mechanics of mass transport process by ultrasonic. *Chemical Engineering Design (化工设计)*, 1997 (6): 30-33
- [5] Zhang Jinsheng (张金生). The theory discuss of producing liquid sulfur dioxide using citrate and the producing problems' analyse of internal manufacture. *Sulfuric Acid Industry (硫酸工业)*, 1998 (3): 3-6
- [6] Korosy Louis B, Senatore Peter J. Flue gas desulfurization procession; US, 4366134. 1982-12-28
- [7] Xue Juanqin (薛娟琴), Kang Shumei (亢淑梅). Study on desorbing SO₂ in citrate solution by ultrasonic. *The Chinese Journal of Process Engineering (过程工程学报)*, 2006, 6 (1): 42-46
- [8] Wang Youle (王有乐), Zhai Jun (翟钧), Xie Gang (谢刚). Treatment of ammonia nitrogen waste water by

- ultrasonic stripping. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control* (环境污染治理技术与设备), 2000, **2** (2): 59-63
- [9] Meidani A R N, Hasan M. Mathematical and physical modelling of bubble growth due to ultrasound. *Applied Mathematical Modelling*, 2004 (28): 333-351
- [10] Gondrexon N, Renaudin V, Boldo P, Gonthier Y. Degassing effect and gas-liquid transfer in a high frequency sonochemical reactor. *Chemical Engineering Journal*, 1997 (66): 21-26
- [11] Contamine Ratoarinoro F, Wilhelm A M, *et al.* Power measurement in sonochemistry. *Ultrasonics Sonochemistry*, 1995 (2): 43-47
- [12] Zhang Zhiyong (张志涌). *Mastery MATLAB (精通 MATLAB)*. Beijing: Aviation and Spaceflight Press, 2003
- [13] Moholkar V S, Senthil Kumar P, Pandit A B. Hydrodynamic cavitation for sonochemical effects. *Ultrasonics Sonochemistry*, 1999 (6): 53-65
- [14] Xue Juanqin (薛娟琴), Fan Ruijiang (范瑞江), Wang Zhaoqi (王召启). Application of sonochemical reactor in SO₂ removing process. *Chemistry (化学通报)*, 2006, **69** (1): 52-56
- [15] Liu Yan (刘岩). A path of enhance the ultrasonic cavitation effect: given a stochastic infinitesimal disturbance cavitation sound field. *Application Acoustics (应用声学)*, 1996, **2** (16): 43-45