

# O<sub>3</sub>液相氧化脱除SO<sub>2</sub>试验研究

姜树栋, 周俊虎, 王智化, 王静, 岑可法

(能源清洁利用国家重点实验室(浙江大学), 浙江省 杭州市 310027)

## Experiment Research for the Removal of SO<sub>2</sub> in Solution by Ozone Oxidation

JIANG Shu-dong, ZHOU Jun-hu, WANG Zhi-hua, WANG Jing, CEN Ke-fa

(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization(Zhejiang University), Hangzhou 310027, Zhejiang Province, China)

**ABSTRACT:** It's possible to employ ozone to remove SO<sub>2</sub> from flue gas by product of sulfuric acid or sulphate because ozone can oxidize SO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O、HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> to SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Ozone and diluted SO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> entered a gas scrubber bottle in a 45 °C water bath by two separate passes. The yield of sulfate anion was studied. The operating variables included dose of ozone, PH of solution, concentration of O<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>, catalysis by metal ion. The yield of sulfate anion is about 70% when solution's PH is 7 and mole ratio of O<sub>3</sub> to SO<sub>2</sub> is 1. The yield of sulfate and the SO<sub>2</sub> removal efficiency decrease as PH decreases. The O<sub>2</sub> concentration doesn't influence the yield. At a fixed ozone dose, the yield slightly increases when ozone concentration increases as a result of higher concentration favouring the mass transferred to liquid. The yield decreases as SO<sub>2</sub> concentration increases at a constant mole ratio of O<sub>3</sub> to SO<sub>2</sub> because of ozone's bad gas-liquid mass transfer. Fe<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup> ion promote the oxidation of S(IV) by the ozonized oxygen.

**KEY WORD:** ozone; liquid phrase; oxidization; SO<sub>2</sub>; sulfate

**摘要:** 臭氧氧化SO<sub>2</sub>溶于水形成的SO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O、HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>产生SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 这使利用O<sub>3</sub>氧化脱除烟气SO<sub>2</sub>副产硫酸或硫酸盐成为可能。含SO<sub>2</sub>的氮气与臭氧分2路进入置于45 °C水浴中的洗气瓶反应。研究臭氧施加量、溶液的PH值、氧气含量、臭氧浓度、SO<sub>2</sub>浓度、金属离子的催化作用对硫酸根产量的影响。当PH=7, O<sub>3</sub>与SO<sub>2</sub>摩尔比为1时可以达到70%左右的硫酸根产率。随着PH降低, 硫酸根的产率降低, 同时影响SO<sub>2</sub>的吸收效率。氧气含量不影响硫酸根的产率。当施加的臭氧量不变, 加大气相臭氧浓度, 有利于气液传质, 因而增

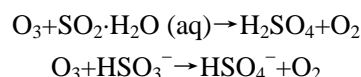
加硫酸根的产量。O<sub>3</sub>与SO<sub>2</sub>的摩尔比不变, SO<sub>2</sub>浓度增加, 因臭氧的气液传质较差使硫酸根产率下降。铁、锰离子对O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>混合气氧化S(IV)有明显的促进作用。

**关键词:** 臭氧; 液相; 氧化; SO<sub>2</sub>; 硫酸根

## 0 引言

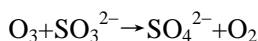
我国是以煤炭为主要能源供应的国家, 而燃煤排放的SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>等严重危害我国的环境。目前工业上成熟应用的商业烟气脱硫工艺是钙基湿法烟气脱硫技术。但该工艺存在一些缺点, 吸收塔的结垢堵塞, 脱硫副产物的回收系统工艺复杂, 投资高; 脱硫石膏品质低, 大部分脱硫产物为抛弃处理, 容易造成二次污染<sup>[1]</sup>。众多学者研究了各种湿法脱硫脱硝工艺, 如采用Fe、Mn离子液相氧化脱硫<sup>[2-3]</sup>, KMnO<sub>4</sub><sup>[4]</sup>、NaClO<sub>2</sub><sup>[5-6]</sup>、ClO<sub>2</sub><sup>[7]</sup>湿法同时脱硫脱硝, 此类工艺的缺点是采用大量的化学药品进行污染物的氧化脱除的同时, 吸收液中引入了大量的各种离子特别是重金属成分, 造成脱硫产物成分复杂, 再次利用困难, 易造成二次污染。

最近研究出现了一些更加环保的新型脱硫技术<sup>[8-12]</sup>。其中O<sub>3</sub>是一种绿色环保的氧化剂, 氧化产物为O<sub>2</sub>, 不会遗留有害杂质。研究表明O<sub>3</sub>氧化脱除燃煤烟气污染物技术是一种经济可行的多种污染物脱除技术, 但对SO<sub>2</sub>的氧化效率较低<sup>[10-12]</sup>。传统钙基湿法脱硫技术将SO<sub>2</sub>溶于水后生成的亚硫酸根通过空气强制氧化生成硫酸根, 破坏SO<sub>2</sub>的溶解平衡, 从而维持对SO<sub>2</sub>较高的吸收效率<sup>[13]</sup>。O<sub>3</sub>对溶于水中的SO<sub>2</sub>具有氧化作用, 氧化产物为硫酸根, 同样可以破坏SO<sub>2</sub>的溶解平衡, 实现SO<sub>2</sub>的脱除。化学反应方程式可以表示如下<sup>[14-15]</sup>:



**基金项目:** 国家自然科学基金项目(50476059); 国家重点基础研究发展规划基金项目(2006CB200303); 国家杰出青年科学基金(50525620)。

Project Supported by National Natural Science Foundation of China (50476059); Project Subsidized by the Special Funds for Major State Basic Research Projects of China(2006CB200303); Scientific Funds for Outstanding Young Scientists of China(50525620).



这样可以利用 $\text{O}_3$ 氧化溶液中的 $\text{SO}_2$ ，副产硫酸或硫酸盐而不引入其他杂质，从而产物价值得以提高。有必要对 $\text{O}_3$ 液相氧化脱除 $\text{SO}_2$ 技术进行研究。本文主要研究 $\text{O}_3$ 对 $\text{SO}_2$ 的液相氧化脱除作用，特别研究 $\text{O}_3$ 氧化 $\text{SO}_2$ 后的硫酸根的产量。

## 1 试验系统及方法

试验系统如图1所示，采用鼓泡玻璃反应器，此反应器有3个通路，反应 $\text{SO}_2$ 气体与 $\text{O}_3$ 分别经2根同轴的玻璃管鼓泡进入瓶中的吸收液中，为了增大臭氧的气液接触面积，通入臭氧的一路玻璃管末端采用玻璃砂芯， $\text{O}_3$ 进入液相与溶解的 $\text{SO}_2$ 反应后与 $\text{N}_2$ 混合经出口流出。

钢瓶氧气进入臭氧发生器，臭氧发生器产生一定浓度的臭氧化氧气，一路经臭氧分析仪(IN 2000)测试浓度后排空，一路进入洗气瓶的臭氧入口；钢瓶高浓度的 $\text{SO}_2$ 气体与高纯氮气氧气混合后形成一定浓度的 $\text{SO}_2$ (500~900 mL/m<sup>3</sup>)混合气体，进入玻璃瓶。液相反应后的气体由出口流出反应器，经 $\text{CaCl}_2$ 干燥管进入Siemens Ultramat23 烟气分析仪。水浴温度控制在45℃，鼓泡玻璃反应器内有200 mL一定PH值磷酸-硼酸-NaOH缓冲溶液作为吸收反应液。 $\text{N}_2$ 流量控制在1.5L。每次试验结束后将吸收液移入250 mL容量瓶，并多次用少量去离子水洗涤鼓泡玻璃反应器，将250 mL容量瓶定容。吸收液经稀释10~20倍后，用离子色谱(792 Basic IC，对硫酸根的最大检测浓度20 mg/L)检测 $\text{SO}_4^{2-}$ 的浓度。每次试验洗气时间15 min，这样经稀释后的吸收液中硫酸根的浓度在离子色谱适宜测量的范围内。试验研究臭氧施加量、吸收液PH值、 $\text{O}_3$ 浓度、混合气 $\text{O}_2$ 含量、 $\text{SO}_2$ 浓度、金属离子催化作用等对硫酸根产率的影响。

硫酸根产率计算为，吸收液中总的硫酸根物质的量占试验中流过的 $\text{SO}_2$ 总物质的量的百分比。

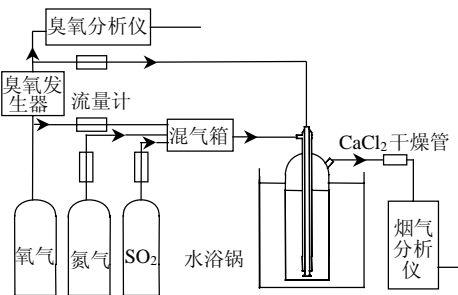


图1 试验系统简图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental system

$[\text{O}_3]/[\text{SO}_2]$ 表示臭氧的摩尔流量与 $\text{SO}_2$ 摩尔流量的比值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 臭氧量的影响

保持臭氧浓度31~32 g/m<sup>3</sup>，吸收液PH值7， $\text{SO}_2$ 浓度500 mL/m<sup>3</sup>，增加臭氧化氧气流量，使 $[\text{O}_3]/[\text{SO}_2]$ 从0增加到2，硫酸根产率增加，如图2所示。臭氧的氧化作用明显，当 $[\text{O}_3]/[\text{SO}_2]$ 为1~1.5时可以获得70%~78%的硫酸根产率。继续增加臭氧气体流量，受制于臭氧的气液传质，硫酸根产率增加不明显。

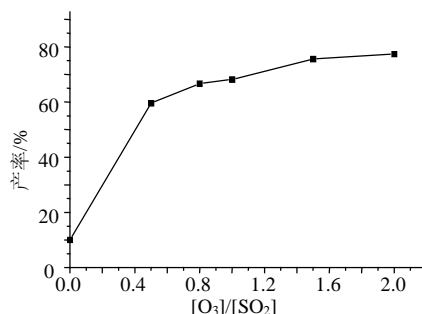


图2 臭氧量对硫酸根产率的影响

Fig. 2 Influence of dose of ozone on sulfate's yield

### 2.2 PH值的影响

固定臭氧施加量，臭氧浓度为31~32 g/m<sup>3</sup>， $[\text{O}_3]/[\text{SO}_2]$ 分别为1、1.5时，吸收液PH值从2增加到9，硫酸根的产率明显增加，如图3。在低PH值下，硫酸根产量大大降低，同时 $\text{SO}_2$ 的吸收效果下降如图4。这是因为 $\text{O}_3$ 对 $\text{SO}_2$ 溶于溶液所形成的3种四价硫 $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HSO}_3^-$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 的氧化能力从弱到强依次为： $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ， $\text{HSO}_3^-$ ， $\text{SO}_3^{2-}$ [15-16]。在低PH下S(IV)多以 $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HSO}_3^-$ 的形式存在，臭氧对其的氧化能力较低，另一方面低的PH值限制了 $\text{SO}_2$ 在溶液的溶解，降低了液相S(IV)的浓度。这两方面的原因导致硫酸根的产率下降。当液相中S(IV)不能及时转化成S(VI)时，吸收液将比较快的饱和，造成 $\text{SO}_2$ 脱除效率下降。在试验进行的时间内，

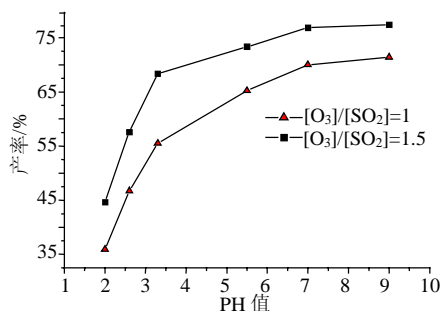


图3 吸收液 PH 值对硫酸根产率的影响

Fig. 3 Influence of PH on sulfate's yield

只有吸收液PH较低, PH=2 和 2.6 时发生了SO<sub>2</sub>吸收饱和的现象, 如图 4。在PH=3.3 及以上保持了较好的SO<sub>2</sub>吸收效果。实际工业应用时可以边反应边加入廉价的碱液中和, 保持PH在 3.3 以上, 如果加入氨水可以同时副产硫酸氨。

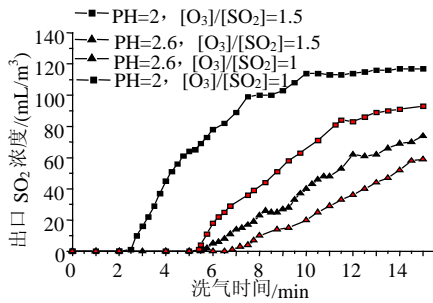


图 4 [O<sub>3</sub>]/[SO<sub>2</sub>]=1 和 1.5, PH=2、2.6 时SO<sub>2</sub>的穿透曲线  
Fig. 4 Breakthrough curve of SO<sub>2</sub> at PH=2、2.6 when [O<sub>3</sub>]/[SO<sub>2</sub>]=1 and 1.5

### 2.3 O<sub>3</sub>浓度的影响

保持O<sub>3</sub>/SO<sub>2</sub>的摩尔比 1, SO<sub>2</sub>浓度 525 mL/m<sup>3</sup>, 吸收液PH=7, 改变臭氧发生器产生的O<sub>3</sub>浓度。由图 5 可见, 随臭氧浓度增加, 硫酸根产率略有上升。由气液传质理论可知高的O<sub>3</sub>浓度有利于O<sub>3</sub>从气相向液相的传质, 增大液相O<sub>3</sub>含量, 在相同臭氧施加量的情况下可以提高氧化效果和硫酸根产率。

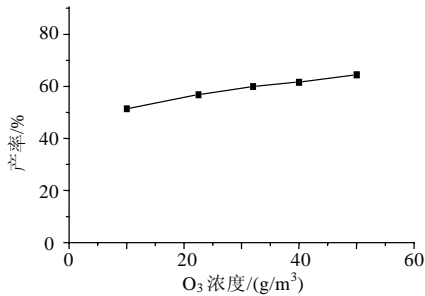


图 5 臭氧浓度对硫酸根产率的影响  
Fig. 5 Influence of ozone concentration on sulfate's yield

### 2.4 O<sub>2</sub>含量的影响

保持[O<sub>3</sub>]/[SO<sub>2</sub>]为 1, 在N<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>混合气加入O<sub>2</sub>, 逐步增加混合气中O<sub>2</sub>含量, 对O<sub>3</sub>氧化液相SO<sub>2</sub>影响不大, 如图 6, 吸收液PH=7, 臭氧浓度 31~32 g/m<sup>3</sup>。

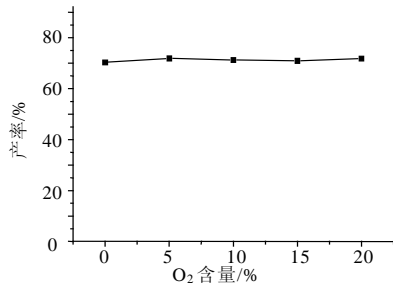


图 6 O<sub>2</sub>含量对硫酸根产率的影响  
Fig. 6 Influence of O<sub>2</sub> concentration on sulfate's yield

由此可见混合气中的O<sub>2</sub>在含O<sub>3</sub>氧气液相氧化SO<sub>2</sub>反应中不起主要作用, 因为O<sub>2</sub>的氧化能力大大低于臭氧, 混合气中O<sub>2</sub>含量增加或者减少并不促进或降低O<sub>3</sub>氧化液相S(IV)的反应效果, 并且含臭氧气体本身带有一部分氧气。实际燃煤锅炉烟气中O<sub>2</sub>浓度发生变化时, 不需要因此调节O<sub>3</sub>的施加量。

### 2.5 SO<sub>2</sub>浓度的影响

保持[O<sub>3</sub>]/[SO<sub>2</sub>]为 1, 臭氧发生器产生臭氧浓度为 31~32 g/m<sup>3</sup>, 吸收液PH=7, SO<sub>2</sub>浓度从 500 mL/m<sup>3</sup> 增加到 900 mL/m<sup>3</sup>, 硫酸根产率下降, 如图 7 示。SO<sub>2</sub>浓度增加, O<sub>3</sub>施加量也相应增加, O<sub>3</sub>比SO<sub>2</sub>溶解度小得多, 虽然臭氧施加量增加, 气液传质限制, 液相中O<sub>3</sub>的相对增加少于SO<sub>2</sub>的增加, 使液相中增加的SO<sub>2</sub>不能相应氧化为硫酸根, 造成氧化效果变差, 硫酸根产量下降。

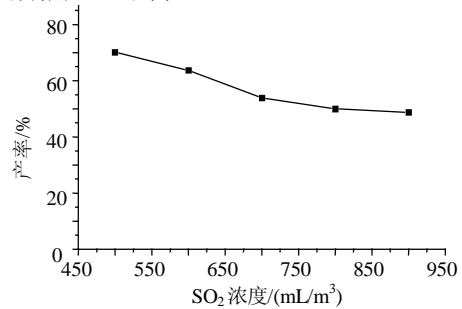


图 7 SO<sub>2</sub>浓度对硫酸根产率的影响  
Fig. 7 Influence of SO<sub>2</sub> concentration on sulfate's yield

### 2.6 金属离子的催化作用

使用去离子水作吸收液, 吸收液中加入Ni<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>离子, 金属离子浓度为 10<sup>-5</sup> mol/L, SO<sub>2</sub>浓度为 550 mL/m<sup>3</sup>, [O<sub>3</sub>]/[SO<sub>2</sub>]为 1, 臭氧发生器产生的臭氧浓度 31~32 g/m<sup>3</sup>。由图 8 知, Fe<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup>离子的催化氧化效果最好, Ni<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>的催化作用不明显。极少量的Fe<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup>可以促进臭氧氧化液相SO<sub>2</sub>的氧化作用, 这与Halstead 等人的发现一致<sup>[17]</sup>。目前尚没有关于金属离子催化臭氧氧化液相S(IV)的明确机理。Halstead 认为Fe<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup>结合OH与S(IV)形成了配体复合物。结合Fe<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup>催化臭氧降解饮用水或工业污水中难以降解物质的研究<sup>[18-21]</sup>, 金属离子催化臭氧氧化液相S(IV)的机理可能为, Fe<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup>等金属离子与结合羟基与硫酸根亚硫酸根等形成了Fe-OH-S(IV)配体复合物, 臭氧再对复合物进一步氧化。文献[16]的研究并未发现金属离子的催化作用, 原因可能为试验溶液的PH=2, 在低的PH下, Fe-OH-S(IV)复合物难以形成, 实际应用脱硫时保持吸收液PH在 3.3 以上, 加入少量的 Fe、Mn 离子

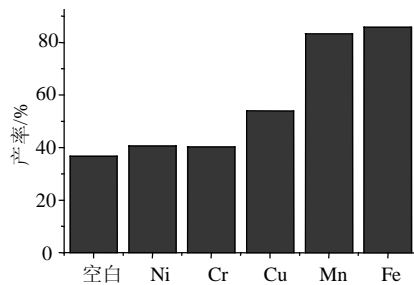


图8 不同金属离子对SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>产生的催化作用

Fig. 8 Metal ion catalysis on sulfate's yield

即可以促进硫酸根的产率。

### 3 结论

对臭氧液相氧化SO<sub>2</sub>的试验结果分析,得出以下结论:

1) 臭氧对液相S(IV)有明显的氧化作用, [O<sub>3</sub>]/[SO<sub>2</sub>]为1时可以达到70%左右的硫酸根产率。氧气对此氧化作用的影响不明显。

2) 吸收液PH值是影响O<sub>3</sub>氧化SO<sub>2</sub>的重要因素。低的PH不利于O<sub>3</sub>对SO<sub>2</sub>的氧化,进而影响到液相对SO<sub>2</sub>的吸收效率。实际工业应用中可以边氧化吸收边加入碱液中和以提高吸收液的PH,同时得到硫酸盐,如加氨水,可以得到硫酸铵。

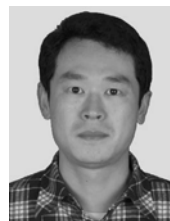
3) O<sub>3</sub>气液传质同样影响O<sub>3</sub>对液相S(IV)的氧化。单独使用大的臭氧流量不能使硫酸根产率明显提高。高的气相臭氧浓度有利于臭氧向液相的传质。当[O<sub>3</sub>]/[SO<sub>2</sub>]不变时,SO<sub>2</sub>浓度增加,硫酸根产率下降。实际应用时应提高气相臭氧浓度,采用高效的气液传质装置,如具有较大的气液接触面积长气液接触时间,以提高液相臭氧浓度。

4) Fe<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup>离子对O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>混合气氧化液相S(IV)有明显的促进作用。

### 参考文献

- [1] John N A. New catalytic technology commercialized in the USA during the 1980's[J]. Applied Catalysis, 1991, 78(2): 141-173.
- [2] Bart H J, Ning P, Sun P S, et al. Chemisorptive catalytic oxidation process for SO<sub>2</sub> from smelting waste gases by Fe(II)[J]. Separations Technology 6, 1996, 6(4): 253-260.
- [3] Sun P S, Ning P, Song W B. Liquid-phase catalytic oxidation of smelting-gases containing SO<sub>2</sub> in low concentration[J]. Journal of Cleaner Production, 1998, 6(3-4): 323-327.
- [4] Chu H, Chien T W, Li S Y. Simultaneous absorption of SO<sub>2</sub> and NO from flue gas with KMnO<sub>4</sub>/NaOH solutions[J]. The Science of the Total Environment, 2001, 275(1-3): 127-135.
- [5] Chien T W, Hsin C. Removal of SO<sub>2</sub> and NO from flue gas by wet scrubbing using an aqueous NaClO<sub>2</sub> solution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2000, 80(1-3): 43-57.
- [6] Hsin C, Chien T W, Twu B W. The absorption kinetics of NO in NaClO<sub>2</sub>/NaOH solutions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, 84(2-3): 241-252.

- [7] Jin D S, Deshwal B R, Park Y S, et al. Simultaneous removal of SO<sub>2</sub> and NO by wet scrubbing using aqueous chlorine dioxide solution [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 135(1-3): 412-417.
- [8] 赵毅, 赵莉, 韩静, 等. 光催化氧化脱除SO<sub>2</sub>的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(29): 51-55.  
Zhao Yi, Zhao Li, Han Jing, et al. Photocatalytic oxidation for SO<sub>2</sub> removal using TiO<sub>2</sub> photocatalyst[J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(29): 51-55(in Chinese).
- [9] 王祖武, 曾汉才, 梅欢, 等. 放电电场对SO<sub>2</sub>气相传质过程的影响 [J]. 中国电机工程学报, 2006, 26(4): 21-24.  
Wang Zuwu, Zeng Hancan, Mei Huan, et al. The influence of electric field with discharge on the gas transfer process of SO<sub>2</sub>[J]. Proceedings of the CSEE, 2006, 26(4): 21-24(in Chinese).
- [10] Wang Z H, Zhou J H, Zhu Y Q, et al. Simultaneous removal of NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> and Hg in nitrogen flow in a narrow reactor by ozone injection: Experimental results[J]. Fuel Processing Technology, 2007, 88(8): 817-823.
- [11] 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<sub>x</sub>及SO<sub>2</sub>的试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(11): 1-5.  
Wang Zhihua, Zhou Junhu, Wei Linsheng, et al. Experimental research for the simultaneous removal of NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> in flue gas by O<sub>3</sub>[J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(11): 1-5(in Chinese).
- [12] Mok Y S, Lee H J. Removal of sulfur dioxide and nitrogen oxides by using ozone injection and absorption-reduction technique[J]. Fuel Processing Technology, 2006, 87(7): 591-597.
- [13] 武文江. 石灰石-石膏湿法烟气脱硫技术[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2006.
- [14] Ronald E E, Leland M Y, Robert L C, et al. The reaction of sulfur dioxide with ozone in water and its possible atmospheric significance [J]. Atmospheric Environment, 1977, 11(9): 813-817.
- [15] Michael R H. On the kinetics and mechanism of oxidation of aqueated sulfur dioxide by ozone[J]. Atmospheric Environment, 1986, 20(6): 1145-1154.
- [16] Cornelius F B, Julius H, Jacobus J P. Kinetics and mechanism of the oxidation of sulfur(IV) by ozone in aqueous solutions[J]. Atmospheric Environment, 1994, 28(20): 3207-3212.
- [17] Halstead H, Timothy V, Carol S M. Aqueous phase oxidation of sulfites by ozone in the presence of iron and manganese [J]. Atmospheric Environment, 1982, 16(5): 1039-1041.
- [18] Legube B, Vel Leitner N K. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment[J]. Catalysis Today, 1999, 53(1): 61-72.
- [19] Ma J, Graham N J D. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation: influence of humic substances[J]. Water Research, 1999, 33(3): 785-793.
- [20] Fernando J, Beltran F J, Rivas R. Montero-de-espinoza, Iron type catalysts for the ozonation of oxalic acid in water[J]. Water Research, 2005, 39(15): 3553-3564.
- [21] David S P, David A R. Effect of dissolved cobalt(II) on the ozonation of oxalic acid[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(19): 4046-4051.



姜树栋

收稿日期: 2008-01-30。

作者简介:

姜树栋(1982—),男,山东威海人,博士研究生,主要从事燃煤烟气污染物脱除方面的研究, jiangsd@zju.edu.cn。

(责任编辑 车德亮)