

治理钼精矿焙烧烟气中低浓度 SO₂ 的新工艺 ——柠檬酸吸收法

王成刚 彭济时 范兴永 卢景友 马国栋 符新科
(西安建筑科技大学冶金工程学院 西安 710055) (金堆城铝业公司 陕西 华县 714102)

摘要 采用柠檬酸溶液吸收焙烧烟气中低浓度 SO₂,使烟气达到国家排放标准。用气提法解析,解析率达 99.78%,试验效果良好。

关键词 低浓度 SO₂ 柠檬酸 吸收 解析

TREATMENT OF LOW CONCENTRATION SO₂ IN ROASTING FLUE GAS OF MOLYBDENUM CONCENTRATE ——THE METHOD OF CITRIC ACID ABSORPTION

Wang Chenggang Peng Jishi Fan Xingyong
(Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an, 710055)

Lu Jingyou Ma Guodong Fu Xinke
(Jinduicheng Molybdenum Mining Corporation, Huaxian, Shaanxi, 714102)

Abstract The flue gas is up to the Chinese standard by using citric acid solution and sorption of low concentration SO₂ of roasting flue gas. It was desorbed by stripping method, the desorption rate reached 99.78%, and the effect of test is good.

Key words Low concentration SO₂, Citric acid, Absorption, Desorption

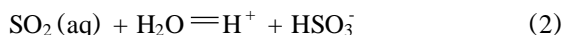
1 前言

低浓度二氧化硫烟气是造成空气污染的主要气体之一。为了保护环境,人们已研究出几种新的治理方法,如电子束辐射法、焦炭直接还原法、硫化钠溶液吸收还原法等,但每一种方法都存在一定的问题,在钼焙烧中都难以应用。柠檬酸吸收法是近几年开发出的一种先进的烟气脱硫方法,该方法具有投资小、工艺流程短、能有效回收二氧化硫等优点,该方法在含有中高浓度二氧化硫冶炼烟气中已有应用,但用于处理低浓度二氧化硫烟气的研究还较少,本课题针对冶炼产生的低浓度二氧化硫烟气,研究了柠檬酸吸收法及其应用的可行性,该研究对低浓度二氧化硫烟气治理有重要的实际意义。

2 柠檬酸盐吸收法的原理和工艺流程

2.1 脱硫反应原理

当含 SO₂ 的烟气通过柠檬酸盐溶液时,烟气中的 SO₂ 与水发生反应,生成 HSO₃⁻, 离解出的 H⁺ 与柠檬酸根结合成柠檬酸,其化学反应过程如下:



式中 C_i 表示柠檬酸根

反应(1)和(2)是 SO₂ 的溶解反应,反应(3)~(5)是柠檬酸根的络合反应,由于柠檬酸溶液具有极好的缓冲性能,能将 SO₂ 溶解于水中形成 H⁺ 络合,可将溶液的 pH 保持在最佳的吸收范围,因此使 SO₂ 的溶解度大增。吸收后的柠檬酸溶液经加热后,将富集于吸收液中的 SO₂ 脱析出来,这时气相中的 SO₂ 含量可达 70%~80%,经冷却脱水后则可得纯的 SO₂ 气体。该 SO₂ 气体既可压缩成液体二氧化硫也可经碳还原成硫磺,或制备其它含硫化工产品。

2.2 工艺流程

柠檬酸吸收法的工艺流程如图 1 所示。图中对干燥后的 SO₂ 气体提供了 2 种处理方法,一是直接压缩成液体二氧化硫,并以此为产品出售;二是用焦炭还原成硫磺粉,该产物可长期储存。脱析后的柠檬酸溶液经调整后再返回吸收。

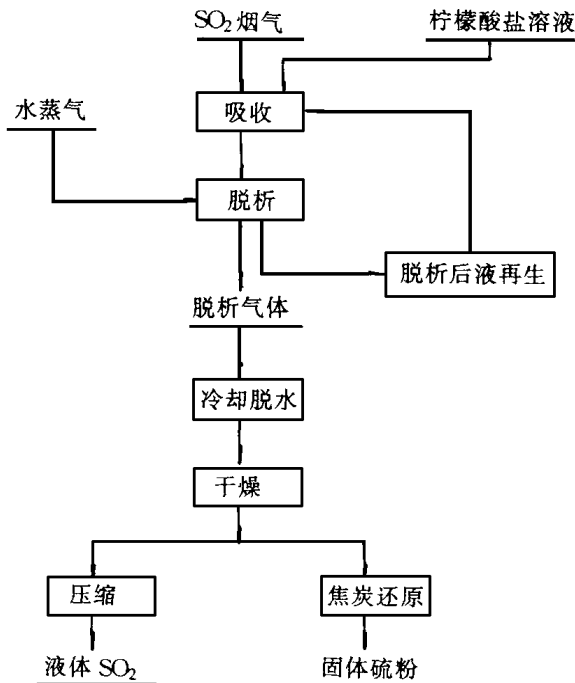


图 1 柠檬酸吸收法的工艺流程

2.3 柠檬酸吸收法的优点

柠檬酸吸收法的优点可归纳如下:

- 1) 柠檬酸是一种无毒的试剂,作为 SO₂ 的吸收剂有很好的再生性能,不会造成二次污染。
- 2) 对烟气中 SO₂ 浓度的适应范围较宽,对 SO₂ 的吸收容量大,在 0.3% ~ 12% 的范围内均可取得满意的吸收效果。
- 3) 投资较小,运行费用较低。
- 4) 流程简单,操作条件优良,环境卫生。

3 柠檬酸吸收法的扩大实验结果

柠檬酸吸收法在吸收较高二氧化硫浓度的烟气中已有成功应用的范例,但对于氧含量较高、二氧化硫含量较低的烟气,该法的应用还需探讨,为此进行了吸收和脱析实验,吸收实验的结果如图 2 所示。

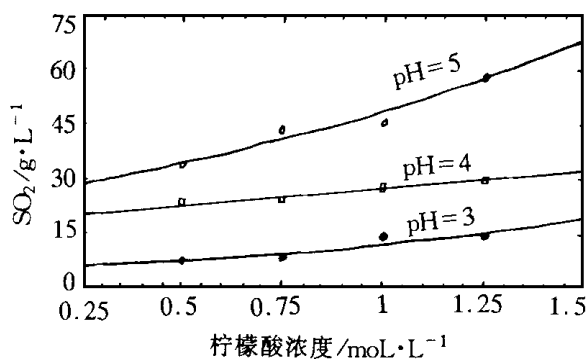


图 2 柠檬酸浓度和溶液的 pH 值对 SO₂ 吸收量的影响
由图 2 可知,柠檬酸浓度和溶液的 pH 值对 SO₂

的吸收量均有影响,但相对来说,pH 值对吸收量的影响更大一些。对于 pH 值一定的柠檬酸溶液,柠檬酸浓度从 0.5 mol/L 增大到 1.5 mol/L 时,溶液吸收 SO₂ 量约增大 1 倍。对于柠檬酸浓度为 1.5 mol/L 的吸收液,当 pH 值由 3 上升到 5 时,溶液吸收 SO₂ 的量由 15 g/L 增加到 70 g/L,增大近 4 倍,因此控制吸收液的 pH 值是保证吸收率的重要条件。

在实验中测定了吸收尾气中的 SO₂ 含量,其结果如表 1 所示。吸收条件为:烟气中 SO₂ 浓度为 3.2%,采用 3 段吸收,吸收液中柠檬酸浓度为 1.5 mol/L,pH=5,气液比为 500:1。由表 1 可知,采用 3 段吸收后尾气中的 SO₂ 含量可达到国家排放标准。

表 1 吸收尾气中的 SO₂ 含量

名称	第 1 段	第 2 段	第 3 段
吸收液中的 SO ₂ 浓度 / g·L ⁻¹	89.2	3.9	0.13
尾气中的 SO ₂ 浓度 / %	0.21	0.07	0.000 1

脱析是柠檬酸吸收法的一个重要工序,该工序的目的是将吸收液中的 SO₂ 重新释放出来,脱析率是脱析工序的一个重要指标,脱析的好坏不仅决定着气相中 SO₂ 含量,也决定着柠檬酸吸收液返回使用时的效率,实验中考察了利用蒸气加热脱析(气提法)的可行性,脱析率与时间的关系如图 3 所示。

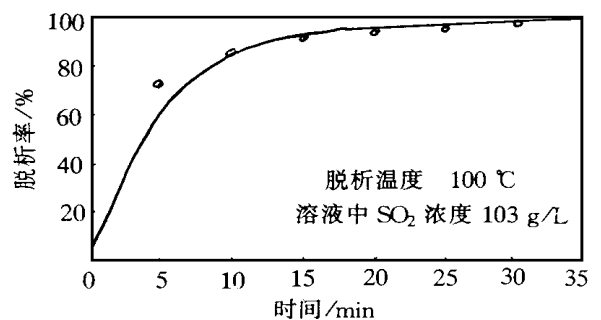


图 3 脱析率与时间的关系

由图 3 可知,用 30 min 脱析率可达 99.78%。采用气提法可以较快地将溶液中 SO₂ 脱析,因此利用蒸气加热脱析是可行的。

4 结论

- 1) 采用柠檬酸溶液吸收烟气中 SO₂,用气提法脱除吸收的 SO₂ 在技术上是可行的。采用 3 段吸收后的尾气中 SO₂ 含量可达到排放标准。

(下转第 34 页)

表3 B样品中玻璃相成分表

元素	O	Si	Al	Mg	Na	Mo	K	Ca	合计
重量/ %	40.74	39.39	3.63	0.81	0.62	14.15	0.38	0.28	100.00

表4 MoSi₂成分表

元素	Si	Mo	Fe	合计
重量/ %	16.19	81.96	1.84	100.00
原子/ %	39.38	58.36	2.25	100.00

由白色相的能谱分析可知,白色相为 Mo₃Si₂ 相,同时其成分中出现了 Fe 元素,推断 Fe 是由玻璃相中进入 Mo₃Si₂ 相中。电镜扫描表明 Mo₃Si₂ 与 Mo₅Si₃ 是完全共熔的,这与文献的记载相符。烧结前的 MoSi₂ 粉末中只出现了少量的 Mo₅Si₃ 相,而此处则为 Mo₃Si₂,有资料表明 Mo₃Si₂ 具有与 Mo₅Si₃ 相同的结构,故二者为同种材料。此间二者的变化与 Fe 有关,同时 Mo₅Si₃ 转变为 Mo₃Si₂ 失去的钼进入玻璃相中。

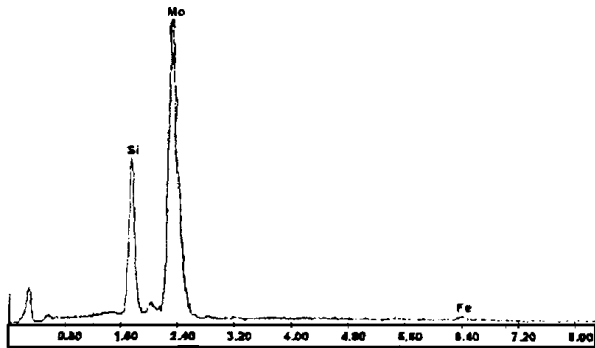


图6 B样品白色相的能谱图

对 A 样品和 B 样品的发热元件在高温电阻炉中进行测试,发现 B 样品的耐热性能有较大的提高,其使用温度至少提高了 100 ,而机械强度由 A 样品的 200 MPa 升至 B 样品的 400 MPa 左右,提高幅度很大。

4 结论

通过对以上实验结果分析,可得出以下结论:

(1) 第三相 Mo₃Si₂ 的存在,可提高二硅化钼发热元件的使用温度。同时在实验中亦发现 Mo₃Si₂ 的存在在一定程度上提高了二硅化钼发热元件的强度,改善了其韧性和延性。

(2) 粉末中 Mo₅Si₃ 的存在促进了烧结,可相应地扩大烧结温度范围。

(3) 第三相在烧结过程中发生变化,由 Mo₅Si₃ 转变为 Mo₃Si₂,二者具有相同的结构。同时 Fe 由玻璃相中进入 Mo₃Si₂ 相中,推断是 Fe 促进了 Mo₃Si₂ 的生成,此机理需进一步探讨。

参考文献

- 徐志昌. 铝合金材料的研究与发展. 中国铝业, 1996, 20 (1): 28.
- 黄金昌. 二硅化钼的加工技术. 中国铝业, 1996, 20 (2): 33.
- 刘致宏. 硅化钼发热元件机械强度与微观结构关系的研究. 硅酸盐通报, 1996, (1): 68.
- 姜玲章. 硅钼棒的显微结构研究. 上海硅酸盐, 1995, (4): 280
- 张清纯. MoSi₂ 发热元件的力学性能与显微结构的关系. 硅酸盐学报, 1985, 13 (1): 84.
- George B. Cheriack. High Temperature Behavior of MoSi₂ and Mo₅Si₃. Journal of American Ceramic Society, 1964, 47 (3): 136.
- D. J. Rushton. The Use of Molybdenum Disilicide Heating Element in Heat Treatment Furnaces. Heat Treatment of Metal, 1979, (2): 37.
- J - M Yang. Interface and mechanical behavior of MoSi₂-base composition. J. Mater. Res., 1991, 6(3): 505.

(1999-10-26 收稿)

作者简介 陈秋英,女,1975年生,助理工程师,1997年毕业于中南工业大学粉末冶金专业,现在福建省莆田高等专科学校校办企业从事二硅化钼发热元件的生产和科研工作。

(上接第 31 页)

2) 柠檬酸浓度和 pH 值对柠檬酸溶液吸收 SO₂ 有较大影响,较好的条件为:柠檬酸浓度 1.5 ml/l pH=5。

3) 采用气提法脱除柠檬酸溶液中 SO₂,在 100 下,用 30 min 即可脱除 99.78 %的 SO₂。

参考文献

- Richard J. 对几种再生法烟气脱硫用的二氧化硫吸收剂评价. 硫酸工业, 1988, (4): 40 ~ 43
- 李元. 日本应用电子束法处理火电厂烟气. 硫酸工业, 1989, (2): 30 ~ 34.

- 牛天成. 从七五排烟脱硫技术研究中得到的认识. 硫酸工业, 1992, (4): 38 ~ 42.
- 徐传汉. 柠檬酸钠法制取液体二氧化硫工艺的应用. 硫酸工业, 1990, (2): 45 ~ 47.
- 兰春辉, 贾淑芬. 柠檬酸吸收液中柠檬酸的回收实验. 硫酸工业, 1990, (2): 48 ~ 49.
- 刘厚骥. 柠檬酸钠法制取液体二氧化硫用的泡沫塔. 硫酸工业, 1994, (3): 42 ~ 47. (1999-07-13 收稿)

作者简介 王成刚,男,43岁,博士,副教授,从事冶金环保的研究工作。