

两室中性膜电解过程中铁离子的沉积特性研究

苏 瞳¹ 张书廷^{2*} 徐 晖²

(1. 大连理工大学环境与生命学院, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116024;

2. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072)

摘 要 以亚硫酸钠和亚硫酸氢钠溶液模拟钠碱烟气脱硫吸收富液, 应用二室中性膜电解装置, 对铁离子在阴极板的沉积现象与沉积规律进行研究, 确定了沉积物组成成分与铁离子沉积机理, 明确了铁离子沉积与膜电解操作参数间的相互关系, 结果表明阴极板沉积物中的铁离子主要为硫化亚铁, 铁离子沉积量随膜电解电压和硫碱比 r 增大而明显增大; 此外, 膜电解过程中随着铁离子沉积于膜表面和阴极板表面的沉积量增加, 阴极室压降由于阴极板结垢而降低, 膜阻由于膜孔堵塞而增大。

关键词 钠碱 烟气脱硫 膜电解 铁离子沉积

中图分类号 X131.1 **文献标识码** A **文章编号** 1673-9108(2009)02-0317-05

Study on sedimentation rule of iron ion of FGD absorbent liquor

Su Tong¹ Zhang Shuting² Xu Hui²

(1. Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, Ministry of Education, School of Environmental & Biological Science & Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024;

2. School of Environment Science and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract Sodium bisulfite and sodium sulfite were dissolved in water according to certain proportion to simulate the liquor, and a two-compartment electrolysis cell equipped with a neutral-exchange membrane was used. On basis of the sedimentation phenomenon of iron ion on the cathode, sedimentation rule of iron ion and the relationship between sedimentation of iron ion and various parameters, such as electrolytic voltage, sulfur-to-alkali ration, were investigated. It was showed that the sediment on the cathode was FeS and sedimentation mass was found to increase with the increment in electrolytic voltage and the rate of sulfur and alkali. In addition, voltage dropout of cathode cell decreased and the voltage dropout of neutral-exchange membrane increased with the increase of the sedimentation mass of iron ion on the membrane and cathode in the membrane electrolysis process.

Key words sodium alkali; FGD; neutral membrane electrolysis; iron ion sedimentation

SO₂ 的大量排放造成了严重的大气污染和巨额的经济损失, 低价态膜电解吸收液再生循环钠碱脱硫技术是近年来开发的一种低成本、资源化、操作简单的新型脱硫技术^[1,2]。但膜电解再生技术在脱硫领域的应用还存在着很多技术难题, 如成本问题、膜电解前脱硫吸收富液的预处理问题等。尤其在膜电解操作中, 尘粒和重金属化合物会沉积于膜表面和阴极板表面, 造成膜孔堵塞, 阴极板结垢电阻增大, 导电能力下降等多种危害, 会影响膜电解效率^[3~5]。目前, 关于铁离子在阴极板上的沉淀析出现象探讨的较少, 如果能将钠碱脱硫吸收富液中的阴极板重金属离子沉积机理及控制因素研究清楚, 将为该工艺的具体实施奠定一定的理论基础。

本研究采用二室中性膜电解装置, 考察吸收富

液膜电解再生过程中, 吸收富液中铁离子在阴极区及阴极板上的沉淀析出现象, 确定沉积物组成与铁离子沉淀机理, 明确铁离子沉积与操作参数间的相互规律, 为膜电解技术的工业化应用提供重要依据。

1 实验原理

1.1 钠碱脱硫吸收富液膜电解机理

吸收富液中的离子移动大体如图 1 所示, 阴离

基金项目: 日本国家基金资助项目 (NEDO0706001)

收稿日期: 2008-04-09; **修订日期:** 2008-08-20

作者简介: 苏瞳 (1984~), 女, 硕士研究生, 主要从事固体废弃物, 烟气脱硫的研究。E-mail: sutong_tju@hotmail.com

* 通讯联系人

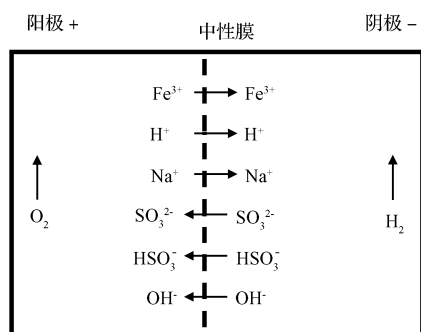
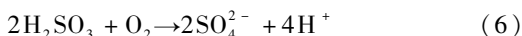
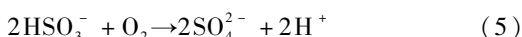
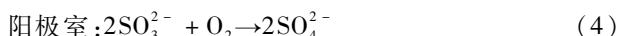
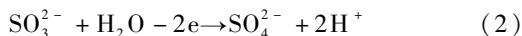
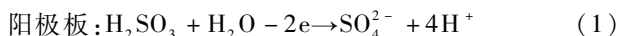


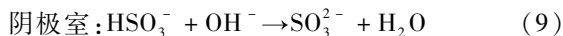
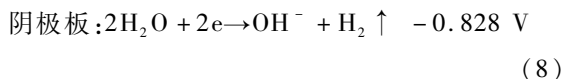
图1 吸收富液中离子移动示意图

Fig. 1 Diagram of ions transfer in FGD absorbent liquor

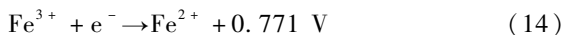
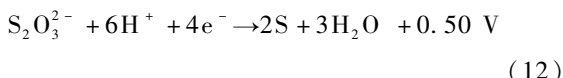
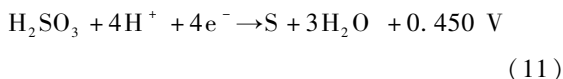
子向阳极移动,阳离子向阴极移动,但当一种离子的浓度较高时,它有可能通过中性膜移动到低浓度一侧。阴阳极板和极室中,发生一系列反应。阳极板及阳极室发生的一系列反应如式(1)~(7)所示。



阴极板及阴极室发生的一系列反应如式(8)~(14)所示。



阴极室、阴极板可能发生的副反应^[2]:



由于欲电解的吸收富液中金属离子浓度小于百毫克每升数量级,而且硫酸根浓度小于0.25 mol/L,根据溶解度和溶度积^[6,7],Fe(OH)₂的浓度积为 2.96×10^{-10} ,Fe(OH)₃的为 4×10^{-34} ,FeS的为 4.65×10^{-9} ,可以判断阴极区不会发生硫酸铁的沉淀现象,但是,电解池中阴极区可能会存在一些难溶的氢氧化铁、微溶物质硫化铁的沉淀反应。

1.2 硫碱比

钠碱法中,吸收液中NaHSO₃和Na₂SO₃的比例关系通常用硫碱比 r 或S/C或表示。

$$r = \frac{x_{\text{硫}}}{x_{\text{碱}}} = \frac{x_{\text{Na}_2\text{SO}_3} + x_{\text{NaHSO}_3}}{2x_{\text{Na}_2\text{SO}_3} + x_{\text{NaHSO}_3}} \quad (15)$$

式中: $x_{\text{硫}}$ 为溶液中有效硫的摩尔分数,%; $x_{\text{碱}}$ 为溶液中有效碱的摩尔分数,%。

2 实验部分

2.1 实验装置

膜电解设备为聚丙烯膜电解槽,反应器内腔规格为130 mm × 100 mm × 100 mm的长方体,阳极板为镀铂钛板电极,阴极板为不锈钢;配一张中性离子交换膜构成二室膜电解槽,高精度直流恒压、恒流电源。实验装置如图2所示。

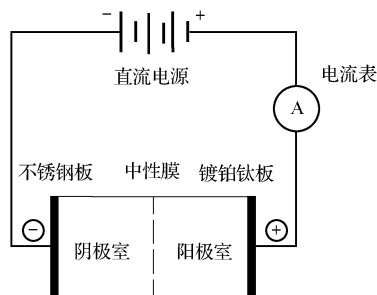


图2 膜电解实验装置示意图

Fig. 2 Diagram of membrane electrolysis experiment

2.2 实验方法

配制模拟吸收富液,浸泡所用中性膜约10 h,使膜达到充分的平衡。将1 L模拟吸收富液倒入电解槽的阴、阳两极室,进行膜电解实验,改变膜电解电压,硫碱比 r ,定时分别从阴、阳极室取样,测定pH值和水温,并测定阴、阳两极室的极板压降、膜阻和电流。实验结束后,对阴极板进行分析,记录铁离子在阴极板沉积量,并应用火焰原子吸收法测定铁离子的浓度。

3 结果分析

3.1 阴极板沉积物组分分析

膜电解过程中溶液温度呈缓慢上升趋势,实验过程中温度变化约2.5℃。如图3所示,阴极室吸收富液的pH在膜电解起始阶段,随膜电解时间增大迅速增大,140 min后,变化很小,曲线趋于平缓;阳极室吸收富液的pH随膜电解时间增大则迅速降

低。上述情况是因为阳极板上发生了亚硫酸、亚硫酸氢根和亚硫酸根氧化反应,生成大量氢离子,反应式如式(1)~(7)所示。吸收富液在阴极室发生了析氢和亚硫酸钠解离,溶液的碱度升高,反应式如式(8)和式(9)所示。

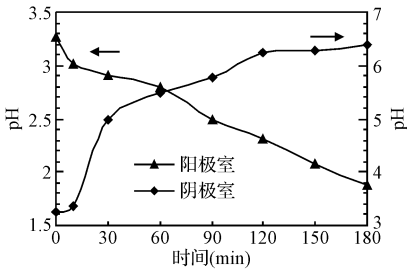


图 3 阴、阳极室吸收液 pH 的变化
Fig. 3 Variations of pH value in cathode or anode cells' absorbent liquor

膜电解电压为 5.5 V, 初始吸收富液 pH 为 3.30, 铁离子(除钠、氢阳离子外不含其他阳离子)浓度为 400 mg/L, 阴阳极室中铁离子浓度变化情况如表 1 所示。

表 1 阴、阳极室吸收液中铁离子浓度的变化
Table 1 Variations of iron concentration in cathode or anode cells' absorbent liquor

时间 (min)	阳极室 (mg/L)	阴极室 (mg/L)	浓度总和 (mg/L)
0	396.6	396.6	793.2
5	416.0	397.2	813.2
20	410.2	396.2	806.4
40	412.8	403.3	816.1
80	403.8	398.0	801.8
140	389.2	322.7	711.9
180	385.2	309.0	694.2

从表 1 可知,80 min 时阴极室的铁离子浓度几乎没有发生变化,维持在 400 mg/L,而阳极室的铁离子浓度也在 400~410 mg/L 之间。由此可见,在膜电解的前 80 min 内,阴、阳极室中的铁离子浓度几乎没有变化(数据的波动可能与测试分析误差有关,前 80 min 内阴极室浓度最大波动与均值的误差为 1.26%,阳极区铁离子浓度最大波动的相对误差为 2.77%)。这说明这段时间内膜电解装置中铁离子的总量变化非常少。

如图 4 所示,阴极室吸收富液颜色由初始的棕

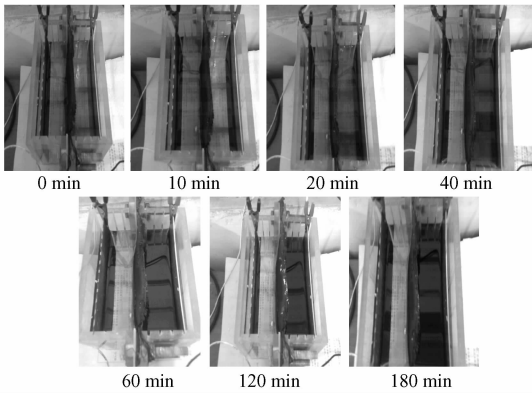


图 4 阴、阳极室溶液颜色的变化
Fig. 4 Variations of cathode or anode cell absorbent liquor's color

黄色在 10 min 时成为无色透明,20 min 时阴极室底部出现黑灰色物质,并随着反应的进行颜色逐渐成为黑色,到 180 min 时最明显,而阳极室吸收富液颜色由初始的棕黄色在 30 min 后逐渐变浅,约在 180 min 后成为无色透明状。阴极室吸收富液颜色由初始的棕黄色在 10 min 时成为无色透明,是因为在阴极板上发生一系列的副反应,三价铁离子还原为二价铁离子,实验过程中的膜电解电压为 5.5 V,三价铁在铂电极上还原为二价铁的标准电势为 0.77 V,实验过程的膜电解电压大于三价铁还原为二价铁的标准电势,三价铁离子还原为二价铁离子,反应式如式(14)所示;20 min 时阴极室底部出现黑灰色物质,并随着反应的进行颜色逐渐成为黑色,到 180 min 时最明显,是因为实验过程的膜电解电压大于亚硫酸根还原为硫离子的标准电势,在阴极板上发生一系列的副反应,亚硫酸还原为硫代硫酸根和硫,硫代硫酸根和硫进一步还原,生成大量硫离子,反应式如式(10)~(13)所示,在阴极室高 pH 时,根据硫化亚铁溶度积可以计算出发生沉淀时的硫离子浓度要大于 $5.98 \times 10^{-6} \sim 1.20 \times 10^{-5}$ mol/L,这种要求对于本研究来说是完全可能的,因此,二价铁离子与硫离子在阴极区形成硫化亚铁难溶化合物(表 1)。通过上面分析可以得出,阴极板上沉积物中铁元素的来源有两部分:一是极板溶液烘干;二是硫化亚铁沉淀。

3.2 铁离子沉积对阴阳两极室及膜压降的影响

如表 2 所示,阴、阳两极室压降在膜电解的前 80 min 内基本保持不变,之后随膜电解反应的进行而减小,从表 1 可知,阴、阳极室中的铁离子浓度在

膜电解的前 80 min 内也基本保持不变,之后随膜电解反应的进行而减小。由此可知,阴、阳两极室压降与铁离子沉积关系密切,阴、阳极室压降随铁离子在阴极板的沉积量增加而降低。这是因为吸收富液中的尘粒、铁离子沉积物等沉积于中性膜表面和阴极板表面,造成膜孔堵塞,阴极板结垢而使膜电解系统的电阻增大,导电能力下降。

表 2 阴、阳两极室及膜压降的变化

Table 2 Voltage dropout variations of the cathode or anode cells and neutral-exchange membrane's					
时间 (min)	阳极室 (V)	阴极室 (V)	膜阻 (V)	总和 (V)	相对偏差 (%)
0	3.01	2.21	0.26	5.48	-0.15
20	3.02	2.20	0.27	5.49	0.03
40	3.01	2.23	0.26	5.50	0.21
60	3.01	2.22	0.29	5.52	0.58
80	2.97	2.18	0.33	5.48	-0.16
120	2.95	2.16	0.36	5.47	-0.34
180	2.93	2.16	0.39	5.48	-0.16

如表 2 所示,阴阳两极室的压降相差较大,阳极室的压降明显高于阴极室的压降.其原因分析如下:膜电解过程中,极室内水的电解反应分解量可以忽略,阴、阳极室结构和吸收富液体积相同,根据电阻公式 $R = \rho L/A$ 可以看出不同极室中的电导的不同是由于膜电解过程中,溶液中阴阳离子通过中性膜发生了定向移动,导致阴极室中阳离子浓度偏多,而阳极室阴离子偏多,根据电化学的知识,不同的离子特性使其在电场中的移动速率不同,离子体积越小则移动越快,相应的电导则越小。脱硫吸收富液中阴离子(SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , HSO_3^- , OH^-)向阳极板运动,阳离子(Fe^{3+} , H^+)阴极板运动,阴离子的迁移速率小于阳离子的迁移速率,阴阳极室离子的迁移速率的差异造成阴阳极室电压降的不同,阳极室压降大于阴极室压降。膜阻在膜电解的前 80 min 内基本保持不变,之后随膜电解反应的进行而增加。这是由于膜污染造成的,吸收富液中的尘粒和铁离子沉淀物沉积于膜表面,造成了膜孔堵塞,而使中性膜的膜阻增大。

3.3 电解电压对铁离子沉积的影响

根据图 5 可知,沉积物中金属铁离子含量为 1~3 mg 固体,吸收富液中铁离子在阴极板的沉积量与膜电解电压关系密切,随膜电解电压增大铁离子

在阴极板的沉积量明显增大。在低电压下,沉积量随电压变化较快,而在高电压时沉积量增加缓慢。

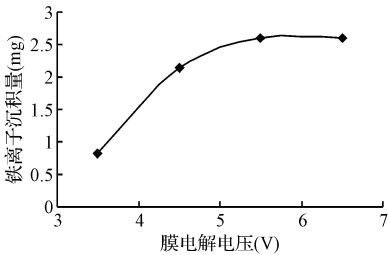


图 5 沉积物铁离子含量随电解电压的变化
Fig. 5 Variations of sedimentation iron with electrolysis voltage

膜电解电压增大,铁离子在阴极板的沉积反应变得剧烈,这是由于随着反应的进行,膜电解电压大,阴极室吸收富液的 pH 升高较快,同时阳极室中阳离子向阴极室迁移速率加大,致使阴极室中金属离子浓度更加快速增加,三价铁离子被快速的还原为二价铁离子,亚硫酸根离子在阴极区发生副反应,生成硫离子;二价铁离子与 S^{2-} 反应生成硫化物沉淀的沉淀量增加,导致更多的固体出现。膜电解电压大于 5.5 V 时,二价铁离子与 S^{2-} 反应生成硫化物的沉淀量基本不发生变化,这与阴极区溶液的 pH 变化一致,即当电压达到一定数值后,阳极室中阳离子向阴极室迁移速率达到极限,阴极板上的电解反应速率也达到极限,因此铁离子在阴极区沉淀相应减缓,沉淀量基本不发生变化。

3.4 硫碱比对铁离子沉积的影响

根据图 6 可知,吸收富液中铁离子在阴极板沉积量与硫碱比 r 关系密切,随硫碱比 r 的增大铁离子在阴极板的沉积量明显增大,当硫碱比 r 达到 0.9 以上时,铁离子含量维持不变。其原因与阴极室亚硫酸氢根离子浓度有关。

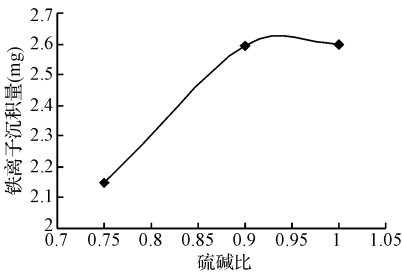


图 6 沉积物铁离子含量随硫碱比的变化
Fig. 6 Variations of sedimentation iron with the sulfur-to-alkali ration

改变吸收富液起始硫碱比 r 即改变了吸收液起始的 pH 和溶液中亚硫酸氢根与亚硫酸根的浓度值。因此,硫碱比 r 升高导致沉积量增加可能是,阴极区亚硫酸氢根向阳极迁移速率小于亚硫酸根的迁移速率,从而有更多的亚硫酸根可以停留在阴极室,致使更多的沉淀发生。

4 结 论

采用二室中性膜电解装置,考察了吸收液再生过程中铁离子在阴极区及阴极板上的沉淀析出现象,确定了沉积物组成与铁离子沉积机理。研究结果如下:

(1)亚硫酸根在阴极区容易发生还原生成硫离子的副反应,三价铁离子在阴极板易被还原为二价铁离子,而二价铁离子与硫离子容易形成硫化亚铁难溶化合物,阴极板沉积物中的铁离子主要来源为硫化亚铁;

(2)阴、阳极室及膜压降与铁离子在阴极板沉积量密切相关,阴、阳极室压降随铁离子在阴极板的沉积量增加而降低,膜阻随铁离子在阴极板的沉积量增加而增大;

(3)电解电压与铁离子在阴极板沉积量密切相关,增大电解电压,铁离子在阴极板的沉积量明显增

大;铁离子在阴极板的沉积反应变得剧烈,三价铁离子还原为二价铁离子,与 S^{2-} 反应生成硫化物沉淀的沉淀量增加;

(4)硫碱比 r 与铁离子在阴极板的沉积量密切相关,增大硫碱比 r ,铁离子在阴极板的沉积量明显增大,但当硫碱比达到 0.9 以上时,铁离子含量维持不变。

参 考 文 献

- [1] 王文兴. 中国酸雨成因研究. 中国环境科学, **1994**, 14 (5):323 ~ 329
- [2] 任艳琴,张书廷,白丽萍,等. 两室阳膜电解再生脱硫吸收液的影响因素研究. 环境保护科学, **2007**, 33(4):55 ~ 57
- [3] 孙路长. 钠碱脱硫富液低价态膜电解再生特性的基础研究[硕士学位论文]. 天津大学, **2005**. 15 ~ 16
- [4] 白丽萍. 单阳膜电解再生烟气脱硫吸收液的基础研究[硕士学位论文]. 天津大学, **2005**. 11 ~ 12
- [5] 任艳琴. 燃煤烟气脱硫富液固液分离特性的研究[硕士学位论文]. 天津大学, **2007**. 8 ~ 10
- [6] 王正烈,周亚平,李松林,等. 物理化学(下册). 北京:高等教育出版社, **2000**. 15 ~ 18
- [7] 高铁男,柳风钢,李首代,等. 无机化学. 北京:高等教育出版社, **2000**. 115 ~ 118