



文章栏目：大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201910019

中图分类号 X701

文献标识码 A

姚梅,王访,李锐,等. 超声波雾化技术对磷矿浆脱硫强化的影响分析[J]. 环境工程学报, 2020, 14(7): 1862-1870.

YAO Mei, WANG Fang, LI Rui, et al. Analysis on influence of ultrasonic atomization technology on desulfurization enhancement of phosphate rock slurry[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(7): 1862-1870.

## 超声波雾化技术对磷矿浆脱硫强化的影响分析

姚梅<sup>1</sup>, 王访<sup>1</sup>, 李锐<sup>1</sup>, 李紫珍<sup>1</sup>, 高冀芸<sup>1</sup>, 刘晨辉<sup>1</sup>, 刘天成<sup>1</sup>, 宁平<sup>2</sup>, 贾丽娟<sup>1,\*</sup>

1. 云南民族大学化学与环境学院, 云南省高校民族地区资源清洁转化重点实验室, 民族地区矿产资源综合利用重点实验室, 昆明 650500

2. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明 650500

第一作者: 姚梅(1995—), 女, 硕士研究生。研究方向: 大气污染控制。E-mail: 2020067110@qq.com

\*通信作者: 贾丽娟(1985—), 女, 博士, 副教授。研究方向: 大气污染控制。E-mail: leegyerkm@163.com

**摘要** 为了对磷矿浆湿法脱硫技术进行强化, 实验将超声波雾化技术应用于磷矿浆脱硫, 考察了吸收温度、进气流量、固液比、雾化功率、pH 对脱硫效率的影响。结果表明: 在 SO<sub>2</sub> 进口浓度为 1 500 mg·m<sup>-3</sup>、氧含量为 15%、进气流量为 0.3 L·min<sup>-1</sup>、吸收温度为 35 ℃、固液比为 25:100、雾化功率为 30 W 的最佳条件下, 磷矿浆脱硫率 ≥90% 的反应时间可持续在 620 min 以上。经过对反应前后的磷矿粉及吸收液的分析, 得出反应过程中一些离子及元素的变化规律。该工艺操作简便, 对 SO<sub>2</sub> 净化效率高, 原料价廉易得, 同时可副产磷肥, 有助于实现烟气中 SO<sub>2</sub> 的净化与磷矿的资源化。

**关键词** 磷矿浆; 催化氧化; 超声波雾化; 脱硫

为减少 SO<sub>2</sub> 的排放量, 许多国内外学者<sup>[1-4]</sup> 对脱硫技术进行了探索和研究。据统计, 我国每年 SO<sub>2</sub> 的排放量均超过了 2×10<sup>7</sup> t<sup>[5-7]</sup>, SO<sub>2</sub> 已成为当前排放量较大的主要大气污染物。在环境保护部颁布《火电厂大气污染物排放标准》<sup>[8]</sup> 后, 一些脱硫技术<sup>[9-10]</sup> 对减少 SO<sub>2</sub> 的排放起到了一定的作用。根据脱硫剂形态的不同, 可将烟气脱硫技术分为干法烟气脱硫、半干法烟气脱硫以及湿法烟气脱硫技术 3 种<sup>[11]</sup>。其中, 湿法烟气脱硫技术被认为是最有效的控制技术之一, 目前在全世界范围内得到了广泛的应用<sup>[12-15]</sup>, 湿法烟气脱硫技术主要包括石灰石-石膏法<sup>[16]</sup>、海水烟气脱硫法、双碱法、氨法<sup>[17]</sup>、氧化镁法<sup>[18-20]</sup>、微生物法<sup>[21]</sup>, 但这些方法具有占地面积大、脱硫效率低等缺点。

磷矿浆脱硫是一种新型的脱硫方法, 磷矿浆中的过渡金属 Fe<sup>3+</sup> 对脱硫反应起催化作用<sup>[22-23]</sup>, 它比目前企业常用的石灰石-石膏法脱硫的经济成本低, 适合有燃煤锅炉、磷化工的企业。该方法以磷矿浆作为吸收剂, SO<sub>2</sub> 通入磷矿浆后, 在 O<sub>2</sub> 及 H<sub>2</sub>O 的作用下生成硫酸, 生成的硫酸与磷矿浆里的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 进一步反应生成 Fe<sup>3+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 等。这些产物可进行回收利用, 在脱硫过程中磷矿浆得到了资源再利用<sup>[24-26]</sup>。

超声波具有方向性好、功率大、穿透力强、能引起空化作用等特点<sup>[27]</sup>。超声波雾化器利用电子高频振荡, 通过雾化片的高频谐振产生超声波, 在超声波的空化作用下, 液体分子间的作用力被破坏, 雾化介质被打散, 形成分散均匀的微米级的高密度微小雾滴<sup>[28-32]</sup>。超声波雾化所产生的雾

收稿日期: 2019-10-08; 录用日期: 2019-11-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51568067, 51968075); 云南省应用基础研究项目(2016FB100)

滴喷射速度低, 因而初速度为零, 能维持较稳定的状态, 易产生高浓度细小的液滴流, 此时, 雾滴与烟气接触面积增大, 停留时间延长, 有利于烟气中  $\text{SO}_2$  与雾滴的反应<sup>[33-34]</sup>。超声波强化气固相催化过程的报道<sup>[35-37]</sup>表明, 超声波能使多相催化反应的单程转化率提高近 10 倍, 对多相催化反应效果非常明显。

本研究采用超声波雾化技术对磷矿浆湿法脱硫进行强化, 针对吸收温度、进气流量、固液比、雾化功率、pH, 探讨超声波雾化作用对磷矿浆脱硫效果的影响, 为实现烟气中  $\text{SO}_2$  的净化与磷矿的资源化提供参考。

## 1 材料与方 法

### 1.1 仪器和原料

玻璃反应器内径为 60 mm、外径为 70 mm、高为 300 mm(云南瑞祥化玻教仪研发有限公司); AR224CN 型电子天平(奥豪斯上海有限公司); STARTER 2 100 型 pH 计(奥豪斯上海有限公司); DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司); D07 型质量流量控制器(北京七星华创电子股份有限公司); EDX-8 000 能量色散型 X 射线荧光光谱仪(日本岛津 SHIMADZU); ecom-J2KN 型多功能烟气分析仪(德国 RBR 公司); Nova Nano SEM450 型场发射扫描电镜(美国 FEI 公司); ICP-MS 电感耦合等离子体质谱仪(美国安捷伦公司)。实验采用的磷矿来自于云南省某磷肥厂, 用球磨机将磷矿磨细, 用 200 目标准筛进行筛分, 取筛下矿粉。

### 1.2 实验方法

超声波雾化磷矿浆脱除  $\text{SO}_2$  的实验流程和超声波雾化磷矿浆脱硫的反应器结构分别如图 1 和图 2 所示。实验采用动态配气, 采用浓度为  $9\ 999.7\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$  的  $\text{SO}_2$  标准气、高纯  $\text{N}_2$  和 99.5% 的  $\text{O}_2$ , 配制  $\text{SO}_2$  浓度为  $1\ 500\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、氧含量为 15% 的模拟烟气。使用质量流量计控制配制好的模拟烟气, 经混合罐混合均匀后, 进入超声波雾化反应吸收装置。磷矿浆在下部雾化区, 经超声波雾化器雾化后, 形成雾滴, 上升至上部反应区, 气体进入反应器后, 与上部反应区的雾滴接触并发生反应。反应后的气体经出气口, 通过干燥管干燥后, 用烟气分析仪进行检测, 尾气用高锰酸钾溶液吸收。

$\text{SO}_2$  脱除率计算方法如式(1)所示。

$$\eta = \frac{c_1 - c_2}{c_1} \times 100\% \quad (1)$$

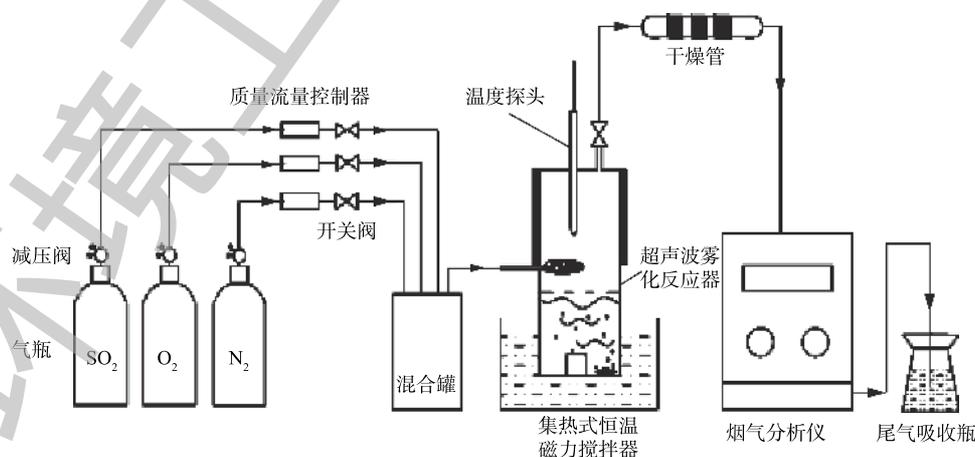


图 1 实验装置流程图

Fig. 1 Flow chart of experimental device

式中： $\eta$ 为脱除率； $c_1$ 和 $c_2$ 分别为进口和出口 $\text{SO}_2$ 浓度， $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

## 2 结果与讨论

影响超声波雾化磷矿浆催化氧化 $\text{SO}_2$ 的工艺参数有很多。本研究选择吸收温度、固液比、进气流量作为影响因素进行考察，对吸收温度、固液比、进气流量进行正交实验，采用 $L_{16}(4^3)$ 正交表设计实验，选取的因素水平如表1所示。

表2为超声波雾化磷矿浆催化氧化 $\text{SO}_2$ 的正交实验结果。表2中 $k_1\sim k_4$ 为各因素水平下的平均值，平均值代表同一因素下不同水平对实验结果(脱除率)影响的程度，可凭借平均值的大小来确定该因素最佳水平的取值。表2中 $R$ 值表示 $k_1\sim k_4$ 之间最大平均值与最小平均值的差值，称为极差，表现为相应因素对实验结果(脱除率)影响的重要程度。 $R$ 的大小体现了不同因素水平变动时对脱除率影响的程度。实验考察指标为反应10 h时磷矿浆的脱硫效果，用脱除率表示。

由正交实验结果可知， $A_4B_4C_1$ 为反应的最优方案，即在 $\text{SO}_2$ 浓度为 $1\ 500\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、氧含量为15%时，最佳实验条件为吸收温度 $35\ ^\circ\text{C}$ ，固液比25:100，进气流量 $0.3\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

### 2.1 超声波雾化磷矿浆催化氧化 $\text{SO}_2$ 单因素实验

进气流量对 $\text{SO}_2$ 脱除率的影响如图3所示。在吸收温度为 $35\ ^\circ\text{C}$ 、固液比为25:100的实验条件下，考察进气流量分别为 $0.3$ 、 $0.5$ 、 $0.7$ 和 $1.0\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 时脱除率随反应时间的变化规律。

如图3所示，随着反应时间的延长，脱除率随进气流量的增加而降低，这是因为进气流量会影响烟气在反应器里的停留时间。流速增加，停留时间减短，烟气与雾滴接触时间缩短。此外，进气流量的增加会导致雾滴状态不稳定，不易停留在反应器内，致使雾滴对模拟烟气中的 $\text{SO}_2$ 和 $\text{O}_2$ 的吸收不充分，从而导致脱除率下降。因此，为了得到较好的脱硫效果，实验选用 $0.3\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的进气流量。

吸收温度对 $\text{SO}_2$ 脱除率的影响如图4所示。在进气流量为 $0.3\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ，固液比为25:100的实验条件下，考察吸收温度分别为 $20$ 、 $25$ 、 $30$ 和 $35\ ^\circ\text{C}$ 时脱除率随反应时间的变化规律。

随着反应时间的延长，脱除率随吸收温度的增大而增大。吸收温度对超声波雾化磷矿浆催化氧化 $\text{SO}_2$ 的影响主要在于模拟烟气中 $\text{SO}_2$ 、 $\text{O}_2$ 的液膜溶解过程和 $\text{SO}_2$ 液相催化氧化的反应速率。吸收温度升高，磷矿浆脱硫反应的扩散系数增大，超过平均活化能的分子数也相应增加， $\text{SO}_2$ 的液相催化氧化速率加快，从而导致脱硫效率的增加。为得到较好的脱硫效果，选取吸收温度为 $35\ ^\circ\text{C}$ 进行实验。

固液比对 $\text{SO}_2$ 脱除率的影响如图5所示。在进气流量为 $0.3\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ，吸收温度为 $35\ ^\circ\text{C}$ 的实验

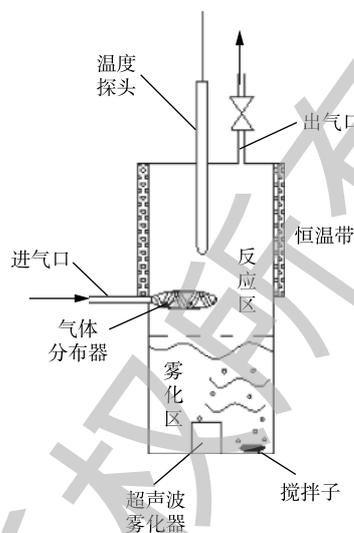


图2 超声波雾化反应器结构

Fig. 2 Structure of ultrasonic atomization reactor

表1 正交实验因素和水平

Table 1 Factors and levels of orthogonal experiment

水平	因素		
	(A)吸收温度/ $^\circ\text{C}$	(B)固液比	(C)进气流量/ $(\text{L}\cdot\text{min}^{-1})$
1	20	10:100	0.3
2	25	15:100	0.5
3	30	20:100	0.7
4	35	25:100	1.0

注：固液比为磷矿粉质量(g)与蒸馏水体积(mL)的比值。

条件下，考察固液比分别为 10:100、15:100、20:100 和 25:100 时脱硫率随反应时间的变化规律。

随着固液比的增大，矿浆吸收液中磷矿粉的比例增大，浆液黏度增大，浆液中  $\text{SO}_2$  的扩散速率减慢。吸收液中固体含量的增加有利于提高磷矿粉在溶液中的分散程度，使得雾化液混合均匀，有利于反应的进行，实验选取固液比为 25:100。

雾化功率对  $\text{SO}_2$  脱除率的影响如图 6 所示。在吸收温度为 35 °C、固液比为 25:100、进气流量为 0.3  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  的实验条件下，考察反应进行 240 min 时脱硫率随雾化功率的变化规律。

当雾化功率从 5 W 增大到 30 W 时，脱硫率从 87.9% 提高至 98.5%。雾化功率增大，超声波雾化器做功越大，超声波对雾滴的空化作用增强，使反应器中超声波雾化后的雾滴量增大， $\text{SO}_2$  与雾滴发生有效碰撞的概率增大，雾化速率提高，脱硫率随之提高。当雾化功率大于 30 W 时，脱硫率维持在 98%，趋于一个稳定的数值，故实验选取 30 W 为适宜的雾化功率。

## 2.2 最佳反应条件下的超声波雾化磷矿浆脱硫效果

在吸收温度为 35 °C、固液比为 25:100、进气流量为 0.3  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 、雾化功率为 30 W 条件下进行实验。如图 7 所示，在最佳反应条件下，脱硫率为 100% 的反应时间持续 500 min，脱硫率  $\geq 90\%$  的反应时间可持续 620 min。与已有报道<sup>[38]</sup> 中没有加超声波雾化作用下磷矿浆催化氧化  $\text{SO}_2$  的实验结果对比，脱硫率维持在 100% 的反应时间明显延长 100 min。实验过程中，随着反应时间的增加，脱硫率逐渐下降。这是因为随着反应的进行，溶液 pH 逐渐下降，pH 的下降降低了  $\text{SO}_2$  在吸收液中的溶解度，从而进一步导致反应过程中脱硫率的下降。

## 2.3 最佳反应条件下反应脱硫效率及过程中吸收液 pH 的变化

在吸收温度为 35 °C、固液比为 25:100、进气流量为 0.3  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 、雾化功率为 30 W 的最佳条件下进行实验。由图 8 看出，反应过程中磷矿浆吸收液 pH 随反应时间的增加而逐渐降

表 2 正交实验结果  
Table 2 Result of orthogonal experiment

序号	(A)吸收温度/°C	(B)固液比	(C)进气流量/ ( $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ )	脱硫率/%
1	20	10:100	0.3	90.1
2	20	15:100	0.5	93.0
3	20	20:100	0.7	91.7
4	20	25:100	1.0	84.7
5	25	10:100	0.5	94.3
6	25	15:100	0.3	94.5
7	25	20:100	1.0	86.9
8	25	25:100	0.7	93.2
9	30	10:100	0.7	91.6
10	30	15:100	1.0	85.0
11	30	20:100	0.3	95.5
12	30	25:100	0.5	95.9
13	35	10:100	1.0	86.8
14	35	15:100	0.7	92.3
15	35	20:100	0.5	93.8
16	35	25:100	0.3	98.6
$K_1$	359.5	362.8	376	—
$K_2$	368.9	364.8	377	—
$K_3$	368	367.9	368.8	—
$K_4$	368.8	369.7	343.4	—
$k_1$	89.9	90.5	94	—
$k_2$	92.2	91.2	94.3	—
$k_3$	92	91.9	92.2	—
$k_4$	92.2	92.4	85.9	—
$R$	2.3	1.9	8.4	—

注：固液比为磷矿粉质量(g)与蒸馏水体积(mL)的比值。

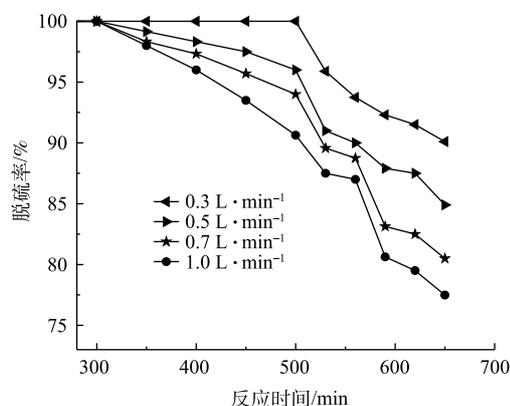


图 3 烟气流量对脱硫率的影响

Fig. 3 Effect of gas flow on desulfurization rate

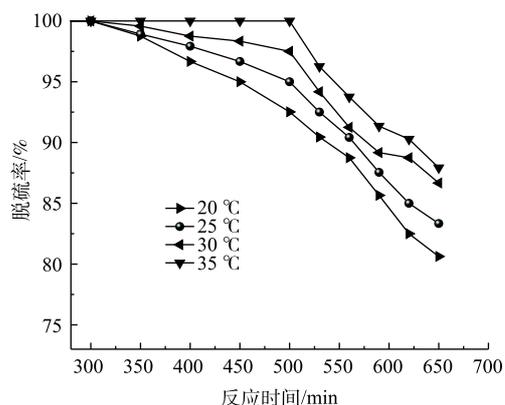


图4 吸收温度对脱硫率的影响

Fig. 4 Effect of absorption temperature on desulfurization rate

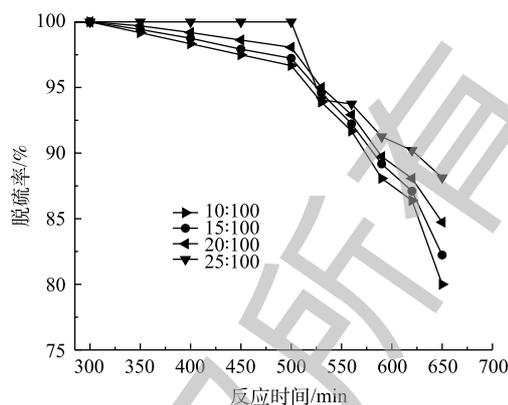


图5 固液比对脱硫率的影响

Fig. 5 Effect of solid-liquid ratio on desulfurization rate

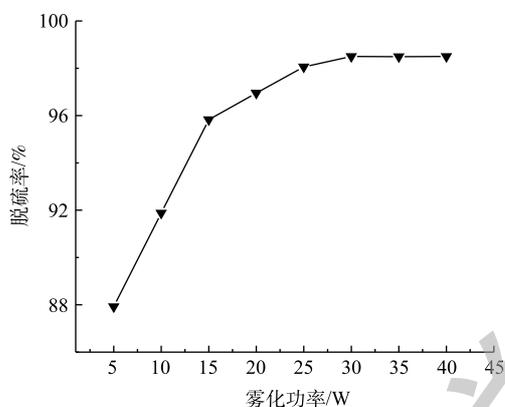


图6 雾化功率对脱硫率的影响

Fig. 6 Effect of atomization power on desulfurization rate

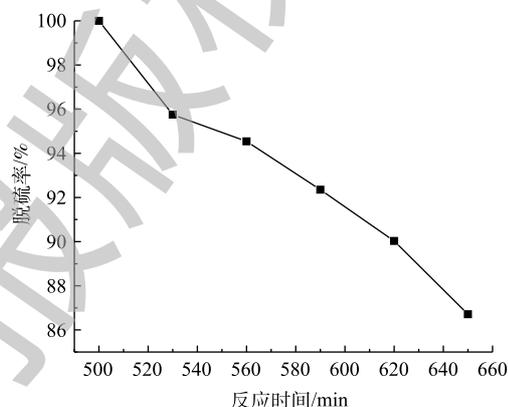


图7 最佳反应条件下的脱硫率

Fig. 7 Desulfurization rate under optimal reaction conditions

低, 脱硫率也逐渐下降。这是由于随着反应的进行, 不断生成  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 且生成的一部分  $\text{H}_2\text{SO}_4$  又与磷矿中的  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  反应生成  $\text{CO}_2$ <sup>[25]</sup>,  $\text{CO}_2$  易溶于水生成  $\text{H}_2\text{CO}_3$ 。另外, 磷矿粉中的  $\text{P}_2\text{O}_5$  能与热水反应生成磷酸, 导致吸收液的 pH 逐渐下降, 从而进一步导致了脱硫率的下降。

### 3 表征分析

将反应后的磷矿浆进行沉淀、沥水、烘干后得到矿粉, 对反应前后的矿粉进行 SEM、XRF 表征; 对反应前后的吸收液进行 ICP 和 IC 测定。

#### 3.1 SEM 表征

反应前和反应后矿粉的 SEM 如图 9 和图 10 所示。可以看出, 磷矿粉由不规则的块状颗粒堆叠而成, 反应前矿粉颗粒间距较小, 颗粒表面附着一层粗糙的絮状物, 与反应前矿粉相比, 反应后的矿粉颗粒表面明显光滑。一方面是由于反应过程中矿粉颗粒的溶解; 另一方面, 在反应过程中,  $\text{SO}_2$  通入磷矿浆中, 与  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{O}_2$  反应生成  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 生成的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  与磷矿中的  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

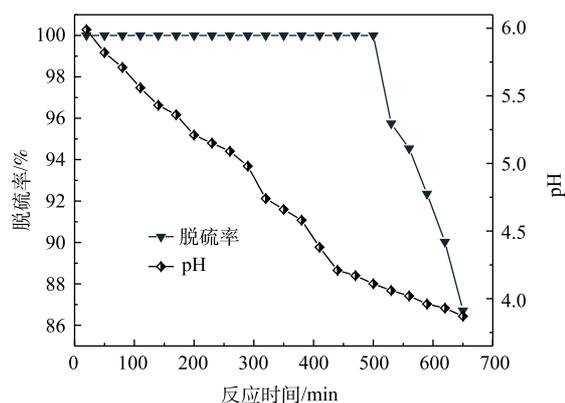
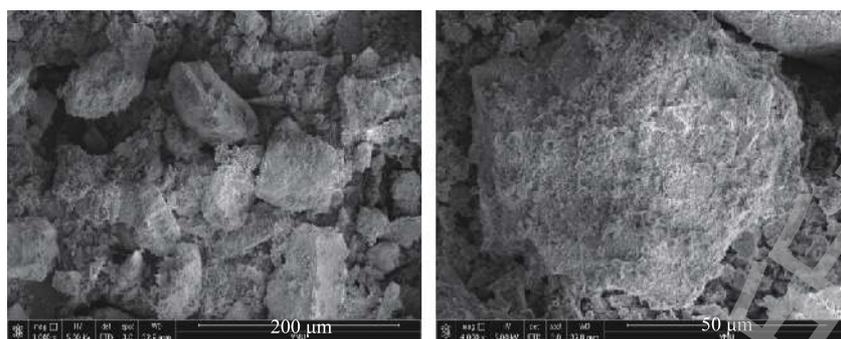


图8 脱硫率及吸收液 pH 随反应时间的变化

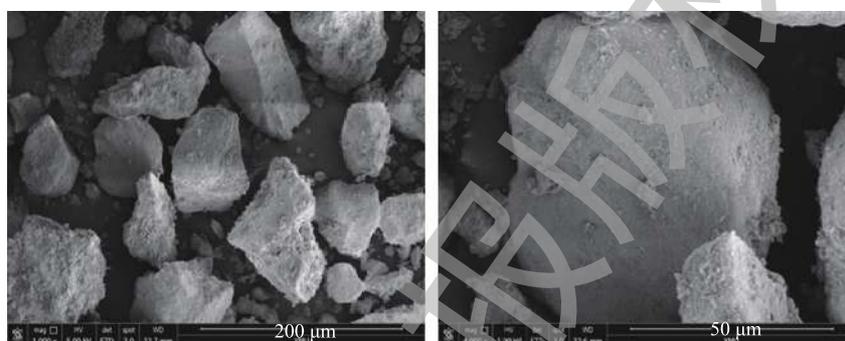
Fig. 8 Desulfurization rate and variation of pH of the solution with time on stream



(a) 放大1 000倍 (b) 放大4 000倍

图 9 反应前矿粉 SEM

Fig. 9 SEM images of phosphate rock before reaction

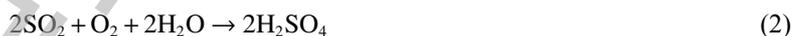


(a) 放大1 000倍 (b) 放大4 000倍

图 10 反应后矿粉 SEM

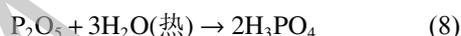
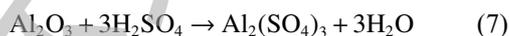
Fig. 10 SEM images of phosphate rock after reaction

反应生成了  $\text{CaSO}_4$ ，反应方程见式 (2) 和式 (3)。



### 3.2 XRF 表征

用 XRF 测反应前后磷矿成分，结果如表 3 所示。可以看出， $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在反应后含量都有所下降。 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  的减少是由于在反应过程中生成了  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，且生成的一部分  $\text{H}_2\text{SO}_4$  会与其发生反应； $\text{P}_2\text{O}_5$  的减少是由于  $\text{P}_2\text{O}_5$  能溶于水，与热水反应生成磷酸； $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量减少是由于生成的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  又与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  反应，反应方程见式 (4)~式 (8)。



### 3.3 反应前、后吸收液成分的测定

分别用 ICP、IC 对反应前、后的吸收液进行测定，反应前、后吸收液中的离子浓度如表 4 所示。可以看出，吸收液中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、

表 3 反应前后矿粉的成分(质量分数)

Table 3 Composition of phosphate rock before and after reaction(percentage of mass)

阶段	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	其他
反应前	58.075	23.517	14.269	1.583	1.579	0.977
反应后	57.689	23.451	13.783	1.566	1.520	1.991

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的浓度逐渐增大。这是由于实验过程中,随着反应的进行,生成了H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>与磷矿粉中的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>反应,生成了Fe<sup>3+</sup>;生成的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>与CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>发生反应,生成了MgSO<sub>4</sub>和CaSO<sub>4</sub>;CaSO<sub>4</sub>微溶于水,导致溶液中Ca<sup>2+</sup>浓度逐渐增加,MgSO<sub>4</sub>易溶于水,溶液中Mg<sup>2+</sup>浓度也会增加。由于HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>和SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的不稳定性,在溶液中易发生氧化,难以在吸收液中检测到HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>和SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>,这也是吸收液中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度逐渐增大的原因之一。反应方程见式(9)~式(16)。



表4 反应前、后吸收液的主要成分

Table 4 Main composition of the absorption liquid before and after the reaction

反应时间/h	Ca <sup>2+</sup> 浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )	Mg <sup>2+</sup> 浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )	Fe <sup>3+</sup> 浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )
0	431	240	0.68	689.5
2	445	278	0.83	697.8
4	526	314	0.91	688.8
6	728	436	1.05	744.7

## 4 结论

1) 本研究采用超声波雾化技术将磷矿浆转化为细小雾滴,使模拟烟气与雾化液滴充分接触发生反应,实现净化SO<sub>2</sub>的效果。与磷矿浆脱硫相比,超声波雾化磷矿浆的脱硫率维持在100%的反应时间增加110 min。

2) 超声波雾化磷矿浆催化氧化SO<sub>2</sub>在很大程度上受吸收温度、固液比、进气流量的影响,它们对脱硫率的影响顺序为R<sub>进气流量</sub> > R<sub>吸收温度</sub> > R<sub>固液比</sub>。进气流量越小,体系脱硫效果越好;吸收温度升高,固液比越大,体系脱硫效率增大。超声波雾化器功率为30 W时脱硫效果最好。随着反应的进行,吸收液pH逐渐降低。在SO<sub>2</sub>进气浓度为1 500 mg·m<sup>-3</sup>、氧含量为15%、进气流量为0.3 L·min<sup>-1</sup>、吸收温度为35 ℃、固液比为25:100、雾化功率为30 W的最佳条件下,超声波雾化磷矿浆催化氧化SO<sub>2</sub>脱硫率≥90%的反应时间可维持在620 min以上。

3) 从反应前、后磷矿粉的表征结果及吸收液成分的变化可知,随着反应的进行,矿粉表面逐渐变光滑,溶液中Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度逐渐增大。

## 参考文献

- [1] ZHONG Y, GAO X, HUO W, et al. A model for performance optimization of wet flue gas desulfurization systems of power plants[J]. *Fuel Processing Technology*, 2008, 89(11): 1025-1032.
- [2] HRASTEL I, GERBEC M, STERGARŠEK A. Technology optimization of wet flue gas desulfurization process[J]. *Chemical*

- Engineering & Technology, 2010, 30(2): 220-233.
- [3] 李春情, 马丽萍, 晏晓丹, 等. 脱硫石膏与碳酸铵反应过程及反应机理[J]. 环境工程学报, 2015, 9(7): 3441-3447.
- [4] WARYCH J, SZYMANOWSKI M. Optimum values of process parameters of the "wet limestone flue gas desulfurization system"[J]. Chemical Engineering & Technology, 2015, 25(4): 427-432.
- [5] 贾锋平, 王刚. 我国二氧化硫排放现状分析[J]. 宁波节能, 2017(5): 20-28.
- [6] 侯党社. 空气污染现状及咸阳市大气中SO<sub>2</sub>浓度变化研究[J]. 宝鸡文理学院学报(自然科学版), 2018, 38(2): 40-48.
- [7] 陈滑维, 蔡浩洋, 张阳. 我国部分地区大气污染现状及其分布特征[J]. 中国环境管理干部学院学报, 2017, 27(4): 68-72.
- [8] 桑绮, 乐园园, 徐晗. 火电厂大气污染物排放标准、现状及减排技术[J]. 浙江电力, 2011, 30(12): 42-46.
- [9] YE W Q, LI Y J, KONG L, et al. Feasibility of flue-gas desulfurization by manganese oxides[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(10): 3089-3094.
- [10] 唐杰林. 燃煤烟气脱硫脱硝技术研究进展[J]. 化工管理, 2016(32): 156-156.
- [11] 苗强. 燃煤脱硫技术研究现状及发展趋势[J]. 洁净煤技术, 2015, 21(2): 59-63.
- [12] 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): 412-417.
- [13] NOLAN P S, REDINGER K E, AMRHEIN G T, et al. Demonstration of additive use for enhanced mercury emissions control in wet FGD systems[J]. Fuel Processing Technology, 2004, 85(6): 587-600.
- [14] NYGAARD H G, KIIL S, JOHNSON J E, et al. Full-scale measurements of SO<sub>2</sub> gas phase concentrations and slurry compositions in a wet flue gas desulphurisation spray absorber[J]. Fuel, 2004, 83(9): 1151-1164.
- [15] BAO J, YANG L, YAN J. Experimental study on demercurization performance of wet flue gas desulfurization system[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2009, 27(11): 2242-2248.
- [16] CÓRDOB A, PATRICI A. Status of flue gas desulphurisation (FGD) systems from coal-fired power plants: Overview of the physic-chemical control processes of wet limestone FGDs[J]. Fuel, 2015, 144: 274-286.
- [17] GAO X, DING H L, DU Z, et al. Gas-liquid absorption reaction between (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> solution and SO<sub>2</sub> for ammonia-based wet flue gas desulfurization[J]. Applied Energy, 2010, 87(8): 2647-2651.
- [18] SHEN Z G, CHEN X, TONG M, et al. Studies on magnesium-based wet flue gas desulfurization process with oxidation inhibition of the byproduct[J]. Fuel, 2013, 105: 578-584.
- [19] ZHU J, YE S C, BAI J, et al. A concise algorithm for calculating absorption height in spray tower for wet limestone-gypsum flue gas desulfurization[J]. Fuel Processing Technology, 2015, 129: 15-23.
- [20] 左莉娜, 贺前锋, 刘德华. 湿法烟气脱硫技术研究进展[J]. 环境工程, 2013, 31(S1): 412-416.
- [21] 魏明俐, 杜延军, 刘松玉, 等. 磷矿粉稳定铅污染土的溶出特性研究[J]. 岩土工程学报, 2014, 36(4): 768-774.
- [22] 刘智安, 张知见, 刘启旺. 液相生化法烟气脱硫机理及动力学[J]. 应用基础与工程科学学报, 2011, 19(4): 644-652.
- [23] 王亮, 刘京春, 王力超, 等. 煤浆法烟气脱硫与Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>催化氧化脱硫工艺研究比较[J]. 科技信息, 2011(1): 30-30.
- [24] 贾丽娟, 张冬冬, 殷在飞, 等. 磷矿浆脱硫新技术及工业应用[J]. 磷肥与复肥, 2016, 31(3): 39-41.
- [25] NIE Y X, LI S, WU C J, et al. Efficient removal of SO<sub>2</sub> from flue gas with phosphate rock slurry and investigation of reaction mechanism[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57: 15138-15146.
- [26] 李剑, 张冬冬, 宁平, 等. 无机、有机添加剂对磷矿浆脱硫强化的影响[J]. 环境工程学报, 2018, 12(7): 150-157.
- [27] LIU J, ZHANG P, LIU P, et al. Endothelial adhesion of targeted microbubbles in both small and great vessels using ultrasound radiation force[J]. Molecular Imaging, 2011, 11(1): 58-66.

- [28] 曾意翔. 超声波技术应用现状浅析[J]. *技术与市场*, 2015, 22(11): 144-144.
- [29] BHASARKAR J B, CHAKMA S, MOHOLKAR V S. Investigations in physical mechanism of the oxidative desulfurization process assisted simultaneously by phase transfer agent and ultrasound[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2015, 24: 98-106.
- [30] 赵洪英, 蔡乐才. 超声波雾化器雾滴飞行时间的分析[J]. *四川理工学院学报(自然科学版)*, 2010, 23(1): 88-90.
- [31] 张文俊, 武明亮, 郭丽潇, 等. 超声雾化频率与雾化粒径关系的实验研究[J]. *压电与声光*, 2013, 35(6): 886-888.
- [32] 黄晖, 姚熹, 汪敏强, 等. 超声雾化系统的雾化性能测试[J]. *压电与声光*, 2004, 26(1): 62-64.
- [33] MESSING G L, ZHANG S, JAYANTHI G V. Ceramic powder synthesis by spray pyrolysis[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 76(11): 2707-2726.
- [34] PATIL P S. Versatility of chemical spray pyrolysis technique[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 1999, 59(3): 185-198.
- [35] 沈耀亚, 赵德智, 许凤军. 功率超声在化工领域中的应用现状和发展趋势措施[J]. *现代化工*, 2000, 20(10): 14-18.
- [36] CAMARA C G, HOPKINS S D, SUSLICK K S. Upper bound for neutron emission from sonoluminescing bubbles in deuterated acetone[J]. *Physical Review Letters*, 2007, 98(6): 1-4.
- [37] CABANAS-POLO S, SUSLICK K S, SANCHEZ-HERENCIA A J. Effect of reaction conditions on size and morphology of ultrasonically prepared Ni(OH)<sub>2</sub> powders[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2011, 18(4): 901-906.
- [38] 刘卉卉. 低浓度SO<sub>2</sub>磷矿浆液相催化氧化净化研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2005.

(本文编辑: 郑晓梅, 张利田)

## Analysis on influence of ultrasonic atomization technology on desulfurization enhancement of phosphate rock slurry

YAO Mei<sup>1</sup>, WANG Fang<sup>1</sup>, LI Rui<sup>1</sup>, LI Zizhen<sup>1</sup>, GAO Jiyun<sup>1</sup>, LIU Chenhui<sup>1</sup>, LIU Tiancheng<sup>1</sup>, NING Ping<sup>2</sup>, JIA Lijuan<sup>1,\*</sup>

1. Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Mineral Resources in Ethnic Regions, Key Laboratory of Resource Clean Conversion in Ethnic Regions, Education Department of Yunnan, School of Chemistry and Environment, Yunnan Minzu University, Kunming 650500, China

2. College of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China

\*Corresponding author, E-mail: leegyerkm@163.com

**Abstract** In order to strengthen the wet desulfurization technology of phosphate rock slurry, the ultrasonic atomization technology was applied to the desulfurization of phosphate rock slurry. Then the effects of absorption temperature, intake flow rate, solid-liquid ratio, atomization power and pH on the desulfurization efficiency were investigated. The result showed that under the optimum conditions as follows: SO<sub>2</sub> intake concentration of 1 500 mg·m<sup>-3</sup>, 15% O<sub>2</sub> in the simulated flue gas was, intake flow rate of 0.3 L·min<sup>-1</sup>, absorption temperature of 35 °C, solid-liquid ratio of 25:100 and atomization power of 30 W, the reaction time with the removal efficiency higher than 90% could maintained longer than 620 min. After analyzing the phosphate rock and the absorption liquid before and after the reaction, the changes of some ions and elements during the reaction process were determined. The technology is simple and convenient to operate and has high SO<sub>2</sub> purification efficiency, its raw materials are cheap and available, and it can produce the by-product of phosphate fertilizer, which will facilitate the implement of SO<sub>2</sub> purification in flue gas and resource utilization of phosphate rock.

**Keywords** phosphorus rock slurry; catalytic oxidation; ultrasonic atomization; desulfurization