

大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201803117 中图分类号 X701 文献标识码 A

李创, 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): 1996-2003.

LI Chuang, ZHANG Dongdong, NING Ping, et al. Effects of inorganic and organic additives on desulfurization of phosphate ore slurry [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(7): 1996-2003.

无机、有机添加剂对磷矿浆脱硫强化的影响

李创, 张冬冬*, 宁平, 王思鼎, 吴琼, 李石雷, 张慧芳, 李鹏毅

昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明 650500

第一作者: 李创 (1994—), 男, 硕士研究生, 研究方向: 烟气脱硫. E-mail: 2536489809@qq.com

* 通信作者, E-mail: zddkmust@163.com

摘 要 为了对磷矿浆湿法脱硫技术进行强化, 研究了添加剂种类、添加剂的比例、 SO_2 进口浓度对磷矿浆脱硫的影响。结果表明: 在矿浆固液比为 5%、反应温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 、气体流量为 0.3 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 、添加剂比例为 2%、 O_2 含量为 5% 的实验条件下, 处理 SO_2 浓度为 3 000 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 反应 120 min 时, 可得出最佳硝酸盐添加剂为硝酸铁、最佳金属氧化物添加剂为二氧化锰, 最佳有机添加剂为己二酸, 硝酸铁、二氧化锰、己二酸的最佳添加比例分别为 4%、6%、2%。在以上 3 种添加剂的最佳添加比例条件下, 选取不同浓度的 SO_2 进行实验, 反应 120 min 时, 二氧化锰对磷矿浆的强化脱硫效果最好, 硝酸铁对磷矿浆的强化脱硫效果次之, 而己二酸对磷矿浆的强化脱硫效果最差, 它的波动较大。

关键词 无机添加剂; 有机添加剂; 磷矿浆; 强化脱硫

在湿法烟气脱硫系统中, 添加剂可以提高脱硫系统的脱硫效率^[1]。国内外学者对湿法烟气脱硫 (WFGD) 系统进行大量研究, 研究表明, 在湿法烟气脱硫系统中加入适量的添加剂, 能进一步促进石灰石的溶解, 增强 SO_2 的吸收, 提高脱硫副产物的品质, 提高脱硫效率和脱硫添加剂的利用率, 进而降低运行成本^[2-3]。在不改造现有设备前提下, 加入脱硫添加剂有利于增强液相传质, 提高脱硫效率和脱硫剂的利用率^[4], 并能防止脱硫系统结垢, 很大程度上缓冲浆液池中 pH 的波动, 增强脱硫系统的稳定性, 最终提高脱硫系统运行的可靠性^[5-8]。脱硫添加剂主要分为无机添加剂、有机添加剂、复合添加剂^[9]。无机添加剂主要包括金属氧化物、硫酸盐、硝酸铁等, 如氧化锰、氧化锌、硫酸镁、硝酸铁等。有机添加剂多为有机酸或有机酸盐, 如己二酸、柠檬酸及含羧基类盐等。研究人员^[10]对硫酸铝添加剂提高烟气脱硫效率的能力进行研究, 发现硫酸铝可提高脱硫浆液的停留能力, 促进 SO_2 的吸收。韩玉霞等^[11]在湍球塔设备上, 选用柠檬酸、己二酸、甲酸、苯甲酸 4 种添加剂对石灰石-石膏法烟气脱硫进行研究, 研究结果表明, 浓度为 5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的己二酸对石灰石脱硫过程的强化作用最好, 脱硫效率最高为 96.2%。薛娟琴等^[12]利用柠檬酸盐法进行烟气脱硫, 研究分析柠檬酸盐溶液吸收 SO_2 的过程中形成的柠檬酸-柠檬酸钠-亚硫酸多元缓冲体系, 采用柠檬酸盐对低浓度 SO_2 吸收, 由于柠檬酸根的络合缓冲能力, 当 pH 为 4.5~5.5 时, 柠檬酸盐溶液的缓冲能力最好。张三虎等^[13]在湍球塔设备上进行石灰石-石膏法脱硫实验, 在石灰石浆液中加入己二酸后, 实验过程中最高脱硫效率比不加己二酸情况下高 39.7%。

磷矿浆湿法脱硫是一种新型的脱硫方法, 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。磷矿浆湿法脱硫以矿浆为吸收剂, 磷矿中过渡金属铁离子为

收稿日期: 2018-03-15; 录用日期: 2018-04-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21507050); 国家重点研发计划项目 (2017YFC0210504); 昆明理工大学分析测试基金资助项目 (2017M20162107024)

催化剂, 利用烟气中的剩余氧, 将溶液中亚硫酸催化氧化为硫酸, 不断增加溶液的硫容量和吸收烟气中 SO_2 的能力, 同时生成的硫酸与磷矿进一步发生化学反应, 让 SO_2 得到资源化利用^[14-15]。该法不足之处是在工业化应用的过程中, 脱硫系统不稳定, 在磷矿浆脱硫系统中加入添加剂, 可缓冲矿浆的 pH, 提高磷矿的利用率, 增加脱硫系统的稳定性, 进而提高 SO_2 的去除率。因此, 在不对脱硫装置进行较大改造的情况下, 使用脱硫添加剂来提高脱硫系统的脱硫效率是很好的方法。目前, 人们对无机添加剂和有机添加剂研究较多, 但不同研究者对同一种添加剂应用于不同的烟气脱硫装置其结果也不尽相同。

为了研究添加剂在磷矿浆法脱硫系统中的强化效果, 在实验室进行小试实验, 选取几种硝酸盐、金属氧化物、有机添加剂进行实验, 考察不同添加剂添加量、 SO_2 浓度等因素对磷矿浆脱硫的影响, 以期得到最佳的脱硫添加剂配方, 为实现工业化应用奠定实验基础。

1 实验部分

1.1 实验材料

本研究的磷矿取自云南磷化集团, 磷矿组分见表 1。

本实验所用的化学试剂有: 硝酸铁、硝酸钙、硝酸锌、二氧化锰、三氧化二铁、己二酸、SDS (十二烷基硫酸钠)、SDBS (十二烷基苯磺酸钠)、柠檬酸、柠檬酸钠等, 上述试剂主要来自西陇化工股份有限公司和天津市风船化学试剂科技有限公司, 纯度为分析纯级。

1.2 实验过程

磷矿浆脱硫实验室小试流程如图 1 所示。实验以钢瓶中的 SO_2 及 O_2 混匀得到模拟工业 SO_2 烟气, 由于 SO_2 会与 O_2 发生缓慢氧化反应, 因此, 要现配现用所需浓度的模拟工业 SO_2 烟气^[16-17]。实验的集热式恒温磁力搅拌器温度控制为 $25\text{ }^\circ\text{C}$, 反应器中矿浆固液比为 5%, 磷矿浆用量 20 mL, 模拟烟气流量控制在 $0.3\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 反应前烟气中 O_2 含量维持在 5%。

表 1 磷矿组分

Table 1 Phosphate rock components %

P_2O_5	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	F
27.46	42.63	1.05	1.19	1.74	18.46	2.75

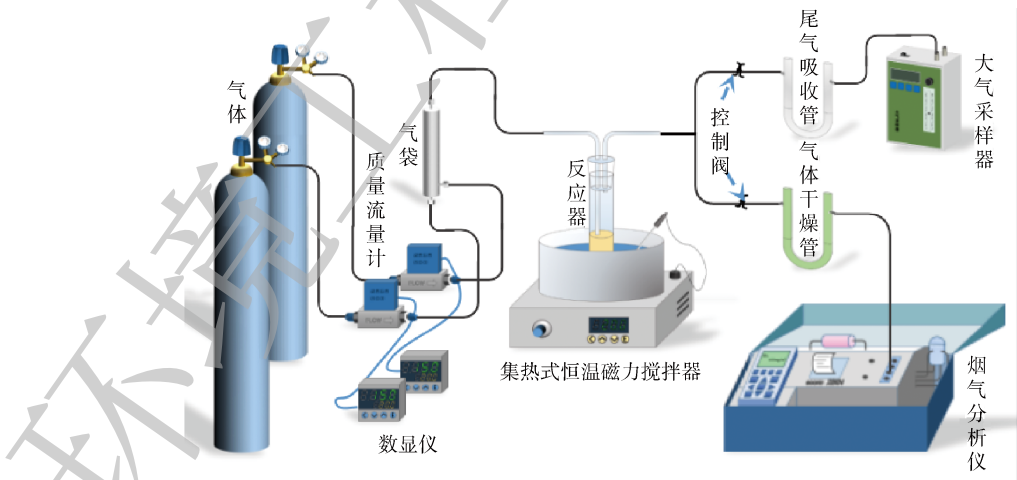


图 1 磷矿浆脱硫实验室小试流程图
Fig. 1 Laboratory test flow chart of desulfurization by phosphate ore slurry

实验在通风橱中进行, 反应体系以大气采样器为动力, 模拟烟气经由质量流量计进入反应器, 在反应器中加入添加剂, 采用集热式恒温磁力搅拌器使得反应体系溶液混合, 让添加剂在其中充分

混匀，并在反应器中进行脱硫反应一段时间后，通过集气袋收集。浆液 pH 由 pH 计测量，进出口的 SO₂ 浓度用烟气分析仪测出并作记录，同时计算 SO₂ 的去除效率，反应后尾气则经碱液吸收后排放。SO₂ 去除效率计算公式如下：

$$\eta = (C_0 - C_1) / C_0 \times 100\% \tag{1}$$

式中：η 为脱硫效率，%；C₀ 和 C₁ 分别为进口和出口 SO₂ 烟气浓度，mg·m⁻³。

2 结果与讨论

2.1 不同添加剂强化磷矿浆脱硫对脱硫效率的影响分析

磷矿中含有较多的金属离子，由于金属离子有一定的催化氧化作用，它的存在可促进 SO₂ 吸收。另外，有机酸可强化 H⁺ 的传递，缓冲磷矿浆液的 pH，促进 SO₂ 的溶解，加速 SO₂ 的化学吸收，从而提高脱硫效率。因此，实验选取不同硝酸盐添加剂、不同金属氧化物添加剂、不同有机添加剂进行筛选实验研究，实验模拟处理 SO₂ 烟气浓度为 3 000 mg·m⁻³。

2.1.1 不同硝酸盐添加剂强化磷矿浆脱硫下脱硫效率随反应时间的变化规律

选取硝酸铁、硝酸钙、硝酸锌作为磷矿浆脱硫添加剂进行实验研究，实验结果如图 2 所示。从图 2 可看出，实验加入比例为 2% 的硝酸铁、硝酸钙、硝酸锌，在反应时间达 120 min 时，脱硫效率从高到低依次为硝酸铁 > 硝酸钙 > 硝酸锌，虽然 3 种硝酸盐都对磷矿浆脱硫强化有促进，但硝酸铁强化效果最好，脱硫效率达 95%，比不加添加剂条件下提高了 35%，由于铁离子溶解后，在酸性溶液中很容易被通入的 O₂ 氧化，铁离子又可以把 SO₃²⁻ 氧化成 SO₄²⁻ [18]，如此反复，铁离子对磷矿浆脱硫起到很好的催化氧化作用。当 SO₂ 进入脱硫系统后，被磷矿浆吸收产生 SO₄²⁻，系统中的硝酸钙电离产生 Ca²⁺，接着 Ca²⁺ 会跟 SO₄²⁻ 反应生成硫酸钙，适量的 Ca²⁺ 对磷矿浆脱硫有一定的促进作用，但是过多的 Ca²⁺ 加入使得磷矿中一些物质表面的物理化学过程发生改变，不利于反应的进行。比例为 2% 的硝酸锌反应 120 min 后的强化效果最差，由于 Zn²⁺ 的催化活性较低，反应后浆液的 pH 变小 [19]，导致催化氧化反应变慢。因此，对于磷矿浆脱硫系统，最佳硝酸盐添加剂为硝酸铁。

2.1.2 不同金属氧化物添加剂强化磷矿浆脱硫下脱硫效率随反应时间的变化规律

选取三氧化二铁、氧化锌、二氧化锰作为磷矿浆脱硫添加剂进行实验研究，由于有些金属氧化物有一定的氧化性，能促进磷矿对 SO₂ 的吸收，实验结果如图 3 所示。

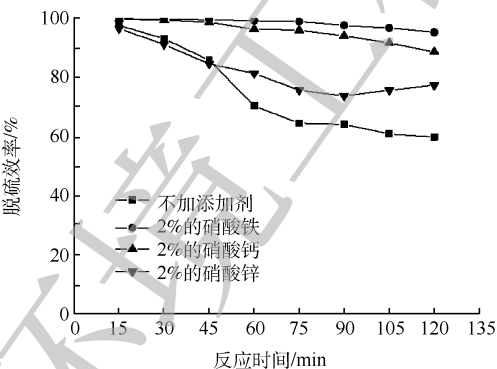


图 2 不同硝酸盐添加剂对磷矿浆脱硫的影响
Fig. 2 Effect of different nitrate additives on desulfurization by phosphate ore slurry

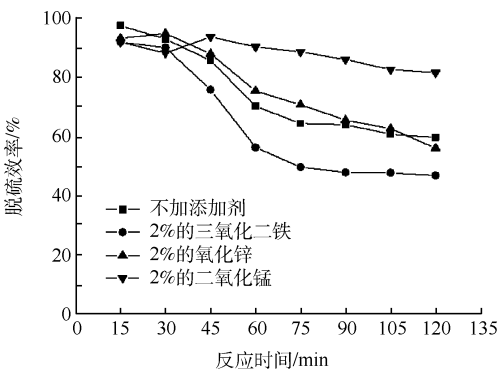


图 3 不同金属氧化物添加剂对磷矿浆脱硫的影响
Fig. 3 Effect of different metal oxide additives on desulfurization by phosphate ore slurry

从图 3 可看出，实验加入比例为 2% 的三氧化二铁、氧化锌、二氧化锰，在反应时间达 120 min 时，脱硫效率从高到低依次为二氧化锰 > 氧化锌 > 三氧化二铁，其中二氧化锰强化下脱硫效率最好，脱硫效率达 82%，比不加添加剂条件下提高 22%，过渡金属 Mn²⁺ 对磷矿浆脱硫的催化氧化作用较

好, 二氧化锰是强氧化剂, 在酸性溶液中具有较强的氧化性, 而 SO_2 在水溶液中具有较强的还原性, 用二氧化锰矿浆来吸收工业废气中的 SO_2 , 会发生比较完全的氧化还原反应^[20]。由于磷矿浆自身含有一些过渡金属离子, 再加入氧化锌到反应系统后, 对磷矿浆脱硫有一定的作用, 氧化锌对烟气中的 SO_2 有较强的行业针对性, 在锌冶炼行业中得到应用, 氧化锌与 SO_2 反应生成亚硫酸锌, 通过通入空气将亚硫酸锌和亚硫酸氢锌氧化为硫酸锌^[21]。三氧化二铁的效果最差, 由于 2% 的比例下, 三氧化二铁的催化氧化活性不太好, 使得 Fe^{2+} 被 O_2 氧化成 Fe^{3+} 的速率慢, 最终导致 S^{4+} 转化为 S^{6+} 的效率降低, 一个具有催化氧化活性的过渡金属离子, 必须能够达到充分高的价态从 S^{4+} 中夺取电子, 然后产生活跃的中介质, 中介质又促进催化氧化反应^[22]。综合考虑, 对磷矿浆脱硫系统而言, 最佳的金属氧化物添加剂为二氧化锰。

2.1.3 不同有机添加剂强化磷矿浆脱硫下脱硫效率随反应时间的变化规律

选取柠檬酸、SDS、SDBS、己二酸、柠檬酸钠作为磷矿浆脱硫添加剂进行实验研究, 实验结果如图 4 所示。

从图 4 可看出, 实验加入比例为 2% 的柠檬酸、SDS、SDBS、己二酸、柠檬酸钠, 在反应时间达 120 min 时, 己二酸的脱硫效率最高, 达 90% 以上, 比不加添加剂条件下提高约 33%, 己二酸降低磷矿浆液中气-液、固-液界面的传质阻力, 减缓磷矿浆液 pH 的波动, 提高磷矿浆液的传质动力, 从而达到强化脱硫的目的, 这与张三虎等^[13]、吕太等^[23]的研究结果类似。柠檬酸钠的强化作用次之, 比不加添加剂条件下提高约 17%, SO_2 在溶液中化合形成亚硫酸, 亚硫酸根和柠檬酸钠电离产生的柠檬酸根构成多元缓冲溶液体系, 增加 SO_2 的吸收容量^[24]。柠檬酸和表面活性剂 SDS、SDBS 对磷矿浆的强化作用不好, 当反应到 120 min 时, 脱硫效率变得更差, 可能是由于该反应条件下, 柠檬酸电离作用差, 产生的柠檬酸根更少, 另外对高浓度 SO_2 的吸收, 柠檬酸的络合吸收能力不明显。而加入表面活性剂 SDS、SDBS 后对矿浆脱硫系统的强化效果也不明显, 表面活性剂作为添加剂对湿法烟气脱硫的作用是复杂的, 本实验与蔡伟建等^[25]研究表面活性剂可大幅度提高 SO_2 吸收效果的实验结果有差异, 部分原因是在磷矿脱硫反应体系中, 表面活性剂没有改善浆液的化学性质, 表面张力也没有减小。对于磷矿浆脱硫系统, 综合考虑最佳的有机添加剂是己二酸。

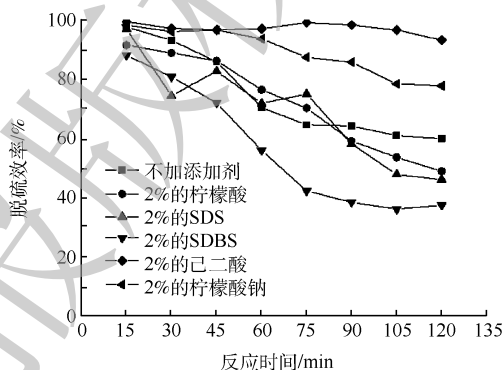


图 4 不同有机添加剂对磷矿浆脱硫的影响

Fig. 4 Effect of different organic additives on desulfurization by phosphate ore slurry

2.2 不同添加比例的添加剂对磷矿浆脱硫的影响

实验分别选取添加比例为 2%、4%、6%、8%、10% 的硝酸铁添加剂、二氧化锰添加剂、己二酸添加剂进行研究, 实验模拟处理 SO_2 烟气浓度为 $3\,000\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

2.2.1 不同添加比例的硝酸铁添加剂对磷矿浆脱硫的影响

实验选取添加比例分别为 2%、4%、6%、8%、10% 的硝酸铁, 实验结果如图 5 所示。从图 5 可看出, 随着反应的进行, 分别加入比例为 2%、4%、6%、8%、10% 的硝酸铁情况下, 当反应 120 min 时, 磷矿浆脱硫系统的脱硫效率分别为 95.33%、100%、94.73%、98.73%、97.07%, 可以看出, 反应 120 min 时, 加入不同比例的硝酸铁后磷矿浆脱硫系统的脱硫效率远高于不加条件下的脱硫效率, 其中当加入 4% 的硝酸铁后, 脱硫效率达到 100%, 而其他比例下脱硫效率也较好, 都基本达 95% 以上, 由于硝酸铁中有铁离子的存在, 而磷矿中本身也存在铁离子, 使得催化氧化反应效

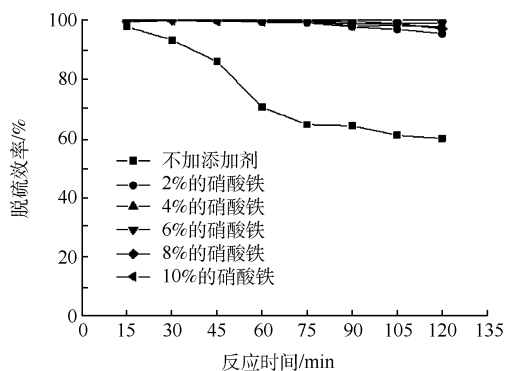


图5 不同比例的硝酸铁对磷矿浆脱硫的影响

Fig. 5 Effect of different proportion of ferric nitrate on desulfurization by phosphate ore slurry

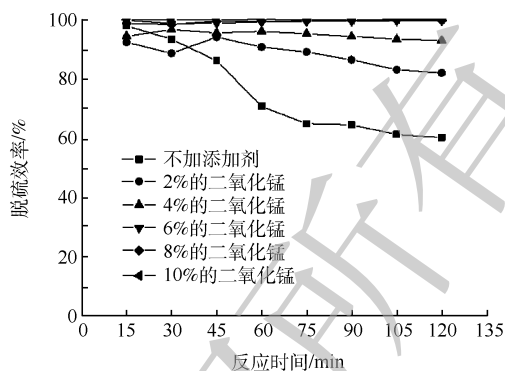


图6 不同比例的二氧化锰对磷矿浆脱硫的影响

Fig. 6 Effect of different proportion of manganese dioxide on desulfurization by phosphate ore slurry

率更高,但并非是铁离子比例越大越好^[26]。因此,考虑到既提高脱硫效率又能减少浪费,对磷矿浆脱硫系统而言,硝酸铁的最佳添加比例为4%。

2.2.2 不同添加比例的二氧化锰添加剂对磷矿浆脱硫的影响

实验选取添加比例分别为2%、4%、6%、8%、10%的二氧化锰,实验结果如图6所示。

从图6可看出,随着反应的进行,分别加入比例为2%、4%、6%、8%、10%的二氧化锰情况下,当反应120 min时,磷矿浆脱硫系统的脱硫效率分别为81.77%、92.77%、99.5%、99.5%、99.9%。加入10%的二氧化锰情况下磷矿浆脱硫系统的脱硫效率最好,脱硫效率高达到99.9%,比不加二氧化锰情况下脱硫效率提高39.9%,可以看出,随着二氧化锰的加入比例增加, Mn^{2+} 浓度也就越大,氧化效率越高,磷矿浆脱硫系统的脱硫效率也在提高,但6%~10%的添加比例下脱硫效率基本维持在同一水平,这与沈迪新等^[27]的研究结果很类似。由于 Mn^{2+} 本身就有很好的催化氧化能力,磷矿浆本身存在铁离子与加入的 Mn^{2+} 产生协同效应,进一步促进 SO_2 的催化氧化反应,所以脱硫效果很好。因此,对磷矿浆脱硫系统而言,结合经济方面考虑,二氧化锰的最佳添加比例为6%。

2.2.3 不同添加比例的己二酸对磷矿浆脱硫的影响

实验选取添加比例分别为2%、4%、6%、8%、10%的己二酸,实验结果如图7所示。

从图7可看出,随着反应的进行,几种添加比例条件下,磷矿浆脱硫系统的脱硫效率都有所下降。分别加入比例为2%、4%、6%、8%、10%的己二酸情况下,当反应120 min时,磷矿浆脱硫系统的脱硫效率分别为93.27%、73.87%、89.27%、80.4%、92.6%,说明己二酸强化下提高磷矿浆脱硫系统的脱硫效率。但是随着己二酸的添加比例增加,脱硫效率并没有提高,由于选取的磷矿成分较复杂,其中含有金属离子,金属离子溶解后与己二酸发生络合反应,使己二酸的强化作用下降,随着己二酸的浓度提高,过量的己二酸又起到一定的强化作用,从而在己二酸的添加比例较高时又有较好的强化效果,吴忠标等^[28]研究不同己二酸添加比例对湿法脱硫的影响,实验表明当己二酸超过某个添加比例时,脱硫系统的脱硫效率提高并不明显,实验结果与本实验的相似。所以,综合考

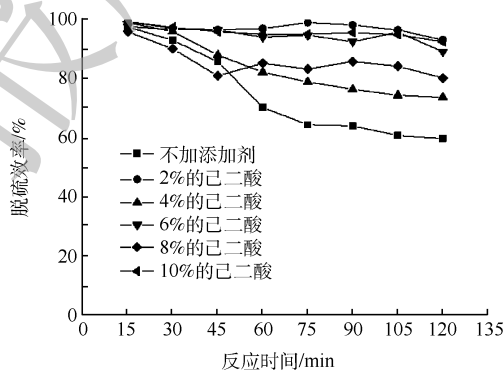


图7 不同比例的己二酸对磷矿浆脱硫的影响

Fig. 7 Effect of different proportion of adipic acid on desulfurization by phosphate ore slurry

考虑己二酸的最佳添加比例为 2%。

2.3 不同进口浓度的 SO₂ 对最佳添加剂强化磷矿浆脱硫的影响

根据前期实验, 选取硝酸铁、二氧化锰、己二酸添加剂的最佳添加比例进行实验研究, 最佳添加比例分别为 4%、6%、2%。实验结果如图 8 所示。模拟处理 SO₂ 烟气浓度分别为 2 000、2 500、3 000 和 3 500 mg·m⁻³。

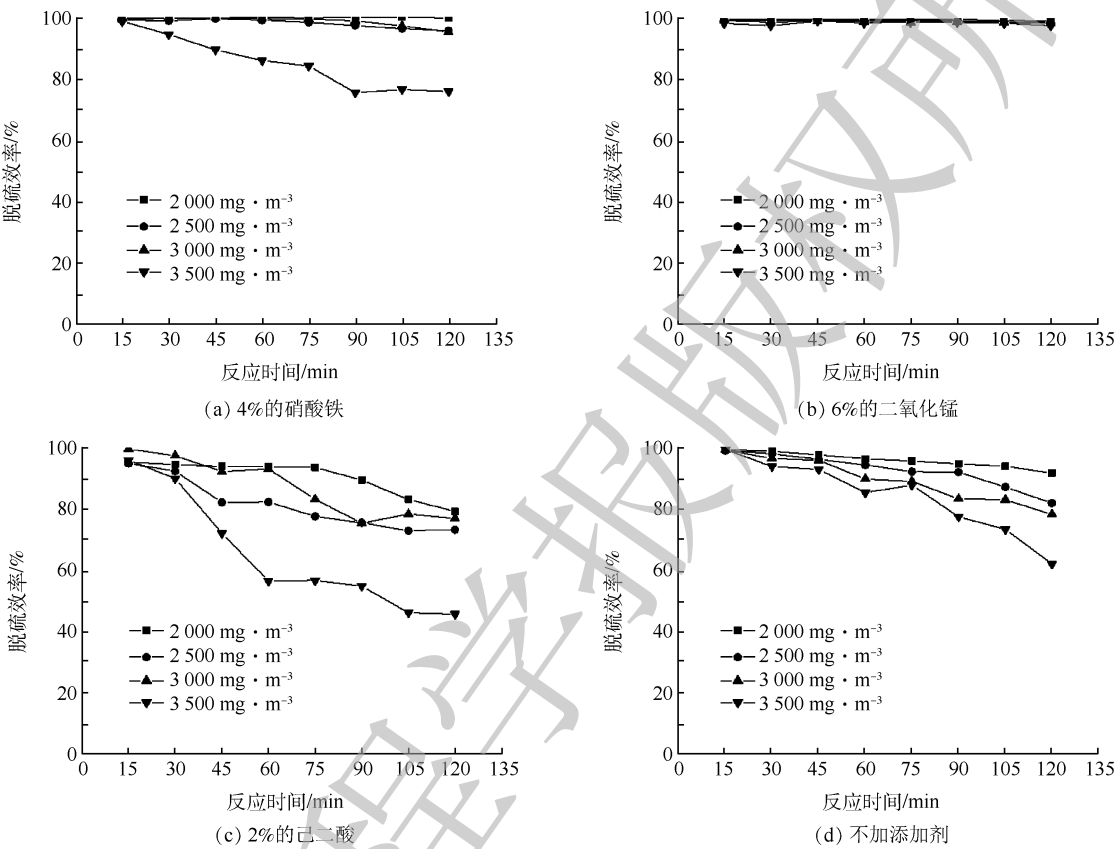


图 8 不同 SO₂ 浓度对磷矿浆脱硫的影响
Fig. 8 Effect of different SO₂ concentration on desulphurization by phosphate ore slurry

从图 8 可看出, 如果单从化学反应的角度考虑, 增加反应物浓度, 应该加快反应的速度, 有利于反应向正方向进行^[29], 但实验发现, 随着入口烟气中 SO₂ 浓度的升高, 脱硫率都有下降。SO₂ 浓度分别为 2 000、2 500、3 000 mg·m⁻³ 时, 添加比例为 4% 的硝酸铁, 对磷矿浆强化脱硫效果都较好, 反应 120 min 时, 脱硫效率均达 90% 以上, 而 SO₂ 浓度为 3 500 mg·m⁻³ 时, 脱硫效率约为 76%, 这与不加时的效果相似, 分析原因是硝酸铁水解使溶液显酸性, 不利于 SO₂ 的溶解, 因此 SO₂ 浓度高时, 所溶解的 SO₂ 比例降低, 使得脱硫效率降低。添加比例为 6% 的二氧化锰, 在选取的几个 SO₂ 浓度条件下, 对磷矿浆强化脱硫效果都很好, 反应 120 min 时, 脱硫效率达 97% 以上。添加比例为 2% 的己二酸, 它对磷矿浆强化脱硫效果整体上没有硝酸铁好, SO₂ 浓度分别为 2 000、2 500、3 000 mg·m⁻³, 反应 120 min 时, 脱硫效率均达 73% 以上, 而 SO₂ 浓度增加到 3 500 mg·m⁻³ 时, 脱硫效率约为 46%, 己二酸是二元有机酸, 在溶液中容易电离产生 H⁺, 较低添加比例的己二酸虽然能促进反应系统中 SO₂ 的吸收, 但随着 SO₂ 浓度增加, 己二酸的强化作用不不明显。不加添加剂时, 磷矿浆中存在的一些金属离子对 4 种 SO₂ 浓度都有一定吸收作用, 总体上随着 SO₂ 浓度的增加, 磷矿浆对 SO₂ 的吸收效率逐渐下降, 但波动不大。

总之, SO₂ 浓度分别为 2 000、2 500、3 000 和 3 500 mg·m⁻³, 在 4 种添加剂的最佳添加浓度条件

下,二氧化锰对磷矿浆的强化脱硫效果最好。而硝酸铁、己二酸2种添加剂在 SO_2 浓度分别为2 000、2 500、3 000 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 时,硝酸铁对磷矿浆的强化脱硫效果更好,脱硫效率都能达90%以上,而己二酸强化下脱硫效率约为73%,当 SO_2 浓度为3 500 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 时,二氧化锰的强化脱硫效率约为97%,硝酸铁对磷矿浆的强化脱硫效果为76%,而己二酸强化下脱硫效率约为46%。

3 结论

1) 在矿浆固液比为5%、反应温度为25℃、气体流量为0.3 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 、添加剂添加比例为2%的实验条件下,处理 SO_2 烟气浓度为3 000 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$,可以得出最佳硝酸盐添加剂是硝酸铁,最佳金属氧化物添加剂是二氧化锰,最佳有机添加剂是己二酸。

2) 对不同浓度的硝酸盐添加剂、金属氧化物添加剂、有机添加剂进行实验。实验表明,硝酸铁、二氧化锰、己二酸的最佳添加比例分别为4%、6%、2%,后续可以用最佳添加比例进行实验分析。

3) 根据前期实验分析,以硝酸铁、二氧化锰、己二酸添加剂的最佳添加比例进行实验研究,并选取 SO_2 烟气浓度分别为2 000、2 500、3 000和3 500 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。实验表明,选取不同浓度的 SO_2 进行实验,反应120 min时,二氧化锰对磷矿浆的强化脱硫效果最好,硝酸铁对磷矿浆的强化脱硫效果次之,而己二酸对磷矿浆的强化脱硫效果最差。不加添加剂时,随着 SO_2 浓度的增加,磷矿浆对 SO_2 的吸收效率逐渐下降,但波动不大。后期实验中,应该对不同种类的添加剂进行复合添加,进而分析复合添加剂对磷矿浆脱硫的强化作用,为工业化应用奠定一些实验基础。

参考文献

- [1] 张卫峰. 石灰石湿法烟气脱硫中添加剂的研究[D]. 保定: 华北电力大学, 2013.
- [2] DIRK E, LUEKAS M. A heat and mass transfer model for simulation of the wet limestone flue gas scrubbing process[J]. Chemical Engineering Technology, 1998, 21(1): 56-60. DOI:10.1002/(SICI)1521-4125(199801)21:1<56::AID-CEAT56>3.0.CO;2-9.
- [3] 燕中凯, 刘媛, 岳涛, 等. 我国烟气脱硫工艺选择及技术发展展望[J]. 环境工程, 2013, 31(6): 58-61.
- [4] 展锦程, 张琳, 龚坤, 等. 石灰石-石膏脱硫系统增效节能添加剂开发及应用[J]. 电力科技与环保, 2016, 32(1): 42-44.
- [5] 王惠挺, 张涌新, 高翔, 等. 添加剂强化钙基湿法烟气脱硫的试验研究[J]. 浙江大学学报(工学版), 2014, 48(1): 50-55.
- [6] WARYCH J, SZYMANOWAKI M. Model of the wet limestone flue gas desulfurization process for cost optimization[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, 40(12): 2597-2605. DOI:10.1021/ie0005708.
- [7] NIMMO W, PATSIAS A A, HALL W J, et al. Characterization of a process for the in-furnace reduction of NO_x , SO_2 , and HCl by carboxylic salts of calcium[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44(12): 4484-4494. DOI:10.1021/ie0501780.
- [8] 孙文寿, 吴忠标, 谭天恩. 烟气脱硫过程中添加剂对石灰石的促溶作用[J]. 中国环境科学, 2002, 22(4): 305-308.
- [9] 胡金榜, 胡玲玲, 段振亚, 等. 湿法烟气脱硫添加剂研究进展[J]. 化学工业与工程, 2005, 22(6): 456-460.
- [10] OCHOA G R, DÍAZ-SOMOANO M, LÓPEZ A, et al. Effect of adding aluminum salts to FGD systems upon the stabilization of mercury[J]. Fuel, 2012, 96: 568-571. DOI:10.1016/j.fuel.2012.01.054.
- [11] 韩玉霞, 王乃光, 李鑫, 等. 有机酸添加剂强化石灰石湿法烟气脱硫过程的实验研究[J]. 动力工程, 2007, 27(2): 278-281.
- [12] 薛娟琴, 汪孔奋, 杨娟娟, 等. 柠檬酸盐法烟气脱硫机理[J]. 化工进展, 2008, 29(4): 1022-1027.
- [13] 张三虎, 牛亚尊, 包俊江, 等. 己二酸和己二酸钠强化石灰石 WFGD 的对比研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(11): 2043-2046.
- [14] 武春锦, 吕武华, 梅毅. 湿法烟气脱硫技术及运行经济性分析[J]. 化工进展, 2015, 34(12): 4368-4374.
- [15] 刘卉卉. 低浓度 SO_2 磷矿浆液相催化氧化净化研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2005.
- [16] 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.
- [17] 魏爱斌. 硫酸尾气磷矿浆脱硫中试研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2016.
- [18] 龚景松, 傅维镞, 何裕昆, 等. 氧化铁浆液脱硫的实验研究与理论分析[J]. 工程热物理学报, 2002, 23(4): 520-522.

- [19] 张朝晖. 金属离子液相催化氧化烟气脱硫的研究 [D]. 保定: 华北电力大学, 2001.
- [20] 谭中坚, 黄亚君, 肖旭东. 用 MnO_2 脱除电厂烟气中 SO_2 制取工业硫酸锰的研究 [J]. 中国锰业, 2015, 33(2): 20-21.
- [21] 林德生. 氧化锌法烟气脱硫技术的工业化应用 [J]. 硫酸工业, 2011(2): 43-47.
- [22] 高稗甲. 硫过渡金属离子液相催化氧化脱硫实验研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2007.
- [23] 吕太, 郭思鹏, 齐笑言. 600 MW 燃煤机组湿法脱硫系统节能运行的优化研究 [J]. 热能动力工程, 2017, 32(3): 99-103.
- [24] 刘盛余, 邱伟, 汪雪婷, 等. 柠檬酸强化钢渣湿法烧烟气脱硫及机理 [J]. 环境工程学报, 2015, 9(3): 1323-1328.
- [25] 蔡伟建, 李济吾. 含表面活性剂的 Mn^{2+} 溶液脱除烟气中 SO_2 初探 [J]. 环境与开发, 1999, 14(2): 26-27.
- [26] 杨伟华, 郑明超. 锰离子、铁离子液相催化氧化吸收 SO_2 的研究 [J]. 能源环境保护, 2002, 16(5): 23-25.
- [27] 沈迪新, 何占元, 王玉荣, 等. 液相催化氧化吸收烟气中 SO_2 的研究 [J]. 环境化学, 1993, 13(2): 99-104.
- [28] 吴忠标, 余世清, 莫建松, 等. 己二酸强化石灰石浆液脱硫工艺过程研究 [J]. 高校化学工程学报, 2003, 17(5): 540-544.
- [29] 韩颖慧, 赵毅, 曹春梅, 等. 高分子过氧酸改性钙基添加剂烟气同时脱硫脱硝实验研究 [J]. 中国电机工程学报, 2012, 35(32): 31-36.

(本文责任编辑: 郑晓梅)

Effects of inorganic and organic additives on desulfurization of phosphate ore slurry

LI Chuang, ZHANG Dongdong *, NING Ping, WANG Siding, WU Qiong, LI Shilei, ZHANG Huifang, LI Pengyi

Faculty of Environment Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China

Abstract In order to strengthen the wet desulfurization technology of phosphate ore slurry, the effects of additive type, additive ratio and SO_2 inlet concentration on the desulfurization of phosphate ore slurry were studied. The experimental results showed that the concentration of treated SO_2 was $3\ 000\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ under the experimental conditions of solid-liquid ratio was 5%, the best addition rates of ferric nitrate, reamanganese dioxide and adipic acid were 4%, 6% and 2%, respectively. Under the optimal addition ratios of the reaction temperature was $25\ ^\circ\text{C}$, gas flow rate was $0.3\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, additive ratio was 2% and O_2 content was 5%, when the reaction time was 120 min, it can be concluded that the best nitrate additive is ferric nitrate, the best metal oxide additive is manganese dioxide, and the best organic additive is adipic acid. Under the optimal addition rates of the above three additives, different concentrations of SO_2 were selected for the experiment, the effect of manganese dioxide on the desulfurization of phosphate ore slurry was best when the reaction time was 120 min, followed by the effect of ferric nitrate, the effect of adipic acid on the desulfurization of phosphate ore slurry was worst, and its fluctuation is greater.

Key words inorganic additives; organic additives; phosphate ore slurry; intensify desulfurization