



文章栏目：大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201907073

中图分类号 X511

文献标识码 A

王世昌, 张子敬, 冯宇, 等. 基于碱式硫酸铝再生法脱硫的  $\text{SO}_3^{2-}$  氧化抑制剂的筛选[J]. 环境工程学报, 2020, 14(5): 1286-1293.

WANG Shichang, ZHANG Zijing, FENG Yu, et al. Screening of  $\text{SO}_3^{2-}$  oxidation inhibitor based on desulfurization of basic aluminum sulfate regeneration[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(5): 1286-1293.

## 基于碱式硫酸铝再生法脱硫的 $\text{SO}_3^{2-}$ 氧化抑制剂的筛选

王世昌, 张子敬\*, 冯宇, 佐双吉, 郭锦涛, 相亚军

内蒙古工业大学能源与动力工程学院, 呼和浩特 010051

第一作者: 王世昌(1995—), 男, 硕士研究生。研究方向: 煤粉燃烧污染物控制等。E-mail: 420493800@qq.com

\*通信作者: 张子敬(1972—), 男, 博士, 教授。研究方向: 煤粉燃烧污染物控制等。E-mail: nmgdlyzjzj@sina.com

**摘要** 在碱式硫酸铝(碱铝)再生法脱硫过程中, 抑制  $\text{SO}_3^{2-}$  氧化对于碱铝再生利用至关重要。实验选择碱度为 30%、铝量为  $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的脱硫溶液作为研究对象, 通过添加茶多酚、抗坏血酸、乙二醇 3 种氧化抑制剂, 与无添加的碱铝溶液(空白)进行  $\text{SO}_3^{2-}$  的氧化抑制和碱铝再生性能对比实验。结果表明: 添加氧化抑制剂对  $\text{SO}_3^{2-}$  氧化具有抑制作用, 抗坏血酸抑制氧化效果最佳; 相比空白实验, 添加茶多酚和抗坏血酸的最佳浓度均为  $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  氧化率相对减少 38% 和 42%, 而添加  $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的乙二醇氧化率仅减少 35%; 碱铝脱硫溶液添加氧化抑制剂也有助于提高  $\text{SO}_2$  的解吸性能, 添加最佳浓度氧化抑制剂的解吸率相比空白实验提高 8% 以上。研究结果可为碱铝再生法脱硫技术的工业应用提供参考。

**关键词** 碱式硫酸铝; 脱硫; 抑制  $\text{SO}_3^{2-}$  氧化; 解吸

传统的石灰石石膏法脱硫技术由于其工艺的成熟度和高的脱硫性能被广泛应用, 但通过强制氧化得到的石膏不能够广泛和高效利用导致大量的浪费<sup>[1-2]</sup>。所以, 寻找脱硫剂可再生利用、脱硫产物应用前景广泛的再生法脱硫技术尤为重要。

碱式硫酸铝(碱铝)再生法烟气脱硫技术具有碱铝脱硫剂吸收率高、吸收容量大、酸性条件下不易结垢等优点, 同时, 脱硫富液可在一定条件下解吸得到高纯度  $\text{SO}_2$ , 并使碱铝再生利用, 能够有效缓解我国硫资源短缺的问题, 具有广阔的应用前景<sup>[3-5]</sup>。但该脱硫过程中由于氧气的存在, 使亚硫酸盐氧化形成稳定的硫酸盐导致碱铝再生能力降低, 因此, 寻找抑制亚硫酸盐氧化的有效途径是解决碱铝再生法烟气脱硫工业应用的一个重要方面。

汪黎东等<sup>[6-7]</sup>在亚硫酸盐溶液中添加苯酚, 通过间歇反应装置对亚硫酸盐氧化本征动力学进行研究, 得到各级反应物的分级数和表观活化能, 并结合实验结果证明了氧化宏观反应的速率受控于本征反应; 同时, 通过添加苯酚开展了亚硫酸盐抑制氧化本征动力学研究, 考查了苯酚对抑制氧化的效果。唐舒<sup>[8]</sup>和齐艳萍<sup>[9]</sup>通过在亚硫酸盐溶液中添加抗坏血酸、茶多酚、对苯二酚等氧化

收稿日期: 2019-07-15; 录用日期: 2019-09-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51566013, 51966011); 内蒙古自治区自然科学基金资助项目(2014MS0513); 内蒙古工业大学科学研究项目(BS201923)

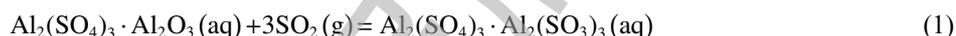
抑制剂，探寻适宜氧化抑制剂浓度对于亚硫酸盐氧化现象的抑制作用，结果表明抗坏血酸抑制效果最为显著。于洁等<sup>[10]</sup>在双碱法脱硫过程中，通过添加Na<sub>2</sub>S抑制Mn<sup>2+</sup>对SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的催化氧化，发现SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的初始氧化速率降低64.6%。MO等<sup>[11]</sup>在双碱法烟气脱硫系统中添加硫代硫酸钠来抑制SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的氧化，发现在没有添加催化剂条件下有较好的抑制效果；而在添加催化剂MnCl<sub>2</sub>情况下，抑制氧化效果下降17.6%。温高等<sup>[12]</sup>基于碱铝脱硫法吸收过程中添加不同浓度对苯二酚、乙醇抑制溶液中SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>氧化问题，得到对苯二酚和乙醇最佳浓度分别为4 mmol·L<sup>-1</sup>和7 mmol·L<sup>-1</sup>。

目前，亚硫酸盐的氧化与抑制氧化实验研究大多在室温较低的温度中进行，但实际上，较高的燃煤烟气温度会使脱硫液温度升高，这对SO<sub>2</sub>的脱除带来了不利的影响<sup>[13-15]</sup>。课题组前期的碱铝静态、变温、变浓度脱硫实验研究<sup>[16]</sup>发现，最佳的碱铝脱硫液温度在40℃以下，本研究选取30℃的碱铝脱硫溶液，对比研究了添加茶多酚(C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)、抗坏血酸(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>)、乙二醇(HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)对SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的氧化抑制作用以及对SO<sub>2</sub>解吸率的提高的促进效果，为碱铝再生法脱硫技术的工业应用提供参考。

## 1 碱铝再生法脱硫机理

### 1.1 碱铝脱硫-解吸机理

碱铝再生法烟气脱硫主要分为SO<sub>2</sub>脱除和解吸2个部分。碱铝溶液脱硫过程的反应见式(1)。



碱铝脱硫富液解吸过程的反应见式(2)和式(3)。



在碱铝溶液脱硫过程中，SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>与溶解氧发生的氧化反应见式(4)。



### 1.2 亚硫酸根氧化与抑制氧化机理

SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>被氧化成SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的反应属于自由基链式反应。氧化抑制剂通过打破自由基链式反应从而达到抑制氧化的目的。SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>氧化的自由基链式反应<sup>[17-19]</sup>见式(5)~式(12)。链引发反应见式(5)~式(7)；链传播反应见式(8)~式(10)；氧消耗完后链终止反应见式(11)和式(12)。



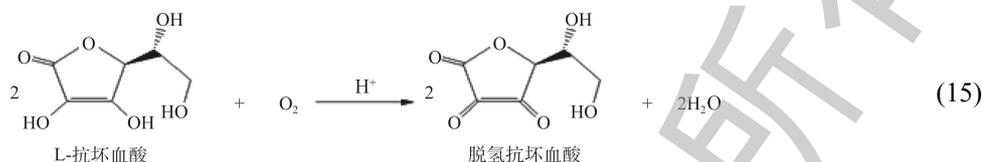
茶多酚抑制氧化机理主要通过消耗自由基·SO<sub>3</sub><sup>-</sup>，从而达到抑制SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>氧化的目的。茶多酚是一种混合物，苯环上有4~8个羟基，假设与—OH相连的结构为R，用R—OH来表示茶多酚中起主要抑制作用的物质结构式。其机理<sup>[20-21]</sup>见式(13)。



R—OH 将发生邻位取代反应，与自由基·SO<sub>3</sub>反应生成磺酸盐，其机理见式(14)。



抗坏血酸的抑制氧化机理是因2、3位上相邻的烯醇式羟基的存在表现出较强还原能力，通过其本身所具有的这种还原性，可以有效地消耗溶液中的氧而达到抗氧化的目的。其机理<sup>[22-23]</sup>见式(15)。



乙二醇是一种自由基捕获剂，通过与·SO<sub>3</sub>自由基产生化学反应，消耗自由基，达到抑制氧化的目的。最终乙二醇会被诱导氧化并生成醛或酸的衍生物，其机理<sup>[24]</sup>见式(16)~式(18)。



## 2 实验方法与评价

### 2.1 实验系统

实验系统见图1。脱硫实验采用400 mL 碱度30%、铝含量30 g·L<sup>-1</sup> 碱铝溶液作为初始脱硫液。在脱硫液温度30 ℃、SO<sub>2</sub> 通气流量0.022 5 L·min<sup>-1</sup> 条件下，分别开展碱铝无添加氧化抑制剂(空白)实验和添加3种不同浓度(1.5、5、10 mmol·L<sup>-1</sup>) 茶多酚、抗化血酸、乙二醇氧化抑制剂的脱硫实验。实验开始前，将气泡石与管道出口连接后放入NaOH溶液中，打开SO<sub>2</sub> 钢瓶的减压阀，持续通入SO<sub>2</sub> 气体5 min，排尽管道内空气，然后将脱硫液在恒温水浴锅中加热到30 ℃，保持温度恒定并通过热电偶实时监测，最后通过调节气体流量计控制SO<sub>2</sub> 进气流量，开始SO<sub>2</sub> 吸收实验，每隔4 min 取液测量溶液中SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度。

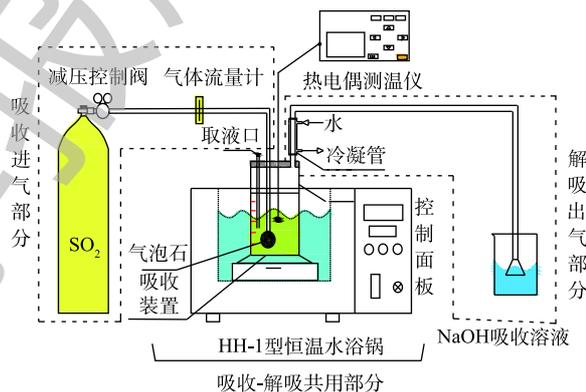


图1 SO<sub>2</sub> 吸收-解吸实验系统

Fig. 1 Diagram of SO<sub>2</sub> absorption-desorption experiment system

当SO<sub>2</sub> 的脱硫效率低于93%时，中断脱硫实验，然后在恒温水浴80 ℃条件下进行脱硫富液解吸实验。在解吸实验中，脱硫富液温度从30 ℃升高到80 ℃后开始计时，每隔10 min 取样并测量溶液中的SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>浓度、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度。

### 2.2 评价方法

采用碘量法测量溶液中SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>浓度，采用EDTA 滴定法测量溶液中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度<sup>[25-26]</sup>，主要的评价指标包括3种。

氧化率 $\eta_{AO}$ 是指碱铝溶液中SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>氧化量占SO<sub>2</sub>总吸收量的比例，SO<sub>2</sub>总吸收量可以用SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>与SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度的增量之和计算得到，计算方法见式(19)。

$$\eta_{AO} = \frac{\Delta c_i(SO_4^{2-})}{c_i(SO_2)} \times 100\% \quad (19)$$

式中： $\eta_{AO}$ 为氧化率； $\Delta c_i(SO_4^{2-})$ 为第*i*个采样点SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度与初始脱硫液SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度的差值，mol·L<sup>-1</sup>；

$c_i(\text{SO}_2)$  为第  $i$  个采样点  $\text{SO}_3^{2-}$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的增量之和,  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

单位氧化抑制剂浓度增量的氧化率降低幅度表示氧化抑制剂单位浓度增加带来的抑制氧化效果提高程度, 计算方法见式 (20)。

$$\delta = \frac{R_j}{C_z} \quad (20)$$

式中:  $\delta$  为单位氧化抑制剂浓度增量的氧化率降低幅度;  $R_j$  为氧化率降低值;  $C_z$  为抑氧化抑制剂浓度增加值,  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

以碱铝溶液脱硫终点作为碱铝脱硫富液解吸起点, 解吸率  $\eta_D$  是指  $\text{SO}_2$  解吸量与碱铝脱硫富液初始时刻的  $\text{SO}_2$  吸收总量之比, 计算方法见式 (21)。

$$\eta_D = \frac{-\Delta c_{di}(\text{SO}_3^{2-}) - \Delta c_{di}(\text{SO}_4^{2-})}{c_{d0}(\text{SO}_3^{2-}) + c_{d0}(\text{SO}_4^{2-})} \times 100\% \quad (21)$$

式中:  $\eta_D$  为解吸率;  $\Delta c_{di}(\text{SO}_3^{2-})$  为第  $i$  个采样点  $\text{SO}_3^{2-}$  浓度与初始脱硫富液  $\text{SO}_3^{2-}$  浓度差值,  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\Delta c_{di}(\text{SO}_4^{2-})$  为第  $i$  个采样点  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度与初始脱硫富液  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度差值,  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $C_{d0}(\text{SO}_3^{2-})$  为初始脱硫富液中  $\text{SO}_3^{2-}$  浓度,  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $C_{d0}(\text{SO}_4^{2-})$  为初始脱硫富液中  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度与未吸收  $\text{SO}_2$  前溶液中  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度差值,  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 添加茶多酚对脱硫过程氧化率的影响

添加不同浓度茶多酚对吸收过程氧化率的影响见图 2。通过添加茶多酚与空白实验组对比可知, 添加茶多酚对吸收过程  $\text{SO}_3^{2-}$  氧化具有抑制作用, 不同浓度茶多酚的抑制强度不同。当茶多酚浓度增大到  $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 4 min 时的氧化率从 40.61% 降至 9.84%, 这是由于茶多酚可与自由基  $\cdot\text{SO}_3$  结合而减少了自由基  $\cdot\text{SO}_3$  的生成量, 进而使  $\text{SO}_3^{2-}$  氧化过程中的链传播反应中断<sup>[27]</sup>, 而且这种打断链传播的能力随茶多酚浓度增大而增强, 氧化抑制作用越明显。

茶多酚单位浓度增量带来的脱硫过程不同时间氧化率降低幅度见表 1 所示。当茶多酚浓度增大时, 单位浓度增量带来的氧化率降低幅度逐渐变小, 尤其当茶多酚浓度从  $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  增加到  $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 其氧化率降低幅度明显减小。4 min 时单位浓度增量下的氧化率降低幅度为 0.49%, 40 min 时仅有 0.08%, 在此浓度变化范围内, 增加茶多酚浓度对降低氧化率的能力有限。因此, 适宜的茶多酚浓度为  $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

#### 3.2 添加抗坏血酸对吸收过程氧化率的影响

添加不同浓度抗坏血酸对吸收过程氧化率的影响见图 3。通过添加抗坏血酸与空白实验组对比

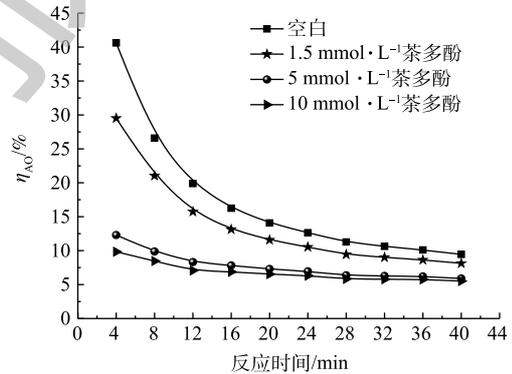


图 2 不同浓度茶多酚条件下氧化率随时间的变化

Fig. 2 Changes of oxidation rate with time at different concentrations of tea polyphenols

表 1 单位浓度茶多酚增量的氧化率降低幅度

Table 1 Decrease of oxidation rate per unit concentration increment of tea polyphenols

浓度增量/ $(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	单位浓度增量降低幅度/%			
	4 min	16 min	28 min	40 min
1.5	7.39	2.08	1.22	0.88
3.5	4.92	1.52	0.88	0.64
5	0.49	0.19	0.11	0.08

可知,添加抗坏血酸对吸收过程 $\text{SO}_3^-$ 氧化具有抑制作用,不同浓度的抗坏血酸的抑制强度不同。当抗坏血酸浓度增大到 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,4 min时的氧化率从40.61%降至8.62%,这是由于抗坏血酸具有环状结构,而且环上连有烯醇式羟基,能够表现出很强的还原性,同时羟基受到环的影响,增强了抗坏血酸的氧化活性,使得碱铝溶液中活性氧快速消耗而间接地降低了 $\text{SO}_3^-$ 的氧化能力。抗坏血酸浓度越大,带来的活性氧消耗越多,氧化抑制作用越明显。

抗坏血酸单位浓度增量带来的脱硫过程不同时间氧化率降低幅度见表2所示。当抗坏血酸浓度增大时,单位浓度增量带来的氧化率降低幅度逐渐变小,尤其当抗坏血酸浓度从 $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,其氧化率降低幅度明显减小,4 min时单位浓度增量下的氧化率降低幅度仅为0.24%、40 min时接近0。在此浓度变化范围内,增加抗坏血酸浓度对降低氧化率的能力有限。因此,适宜的抗坏血酸浓度为 $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

### 3.3 添加乙二醇对吸收过程氧化率的影响

添加不同浓度乙二醇对吸收过程氧化率的影响见图4。通过添加乙二醇与空白实验组对比可知,添加乙二醇对吸收过程 $\text{SO}_3^-$ 氧化具有抑制作用,不同浓度的乙二醇的抑制强度不同。当乙二醇浓度增大到 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,4 min时的氧化率从40.61%降至11.05%,这是由于乙二醇作为 $\cdot\text{SO}_3$ 自由基的捕获剂,与 $\cdot\text{SO}_3$ 发生化学反应,从而打破链反应过程,乙二醇浓度越大,捕获 $\cdot\text{SO}_3$ 自由基能力越强,从而抑制作用越明显。

乙二醇单位浓度增量带来的脱硫过程不同时间氧化率降低幅度见表3所示。当乙二醇浓度增大时,单位浓度增量带来的氧化率降低幅度逐渐变小,但相比添加茶多酚和抗坏血酸,当添加乙二醇浓度从 $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,其氧化率降低幅度仍有较大的降低空间,4 min时单位浓度增量下的氧化率降低幅度达到1.48%、40 min时仍有0.16%。在此浓度变化范围内,增加乙二醇浓度对降低氧化能力仍有较强的作用。因此,适宜的乙二醇浓

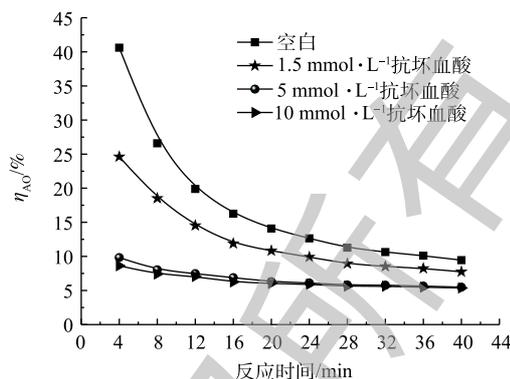


图3 不同浓度抗坏血酸条件下氧化率随时间的变化  
Fig. 3 Changes of oxidation rate with time at different concentrations of ascorbic acid

表2 单位浓度抗坏血酸增量的氧化率降低幅度

Table 2 Decrease of oxidation rate per unit concentration increment of ascorbic acid

浓度增量/( $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	单位浓度增量降低幅度/%			
	4 min	16 min	28 min	40 min
1.5	10.67	2.91	1.57	1.14
3.5	4.22	1.43	0.89	0.64
5	0.24	0.13	0.04	0.02

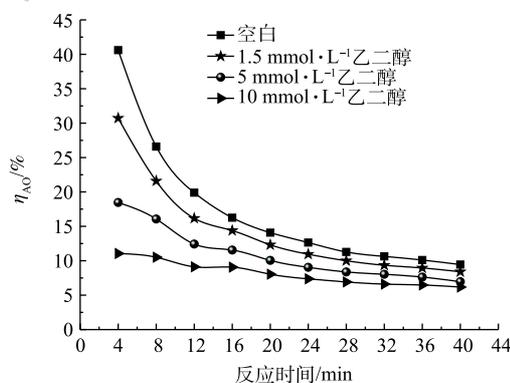


图4 不同浓度乙二醇条件下氧化率随时间的变化  
Fig. 4 Changes of oxidation rate with time at different concentrations of ethylene glycol

表3 单位浓度乙二醇增量的氧化率降低幅度

Table 3 Decrease of oxidation rate per unit concentration increment of ethylene glycol

浓度增量/( $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	单位浓度增量降低幅度/%			
	4 min	16 min	28 min	40 min
1.5	6.6	1.25	0.85	0.7
3.5	3.50	0.81	0.47	0.41
5	1.48	0.50	0.29	0.16

度为  $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

### 3.4 最佳氧化抑制剂的确定

添加不同种类氧化抑制剂脱硫终点氧化率随添加氧化抑制剂浓度的变化关系见图5。脱硫终点氧化率随氧化抑制剂浓度的增加而降低，但下降幅度越来越小。当茶多酚和抗坏血酸浓度为  $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时，氧化率分别为 5.90% 和 5.49%，与空白实验相比，分别降低 38% 和 42%，之后再增加氧化抑制剂浓度，氧化率下降幅度没有明显降低，而乙二醇浓度为  $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时的脱硫终点氧化率为 6.17%，降低只有 35%。这时由于茶多酚和抗坏血酸的环状结构连有烯醇式羟基，能够表现出很强的还原性和活性，抗坏血酸的杂环结构比茶多酚苯环结构活性更高，导致抑制效果更明显。而乙二醇一方面羟基结构少于茶多酚和抗坏血酸，另一方面 2 个羟基中只有 1 个羟基参与抑制反应，导致抑制氧化效果较弱<sup>[28]</sup>。

综合来看，最佳的氧化抑制剂是抗坏血酸、氧化抑制剂浓度为  $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

### 3.5 最佳浓度氧化抑制剂添加对解吸率的影响

为了考查氧化抑制剂在抑制 $\text{SO}_3^-$ 氧化的情况下对碱铝再生程度的影响，首先，在碱铝脱硫溶液中分别添加  $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  茶多酚、 $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  抗坏血酸、 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  乙二醇后进行脱硫实验，然后，将脱硫终点的碱铝脱硫富液在恒温  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下进行解吸。

$\text{SO}_2$  解吸率随时间的变化如图6所示。0 表示脱硫富液温升阶段 ( $30 \text{ }^\circ\text{C}$  升到  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 的初始解吸率，在随后的恒温解吸过程中， $\text{SO}_2$  解吸率随解吸时间的延长而逐渐增大。相比空白解吸，添加  $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  茶多酚、抗坏血酸以及  $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  乙二醇对解吸率的提高幅度分别为 10%、9% 和 8%，这是由于氧化抑制剂抑制脱硫过程 $\text{SO}_4^{2-}$  的生成，从而使脱硫富液中可解吸的中间产物增多，同时也和抑制解吸过程的 $\text{SO}_3^-$  氧化有关。

## 4 结论

1) 在碱铝溶液中添加茶多酚、抗坏血酸和乙二醇对脱硫过程均有抑制 $\text{SO}_3^-$  转化为 $\text{SO}_4^{2-}$  的能力。虽然氧化抑制剂添加浓度越大，越有利于抑制氧化，但综合考虑不同浓度氧化抑制剂对 $\text{SO}_3^-$  抑制氧化程度不同，茶多酚与抗坏血酸的最佳浓度为  $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，乙二醇最佳浓度为  $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2) 与空白实验相比，添加  $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  茶多酚和抗坏血酸，氧化率分别减少 38% 和 42%，而添加  $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的乙二醇氧化率仅减少 35%，抗坏血酸是最佳的氧化抑制剂。

3) 碱铝脱硫溶液中添加氧化抑制剂也有助于提高  $\text{SO}_2$  解吸性能，最佳浓度氧化抑制剂添加下的解吸率相比空白实验提高 8% 以上，这对碱铝再生性能的恢复有利。

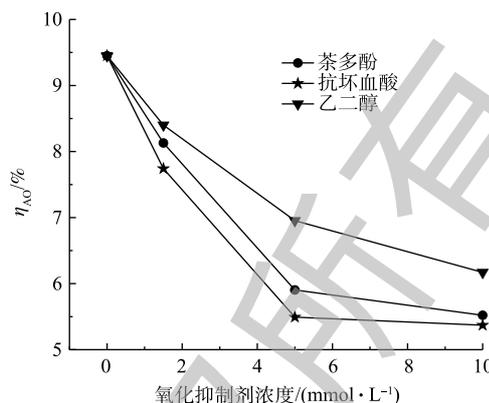


图5 脱硫终点氧化率随添加氧化抑制剂浓度的变化  
Fig. 5 Changes of end-point oxidation rate of desulfurization with addition of oxidation inhibitor concentration

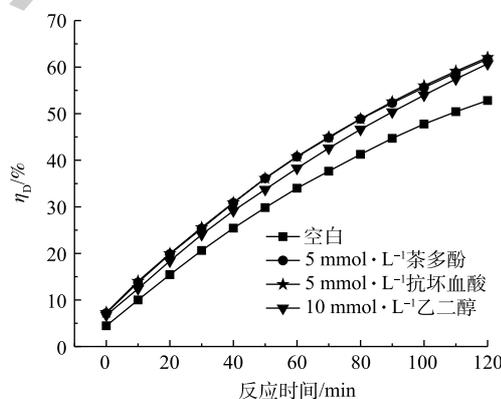


图6 恒温  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下解吸率随时间的变化  
Fig. 6 Changes of desorption rate with time at a constant temperature of  $80 \text{ }^\circ\text{C}$

## 参考文献

- [1] 孙文寿, 孟韵. 湿式石灰/石灰石烟气脱硫工艺存在的问题及技术措施[J]. 四川环境, 2006, 25(4): 64-67.
- [2] 杜谦, 吴少华, 朱群益, 等. 石灰石/石灰湿法烟气脱硫系统的结垢问题[J]. 电站系统工程, 2004, 20(5): 41-45.
- [3] 刘艳, 焦晓峰, 温高. 湿法烟气脱硫机理分析探讨[J]. 热力发电, 2006, 35(1): 25-27.
- [4] ZHANG Z J, LANG L M, WANG J W, et al. Chemical mass transfer mechanism and characteristics of flue gas desulfurization of basic aluminum sulfate by bubbles[J]. Energy & Fuels, 2017, 3(11): 13871-13882.
- [5] CHEN M, DENG X H, FEI Q H, et al. Study on the regeneration of basic aluminum sulfate SO<sub>2</sub>-rich solution by vacuum desorption[J]. Energy & Fuels, 2016, 30(10): 8469-8478.
- [6] 汪黎东, 赵毅, 李蔷薇. 湿法脱硫中亚硫酸盐非催化氧化本征动力学[J]. 化学学报, 2007, 65(22): 2618-2622.
- [7] 汪黎东, 赵毅, 马永亮, 等. 苯酚抑制条件下亚硫酸盐氧化本征动力学研究[J]. 化学学报, 2008, 66(21): 2336-2340.
- [8] 唐舒. 不同亚硫酸盐氧化体系中添加剂的选择性调控机制研究[D]. 保定: 华北电力大学, 2011.
- [9] 齐艳萍. 亚硫酸盐氧化反应的抑制机理[D]. 保定: 华北电力大学, 2015.
- [10] 于洁, 官宝红, 刘文霞, 等. 抑制双碱法烟气脱硫浆液中SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>重金属催化氧化[J]. 环境科学, 2010, 31(3): 591-597.
- [11] MO J S, WU Z B, CHENG C J, et al. Oxidation inhibition of sulfite in dual alkali flue gas desulfurization system[J]. Journal of Environmental Sciences, 2006, 19(2): 226-231.
- [12] 温高, 吴福才, 张树峰, 等. 碱式硫酸铝解吸脱硫法抑制亚硫酸根氧化的试验[J]. 热力发电, 2015, 44(7): 101-106.
- [13] 李振强. 降低锅炉排烟温度的措施及方法[J]. 热力发电, 2003, 33(7): 41-42.
- [14] 徐钢, 许诚, 杨勇平, 等. 电站锅炉余热深度利用及尾部受热面综合优化[J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(14): 1-8.
- [15] 温高, 马明辉. 碱性硫酸铝溶液吸收SO<sub>2</sub>试验研究[J]. 热力发电, 2017, 46(4): 33-38.
- [16] 张子敬, 朗林茂, 汪建文, 等. 碱式硫酸铝脱硫过程中浓度、温度因素影响[J]. 煤炭技术, 2016, 35(5): 304-306.
- [17] 陈民. 碱式硫酸铝可再生湿法烟气脱硫技术研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
- [18] ZHAO Y, WANG L D, WANG X M, et al. Effect of inhibitors on macroscopical oxidation kinetics of calcium sulfite[J]. Journal of Environment Sciences, 2005, 17(3): 483-487.
- [19] 汪黎东, 马永亮, 袁钢. 多相条件下亚硫酸镁非催化氧化反应动力学及机理[J]. 中国科学, 2010, 40(8): 1172-1178.
- [20] 王媛, 殷红, 陈小波, 等. 茶多酚抗氧化作用的研究[J]. 安徽农业科技, 2013, 41(3): 1232-1235.
- [21] 史霄燕. 茶多酚的抗氧化作用及机制化机理[J]. 国外医学(药学分册), 1998, 25(4): 196-199.
- [22] 舒晓明, 蒋露, 史焱, 等. 抗氧化剂L-抗坏血酸在水溶液中氧化反应速率常数的测定[J]. 华西药学杂志, 2005, 20(6): 507-509.
- [23] HONG W, GUO H C, RONALD I P. Oxygen radical absorbing capacity of anthocyanins[J]. Journal of Agricultural and Food

Chemistry, 1997, 45(2): 304-309.

- [24] CHEN M, XIE B G, HE F Q, et al. Efficient inhibition of S(IV) oxidation in a novel basic aluminum sulfate regenerative flue gas desulfurization process by ethylene glycol: Kinetics and reaction mechanism[J]. Energy & Fuels, 2019, 33(2): 1383-1391.
- [25] 韩文平. EDTA容量法测定碱式硫酸铝溶液中硫酸根的方法研究[J]. 硫酸工业, 1995(6): 25-31.
- [26] 尤铁学. 碘量法标定二氧化硫和甲醛标准贮备溶液的改进[J]. 化学试剂, 2008, 3(6): 447-448.
- [27] 黎伟, 边连全, 王昊, 等. 茶多酚的抗氧化机理及其在畜牧业中应用的前景[J]. 饲料工业, 2007, 28(1): 57-59.
- [28] CHEN M, DENG X H, HE F Q. Study on the kinetics of S(IV) oxidation in the basic aluminum sulfate wet flue gas desulfurization process[J]. Royal Society of Chemistry, 2017, 62(7): 39341-39348.

(本文编辑: 郑晓梅, 张利田)

## Screening of $\text{SO}_3^{2-}$ oxidation inhibitor based on desulfurization of basic aluminum sulfate regeneration

WANG Shichang, ZHANG Zijing\*, FENG Yu, ZUO Shuangji, GUO Jintao, XIANG Yajun

College of Energy and Power Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China

\*Corresponding author, E-mail: nmgdlxyzzj@sina.com

**Abstract** In the desulfurization process of basic aluminum sulfate (aluminum base) regeneration,  $\text{SO}_3^{2-}$  oxidation inhibition was crucial to the regeneration and recycle of aluminum base. In this study, three kinds of oxidation inhibitors: tea polyphenols, ascorbic acid and ethylene glycol, were added to the desulfurization solution with 30% alkalinity and  $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  aluminum content, the corresponding effects of  $\text{SO}_3^{2-}$  oxidation inhibition and the regeneration performance of aluminum base were compared with the blank experiment that aluminum base solution without addition. The results showed that the addition of oxidation inhibitor had inhibitory effect on  $\text{SO}_3^{2-}$  oxidation, and ascorbic acid presented the best one. Compared with the blank experiment, the optimal concentration of tea polyphenols or ascorbic acid was  $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , and the corresponding oxidation rate of  $\text{SO}_3^{2-}$  decreased by 38% and 42%, respectively, while the oxidation rate of  $\text{SO}_3^{2-}$  only decreased by 35% at the addition of  $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ethylene glycol. In addition, the addition of oxidation inhibitors in the aluminum base desulfurization solution could also improve the desorption performance of  $\text{SO}_2$ . The desorption rate at the optimum concentration of oxidation inhibitors increased by over 8% compared with the blank experiment, which was beneficial to the recovery of the regeneration performance of aluminum base.

**Keywords** basic aluminum sulfate; desulfurization; inhibiting  $\text{SO}_3^{2-}$  oxidation; desorption