

研究论文

柠檬酸盐法烟气脱硫机理

薛娟琴, 汪孔奋, 杨娟娟, 鞠克江, 王 兴, 王永亮

(西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055)

摘要: 柠檬酸盐法烟气脱硫是治理二氧化硫污染的方法之一。为了从理论上阐明柠檬酸盐溶液吸收和解吸二氧化硫的机理, 为脱硫实验和工业应用提供理论指导, 本文应用多元缓冲溶液理论和计算机数值计算方法相结合, 通过对柠檬酸盐溶液吸收二氧化硫过程中形成的柠檬酸-柠檬酸钠-亚硫酸多元缓冲溶液体系的研究, 从理论上分析和计算了多元缓冲溶液的初始 pH 值、分布系数、缓冲指数和缓冲容量对缓冲溶液性质的影响。结果表明, 吸收液中柠檬酸根各种形态的离子分布随着溶液酸度的变化而发生改变, 脱硫过程中起缓冲作用的主要离子是 $\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_4^{2-}$ 和 $\text{HC}_6\text{O}_4^{2-}$; 吸收过程中, 柠檬酸的形态变化为 $\text{C}_6\text{O}_4^{3-} \rightarrow \text{HC}_6\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{C}_6\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_3\text{C}_6\text{O}_4$, 解吸过程则为 $\text{H}_3\text{C}_6\text{O}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{C}_6\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{HC}_6\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{C}_6\text{O}_4^{3-}$; 当 $\text{pH}=2.5\sim 6.5$ 时, 二氧化硫主要以 HSO_3^- 形式存在, HSO_3^- 在 $\text{pH}=3.5\sim 5.5$ 时最高可达 99%; 当 $\text{pH}=4.5\sim 5.5$ 时柠檬酸盐溶液的缓冲能力最强; 综合考虑吸收与解吸过程, 吸收液较合理的 pH 值应在 4.5 左右。

关键词: 柠檬酸盐; 缓冲溶液; 烟气脱硫; 脱硫机理

中图分类号: O 645.11

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2008) 04-1022-06

Mechanism of flue gas desulfurization with citrate solution

XUE Juanqin, WANG Kongfen, YANG Juanjuan, JU Kejiang, WANG Xing, WANG Yongliang

(School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and
Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China)

Abstract: Flue gas desulfurization with citrate solution is one of the methods to tackle sulfur dioxide pollution. In order to theoretically elucidate the mechanism of absorption and desorption of sulfur dioxide by citrate solution and provide theoretical instruction for experiments and industrial application, the influence of initial pH, distribution coefficient, buffer index and buffer capacity on the properties of the buffer solution were studied in this work. The study was performed through examining the multiple buffer solution system of citric acid - sodium citrate - sulfurous acid formed in the process of desulfurization by applying the theory of multi-buffer solution combined with the method of computer numerical calculation. The results showed that the distribution of various citric acid radical ions in the solution varied with the solution acidity. $\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_4^{2-}$ and $\text{HC}_6\text{O}_4^{2-}$ played the dominant role in the buffer action during the desulfurization process. The transformation of the citric acid radical ions was $\text{C}_6\text{O}_4^{3-} \rightarrow \text{HC}_6\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{C}_6\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_3\text{C}_6\text{O}_4$ in the absorption process and $\text{H}_3\text{C}_6\text{O}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{C}_6\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{HC}_6\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{C}_6\text{O}_4^{3-}$ in the desorption process. When $\text{pH}=2.5\sim 6.5$, the sulfur dioxide in the absorption solution existed mainly as HSO_3^- which could maximally reach 99% when $\text{pH}=3.5\sim 5.5$. When $\text{pH}=4.5\sim 5.5$, the buffer capacity of citrate buffer solution reached its

2007-09-04 收到初稿, 2007-11-01 收到修改稿。

联系人及第一作者: 薛娟琴 (1966—), 女, 博士, 副教授。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50244012); 陕西省自然科学基金项目 (2006E106)。

Received date: 2007-09-04.

Corresponding author: XUE Juanqin, associate professor.

E-mail: xuejq0305@sohu.com

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (50244012).

maximum. The optimal pH value of citrate solution should be about 4.5 by considering both the absorption and desorption processes. The experimental results were in good agreement with theoretical analysis.

Key words: citrate; buffer solution; flue gas desulfurization; mechanism of desulfurization

引言

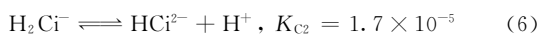
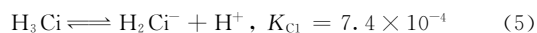
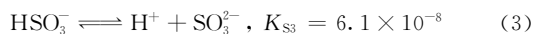
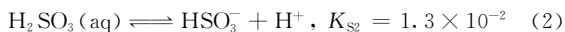
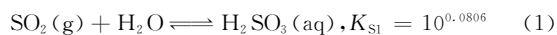
柠檬酸盐法烟气脱硫技术是 20 世纪 70 年代由挪威和瑞典化学家提出来的。据报道, 该法可从含 SO_2 为 0.3%~7% 的烟气中除去 90% 以上的 SO_2 , 吸收液用蒸汽加热再生, 产出 90% 左右的高浓度 SO_2 气体, 同时由于柠檬酸钠无毒无异味, 不易燃烧, 生产操作安全, 吸收液在生产中可循环使用, 无“三废”排放, 因此, 该法逐渐受到了重视^[1-7]。但是在对此过程进行分析时, 前人的研究主要是从 SO_2 在溶液中的存在状态及其与溶液 pH 值、浓度的关系等方面确定吸收和解吸过程中吸收液的浓度及 pH 值等条件^[8-11], 对于影响吸收、解吸过程的柠檬酸盐溶液的性质以及在吸收过程中所形成的柠檬酸-柠檬酸钠-亚硫酸多元缓冲溶液体系研究较少, 导致现有的相关工艺 SO_2 解吸率不高, 同时消耗了大量蒸汽, 降低了工艺的经济性^[12-14]。本文在前期柠檬酸与水形成的单体系研究基础上^[15], 将多元缓冲溶液理论和计算机数值计算方法相结合, 对柠檬酸盐溶液吸收 SO_2 过程中形成的柠檬酸-柠檬酸钠-亚硫酸多元缓冲溶液体系进行了系统研究, 从理论上计算和分析了多元缓冲溶液的初始 pH 值、分布系数、缓冲指数和缓冲容量对缓冲溶液性质的影响, 阐明了柠檬酸盐法吸收及解吸 SO_2 的机理, 其结果对于烟气脱硫实验及工业应用具有理论指导意义。

1 多元缓冲溶液初始 pH 值

SO_2 溶解于柠檬酸盐溶液中时, 由于其吸收的本质仍然是水的吸收, 吸收产物中存在亚硫酸, 因此吸收体系形成了柠檬酸-柠檬酸钠-亚硫酸多元缓冲溶液体系。溶液中存在的化学平衡以及 SO_2 的解离、柠檬酸等的解离平衡及解离平衡常数 (25℃) 如式 (1)~式 (7) 所示^[9,16-17]。

解离达到平衡时, 溶液中存在着 H^+ , OH^- , HSO_3^- , SO_3^{2-} , H_2Ci^- , HCi^{2-} , Ci^{3-} , H_2SO_3 , H_3Ci 等离子和分子 (H_3Ci 表示柠檬酸分子, HCi^{2-} 、 H_2Ci^- 和 Ci^{3-} 分别表示柠檬酸氢根、柠檬

酸二氢根和柠檬酸根)。



其中

$$K_{\text{C1}} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{Ci}^-]}{[\text{H}_3\text{Ci}]} \quad (8)$$

$$K_{\text{C2}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCi}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{Ci}^-]} \quad (9)$$

$$K_{\text{C3}} = \frac{[\text{H}^+][\text{Ci}^{3-}]}{[\text{HCi}^{2-}]} \quad (10)$$

此时

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{Ci}^-] + 2[\text{HCi}^{2-}] + 3[\text{Ci}^{3-}] + [\text{HSO}_3^-] + 2[\text{SO}_3^{2-}] \quad (11)$$

$$[\text{Ci}]_{\text{T}} = [\text{H}_3\text{Ci}] + [\text{H}_2\text{Ci}^-] + [\text{HCi}^{2-}] + [\text{Ci}^{3-}] \quad (12)$$

$$[\text{SO}_2]_{\text{T}} = [\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}] \quad (13)$$

综合以上各式可得

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{W}}}{[\text{H}^+]} + [\text{Ci}]_{\text{T}} \frac{3K_{\text{C1}}K_{\text{C2}}K_{\text{C3}} + 2K_{\text{C1}}K_{\text{C2}}[\text{H}^+] + K_{\text{C1}}[\text{H}^+]^2}{K_{\text{C1}}K_{\text{C2}}K_{\text{C3}} + K_{\text{C1}}K_{\text{C2}}[\text{H}^+] + K_{\text{C1}}[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]^3} + [\text{SO}_2]_{\text{T}} \frac{2K_{\text{S1}}K_{\text{S2}} + K_{\text{S1}}[\text{H}^+]}{K_{\text{S1}}K_{\text{S2}} + K_{\text{S1}}[\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2} \quad (14)$$

由

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \quad (15)$$

运行 Mathcad 软件^[18]进行计算, 可得到不同浓度柠檬酸-柠檬酸钠-亚硫酸体系的初始 pH 值。计算结果见表 1。

表 1 结果表明, 不同浓度的柠檬酸, 其初始 pH 值随着浓度的增加而减小, 但相差不大; 而不同浓度的亚硫酸, 其初始 pH 值随着浓度的增大呈下降趋势, 且相差较大。亚硫酸的初始 pH 值比柠檬酸的初始 pH 值随着其浓度的增加变化较快的原因是因为亚硫酸的一级解离常数较大, 而柠檬酸的

表 1 柠檬酸-柠檬酸钠-亚硫酸体系初始 pH 值
Table 1 Initial pH value of buffer solution

Concentration of $\text{H}_2\text{SO}_3/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Initial pH value		
	$\text{C}_{\text{H}_3\text{Ci}}=0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{C}_{\text{H}_3\text{Ci}}=1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{C}_{\text{H}_3\text{Ci}}=2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
0.5	1.086	1.073	1.050
1.0	0.932	0.926	0.914
1.5	0.841	0.837	0.830
2.0	0.777	0.774	0.768
2.5	0.727	0.725	0.720

一级解离常数较亚硫酸的小。

2 多元缓冲溶液各组分分布系数

分布系数是指平衡体系各种型体内某独立组分的分析浓度在该独立组分分析总浓度中所占的百分比。缓冲溶液中各组分的分布系数只与溶液的 pH 值有关，与组分的分析浓度及溶液中所含组分的多少和种类没有直接关系^[19]。

由式 (2) ~ 式 (7) 可得各组分的分布系数为

$$\delta_{\text{H}_3\text{Ci}} = \frac{[\text{H}_3\text{Ci}]}{[\text{Ci}]_{\text{T}}} = \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3 + K_{\text{C1}}[\text{H}^+]^2 + K_{\text{C1}}K_{\text{C2}}[\text{H}^+] + K_{\text{C1}}K_{\text{C2}}K_{\text{C3}}} \quad (16)$$

$$\delta_{\text{H}_2\text{Ci}^-} = \frac{[\text{H}_2\text{Ci}^-]}{[\text{Ci}]_{\text{T}}} = \frac{K_{\text{C1}}[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^3 + K_{\text{C1}}[\text{H}^+]^2 + K_{\text{C1}}K_{\text{C2}}[\text{H}^+] + K_{\text{C1}}K_{\text{C2}}K_{\text{C3}}} \quad (17)$$

$$\delta_{\text{HCl}^{2-}} = \frac{[\text{HCl}^{2-}]}{[\text{Ci}]_{\text{T}}} = \frac{K_{\text{C1}}K_{\text{C2}}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^3 + K_{\text{C1}}[\text{H}^+]^2 + K_{\text{C1}}K_{\text{C2}}[\text{H}^+] + K_{\text{C1}}K_{\text{C2}}K_{\text{C3}}} \quad (18)$$

$$\delta_{\text{Ci}^{3-}} = \frac{[\text{Ci}^{3-}]}{[\text{Ci}]_{\text{T}}} = \frac{K_{\text{C1}}K_{\text{C2}}K_{\text{C3}}}{[\text{H}^+]^3 + K_{\text{C1}}[\text{H}^+]^2 + K_{\text{C1}}K_{\text{C2}}[\text{H}^+] + K_{\text{C1}}K_{\text{C2}}K_{\text{C3}}} \quad (19)$$

$$\delta_{\text{H}_2\text{SO}_3} = \frac{[\text{H}_2\text{SO}_3]}{[\text{SO}_2]_{\text{T}}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{\text{S2}}K_{\text{S3}} + K_{\text{S2}}[\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2} \quad (20)$$

$$\delta_{\text{HSO}_3^-} = \frac{[\text{HSO}_3^-]}{[\text{SO}_2]_{\text{T}}} = \frac{K_{\text{S2}}[\text{H}^+]}{K_{\text{S2}}K_{\text{S3}} + K_{\text{S2}}[\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2} \quad (21)$$

$$\delta_{\text{SO}_3^{2-}} = \frac{[\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{SO}_2]_{\text{T}}} = \frac{K_{\text{S2}}K_{\text{S3}}}{K_{\text{S2}}K_{\text{S3}} + K_{\text{S2}}[\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2} \quad (22)$$

分别将 K_{C1} 、 K_{C2} 、 K_{C3} 、 K_{S1} 、 K_{S2} 值以及不同

的 pH 值代入式 (16) ~ 式 (22)，运行 Mathcad 软件进行计算^[18]，得到各种形态柠檬酸根和亚硫酸根离子的分布系数与 pH 值的关系。结果如图 1 所示。

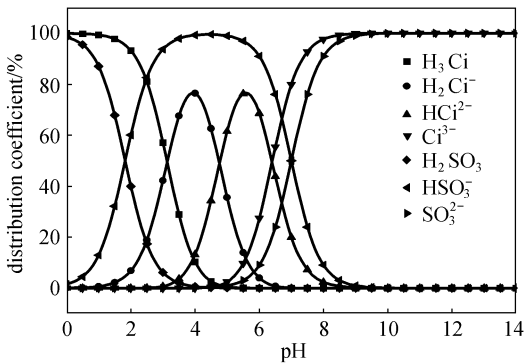


图 1 溶液中各种形态离子的分布系数与 pH 值的关系
Fig. 1 Dependence of distribution coefficient on pH of citrate solution

计算结果表明，溶液中各组分的分布系数只与溶液的 pH 值有关，与组分的分析浓度及溶液中所含组分的多少和种类没有直接关系，因此柠檬酸-柠檬酸钠-亚硫酸缓冲体系中各种形态柠檬酸根和亚硫酸根的分布系数与单纯的柠檬酸溶液和亚硫酸溶液的分布系数在相同的 pH 值下是相同的。并且对一确定的 pH 值，体系中各组分的分布系数也是确定的。由图 1 可知，对于不同的 pH 值，各形态离子分布系数也不相同。当 $\text{pH} < 2$ 时，柠檬酸主要以 H_3Ci 形式存在； $\text{pH} > 4$ 时， H_3Ci 几乎不存在；当 $\text{pH} > 7$ 时，柠檬酸主要以 Ci^{3-} 存在；当 $\text{pH} = 4$ ， H_2Ci^- 存在最大值，其分布系数为 76.4%； $\text{pH} = 5.5$ 时， HCl^{2-} 存在最大值，其分布系数为 76.3%。当 $\text{pH} = 2.5 \sim 6.5$ 时， SO_2 主要以 HSO_3^- 形式存在；当 $\text{pH} < 1$ 时，主要以 H_2SO_3 形式存在；当 $\text{pH} > 8$ 时，则主要以 SO_3^{2-} 形式存在。由此表明，在柠檬酸盐溶液吸收和解吸 SO_2 过程中，主

要起作用的是 H_2Ci^- 和 HCi^{2-} ；吸收过程中，柠檬酸的形态变化为 $\text{Ci}^{3-} \rightarrow \text{HCi}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{Ci}^- \rightarrow \text{H}_3\text{Ci}$ ，解吸过程则为 $\text{H}_3\text{Ci} \rightarrow \text{H}_2\text{Ci}^- \rightarrow \text{HCi}^{2-} \rightarrow \text{Ci}^{3-}$ 。

3 多元缓冲溶液缓冲指数计算

对于缓冲溶液，缓冲指数 β 的数学定义^[19]为

$$\beta = \frac{db}{dpH} = -\frac{da}{dpH} \quad (23)$$

对于柠檬酸-柠檬酸钠-亚硫酸多元缓冲体系，设柠檬酸缓冲剂的总浓度为 C ，亚硫酸缓冲剂的总浓度为 mC ，加入浓度为 b 的一元强碱，则质子条件为

$$b + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{Ci}^-] + 2[\text{HCi}^{2-}] + 3[\text{Ci}^{3-}] + [\text{HSO}_3^-] + 2[\text{SO}_3^{2-}] \quad (24)$$

缓冲指数则为

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{db}{dpH} = -\frac{d[\text{H}^+]}{dpH} + \frac{d[\text{OH}^-]}{dpH} + \frac{d[\text{H}_2\text{Ci}^-]}{dpH} + \\ &\frac{2d[\text{HCi}^{2-}]}{dpH} + \frac{3d[\text{Ci}^{3-}]}{dpH} + \frac{d[\text{HSO}_3^-]}{dpH} + \frac{2d[\text{SO}_3^{2-}]}{dpH} = \\ &\beta_{\text{H}^+} + \beta_{\text{OH}^-} + \beta_{\text{H}_2\text{Ci}^-} + 2\beta_{\text{HCi}^{2-}} + 3\beta_{\text{Ci}^{3-}} + \beta_{\text{HSO}_3^-} + 2\beta_{\text{SO}_3^{2-}} \end{aligned} \quad (25)$$

由于

$$dpH = -\frac{d[\text{H}^+]}{2.303[\text{H}^+]} \quad (26)$$

代入式 (25)，可得

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{db}{dpH} = -2.303[\text{H}^+] \frac{db}{d[\text{H}^+]} = \\ &2.303[\text{H}^+] \frac{d}{d[\text{H}^+]} \left([\text{H}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} - C\delta_{\text{H}_2\text{Ci}^-} - \right. \\ &\left. 2C\delta_{\text{HCi}^{2-}} - 3C\delta_{\text{Ci}^{3-}} - mC\delta_{\text{HSO}_3^-} - 2mC\delta_{\text{SO}_3^{2-}} \right) \end{aligned} \quad (27)$$

将式 (15) ~ 式 (22) 代入式 (27)，运行 Mathcad 软件^[18]计算不同的柠檬酸浓度 (C) 和亚硫酸与柠檬酸总浓度之比 (m) 时柠檬酸-柠檬酸钠-亚硫酸多元缓冲溶液的缓冲指数与 pH 值的关系，结果如图 2、图 3 所示。

由图 2 可知，当 $m=1$ ，即亚硫酸浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $\text{pH}=0$ 或 14 时，缓冲指数呈较大值，这主要是强酸和强碱起缓冲作用，在 $\text{pH}=2.5$ 、 4.8 、 6.75 时，缓冲指数出现峰值，并且缓冲指数随着柠檬酸浓度的增大而增大。由图 3 可知，当亚硫酸浓度增加时，溶液的缓冲指数变大。对于柠檬酸盐法脱除 SO_2 过程而言，主要是利用柠檬酸-亚硫酸体系的缓冲性质进行吸收并同时吸收富液进行解吸，得到高纯度 SO_2 ，并使吸收剂循环利用。由图 1 可知，当 $\text{pH}=2.5 \sim 6.5$ 时， SO_2 主要以 HSO_3^- 形式存在，对于吸收过程，pH 值越大越好，

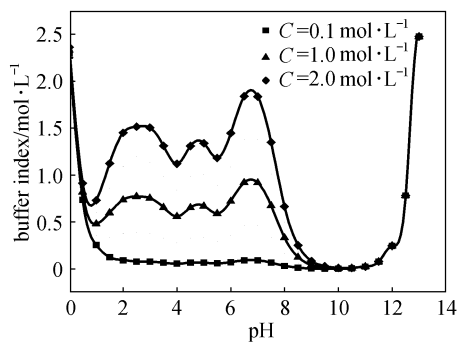


图 2 $m=1$ 时不同浓度柠檬酸溶液的缓冲指数与 pH 值的关系

Fig. 2 Dependence of buffer index of H_3Ci on pH for different concentrations of citrate

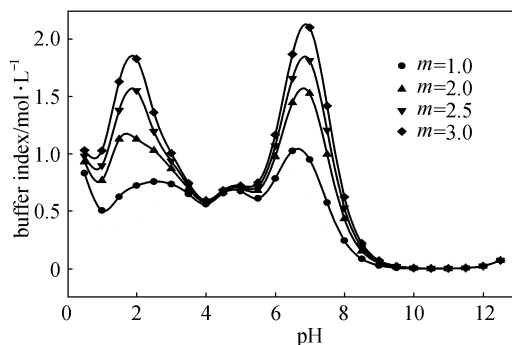


图 3 $C=1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时不同浓度比下缓冲指数与 pH 的关系

Fig. 3 Dependence of buffer index on pH for different concentration ratio of citrate solution

但对于解吸，应尽可能使硫元素以 HSO_3^- 形式存在，以利于解吸进行。

4 多元缓冲溶液缓冲容量计算

缓冲容量 α 的定义^[20]为

$$\alpha = \Delta C = \bar{\beta} \Delta pH \quad (28)$$

其实际意义是：pH 值变化 ΔpH 时某缓冲溶液外加强酸或强碱的量为 ΔC 。 $\bar{\beta}$ 为 ΔpH 区间缓冲溶液所具有的平均缓冲指数。根据缓冲指数的定义，可得到缓冲容量 α 与缓冲指数 β 的关系为

$$\alpha = \int_{\text{pH}_1}^{\text{pH}_2} \beta dpH \quad (29)$$

由式 (29) 可知，缓冲容量就等于缓冲指数曲线与 pH 轴所围成的曲边梯形的面积。将式 (27) 代入式 (29)，并代入不同的 pH 值和不同的 C 及 m 值，运行 Mathcad 软件进行计算可得柠檬酸-柠

柠檬酸钠-亚硫酸多元缓冲溶液体系的缓冲容量 α 。结果如图 4、图 5 所示。

由图 4、图 5 可知,溶液的缓冲容量随 ΔpH 的增大而增大。图 4 显示,柠檬酸浓度对缓冲容量的影响较大,并且浓度越大,缓冲容量也越大。曲线各点的斜率为对应 pH 值的缓冲指数,缓冲指数越大,斜率越大。

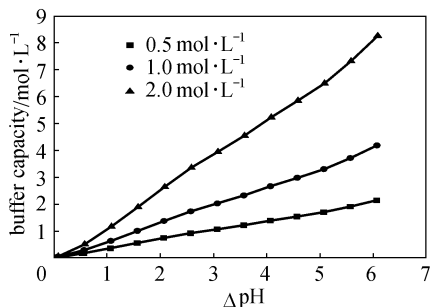


图 4 $m=1$ 时不同浓度柠檬酸溶液缓冲容量与 ΔpH 的关系

Fig. 4 Dependence of buffer capacity of H_3Ci on ΔpH for different concentration ($m=1$)

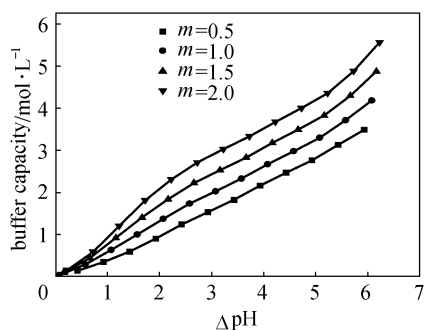


图 5 $C=1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时缓冲容量与 ΔpH 值的关系

Fig. 5 Dependence of buffer capacity of H_3Ci on ΔpH for different concentration ratio

上述柠檬酸盐法烟气脱硫机理研究所得到的结论,在文献 [21-22] 的实验研究中得到验证,实验结果与理论分析吻合较好。

5 结 论

采用柠檬酸盐进行低浓度 SO_2 的吸收,其实是充分利用柠檬酸根的络合缓冲能力,在吸收阶段吸收亚硫酸释放出的氢离子,在解吸阶段柠檬酸根释放出氢离子;按照这种作用机理,对柠檬酸根的缓冲能力进行了理论计算,得出如下结论:

(1) 随着吸收过程的进行, SO_2 在溶液中化合形成亚硫酸,亚硫酸根和柠檬酸根构成多元缓冲溶

液体系,增大了 SO_2 的吸收容量;为实现 SO_2 的吸收和解吸全段有效进行,所需柠檬酸盐溶液的 pH 范围应保持在 3.0~5.0 之间。

(2) 在吸收和解吸过程中, H_2Ci^- 和 HCi^{2-} 占柠檬酸总浓度的 80%~90%,是吸收和释放氢离子的主要载体。

(3) 柠檬酸盐缓冲溶液体系的缓冲容量随着柠檬酸根总浓度的提高而增大,且主要的缓冲容量表现在 pH 值 2.0 和 7.0,说明在吸收过程中,应在保证溶液流动性良好的条件下,采用较高的柠檬酸盐浓度,且吸收终点 pH 值不应低于 2.0,以利于解吸逆过程。

References

- [1] Louis K B, Peter S J. Flue gas desulfurization process: US, 4366134. 1982-12-28
- [2] Yuan Xiaojing (袁孝竞), Li Weichao (李围潮), Sheng Zaihang (盛在行), et al. Flue gas desulfurization by citrate solution in packing columns. *Chemical Engineering* (化学工程), 2001, **29** (2): 46-51
- [3] Zhang Fan (张凡), Zhang Wei (张伟), Yang Niyun (杨霓云). The study on semi dry FGD technology. *Research of Environmental Sciences* (环境科学研究), 2000, **13** (1): 60-64
- [4] Wang Chenggang (王成刚), Peng Jishi (彭济时), Fan Xingyong (范兴永). Treatment of low concentration SO_2 in roasting flue gas of molybdenum concentrate—the method of citric acid absorption. *China Molybdenum Industry* (中国钼业), 2000, **24** (1): 30-34
- [5] Li W C. Study on harmless of low SO_2 concentration by sodium citric acid. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2002 (6): 20-22
- [6] Hong Tao (洪涛), Li Linbo (李林波). Characteristics of SO_2 absorption in flue gas by citrate solution in packing columns. *Chemical Engineering* (化学工程), 2004, **32** (4): 49-52
- [7] Kong Xiande (孔贤德). Production of liquid sulphur dioxide by sodium citrate process. *Sulfuric Acid Industry* (硫酸工业), 2001, **3**: 50-57
- [8] Xu Guohong (许国洪). Production and practice on dealing with tail gas using the method of sodium citrate. *Sulfuric Acid Industry* (硫酸工业), 1998, **6**: 35-38
- [9] Farrington J, Bengtsson S. Absorption of SO_2 in citric acid-sodium solution. *Chemical Engineering*, 1980 (12): 88-90
- [10] Nissen W, Crocker L. Citrate process for flue gas desulfurization. *Bull. US Bur. Mines*, 1985, **68** (6): 75-82
- [11] Xue J Q, Li W D, Li L B. Absorption of sulfur dioxide using liquid membrane. *J. Xi'an Univ. Arch. & Tech.*:

- Natural Edition*, 2005, **37** (2): 229-233
- [12] Lien R H, Martin D A, Nissen W I. Description and economic evaluation of flue gas desulfurization by the modified citrate process. *Bur. Mines*, 1982, **38** (6): 30-34
- [13] Zhang Jinsheng (张金生). The theory discuss of producing liquid sulfur dioxide using citrate and the producing problems' analyse of internal manufacture. *Sulfuric Acid Industry* (硫酸工业), 1998 (3): 3-6
- [14] Meckl Stefan, Wunder Rainer. Aqueous absorbents for absorption of SO_2 . *Chemical Engineer Technology*, 1991, **63** (1): 1-6
- [15] Xue Juanqin (薛娟琴), Hong Tao (洪涛), Wang Zhaoqi (王召启), Li Linbo (李林波). Theoretical study on sulfur dioxide absorption with citrate solution. *The Chinese Journal of Process Engineering* (过程工程学报), 2006, **6** (3): 388-391
- [16] Richard J Walker, David J Wildman, Stanley J Gasior. Judgement on SO_2 absorbent using the several regeneration methods in flue desulphurization. *Sulfuric Acid Industry* (硫酸工业), 1988, **4** (4): 50-56
- [17] University of Wuhan (武汉大学). Analytic Chemistry (II) (分析化学(II)). Beijing: Higher Education Press, 1978
- [18] Hao Liren (郝黎仁), Li Baolin (李宝麟). Mathcad 2001 and Apply of Probability Statistics (Mathcad 2001 及概率统计应用). Beijing: China Water Conservancy and Electricity Press, 2002
- [19] University of Wuhan (武汉大学). Analytic Chemistry (IV) (分析化学(IV)). Beijing: Higher Education Press, 2000
- [20] Meng Fanchang (孟凡昌), Jiang Mian (蒋勉). The Ion Balance in Analytic Chemistry (分析化学中的离子平衡). Beijing: Sciences Press, 1997
- [21] Xue Juanqin, Meng Ling'ai, Shen Binbin. Study on desorbing sulfur dioxide from citrate solution by ultrasonification. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2007, **15** (4): 486-491
- [22] Xue Juanqin (薛娟琴), Lan Xinzhe (兰新哲), Meng Ling'ai (孟令媛), Li Weida (李伟达). Absorption of low concentration sulfur dioxide using liquid-containing microporous membrane. *The Chinese Journal of Process Engineering* (过程工程学报), 2007, **7** (3): 483-489