

文章编号: 0253-240X(2006)01-0091-05

## 钠碱法烟气脱硫膜电解再生研究

谢建治<sup>1,2</sup>, 张书廷<sup>1</sup>, 赵新华<sup>1</sup>, 王洋<sup>3</sup>

(1. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072; 2. 河北农业大学资源与环境学院, 河北保定 071001;  
3. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 山西太原 030001)

**摘要:** 通过中试实验, 研究了钠碱法吸收 SO<sub>2</sub> 的过程及其不同条件下膜电解循环再生脱硫废液。结果表明, 电流密度和吸收液浓度对再生效果影响较大, 高电流密度时的中间室硫转化率高、电导率下降速率快, 而低电流密度时的中间室电流效率则稍大, 高电流密度时的阴极室 pH 值和电导率上升速率大于低电流密度时的上升速率, 并在电解一定时间后上升速率突然加大。低浓度时中间室电流效率高、硫转化率高且电导率下降速率快; 低浓度时阴极室 pH 值和电导率上升速率要大于高浓度时的上升速率, 且在电解一定时间后上升速率突然加大。

**关键词:** 钠碱法; 烟气脱硫; 膜电解; 电流密度; 电导率; pH

中图分类号: TQ028.8 文献标识码: A

## Flue gas desulfurization with sodium alkali and membrane electrolysis recycling

XIE Jian-zhi<sup>1,2</sup>, ZHANG Shu-ting<sup>1</sup>, ZHAO Xin-hua<sup>1</sup>, WANG Yang<sup>3</sup>

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;  
2. College of Resources and Environment Science, Hebei Agricultural University, Baoding 071001, China;  
3. Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

**Abstract:** A flue gas desulfurization process with the sodium alkali desulfurization and membrane electrolysis recycling was studied in a pilot plant. The results indicate that the current density and absorbing solution concentration can observably impact the membrane electrolysis recycling. The sulfur conversion in the middle cell is higher and the decreasing velocity of conductivity is fast with the higher current density but the current efficiency is higher with the lower current density. The increasing velocity of pH and conductivity in the cathode cell with the higher current density is greater than that with the lower current density, and the pH and conductivity in the cathode cell appear an abrupt rise after 85 min during the membrane electrolysis with the higher current density of 83.33 mA·cm<sup>-2</sup>. The current efficiency and sulfur conversion in the middle cell are higher and the decreasing velocity of conductivity is fast with the lower absorbing solution concentration. However, the increasing velocity of pH and conductivity in the cathode cell with the lower absorbing solution concentration is greater than that with the higher absorbing solution concentration, and it also has a abrupt rise after some time during the membrane electrolysis.

**Key words:** sodium alkali; flue gas desulfurization; membrane electrolysis; current density; conductivity; pH

目前, 脱硫技术发展较快, 其中湿式钙法技术应用最为广泛, 但也存在着投资大、运行费用高、设备易结垢等缺点<sup>[1]</sup>。亚硫酸钠循环法(Wellman-Lord法)虽不存在结垢问题, 其钠吸收液还可再生循环使用, 但由于采用热解吸法再生钠碱, 能耗大, 且仍需部分排出 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 运行费用也高<sup>[1]</sup>。有的学者提出用电渗析循环再生钠碱脱硫废液<sup>[2]</sup>, 但由于该法使用的双极膜<sup>[3,4]</sup>价格昂贵, 且对其理论研究尚不充分, 膜性能不稳定、阻力大<sup>[5]</sup>, 实际应用还有一段距离。除此之外, 尚研究出一些其他的脱硫技术<sup>[6~9]</sup>, 但其应用都存在一定的问题。因此, 开发新的, 切实可行且成本

低廉的实用脱硫技术, 已成为目前中国脱硫技术领域和煤炭利用及能源工业的一项紧迫任务。

鉴于普通的离子交换膜的研究较为广泛<sup>[10]</sup>, 尤其在脱盐<sup>[11]</sup>、分离净化<sup>[12]</sup>等方面的应用已日益成熟, 本文提出一种解决钠碱烟气脱硫吸收液循环再生的新工艺-即用普通的离子交换膜电解钠碱吸收液再生循环脱硫法。其中钠碱烟气脱硫过程如下:

钠碱法是以 NaOH 为起始吸收剂



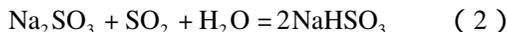
生成的正盐继续从气体中吸收 SO<sub>2</sub>, 而生成酸式盐

收稿日期: 2005-06-13; 修回日期: 2005-09-27。

基金项目: 日本国家基金项目(NEDO 0706001)。

联系作者: 张书廷, Tel/Fax: 022-87402075, E-mail: stzhang@tju.edu.cn。

作者简介: 谢建治(1969-), 男, 安徽怀宁人, 副教授, 博士研究生, 从事大气污染与防治及资源化利用的研究。E-mail: xjianzhi@126.com。



在吸收  $\text{SO}_2$  过程中,由于  $\text{NaHSO}_3$  不断增加,使 pH 值相应下降,当 pH 值下降到某一值时,吸收效率即急剧下降,此时吸收液需要膜电解再生。

膜电解过程有多种模块组合,其中阴阳膜组合循环再生钠碱脱硫废液机理见图 1。

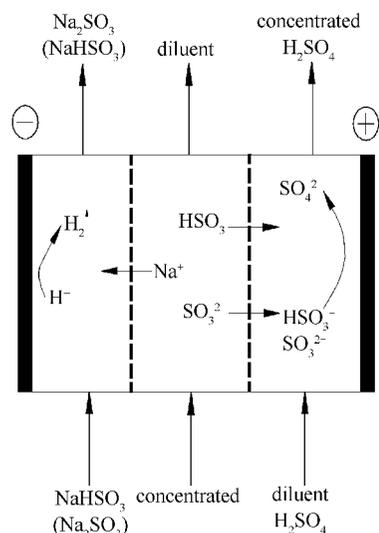


图 1 膜电解再生钠碱脱硫废液示意图

Figure 1 Illustration of sodium alkali recycling with membrane electrolysis

脱硫富液进入阴极室和中间室,稀硫酸溶液进入阳极室。在阴极板上发生的析氢反应,使阴极区的 pH 值上升,过量的  $\text{OH}^-$  与  $\text{HSO}_3^-$  反应生成  $\text{SO}_3^{2-}$  或者直接与  $\text{Na}^+$  结合生成  $\text{NaOH}$ ,使吸收富液变成  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  和  $\text{NaOH}$  的混合溶液,恢复其吸收  $\text{SO}_2$  能力,从而得到再生。进入阳极的  $\text{HSO}_3^-$  和  $\text{SO}_3^{2-}$  直接在阳极板上发生氧化反应,或者被阳极析出的氧所氧化,形成  $\text{HSO}_4^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ ,从而使得阳极室的稀硫酸浓度增大。当浓度增大到一定程度后,以硫酸的形式回收。

## 1 实验部分

**1.1 实验装置** 实验于 2005 年初在太原一电厂进行。系统主要包括:除尘、洗涤、吸收、过滤、再生等 5 个组成部分。其中除尘部分采用传统的静电除尘,洗涤部分包括洗涤塔和储液罐两部分,其中洗涤塔高 2.10 m,外径 0.50 m,储液罐高 1.75 m,外径 1.40 m,洗涤液用普通的自来水,吸收部分装置主要为吸收塔,其中塔高 3.20 m,外径 0.55 m,采用  $\text{NaOH}$  吸收二氧化硫等酸性气体,过滤部分采用过滤器将吸收液中的沉淀物去除以免堵塞离子膜,再生部分采用离子交换膜进行膜电解操作。

**1.2 仪器与试剂** 膜电解设备由日本旭化成公司定制,阴阳离子交换膜均为日本旭化成公司提供;IWAKI 耐腐蚀泵;高精度直流恒压、恒流电源;pH 计、电导仪。试剂:工业用氢氧化钠、碘酸钾(AR)、碘化钾(AR)、淀粉(AR)、浓硫酸(AR)。

**1.3 实验方法** 烟气以  $6.0 \text{ m}^3/\text{min}$  的流量进入系统,洗涤液为自来水,吸收液为  $\text{NaOH}$  溶液。吸收液以 pH 值和电导率在线测定为依据,当吸收液 pH 值下降到某一设定值时,则自动补充  $\text{NaOH}$  溶液;当吸收液电导率上升到某一设定值时,则系统自动外排吸收液至吸收富液储罐。吸收富液过滤后泵入阴极室和中间室,稀硫酸溶液泵入阳极室。固定三室流量分别为  $1000 \text{ mL}/\text{min}$ ,分别改变电流密度和吸收液浓度等条件,测定阴极室和中间室的 pH 值、电导率、 $\text{SO}_3^{2-}$  等的变化,并进行相关计算。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电流密度对吸收液再生系统的影响

**2.1.1 电流密度对中间室的影响** 电流效率是用来表征膜电解效率的重要指标,其计算公式如下:

$$\eta = \frac{\text{理论耗电量}}{\text{实际耗电量}} \times 100\% = \frac{ZFQ \Delta C}{It}$$

其中: $\eta$ —电流效率(%); $Z$ —对于一价离子等于 1; $F$ —法拉第常数; $Q$ —有效料液量( $\text{L}/\text{s}$ ); $\Delta C$ —总硫浓度变化( $\text{mol}/\text{L}$ ); $I$ —电流强度( $\text{A}$ ); $t$ —通电时间( $\text{s}$ )

吸收液电导率为  $65.5 \text{ mS}/\text{cm}$  时,在不同电流密度下电流效率的变化情况见图 2。由图 2 可以看出,三种电流密度下的电流效率在 40%~60%,随时间变化电流效率缓慢下降,三种电流密度下的最终电流效率趋于一致,没有明显的差异。由此可知,当膜电解再生钠碱脱硫废液时,电流密度对膜电解电

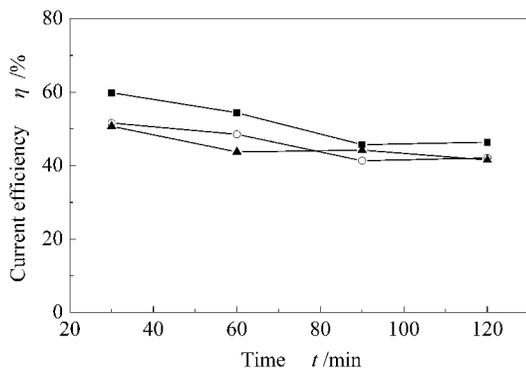


图 2 不同电流密度下电流效率的变化

Figure 2 Variations of current efficiency

■  $55.56 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ; ○  $66.67 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ; ▲  $83.33 \text{ mA}/\text{cm}^2$

流效率影响不大 , 随着时间的变化稍有下降 , 但总体来看 , 低电流密度时的电流效率稍高一些。

图 3 和图 4 分别为在吸收液电导率为 65.5 mS/cm 时 , 在不同电流密度下中间室硫转化效率和电导率的变化曲线。从图 3 可以看出 , 随着时间的增加中间室硫转化率增加 , 但在不同电流密度下其大小不同 , 其中高电流密度下的硫转化率大于低电流密度下的硫转化率。从图 4 可以看出 , 随着时间的增加中间室电导率呈逐渐降低之势 , 其中高电流密度下的中间室电导率下降速率要大于低电流密度下的中间室电导率下降速率 , 这种现象与图 3 的中间室硫转化率的变化趋势相吻合。

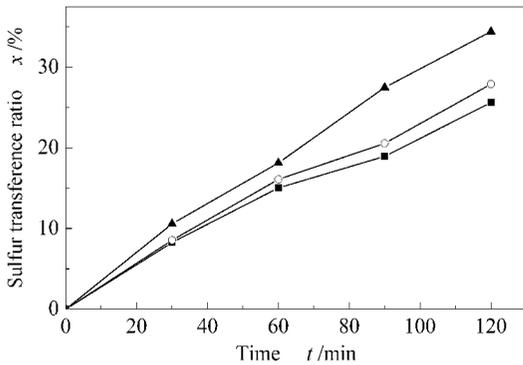


图 3 不同电流密度下中间室硫转化率的变化

Figure 3 Variations of middle cell sulfur transference ratio

■ 55.56 mA/cm<sup>2</sup> ; ○ 66.67 mA/cm<sup>2</sup> ; ▲ 83.33 mA/cm<sup>2</sup>

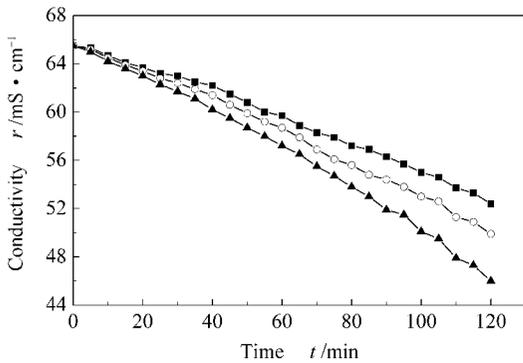


图 4 不同电流密度下中间室电导率的变化

Figure 4 Variations of middle cell conductivity

■ 55.56 mA/cm<sup>2</sup> ; ○ 66.67 mA/cm<sup>2</sup> ; ▲ 83.33 mA/cm<sup>2</sup>

2.1.2 电流密度对阴极室的影响 吸收液电导率为 65.5 mS/cm 时 , 不同电流密度下阴极室 pH 值的变化曲线见图 5。从图 5 可以看出 , 随着时间的增加阴极室 pH 值呈逐渐上升之势 , 其中高电流密度下的阴极室 pH 值上升速率大于低电流密度下的阴极室 pH 值上升速率。电流密度为 83.33 mA/cm<sup>2</sup> , 电解约为 80 min , pH 值约为 8.0 时 , 阴极室 pH 值出

现急剧上升的现象 ; 在电流密度为 66.67 mA/cm<sup>2</sup> , 电解约为 110 min , pH 值约为 8.0 时 , 阴极室 pH 值也出现急剧上升的现象。其原因是由于在阴极室存在反应  $H_2O + e \rightarrow 1/2H_2 \uparrow + OH^-$  和  $HSO_3^- + OH^- \rightarrow SO_3^{2-} + H_2O$  , 使阴极区的 pH 值上升。又由于  $Na_2SO_3-NaHSO_3$  溶液为缓冲溶液 , pH 值约为 8.0 时失去缓冲能力 , 大量的  $Na^+$  进入阴极室 , 阴极室 pH 值急剧上升。因为电流密度为 55.56 mA/cm<sup>2</sup> 的电解能力弱 , 透过阳膜进入阴极室的  $Na^+$  少 , 所以直到电解 120 min 时尚未出现阴极室 pH 值急剧上升的现象。

吸收液电导率为 65.5 mS/cm 时 , 不同电流密

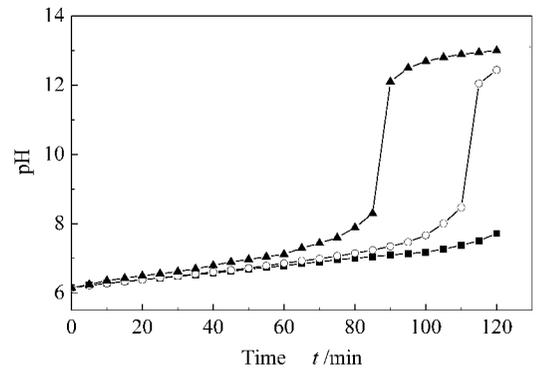


图 5 不同电流密度下阴极室 pH 的变化

Figure 5 Variations of cathode cell pH

■ 55.56 mA/cm<sup>2</sup> ; ○ 66.67 mA/cm<sup>2</sup> ; ▲ 83.33 mA/cm<sup>2</sup>

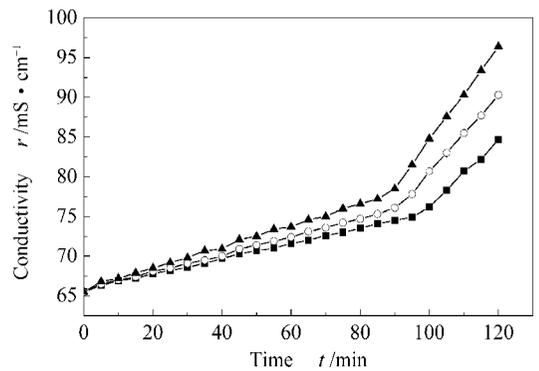


图 6 不同电流密度下阴极室电导率的变化

Figure 6 Variations of cathode cell conductivity

■ 55.56 mA/cm<sup>2</sup> ; ○ 66.67 mA/cm<sup>2</sup> ; ▲ 83.33 mA/cm<sup>2</sup>

度下阴极室电导率的变化曲线见图 6。从图 6 可以看出 , 随着时间的增加阴极室电导率逐渐上升 , 其中高电流密度下的阴极室电导率上升速率要大于低电流密度下的阴极室电导率上升速率。在电流密度为 55.56 mA/cm<sup>2</sup> , 电解约为 95 min ; 电流密度为 66.67 mA/cm<sup>2</sup> , 电解约为 90 min ; 电流密度为 83.33 mA/cm<sup>2</sup> , 电解约为 85 min 时 , 阴极室电导率都出现上升

突然加大的现象。其原因是由于大量的  $\text{Na}^+$  进入阴极室,使得阴极室溶液性质发生改变,由原来的  $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-NaHSO}_3$  缓冲溶液逐渐转化为  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  和  $\text{NaOH}$  溶液,导电性增强所致。其中电流密度越大, $\text{Na}^+$  透过阳膜进入阴极室的量越多,出现电导率突变的时间越短,电流密度越小, $\text{Na}^+$  透过阳膜进入阴极室的量越少,出现电导率突变的时间越长。

由三室膜电解结构可知,阴极液为再生液,为了提高再生液吸收能力,不同电流密度下电解应该足够长,当出现阴极室 pH 值急剧上升的现象后,即可达到提高再生液吸收能力的目的。

## 2.2 吸收液电导率对吸收液再生系统的影响

2.2.1 吸收液电导率对中间室的影响 电流密度为  $55.56 \text{ mA/cm}^2$  时,在不同吸收液电导率下电流效率的变化见图 7。由图 7 可以看出,随着时间的增加中间室电流效率逐渐降低。从吸收液电导率的影响来看,低电导率时的电流效率总体要高于高电导率时的电流效率,尤其是在电解初期,差异较为明显。当电解达 120 min 后,其电流效率又趋于接近,差异不大。结合图 2 和图 7 来看,低电导率和低电流密度有助于提高电渗析系统的电流效率,但电解一定时间后,其电流效率又趋于接近。

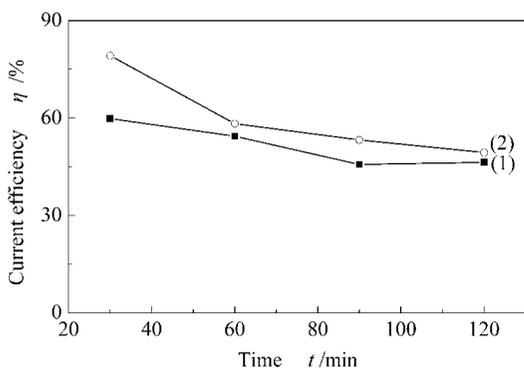


图 7 不同吸收液电导率对系统电流效率的影响

Figure 7 Variations of current efficiency  
(1) 65.5 mS/cm ;(2) 61.5 mS/cm

图 8 和图 9 为电流密度为  $55.56 \text{ mA/cm}^2$  时,在不同吸收液电导率下中间室硫转化率和电导率的变化。从图 8 可以看出,随着时间的增加中间室硫转化率不断增加,但在不同电导率下其大小不同,其中低电导率下的硫转化率要大于高电导率下的硫转化率。从图 9 可以看出,随着时间的增加不同吸收液电导率下中间室电导率逐渐降低,其中电解约为 60 min 后,低电导率下的中间室电导率下降速率突然加大,这种现象与图 7、图 8 中所示的不同电导率

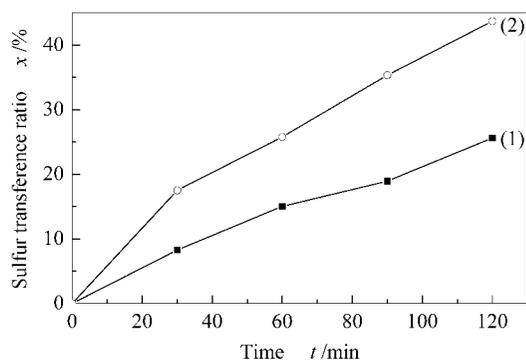


图 8 不同吸收液电导率对中间室硫转化率的影响

Figure 8 Variations of middle cell sulfur transference ratio  
(1) 65.5 mS/cm ;(2) 61.5 mS/cm

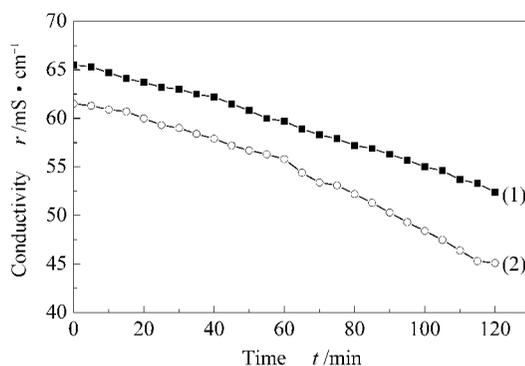


图 9 不同吸收液电导率对中间室电导率的影响

Figure 9 Variations of middle cell conductivity  
(1) 65.5 mS/cm ;(2) 61.5 mS/cm

下中间室电流效率、硫转化率的变化趋势相一致。

2.2.2 吸收液电导率对阴极室的影响 图 10 和图 11 为电流密度  $55.56 \text{ mA/cm}^2$  时,不同吸收液电导率下阴极室 pH 值和电导率的变化情况。从图 10 可知,随着时间的增加阴极室 pH 值逐渐上升,其中高电导率下的阴极室 pH 值上升速率要大于低电导率下的阴极室 pH 值上升速率。电导率为  $61.5 \text{ mS/cm}$  的溶液,电解约为 95 min pH 值约为 8.0 时,阴极室 pH 值急剧上升。其原因与图 7 的现象相同,由于电导率为  $65.5 \text{ mS/cm}$  的溶液电导率大,缓冲能力强,直到电解 120 min 时尚未出现阴极室 pH 值急剧上升的现象。

从图 11 可以看出,随着时间的增加阴极室电导率逐渐上升。在电导率为  $65.5 \text{ mS/cm}$ ,电解约为 100 min 时;在电导率为  $61.5 \text{ mS/cm}$ ,电解约为 90 min 时,阴极室电导率上升速率突然加大。其原因与图 6 的现象相同,其中高电导率下,其电流效率相对较低,溶液缓冲性能强,出现电导率突变的时间长。低电导率下,其电流效率相对较高,溶液缓冲性能弱,出现电导率突变的时间短。

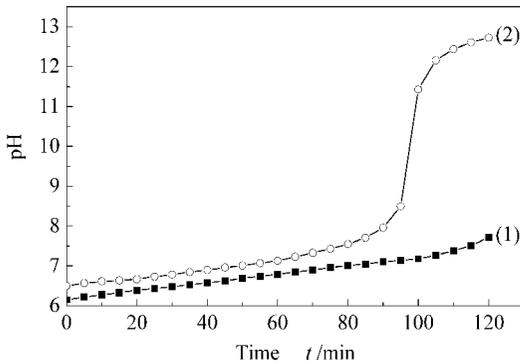


图 10 不同吸收液电导率对阴极室 pH 的影响

Figure 10 Variations of cathode cell pH

(1) 65.5 mS/cm ; (2) 61.5 mS/cm

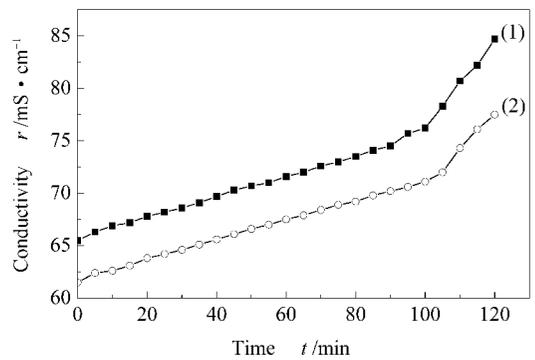


图 11 不同吸收液电导率对阴极室电导率的影响

Figure 11 Variations of cathode cell conductivity

(1) 65.5 mS/cm ; (2) 61.5 mS/cm

由上可知,为了提高再生液吸收能力,对于不同电导率阴极液,电解应有所区别:电导率越高,电解

越长。只有出现阴极室 pH 值急剧上升的现象后,即可达到提高再生液吸收能力的目的。

### 参考文献:

- [ 1 ] 肖文德,吴志泉. 二氧化硫脱硫与回收[ M ]. 北京:化学工业出版社,2001. 1-3.  
( XIAO Wen-de, WU Zhi-quan. Desulfurization and reusing of sulfur dioxide[ M ]. Beijing :Chemical Industry Press ,2001. 1-3. )
- [ 2 ] 保积庆,张启修. 二室双极膜电渗析器在低浓度二氧化硫净化工艺中应用的可行性[ J ]. 膜科学与技术,2003 ,23( 2 ):32-36.  
( BAO Ji-qing ,ZHANG Qi-xiu. Application of bipolar membrane electro dialysis with two cells in the process of purifying dilute sulphuric dioxide[ J ]. Membrane Science and Technology ,2003 ,23( 2 ):32-36. )
- [ 3 ] LEEA E G ,MOON S-H ,CHANG Y K ,YOO I-K ,CHANG H N. Lactic acid recovery using two-stage electro dialysis and its modelling[ J ]. J Membr Sci ,1998 ,145( 1 ):53-66.
- [ 4 ] ZABOLOTSKYA V I ,NIKONENKOA V V ,PISMENSKAYA N D ,LAKTIONOV E V ,URTENOV M K ,STRATHMANN H ,WESSLING M ,KOOPS G H. Coupled transport phenomena in overlimiting current electro dialysis[ J ]. Sep Purif Technol ,1998 ,14( 1-3 ):255-267.
- [ 5 ] 徐铜文,何炳林. 双极膜 - 新的工业革命[ J ]. 世界科技研究与发展,2000 ,22( 3 ):19-27.  
( XU Tong-wen ,HE Bing-lin. Bipolar membrane :Prospects and opportunities[ J ]. Research and Development of World Technology ,2000 ,22( 3 ):19-27. )
- [ 6 ] 苏胜,向军,马新灵,肖教芳,胡松,孙学信. 铝基氧化铜干法烟气脱硫及再生研究[ J ]. 燃料化学学报,2004 ,32( 4 ):407-412.  
( SU Sheng ,XIANG Jun ,MA Xin-lin ,XIAO Jiao-fang ,HU Song ,SUN Xue-xin. Flue gas desulfurization by alumina supported copper oxide and regeneration of the sorbents[ J ]. Journal of Fuel Chemistry and Technology ,2004 ,32( 4 ):407-412. )
- [ 7 ] 王知彩,姚文锐,崔平,宋涛. 煤中有机硫的电化学脱除研究[ J ]. 燃料化学学报,2003 ,31( 5 ):509-512.  
( WANG Zhi-cai ,YAO Wen-rui ,CUI Ping ,SONG Tao. Organic sulphur removal from coal by electrolysis[ J ]. Journal of Fuel Chemistry and Technology ,2003 ,31( 5 ):509-512. )
- [ 8 ] 李开喜,吕春祥,凌立成. 活性炭纤维的脱硫性能[ J ]. 燃料化学学报,2002 ,30( 2 ):89-95.  
( LI Kai-xi ,LÜ Chun-xiang ,LING Li-cheng. Activity of activated carbon fiber for SO<sub>2</sub> removal[ J ]. Journal of Fuel Chemistry and Technology ,2002 ,30( 2 ):89-95. )
- [ 9 ] 刘清雅,刘振宇. 蜂窝状堇青石基 CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂用于烟气同时脱硫脱硝的研究[ J ]. 燃料化学学报,2004 ,32( 3 ):257-262.  
( LIU Qing-ya ,LIU Zhen-yu. Honeycomb cordierite-based CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for simultaneous SO<sub>2</sub> and NO removal from flue gas[ J ]. Journal of Fuel Chemistry and Technology ,2004 ,32( 3 ):257-262. )
- [ 10 ] TANAKA Y. Mass transport and energy consumption in ion-exchange membrane electro dialysis of seawater[ J ]. J Membr Sci ,2003 ,215( 1-2 ):265-279.
- [ 11 ] LUO G S ,PAN S ,LIU J G. Use of the electro dialysis process to concentrate a formic acid solution[ J ]. Desalination ,2002 ,150( 3 ):227-234.
- [ 12 ] CHOI J-H ,KIM S-H ,MOON S-H. Recovery of latic acid from sodium lactate by ion substitution using ion-exchange membran[ J ]. Sep Purif Technol ,2002 ,28( 1 ):69-79.