

焙烧钒矿脱硫剂的脱硫性能

陈芳^{1,3}, 杨春平^{1,2,3*}, 甘海明^{1,3}, 吴婷^{1,3}, 陈海林^{1,3}, 陈宏^{1,3}, 徐科会^{1,3}, 谢更新^{1,3}

(1. 湖南大学环境科学与工程学院, 长沙 410082 ; 2. 南昌航空大学环境与化学工程学院, 南昌 330063 ; 3. 环境生物与控制教育部重点实验室(湖南大学), 长沙 410082)

摘要 : 石灰石/石膏法脱硫存在结垢、堵塞、副产品销路困难等问题, 而传统钒矿提钒生产过程中硫酸等资源消耗大污染严重. 针对以上 2 个问题, 进行了以焙烧钒矿作为脱硫剂, 在中试规模的环栅式喷射鼓泡塔中脱除烟气中的二氧化硫, 同时二氧化硫又用于焙烧钒矿中 V_2O_5 提取的耦合工艺的研究. 结果表明, 当进气压降为 3.0 kPa, 气体流量为 $2\,350\text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 左右, 钒矿浆液 pH 值在 4.5 以上时, 脱硫效率持续稳定在 90% 左右, 整个过程长达 20 min, 脱硫率随吸收剂循环次数的增加而增加, 2 次循环比 1 次循环的脱硫率高 3.5%, 吸收塔运行约 40 min 后, 塔中钒的平均浸出率为 20% 左右, 脱硫渣再用 5% 的稀硫酸浸取 10 h 后浸取率可达到 60%. 焙烧钒矿是一种较好的新型脱硫剂, 脱硫渣可副产具有工业应用价值的五氧化二钒产品, 并且解决了传统提钒工艺中钒离子废水对环境造成的污染问题. 因此, 该法是一种较好的资源化烟气脱硫方法, 可应用于脱硫或湿法冶金等行业.

关键词 : 焙烧钒矿; 脱硫剂; 喷射鼓泡塔; 烟气脱硫; 五氧化二钒

中图分类号: X701.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)04-0897-06

Performance of Desulfurizing Absorbent of Roasted Navajoite

CHEN Fang^{1,3}, YANG Chun-ping^{1,2,3}, GAN Hai-ming^{1,3}, WU Ting^{1,3}, CHEN Hai-lin^{1,3}, CHEN Hong^{1,3}, XU Ke-hui^{1,3}, XIE Geng-xin^{1,3}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. School of Environmental and Chemical Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China; 3. Key Laboratory of Environmental Biology and Pollution Control (Hunan University), Ministry of Education, Changsha 410082, China)

Abstract : An innovative flue gas desulfurization (FGD) coupling process was proposed in this study to overcome the problems in wet-type limestone/lime processes which include fouling, clogging, and difficulty of selling the by-products and the problems in traditional process for vanadium extraction from navajoite ore such as excessive consumption of sulfuric acid and emissions of pollutants. The performance of a jet bubbling reactor (JBR) at pilot-scale was evaluated using navajoite ore produced in the process of extracting vanadium pentoxide as desulfurization absorbent. Results showed that navajoite ore slurry achieved better desulfurization performance than limestone slurry. When the inlet flue gas pressure drop was 3.0 kPa, the gas flow was about $2\,350\text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ and the pH of the navajoite ore slurry was higher than 4.5, the desulfurization efficiency was stable about 90%. The SO_2 removal efficiency appeared to increase along with the increasing of absorbent cycle-index. The efficiency of the second circulation was improved 3.5% compared to the first circulation. After an operating duration of 40 minutes, the leaching rate of vanadium pentoxide was about 20%, and reached 60% when the by-products were leached with 5% dilute sulfuric acid for 10 hours. The by-product from this process not only could be used to produce vanadium pentoxide which is a valuable industrial product, but also could significantly overcome the pollution problem existing in the traditional refining process of vanadium pentoxide when navajoite ore is used as the feed material. This FGD process using roasted navajoite slurry as absorbent is environmental sound and cost-effective, and shows the potential for application in the field of flue gas desulfurization as well as hydrometallurgy.

Key words : roasted navajoite; desulfurizing absorbent; jet bubbling reactor; flue gas desulfurization; vanadium pentoxide

湿法烟气脱硫技术普遍具有脱硫反应速度快、脱硫效率高、脱硫剂利用率高等优点. 目前世界上已开发的湿法烟气脱硫技术, 主要有石灰石(石灰)/石膏洗涤法^[1-6]、双碱法^[7-10]、海水脱硫法^[11,12]、氨吸收法^[11,12]、氧化镁法^[11-13]等. 据国际能源机构煤炭研究组织统计, 湿法脱硫占世界安装烟气脱硫的机组容量的 85%, 其中又以石灰石/石膏法为主, 在钙硫比等于 1 时, 可达到 95% 以上的脱硫效率^[3,11]. 但这些方法存在以下问题: 系统运行中设备

易结构和堵塞^[14], 吸收剂的供应和脱硫产物处理困难^[5,11,15], 只能单纯解决 SO_2 的污染问题, 综合效益低, 实施中又带来了生产成本的增加. 因此进一步开

收稿日期: 2009-07-04; 修订日期: 2009-09-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(50778066); 国家科技支撑计划重大项目(2006BAJ04A13); 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-08-0181); 湖南省科技计划项目(2008SK3082)

作者简介: 陈芳(1985~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为烟气脱硫技术. E-mail: chenfang0539@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zhunpingyang@gmail.com

发高效率、低成本、能回收高价值副产品的脱硫技术仍然非常重要。

我国钒矿资源丰富^[16,17],多用于湿法冶金提钒技术领域,近年来研究出了钙化焙烧^[18]、中间盐法^[19]、有机溶剂萃取^[20]等石煤钒矿提钒新方法,但是到目前为止国内外还尚未出现利用钒矿脱硫的报道。在湿法冶金提炼过程中,粗矿一般先加碱性物质进行改性处理,再用酸浸取提取其中的稀有金属。如钒矿提钒,一般需先加钙盐或钠盐添加剂焙烧破坏矿石结构,促使钒氧化和转化为可溶性盐^[21];若能把湿法冶金预处理过程添加的碱性矿物质用于烟气脱硫,就既能去除和回收废气中的二氧化硫,又能减少用酸浸取工序中硫酸的用量,而且脱硫后矿渣能直接用作提取贵重金属的原料。

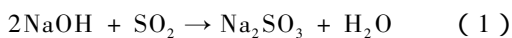
本实验创新性地采用焙烧后的含钠钒矿作为脱硫剂,研究了喷射鼓泡吸收塔对模拟烟气的钒矿脱硫性能,并探讨了资源化回收钒矿的可行性。新型钒矿脱硫剂用于烟气治理集成了烟气脱硫与五氧化二钒提取等工艺,有效地解决了含硫废气污染问题,并且降低了五氧化二钒生产酸浸工序中的硫酸用量,资源化回收了钒,符合国家的清洁生产和循环经济政策,具有广阔的应用前景。

1 材料与方法

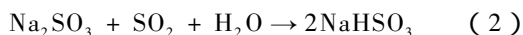
1.1 反应机制

钒矿浆烟气脱硫过程是一涉及气、液、固三相间传质、液相中的化学反应、液固表面化学反应等的复杂体系。含钠钒矿作为碱性脱硫物质循环到脱硫塔中,钒矿中的 Na^+ 离子仅以中间载体的形式进行重复循环利用,其吸收机制与双碱法烟气脱硫技术^[7,8,22]类似。首先依靠钒矿中含有的 Na_2O 、 CaO 、 MgO 等碱性物质吸收烟气中的 SO_2 ,吸收了 SO_2 的溶液再与石灰或石灰石进行反应,生成亚硫酸钙或硫酸钙沉淀,再生后的 NaOH 或 Na_2SO_3 等脱硫剂可返回吸收塔循环使用。具体反应式为:

(1)在吸收塔内吸收 SO_2

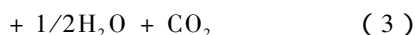
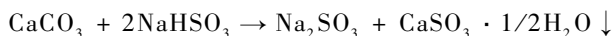


($\text{pH} > 9.0$)

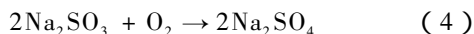


(pH 为 $5.0 \sim 9.0$)

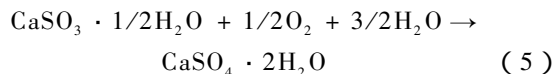
(2)用石灰石再生过程(主要在吸收塔外的循环池中进行)



(3)吸收液中的 Na_2SO_3 被烟气中的 O_2 氧化生成 Na_2SO_4



将再生过程生成的亚硫酸钙($\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$)氧化,可制成石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),反应式为:



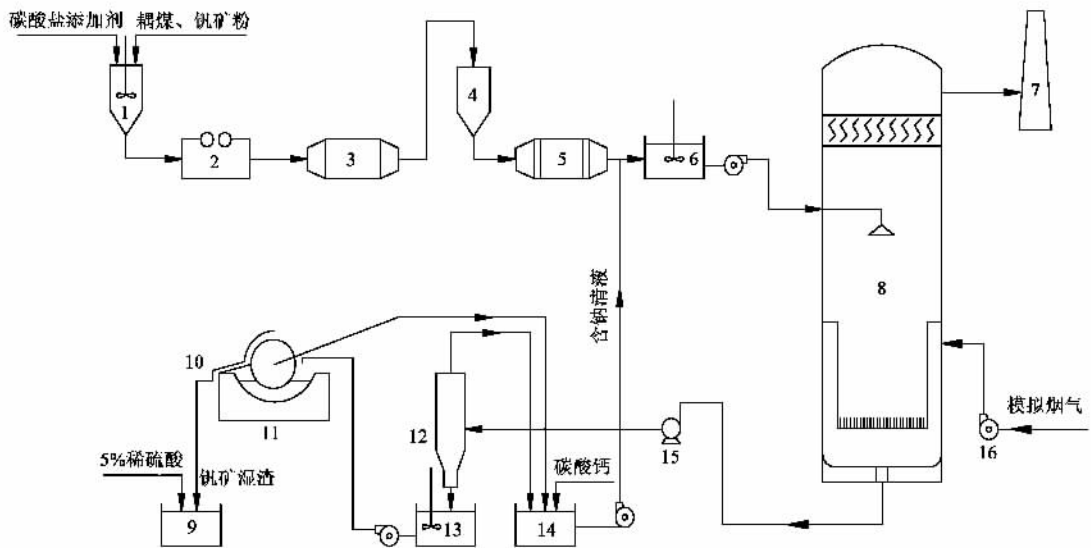
1.2 试验装置及流程

试验装置及流程如图1所示。

喷射鼓泡吸收塔(JBR)是流程的核心装置^[23],反应器塔体由有机玻璃制成,反应器底部装有一个不锈钢气动搅拌桨,其他零部件由PVC板、管制成。喷射鼓泡吸收塔已经成功用于湿法烟气脱硫^[24~27]。采用磷矿与石灰双循环脱硫工艺^[24],去除效率高达95%。实验时,搅拌桨在底部搅动矿浆,烟气由有机玻璃管末端的小孔高速喷射进入液相,形成喷射鼓泡层,这种反应方式加强了气、液、固三相的传质过程,有利于脱硫效率的提高。

该脱硫系统的工艺流程如图1所示。该工艺运行时外筒内装有钒矿浆液,由空气和液体 SO_2 配制的模拟烟气,经由增压离心风机切向压入由一块下部开有长条形喷孔的垂直筛板和塔壁构成的环形气体通道,通道喷孔埋入吸收液 200 ~ 300 mm 左右,在该通道中气流先绕内筒旋转,经减速、稳流后,与环顶喷嘴喷下的吸收液并流接触;经冷却除尘后的气体,夹带着液滴继续向下运行,至栅栏状喷气孔上方时旋转气体作用于环内液面,使圆环内产生波浪形脉动,并带动塔内的液体旋转,同时气流把环内液体压向内筒,形成约1 000 mm的喷射鼓泡层。气泡在运动的过程中又被旋转的搅拌器剪切成更细微的部分,从而增加了气、液传质面积。穿过鼓泡层的模拟烟气继续上行与环顶喷嘴喷下的新鲜钒矿浆液再次接触反应,最后通过折叠板除雾器进入烟筒,排入大气。脱硫塔底部排出的脱硫液经抽吸泵送入沉淀池,上层清液进入循环池与石灰石进行再生反应后,再生清液由泵送入钒矿浆池进入塔内。这样溶液就处在脱硫-再生-脱硫的循环使用过程中。

与 SO_2 完成气液吸收反应后的钒矿浆液从塔底排出到钒矿沉淀池,下层的湿渣进入浸取釜以制备五氧化二钒,上层的清液进入脱硫塔外循环池,脱硫塔外循环池中加入按钙/硫比 1 ~ 1.05 计算的 CaCO_3 ,在脱硫塔内生成的 NaHSO_3 很快跟 CaCO_3 反应从而释放出 Na^+ ,随后生成的 SO_3^{2-} 继续跟



1. 混料器; 2. 成型机; 3. 焙烧炉; 4. 进料仓; 5. 球磨机; 6. 钒矿浆池; 7. 烟囱; 8. 喷射鼓泡反应器; 9. 钒矿湿渣池; 10. 传送带; 11. 钒矿过滤器; 12. 水力旋流分离器; 13. 钒矿沉淀池; 14. 循环池; 15. 抽吸泵; 16. 离心风机

图1 钒矿烟气脱硫装置及工艺流程

Fig.1 Experimental device and flow diagram of flue gas desulfurization with navajoite slurry

CaCO_3 反应,反应生成的亚硫酸钙以半水化合物形式 $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 慢慢沉淀下来,从而使 Na^+ 得到再生,吸收液恢复对 SO_2 的吸收能力,此吸收液即含钠废水,根据与矿浆混合所需的脱硫剂计算所需的含钠废水量,让一部分含钠废水进入钒矿浆液槽与新鲜焙烧钒矿混合后,重新送入喷射鼓泡吸收塔内,参与下一轮循环,此循环的目的在于,含钠钒矿作为碱性脱硫物质循环到脱硫塔中,钒矿中的 Na^+ 离子仅以中间载体的形式进行重复循环利用,当循环吸收液中的 Na^+ 离子浓度达到一定值后,既可提高 SO_2 气体的回收率,减少稀酸浸取提钒工序中硫酸的用量,亦可代替不含氯离子的钠盐作钒矿的焙烧添加剂,同时解决了传统工艺路线生产中大量的钠盐废水和 SO_2 气体对环境造成的严重污染。

1.3 实验材料

本实验中, JBR 采用具有自主知识产权的环栅式喷射鼓泡脱硫除尘吸收塔(发明专利公开号:CN 1513578A),分别以空气加液体二氧化硫组成的模拟二氧化硫烟气,以及钒矿浆为介质进行了实验。其中,采用的脱硫剂为湖南湘西某钒矿,其主要化学组成: V_2O_5 为 0.67%, Na_2O 为 5.01%, CaO 为 0.54%, MgO 为 1.50%, 粒度约 120 目。气体流量控制在 $2\,350\text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, 进口 SO_2 质量浓度约 $3\,000\text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。第一次称取 20 kg 钒矿粉(一次性加入)加水配成约 350 L 浆液,第二次循环加入按钙/硫比

1 ~ 1.05 计算的 CaCO_3 (CaCO_3 为建材市场购买的双飞粉, 95% 通过 200 目, 且 CaCO_3 含量 > 95%), 中和硫酸根置换出钠离子生成含钠废水与 20 kg 新鲜焙烧钒矿混合后, 进入吸收塔, 依此进行循环实验。

1.4 测量方法

压力降由 U 型管压力计测量, 浆液 pH 值由 pH S-2C 型酸度计(浙江萧山科学仪器厂生产)每 2 min 测量 1 次, 烟气二氧化硫质量分数由标准碘量法测量(HJ/T-2000 2000), 流量根据烟气管道的压力计算得出。钒浸出率以苯代邻氨基苯甲酸溶液为指示剂, 用硫酸亚铁铵容量法测定(GB 3283-87)。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对脱硫效率 η 的影响

吸收液 pH 值是影响脱硫率的一个重要因素。在压降为 3.0 kPa, 气体流量为 $2\,350\text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 左右时, 测定了各吸收剂 pH 值对脱硫率的影响, 结果如图 2 所示。从图 2 可见, 采用钒矿做脱硫剂当 $\text{pH} > 4.4$ 时, η 随浆液 pH 值的变化幅度不大, 脱硫率基本维持在 90% 以上。 $4.4 \leq \text{pH} \leq 3.5$ 时, η 缓慢下降。 $\text{pH} < 3.5$ 时, η 迅速下降。分析原因, 主要是当反应刚开始进行时, 钒矿浆液中含有的 CaO 、 Na_2O 、 MgO 等碱性物质溶解完全, pH 较高, 吸收液中 OH^- 的浓度相对也较高, SO_2 被吸收迅速生成 SO_3^{2-} , 吸收速

率较大,脱硫率就较高.随着脱硫反应过程的进行,吸收液的有效成分已经减少到一定程度,导致其溶解阻力增大,SO₂不能及时反应掉,所以 η 开始缓慢下降.当pH值降到3.5时有效成分几乎完全反应掉,所以 η 急剧下降.

为了比较钒矿与石灰石的脱硫能力,在相同实验条件下采用石灰石(建材市场购买的双飞粉,95%通过200目,且CaCO₃含量>95%)做脱硫剂进行了SO₂吸收试验.由图2可知,在该实验条件下,当CaCO₃溶液pH值在5.0~7.0时,装置的脱硫效率可以稳定达到90%左右.溶液pH值降到4.9时,装置的脱硫效率开始降低,当溶液pH值下降至3.7时,脱硫效率急剧降低,此时装置内浆液吸收量趋于饱和,对SO₂气体的吸收效果很不理想.因此,在压降与气体流量保持不变的情况下,维持CaCO₃溶液的pH值在5.0~7.0时,也可以取得较好的脱硫效果.

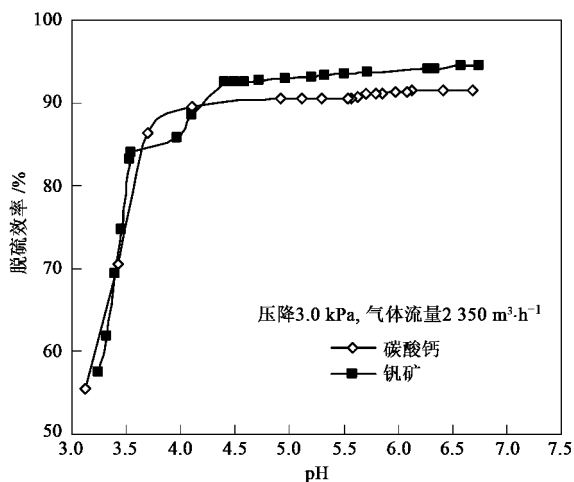


图2 pH值对脱硫效率的影响

Fig.2 Effect of pH value on desulfurization efficiency

2.2 运行时间与pH值的关系

反应器运行时间与各脱硫剂pH值的关系见图3.由图3可知,随运行时间的增加,钒矿浆液pH由9.3瞬间降低至6.7,而后逐渐降低至4.0左右下降速度趋于缓慢,降至3.2左右后基本保持稳定,整个过程长达35 min.而CaCO₃溶液pH降低比较缓慢,最高可达6.7,运行25 min后pH值从4.9剧减到3.5,当降到2.7左右时基本保持稳定.

2.3 吸收剂循环次数对脱硫效率 η 的影响

为了证明吸收剂循环次数对脱硫率的影响,在相同实验条件下(压降为3.0 kPa,气体流量为2 350 m³·h⁻¹左右,钒矿20 kg)以钒矿做脱硫剂进行了

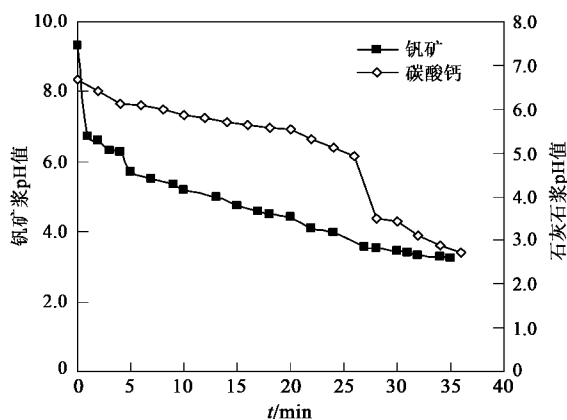


图3 运行时间与吸收剂pH值的关系

Fig.3 Relationship of time and pH of absorption slurries

实验.实验结果见图4.由图4可看出,当pH值在4.5~7.0时吸收剂二次循环比一次循环的脱硫效率平均高1.3%左右,最高可达到3.5%.主要是随着脱硫反应过程的进行,溶液的pH将逐渐下降.当吸收液中pH值降低到一定程度时,溶液的吸收能力降低,吸收率开始下降.这时必须排出一部分母液进入脱硫塔外循环池,本实验加入按钙/硫比1~1.05计算的CaCO₃,中和硫酸根置换出钠离子生成含钠废水,含钠废水部分进入钒矿浆液槽与新鲜焙烧钒矿混合后再进入脱硫塔进行再循环,这样可使吸收剂在反应器中始终维持着较高的有效浓度,这就确保了高的脱硫效率.同时通过吸收剂的多次再循环,可减少后续提钒工序稀酸浸取中硫酸的用量,也可提高钒的浸出率.

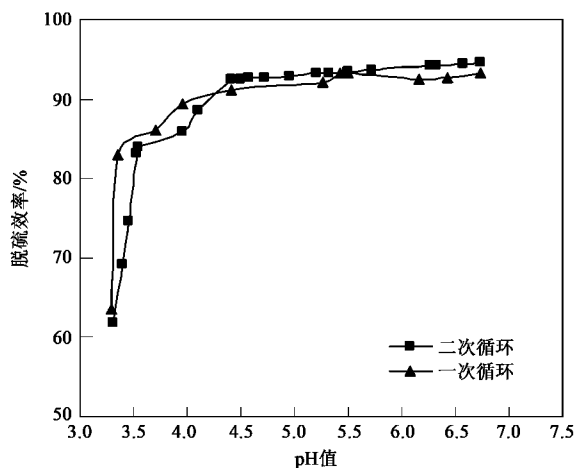


图4 吸收剂循环次数对脱硫效率的影响

Fig.4 Effect of absorbent cycle-index on desulfurization efficiency

2.4 钒浸出率

在JBR反应器进气压降3.0 kPa、进口SO₂质

量浓度约 $3\,000\text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 条件下,考察了系统运行时钒浸出率和脱硫渣用 5% 的稀硫酸浸取不同时间后钒浸出率的情况,结果见图 5。当吸收塔运行约 40 min 后,塔中的浆液吸收趋于饱和,在此条件下得到钒的平均浸出率为 20.4%。脱硫渣再用 5% 的稀硫酸浸取后结果见图 5,在 2~4 h 内, V_2O_5 的浸出率迅速增加,10 h 后浸出率达到平衡基本维持在 60% 左右。反应时间的延长有利于氢离子进一步接触矿物,破坏矿物结构,从而提高 V_2O_5 浸出率。但随着反应的进行,溶液中氢离子浓度增加,进入酸浸液的杂质也随之增加,这些离子会与钒生成沉淀从而阻止钒化合物的溶解,导致 V_2O_5 浸出率增加缓慢,所以 10 h 后酸浸率基本保持平衡。

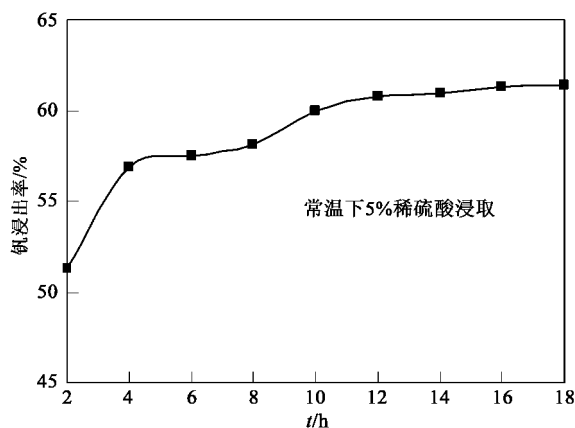


图5 浸出时间与钒浸出率的关系

Fig. 5 Relationship of leaching time and recovery rate of vanadium

2.5 与石灰石/石膏法烟气脱硫工艺的比较

由图 2、图 3 可知,当进气压力降在 3.0 kPa, pH 值在 4.5~7.0 时钒矿、碳酸钙脱硫效率都可以取得较好的结果。但是从资源化的利用角度出发,钒矿烟气脱硫具有以下几点优势:该法工艺简单,脱硫渣利用率高,加上我国钒资源丰富,分布较广,其副产物五氧化二钒及其它钒的化合物可广泛应用于钢铁、有色合金、化工、石油、航天航空、医疗等行业^[28],利用价值高,一定程度上降低了脱硫成本;采用钒矿做脱硫剂,可将脱硫工艺与原有冶炼工艺紧密结合起来,有效地解决了含硫废气污染问题,并且降低了五氧化二钒生产酸浸工序中的硫酸用量,资源化回收了脱硫废渣中的钒,变废为宝,符合国家的清洁生产和循环经济政策。

2.6 五氧化二钒的提取

将几批吸收液合并,按图 6 的工艺流程对吸收 SO_2 后的钒矿浆液进行精制。吸收完成后,钒矿浆经

板框过滤机过滤,滤液在净化槽中进行净化,净化液经板框过滤机过滤到沉淀槽,滤液在沉淀槽中静置、除杂,结晶槽进行蒸发结晶,再进行离心分离、烘干制得 V_2O_5 产品(V_2O_5 提取工艺在我国已相当成熟)。其中,偏钒酸铵晶体煅烧过程中产生的氨气,则作为一种良好的碱性吸收剂,进入喷射鼓泡吸收塔参与脱硫除尘过程,使氨气得到充分利用;沉偏钒酸铵后的高浓度 NH_4^+ -N 废水与 Na 盐废水循环到钒矿浆液槽中与新鲜钒矿混合后进行循环利用,解决了传统工艺路线生产中大量的 Na 盐废水和高浓度 NH_4^+ -N 废水排出对周围水域环境造成的严重污染问题。

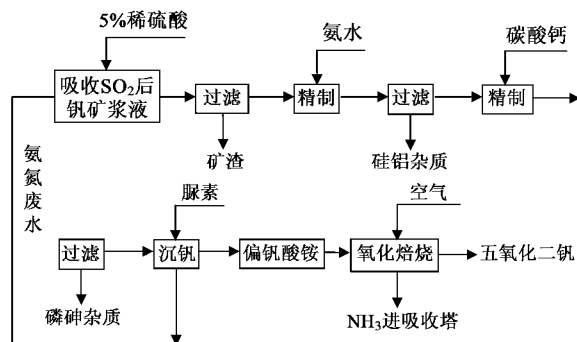


图6 五氧化二钒提取工艺流程示意

Fig. 6 Schematic process flow diagram of extracting vanadium pentoxide

3 结论

(1) 创新性地采用传统钠化提钒工艺中的焙烧钒矿作为脱硫剂,喷射鼓泡吸收塔作吸收设备,其工艺简单,原料便宜且来源广泛,反应器内气-液-固三相接触完全,混合均匀,传质效率高,脱硫效果好。当进气压力降为 3.0 kPa,气体流量为 $2\,350\text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 左右,钒矿浆液 pH 值在 4.5 以上时,脱硫效率持续稳定在 90% 左右,脱硫率随吸收剂循环次数的增加而增加,2 次循环比 1 次循环的脱硫率高 3.5%;吸收塔运行约 40 min 后,塔中钒的平均浸出率为 20% 左右,脱硫渣再用 5% 的稀硫酸浸取 10 h 后浸取率可达到 62%。

(2) 采用常规成熟方法从本工艺的最终浸取矿浆中可回收有广泛用途的五氧化二钒产品,且因钒矿吸收了 SO_2 ,节约了提取五氧化二钒所需的硫酸用量,并且减少了钠离子废水对环境的污染。因此,该工艺为利用我国丰富而廉价的钒矿作吸收剂,进行烟气脱硫及回收脱硫渣中的稀有金属开辟了一条

新的途径 ,具有理论和实用价值 ,适合于在我国中型工业锅炉以上规模的燃煤锅炉和钒矿冶炼厂使用.

参考文献：

[1] Gao X ,Guo R T ,Ding H L , *et al.* Dissolution rate of limestone for wet flue gas desulfurization in the presence of sulfite [J]. J Hazard Mater 2009 ,**168**(2-3) :1059-1064.

[2] Dou B L ,Pan W G ,Jin Q , *et al.* Prediction of SO₂ removal efficiency for wet Flue Gas Desulfurization [J]. Energy Convers Manage 2009 ,**50**(10) 2547-2553.

[3] Gómez A ,Fueyo N ,Tomás A. Detailed modelling of a flue-gas desulfurisation plant [J]. Comput Chem Eng ,2007 ,**31**(11) : 1419-1431.

[4] Zheng Y J ,Kiil S ,Johnsson J E. Experimental investigation of a pilot-scale jet bubbling reactor for wet flue gas desulphurisation [J]. Chem Eng Sci ,2003 ,**58**(20) :4695-4703.

[5] Gerard P ,Segantini G ,Vanderschuren J. Modeling of dilute sulfur dioxide absorption into calcium sulfite slurries[J]. Chem Eng Sci ,1996 ,**51**(12) 3349-3358.

[6] 孙文寿 ,吴忠标 ,李悦 ,等. 旋流板塔钠强化石灰石湿式烟气脱硫研究[J]. 环境科学 ,2002 ,**23**(5) :105-108.

[7] 晏乃强 ,施耀 ,吴忠标 ,等. 双碱法旋流板塔烟气脱硫工艺 [J]. 环境科学 ,1998 ,**19**(5) :72-74.

[8] 吴忠标 ,刘越 ,谭天恩. 双碱法烟气脱硫工艺的研究[J]. 环境科学学报 ,2001 ,**21**(5) 534-537.

[9] 李玉平 ,谭天恩. 双碱法烟气脱硫的基础研究[J]. 重庆环境科学 ,1999 ,**21**(5) :49-52.

[10] 童志权 ,陈昭琼 ,彭朝辉. 钙-钙双碱法脱硫技术及其在工业中的应用[J]. 环境科学学报 ,2003 ,**23**(1) 28-32.

[11] 钟秦. 燃煤烟气脱硫脱销技术及工程实例[M]. 北京 :化学工业出版社 ,2007.

[12] 郝吉明 ,王书肖 ,陆永琪. 燃煤二氧化硫污染控制技术手册 [M]. 北京 :化学工业出版社 ,2001.

[13] 崔可 ,柴明 ,徐康富 ,等. 回收法氧化镁湿法烟气脱硫机理和工艺基础研究[J]. 环境科学 ,2006 ,**27**(5) 846-849.

[14] 郭东明. 脱硫工程技术与设备[M]. 北京 :化学工业出版社

社 ,2007.

[15] Tesárek P , Drchalová J , Kolísko J , *et al.* Flue gas desulfurization gypsum : Study of basic mechanical , hydric and thermal properties[J]. Constr Build Mater ,2007 ,**21**(7) : 1500-1509.

[16] 宾智勇. 石煤提钒研究进展与五氧化二钒的市场状况[J]. 湖南有色金属 ,2006 ,**22**(1) :16-20.

[17] 潘勇 ,于吉顺 ,吴红丹. 石煤提钒的工艺评价[J]. 矿业快报 , 2007 (4) :10-13.

[18] 张德芳. 无污染提钒工艺试验研究[J]. 湖南有色金属 ,2005 , **21**(6) :16-17.

[19] 谢更生 ,魏赫赫 ,张又飞 ,等. 一种从石煤钒矿中提取五氧化二钒的方法[P]. 中国专利 :CN 1899971A ,2007-01-24.

[20] Palant A A , Bryukvin V A , Petrova V A. Liquid-liquid extraction of vanadium (V) from sulfate media with diisododecylamine[J]. Russ J Inorg Chem , 2007 ,**52**(6) : 963-968.

[21] Kozlov V A , Demidov A E. Chemical principles of a technology for making pure vanadium pentoxide[J]. Metallurgist ,2000 ,**44** (7-8) :428-433.

[22] Mo J S , Wu Z B , Cheng C J , *et al.* Oxidation inhibition of sulfite in dual alkali flue gas desulfurization system[J]. J Environ Sci 2007 ,**19**(2) 226-231.

[23] 赵欣 ,甘海明 ,侯立臣 ,等. 环栅式塔器进气装置[P]. 中国专利 :CN 1513578A ,2004-07-21.

[24] 孟蕾 ,杨春平 ,甘海明 ,等. 磷矿与石灰双循环脱硫的工艺性能[J]. 环境科学学报 ,2008 ,**28**(7) :1354-1359.

[25] Meng L , Yang C P , Gan H M , *et al.* Pierced cylindrical gas inlet device for sulfur dioxide removal from waste gas streams[J]. Sep Purif Technol ,2008 ,**63**(1) 86-91.

[26] 吴婷 ,杨春平 ,甘海明 ,等. 气动搅拌喷射鼓泡脱硫除尘吸收塔[J]. 环境工程 ,2008 ,**26**(2) :10-12.

[27] 孟蕾 ,姚欣建 ,甘海明 ,等. 单切向环栅式喷射鼓泡进气脱硫装置的研究[J]. 化学工程 ,2007 ,**35**(3) 6-9.

[28] Moskalyk R R , Alfantazi A M. Processing of vanadium :a review [J]. Miner Eng 2003 (16) :793-795.