

废大理石粉湿法烟气脱硫工艺实验

吴忠标, 刘越, 余世清, 莫建松, 王栋, 陈春平 (浙江大学环境工程系, 杭州 310027, E-mail: wuzb@mail.hz.zj.cn)

摘要: 实验研究了废大理石粉作为脱硫剂的湿法烟气脱硫工艺, 分析了其吸收 SO_2 的传质反应机理. 试验了不同液气比 (L/G)、吸收浆液 pH 值和进气 SO_2 浓度等主要参数对脱硫率的影响, 并对实验结果进行了分析. 结果表明, 选择以下操作条件较为适宜: $\text{pH}_0 = 5.5 \sim 6.5$, $L/G = 3 \text{ L/m}^3$, $a = 2\%$; 以上工艺条件下, 在进气 SO_2 浓度为 1000 ml/m^3 时, 脱硫率达 60% 以上. 本文还讨论了废大理石粉作为脱硫剂的工业应用前景.

关键词: 大理石; 湿法烟气脱硫; 旋流板塔; 工艺

中图分类号: X701.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2002)01-04-0035

Experiment of Wet FGD Process with Waste Marble

Wu Zhongbiao, Liu Yue, Yu Shiqing, Mo Jiansong, Wang Dong, Chen Chunping (Department of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, 310027, China E-mail: wuzb@mail.hz.zj.cn)

Abstract: The wet FGD process with waste marble was studied experimentally, and the mass transfer reaction mechanism was analyzed. Main parameters including liquid/gas ratio, pH value of the absorbent slurry and inlet SO_2 concentration, etc. affecting SO_2 removal efficiency were studied for the process. The results show that the suitable operating conditions were recommended as follows: $\text{pH}_0 = 5.5 \sim 6.5$, $L/G = 3 \text{ L/m}^3$, $a = 2\%$; the sulfur dioxide removal efficiency can reach more than 60% when the inlet SO_2 concentration was 1000 ml/m^3 . In addition, the industrial application potential for this process was discussed.

Keywords: marble; wet flue gas desulfurization; rotating stream tray scrubber; process

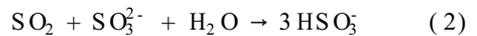
尽管烟气脱硫 (Flue Gas Desulfurization, FGD) 是目前控制 SO_2 污染的最成熟手段, 但常规的 FGD 技术由于投资大、运行费用高, 使之在应用上受到很大限制^[1, 2]. 使用价廉脱硫剂将大大降低运行费用, 适合我国国情. 利用工业废弃物大理石粉进行烟气脱硫的研究正是基于以上考虑.

1 反应机理

大理石主要成分是 CaCO_3 和少量的 MgCO_3 , 与 SO_2 反应的机理与石灰石相似. 相同条件下 MgCO_3 溶解度比 CaCO_3 大, 更有利于与 SO_2 反应, 但其含量较少, 作用有限. 根据本文的实验结果, 并比较以前单用石灰石脱硫过程的实验结果^[3], 可以认为, MgCO_3 不仅直接参与 SO_2 的反应, 同时对石灰石脱硫过程起到了一定的镁强化作用.

文献[4, 5]研究了有镁存在条件下石灰石湿法脱硫工艺, 认为在脱硫过程中离子对

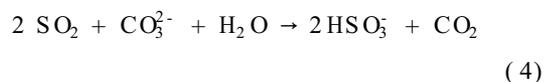
$\text{MgSO}_3^0 / \text{SO}_3^{2-}$ 中的 MgSO_3^0 起主要作用. SADA E. 也提出了镁强化石灰石脱硫反应机理^[6]. 大理石湿法脱硫过程实际上是镁强化石灰石脱硫反应过程, 其反应过程由离子对 MgSO_3^0 和 SO_3^{2-} 启动:



MgSO_3^0 和 SO_3^{2-} 又由以下反应再生:



以上总反应方程式可写为:



基金项目: 国家“九五”重点科技攻关课题(96-910-01-02S-04); 浙江省重点科技项目(001103230-02)

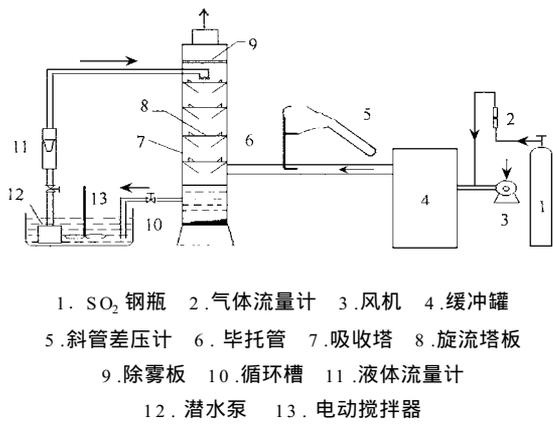
作者简介: 吴忠标(1966~), 男, 浙江永康人, 工学博士, 副教授, 主要从事烟气脱硫、传质过程、吸附分离等方面的研究.

收稿日期: 2001-03-18; 修订日期: 2001-06-13

2 实验部分

2.1 试验装置

装置的主设备是内径为 150 mm 的旋流板塔,内装 4 块旋流板和一块除雾板.旋流板塔为浙江大学发明的新型塔器,具有负荷高、压降低、不易堵、弹性宽等优点,其综合性能优于国内外普遍使用的湿法吸收器^[7].试验装置如图 1 所示.



1. SO₂ 钢瓶 2. 气体流量计 3. 风机 4. 缓冲罐
5. 斜管差压计 6. 毕托管 7. 吸收塔 8. 旋流塔板
9. 除雾板 10. 循环槽 11. 液体流量计
12. 潜水泵 13. 电动搅拌器

图 1 旋流板塔脱硫实验装置

Fig.1 FGD system with a rotating stream tray scrubber

2.2 脱硫剂

本实验采用的脱硫剂废大理石粉来自江苏宜兴某矿,其筛分粒度分布见表 1.

表 1 废大理石粉粒度分布

Table 1 Granularity distribution of waste marble

粒度/目	+160	+200	+280	+320	>320
质量分数/%	47.8	26.5	17.8	6.4	1.3

采用 EDTA 络合滴定法分析,结果表明废大理石粉中 CaO 含量为 53.1%,MgO 含量为 1.65%.

2.3 实验方法

本实验使用一定量的废大理石粉,配制成浆液 30L,整个过程为间歇操作.由风机鼓入的空气与来自钢瓶的 SO₂ 经缓冲罐混合后进入旋流板塔,与自上而下的脱硫浆液逆流接触,其中 SO₂ 大部分被吸收,最后经除雾板除雾后排出.在循环槽中配制一定浓度的浆液,用潜水泵打入旋流板塔与混合气体接触后,从塔底排入循

环槽再循环使用.

2.4 分析方法

气相 SO₂ 浓度用碘量法分析,时间用秒表计时,pH 值用 pH S-9 VpH 计测量,斜管差压计测量风量.塔压降,转子流量计测量浆液流量.

3 结果与讨论

3.1 传质-反应过程的分析

为了考察脱硫浆液吸收 SO₂ 的传质-反应过程机理,测定了脱硫率 η 与脱硫浆液进塔 pH 值(记作 pH_0) 随时间 t 变化的规律,结果如图 2 所示.从图 2 可以看出, pH_0-t 曲线变化大致可分为 3 个阶段:第 1 阶段, pH_0 大于 5.6,脱硫率 η 在 55% 以上,历时近 20 min.由于这阶段 pH_0 较高,所以 η 也较高(参见 3.2),又因为脱硫液的浓度较低(1%),溶解性的 CO_3^{2-} 较少,使得 $MgSO_3$ 和 SO_3^{2-} 来不及再生,SO₂ 的吸收量下降,所以 pH_0 下降较快, η 也下降较快.第 2 阶段, pH_0 稳定在 5.6 左右,脱硫率为 50%~55%,历时 20 min 左右.由于随着 pH_0 下降, η 也相应降到一定程度,这时 CaCO₃ 的溶解速度能跟上反应消耗的速度,所以 pH_0 较稳定, η 也变化不大.第 3 阶段, pH_0 小于 5.6,历时近 1 h.随着脱硫反应过程的进行,脱硫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 pH_0 下降较快, η 也下降较快.

3.2 进塔 pH 值(pH_0) 的影响

进塔 pH 值(pH_0) 是影响脱硫率的一个重

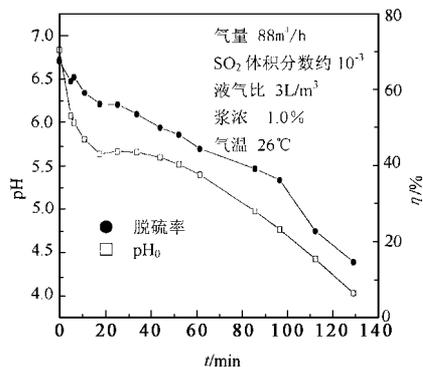
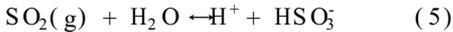


图 2 脱硫率和吸收液 pH_0 随时间的变化关系

Fig.2 Change of η and pH_0 with time

要因素.本实验测定了 p_{H_0} 与脱硫率 η 之间的关系,结果如图 3 所示.可见, p_{H_0} 与 η 基本成线性关系.这主要是因为随着 p_{H_0} 的上升, CaCO_3 溶解速率加快,从而使总反应速率加快, η 随之上升.另一方面, p_{H_0} 上升使以下反应平衡向右移动也产生一定的作用.



从脱硫率的角度看, p_{H_0} 越高越好,但由于高的 p_{H_0} 较难控制,且易结垢,综合考虑 p_{H_0} 取 5.5 ~ 6.5 为宜.

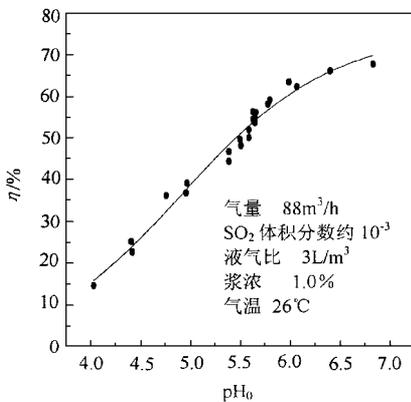


图 3 吸收液进塔 p_{H_0} 值与脱硫率关系

Fig. 3 Relation between p_{H_0} and η

3.3 浆液浓度(a)的影响

浆液浓度对脱硫率的影响实验结果如图 4 所示.从图 4 可以看出: $a \leq 2\%$ 时, η 随 a 的增加而增加,增幅较大;当 $a > 2\%$ 时, η 随 a 的增加而缓慢增加.这是因为当 a 较小时,反应受气相阻力和液相阻力共同控制,随着 a 的增加,液相阻力减小,总反应速率加快,脱硫率 η 增加较大.当 a 较大时,溶解阻力较小,反应受气相阻力控制.因而此时 a 的增加,使液相阻力减少,但使总吸收速率增加不多,故 η 亦增加不多.

浆液浓度的选择应在 2% 左右,因为过高的 a 易产生堵塞、磨损和结垢;但 a 较低时, η 较低且 p_{H_0} 不易控制.

3.4 液气比(L/G)的影响

液气比是影响脱硫率的一个重要参数,它直接影响投资和运行费用.图 5 显示了不同 p_{H_0} 下液气比 L/G 对脱硫率 η 的影响.可见, η

随 L/G 的增加而增加,但增加幅度越来越小.这是因为当 L/G 增加时,气液接触面积增大,有利于增加吸收速率;且由于 L/G 增加,脱硫液的 p_{H_0} 值从塔顶到塔底的下降幅度减少,则脱硫液的整体 p_{H_0} 值上升(见表 2),这是影响脱硫率的主要原因.但当 L/G 增加到一定程度时,其对脱硫液的整体 p_{H_0} 值的增加有限,因此 η 随 L/G 的增加而增加的幅度渐小.随着 L/G 的增加,整体脱硫系统的能耗增加,系统压降随之增加,因此过大的液气比是不适宜的.从本实验看, L/G 控制在 3 L/m^3 左右是合适的.

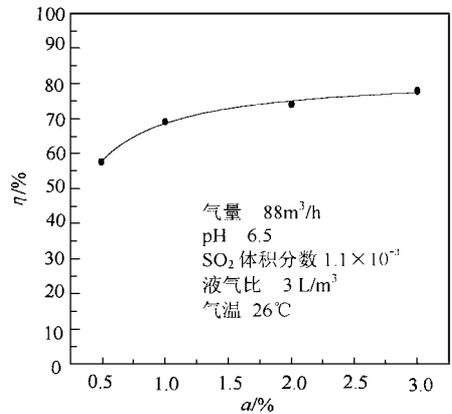


图 4 浆液浓度与脱硫率关系曲线

Fig. 4 Relation between a and η

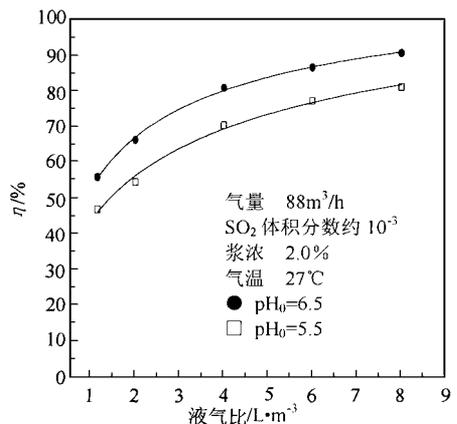


图 5 液气比与脱硫率关系曲线

Fig. 5 Relation between L/G and η

3.5 进气 SO_2 浓度(y_0)的影响

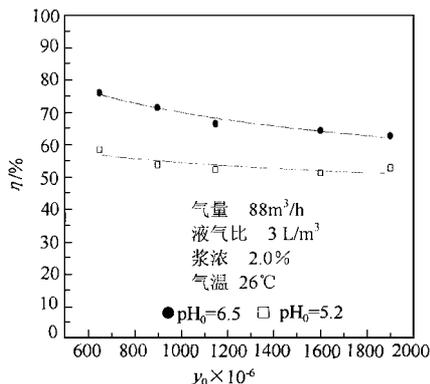
由于各种工艺条件下的锅炉烟气中 SO_2 浓度各不相同,实验还测定了不同 p_{H_0} 下进气

表 2 液气比对 ΔpH 的影响¹⁾Table 2 Effect of liquid/gas ratio on ΔpH

液气比/ $\text{L} \cdot \text{m}^{-3}$	1.14	2	4	6	8
$\Delta\text{pH}(\text{pH}_0 = 6.5)$	0.87	0.62	0.57	0.32	0.18
$\Delta\text{pH}(\text{pH}_0 = 5.2)$	0.64	0.45	0.52	0.19	0.12

1) ΔpH : 入口脱硫液 pH 与出口脱硫液 pH 之差

SO_2 浓度 y_0 与脱硫率 η 的影响, 结果如图 6 所示. 从图 6 可以看出, η 随 y_0 的增加而降低. 当 y_0 增大时, 气相 SO_2 分压增大, 气相传质推动力增大, 吸收速率有所增加, 导致了塔内脱硫液的 pH 值下降增快, 这一情况可由表 3 体现出来. 从 3.2 节可知, 脱硫液的 pH 值对脱硫率 η 起关键作用. 所以在相同 pH_0 下, 当 y_0 增大时, 脱硫液实际整体 pH 在下降, 所以 η 也下降.

图 6 进口 SO_2 浓度与脱硫率关系曲线Fig. 6 Relation between inlet SO_2 concentration and η 表 3 进气 SO_2 的浓度对 ΔpH 的影响Table 3 Effect of inlet SO_2 concentration on ΔpH

$y_0 (\times 10^{-6})$	650	900	1150	1600	1900
$\Delta\text{pH}(\text{pH}_0 = 6.5)$	0.27	0.37	0.39	0.47	0.61
$\Delta\text{pH}(\text{pH}_0 = 5.2)$	0.19	0.29	0.36	0.45	0.60

4 工业应用展望

本研究所用的脱硫剂大理石粉是一种工业废料, 它是大理石加工时所产生的一种粉状废

弃物. 主要成分为 CaCO_3 和少量 MgCO_3 , MgCO_3 的存在不仅使整个脱硫过程的脱硫率有一定的提高, 且不易结垢. 其平均粒径为 200 目左右, 有利于溶解.

生产大理石过程中产生的废大理石量很大, 每生产 1t 建筑上使用的大理石产品, 粗加工过程中约产生 1t 废大理石. 虽然大部分废大理石需象石灰石一样磨成细粉后才能使用, 但由于不需要开采费用, 因而经济上仍比石灰石更有竞争力, 同时还可以废治废.

5 小结

(1) 实验研究了主要参数对脱硫率的影响, 结果显示: 脱硫液的 pH_0 、 L/G 及 a 越高, η 越高; y_0 越高, η 越低.

(2) 综合分析得出, 废大理石粉作为脱硫剂适宜工业应用, 并具有明显的经济可行性.

(3) 综合考虑实验结果和经济性, 适宜工艺参数为: $\text{pH}_0 = 5.5 \sim 6.5$, $\text{L}/\text{G} = 3 \text{L}/\text{m}^3$, $a = 2\%$. 在进气 SO_2 浓度为 $1000 \text{ml}/\text{m}^3$ 左右时, 以上工艺条件下的脱硫率在 60% 以上.

参考文献:

- 周玉昆. 湿法烟气脱硫 (WFGD) 的技术现状和发展趋势. 大气环境, 1991, 6(3): 10~14.
- Joseph L Y et al. EPA Report, EPA-600/2-88-018, 1988.
- 吴忠标, 谭天恩. 钙基湿法烟气脱硫主要参数的影响规律. 中国环境科学, 2000, 20(6): 557~560.
- Rochelle G T, King C J. The Effect of Additives on Mass Transfer in CaCO_3 or CaO Slurry Scrubbing of SO_2 from Waste Gases. Ind. Eng. Chem. Fund., 1977, 16(1): 67~75.
- 孙文寿, 吴忠标, 谭天恩. 旋流板塔镁强化石灰脱硫过程研究. 环境科学, 2001, 22(3): 104~107.
- SADA E et al. Desulfurization by Limestone Slurry with Added Magnesium Sulfate. Chemical Engineering Journal, 1981, (22): 133~141.
- 吴忠标, 谭天恩. 旋流板塔石灰湿法烟气脱硫试验研究. 环境科学学报, 1995, 15(3): 336~340.