1996年4月

石灰湿法脱硫传质-反应过程机理

吴忠标 谭天恩

(浙江大学化工系,杭州 310027)

摘要 对以旋流板塔作吸收器的石灰湿法烟气脱硫技术进行了试验研究,分析了石灰浆液吸收 SO₂ 的传质-反应 过程,并提出了 Ca(OH)₂ 浆液吸收 SO₂ 的传质-反应过程机理。本机理认为,总反应速度由气相中 SO₂ 的扩散(气 相阻力)和液相中 Ca(OH)₂ 固体的溶解 4包括在液相阻力之内)及扩散控制;同时认为,反应过程可分为气相阻力 控制、气液相阻力共同控制、液相阻力控制 3 个阶段。此外,本机理得到了实验的验证。以上结果将有助于改进 石灰湿法烟气脱硫工业装置的设计和操作。

关键词 烟气脱硫,过程机理,传质-反应,石灰,湿法。

石灰湿法是当今世界主要的烟气脱硫方法 之一^[1]。由于进一步提高脱硫率和吸收剂利用 率的要求,深入了解石灰浆液吸收 SO₂ 的机理 及反应动力学就变得更为重要,所以近年来这 方面的研究又活跃起来^[2,3]。由于 Ca(OH)₂ 的 溶解度很小,故 Ca(OH)₂ 浆液吸收 SO₂ 的体系 实为固体粒子微溶的气、液、固三相传质-反应 体系。这一体系较为复杂,至今尚未见到较为 实用和完整的传质-反应过程机理模型。笔者对 旋流板塔内石灰湿法烟气脱硫技术进行了试验 研究,得出了主要参数对脱硫率的影响规律^[4]; 本文旨在探求石灰浆液吸收 SO₂ 的传质-反应过 程机理,为工业装置设计和操作提供理论依据。

1 试验装置

装置如图 1 所示,其主体设备是 4150 旋流 板吸收塔(内装 3 块旋流塔板和 1 块除雾板)。 从钢瓶出来的 SO₂ 与从风机过来的空气一起进 入缓冲罐,混匀后的模拟烟气(空气+SO₂)进入 旋流板塔,与自上而下的浆液逆流接触,脱除 部分 SO₂ 后 从 塔 顶 排 出。用 泵 将 循 环 的 浆液送入塔内,与模拟烟气逆流接触后从塔底 排到循环槽中再循环使用,来自空压机的空气 经 槽底的 鼓泡管喷出将 CaSO₃ 部分氧化成 CaSO₄。



图 1 旋流板塔烟气脱硫试验装置

SO₂钢瓶 2. 流量计 3. 风机 4. 缓冲罐 5. 斜管差
压计 6. 毕托管 7. 差压计 8. 除雾板 9. 旋流塔板
10. 塔体 11. 循环槽 12. 水泵 13 流量计 14. 空压机

2 Ca(OH₂)浆液吸收 SO₂ 的传质-反应过程

2.1 石灰浆液吸收 SO₂ 的传质-反应过程分析

为考察石灰浆液吸收 SO₂ 传质-反应过程机 理,测定了脱硫率 η 和循环槽中浆液 pH 随传质 -反应过程时间 τ 变化的规律,结果如图 2 所示。 可见,脱硫曲线 η-τ 可分为 4 段; AB 段,高脱 硫率水平段; BC 段,脱硫率下降段; CD 段,中 等脱硫率水平段;低脱硫率下降段。

从图 2 还可看出, η-τ 与 pH-τ 2 曲线的变化 基本上是同步的, η-τ 曲线整体上稍"滞后"于 pH-τ 曲线而变化。对应于脱硫曲线看, 在 AB

收稿日期: 1995-07-27

段, pH 稳定在 12 以上缓慢下降; BC 段, pH 陡 降; CD 和 DE 段, pH 在 5.5 以上缓慢下降。可 见,脱硫率 η 与浆液 pH 之间关系密切,这也是 大量试验数据所得出的结果。



图 2 灰石 ŋ-r和 pH-r曲线 气温 10.8℃,气量 80 m³/h, SO₂ 浓度 1339×10⁻⁶, 液气比 6 L/m³,浆液浓度 1.0%

(1) AB 段 pH 在 12.2 以上, η 高达 85% (此时塔压降 ΔP 仅为 600 Pa), 历时 2.7 h。高 pH 说明浆液中的 OH⁻浓度高,溶解于水中的 Ca(OH)₂ 充足,无需由溶解快速补充,故浆液 中固体 Ca(OH)₂ 的溶解阻力很小,气相阻力为 反应的主要控制步骤,使得溶于水中的 SO₂ 能 很快进行化学反应,生成 CaSO₃(其中大部分在 循环槽中被氧化成 CaSO₄),因而 η 较高。

但 AB 段 pH 高时,由于结垢严重而不适合 于工业操作。

(2) BC 段 pH 由 12 左右较快地降至 5.5 左右, η也由 85%降至 50%左右,较快下降说 明此时浆液中固体 Ca(OH)₂ 的溶出不能及时补 充反应消耗掉的部分,即溶解阻力逐渐增大, 因而 η下降。此期间的吸收传质阻力也由气相 阻力为主向液相阻力为主转变。

(3) CD 段 pH 和 η 又趋稳定, pH 从 5.5 缓慢降至 4.4 左右, η 约 50%, 历时约 1.5 h。 pH 稳定在较低水平说明,此时浆液中的 OH⁻ 浓度较低且较稳定, Ca(OH)₂ 溶出速率与反应 消耗速率又基本达到动态平衡。这可能是溶解 阻力增大到一定值后,使得反应受液相阻力控 制,气相阻力已可忽略,因而 η 较稳定。但由于 浆液中 OH⁻浓度较低,使得溶于浆中而不能及 时反应掉的 SO₂ 增多(循环槽面上 SO₂ 浓度从 原 10×10⁻⁶-20×10⁻⁶增加到 30×10⁻⁶-50× 10⁻⁶也证实了这一点),从而使推动力也减小, 因此 η 较低。综合以上原因,使得 η 稳定在较低 水平(约 50%)。

(4) DE 段 pH 继续下降至 4 以下, η 也从 50%降至 30%以下。从物料衡算可知, 到 D 点 时的石灰利用率已达 87.8%。所以, DE 段内的 η下降可能是由于槽中所剩Ca(OH)2总量太少, 同时由于固体表面上 CaSO3 的积累增加了 Ca(OH)2的溶解阻力,以致于总溶出速率不能 及时补充反应所耗部分,导致溶于浆中而不能 及时反应掉的 SO2 也急剧增加(循环槽面上的 SO2 浓度高达 70×10⁻⁶-80×10⁻⁶)。因而 η 逐 渐由 50%降至 30%以下。

2.2 Ca(OH)₂ 浆液吸收 SO₂ 的传质-反应过程 机理

可以认为,对于石灰浆液吸收烟气中 SO₂ 的化学反应过程由以下 5 个过程组成:① SO₂ 由气相主体穿过气-液界面的扩散、溶解;② 溶 解 SO₂ 的水合;③ 碱性介质中的解离;④ Ca(OH)₂固体颗粒的溶解及其后的解离;⑤ 盐 的形成^[5-7]。

根据上述石灰浆液吸收 SO₂ 的传质-反应过 程分析可以认为:由于过程②、③、⑤是快速反 应,因此,总反应速度由过程①和④控制,即由 气 相 中 SO₂ 的 扩 散 (气 相 阻 力)和 液 相 中 Ca(OH)₂固体的溶解(包括在液相阻力之内)及 扩散控制。

对于石灰浆液吸收 SO₂ 的传质-反应过程, 本研究结果表明:① 高 pH 时(约 pH≥12.3), 反应受气相阻力控制;② 中 pH 时(约 6≪pH≪ 12.3),反应受气相阻力、液相阻力共同控制; ③ 低 pH 时(约 pH≪6),反应受液相阻力控制。

3 实验验证

在进行石灰脱硫曲线(η - τ 曲线)试验的同时,对不同过程时间 τ 的塔进、出口浆液 pH、 pH'进行测定,得出其差值 Δ pH 随 τ 变化的曲线,如图 3 所示。对应于图 3 的 η - τ 、pH- τ 、pH'- τ 曲线如图 4 所示。





对照图 4, 对图 3 的 ΔpH-τ 曲线可作如下 分析:

(1) A'B'段 ΔpH 缓慢上升,历时约 2 h, $\Delta(pH)_{r=2.0h}=0.2$ 。可见此段内 OH⁻足够多,在 塔内吸收 SO₂ 所消耗的 Ca (OH)₂ 只占溶解 Ca (OH)₂总量的一小部分,因此,Ca (OH)₂ 溶 解阻力很小,反应气相阻力控制。对应于图 4 看,此时 η 、pH、pH'均较高。

(2) B'C"段 ΔpH 剧升至 5.0 以上, 维持 1 h 以上(B"C"),随后即剧降,出现一个峰值。到 B'点附近,浆液 Ca(OH)₂ 已逐渐不能补足反应 消耗掉的部分,因而塔进出口的 ΔpH 迅速上 升,说明在 B'B"段,溶解阻力逐渐起作用,反应 开始逐渐向液相阻力控制转变。但由于浆液在 循环槽中停留一定时间后再循环使用,因而,7、 pH 的下降均比 ΔpH 稍"滞后",而 pH'则与 ΔpH 几乎同步。

从图 4 上看, ΔpH 从 B' 点由 0.2 陡升至 B" 点的 5 左右后, ΔpH 维持在 5.0 以上缓慢上升 约1h多,达C"点后陡降。可见,在B"C"段内, Ca(OH)₂溶解阻力逐渐增大,使得溶液中的Ca (OH)₂总是来不及补足消耗的部分,且越来越 严重。

到 C"点时, ΔpH 达最高点(约 6.3), 随后 迅速下降至 C'点(约 1.5)。在 C"C'段, 反应完 成了向液相控制的转变。因此, η、pH、pH'均下 降至随后较为稳定的值。

从以上分析可知,在 B'C'段内,反应同受 气相阻力和液相阻力影响,并逐渐由气相阻力 控制向液相阻力控制转化。

(3) C'D'段 ΔpH 为一水平段,说明此时 反应虽受液相阻力控制,但溶出的 Ca(OH)2 正 好与反应耗掉的 Ca(OH)2 达一动态平衡。对照 图 4 看, η、pH、pH'均近水平不变。

(4) D'E'段 正如石灰 η-τ 曲线 DE 段的分析一样,此时 Ca(OH)2 已大部分被消耗掉,因此引起 Δ(pH)下降。对应于图 4 看,η较低且继续下降,pH、pH'也与η一样。

以上分析表明,曲线 ΔpH-τ 的变化规律从 某一侧面验证了 2.2 节所提出的 Ca(OH)₂ 浆液 吸收 SO₂ 的传质-反应过程机理,并形象地反映 了由气相阻力控制向液相阻力转变的过程。

4 结论

通过分析石灰浆液吸收 SO₂ 的传质-反应过 程,提出了 Ca(OH)₂ 浆液吸收 SO₂ 的传质-反应 过程机理。脱硫塔进出口浆液 pH 差 ΔpH 随过 程时间 τ 变化的实验所得结果验证了以上传质-反应过程机理。

参考文献

- AEERL/EPA. Status of utility flue gas desulfurization in the United States. 1987
- 2 Frank Ruhland et al. Chem. Eng. Sci., 1991, 46(4): 939
- 3 Jayne J T et al. . J. Phys. Chem. , 1990, 94: 6041-6048
- 4 吴忠标,谭天恩,潘学良.环境科学学报,1995,15(3): 336-341

tration increased; and the toxicity (EC₅₀, 96 h.) of rareearth elements on *Chlorella pyrenoides* was insequence as: Nd > Ce > Pr > La > mixture of them, but little difference.

Key words: rare-earth element, *Chlorella pyrenoides*, effect on growth and reproduction.

Study on in-Bed Desulfurization within Fluidized Bed Coal Gasifier. Bu Xuepeng et al. (Beijing Research Institute of Coal Chemistry, Central Coal Mining Research Institute, Beijing 100013): Chin. J. Environ. Sci., 17 (2), 1996, pp. 39-41

The data obtained from the tests indicated that both limestone and dolomite can be used effectively for capturing sulfur during the gasification of high sulfur coals. Desulfurization efficiencies can be improved with increasing the Ca/S molar ratio, the efficiencies were maximum when the ratio was 3, or by increasing total sulfur in raw coals. The effect of operating pressure on desulfurization efficiency is determined by temperature and partial pressure of carbon dioxide. The desulfurization rate was range of 50% - 85% under different conditions.

Key words: fluidized bed gasification, in-bed desulfurization, desulfurizaiton sorbent.

Mass Transfer-Reaction Process Mechanism of Wet Flue Gas Desulfurization with Lime. Wu Zhongbiao and Tan Tian'en (Dept. of Chem. Eng., Zhejiang University, Hangzhou 310027): Chin. J. Environ. Sci., 17 (2), 1996, pp. 42-44

By studying experimentally wet flue gas desulfurization with lime as absorbent and rotating-stream-tray scrubber as absorber, the mass transfer and reaction process on $Ca(OH)_2$ slurry absorbing SO₂ is analyzed. Furthermore, the process mechanism is proposed. According to the mechanism, the total reaction rate is controlled by SO₂ diffusion in gas phase and Ca(OH)₂ dissolution and diffusion in liquid phase. The reaction process can be divided into three stages, the stage controlled by gas phase resistance, by gas phase and liquid phase resistance, and by liquid phase resistance. The process mechanism has been verified by the experiment. These results will help to optimize the design and operation of the industrial installation of wet flue gas desulfurization with lime.

Key words: flue gas desulfurization, mechanism, mass transfer-reaction process, lime, wet.

Effects of Three Sorts of Anaerobic Promoter on Anaerobic Digestion of the Waste Liquor from Ammonium Sulfite Pulping of Straws. Zhang Renquan (Dept. of Resource and Environ. Sci., Hefei Univ. of Technol., Hefei 230009); Chin. J. Environ. Sci., 17(2), 1996, pp. 45-46

The effects of activated carbon, ferrous sulphate and bentonite on anaerobic digestion of the waste liquor from ammonium sulfite pulping of straws have been analysed on the basis of the experimental results of anaerobic batch assays with the waste liquor. The results indicate that, with a dose of 2.5 g/L, each sort of the anaerobic promoter can substantially promote anaerobic digestion of the waste liquor, which can increase 30 day total gas production of the anaerobic system by 16. 1%, 13. 9% and 26. 1% respectively compared with the control. The action mechanisms of the three sorts of anaerobic promoter have been discussed preliminarily.

Key words: anaerobic promoter, waste liquor from ammonium sulfite pulping of straws, anaerobic digestion, action mechanisms.

Using Hydra Reaggregations Evaluating the Safety of Two Kinds of Food Additives. Cheng Qinyao et al. (Dept. of Biology, Anhui University, Hefei 230039); Chin. J. Environ. Sci., 17(2), 1996, pp. 47-48

This paper studied the safety of two kinds of food additives using Hydra reaggregations. The results showed that both sodium benzoate and sodium nitrite inhibited the growth of reaggregations. The minimum effective concentrations were 34. 7×10^{-4} mol/L and 2. 9×10^{-3} mol/L respectively. In addition, the negative correlation existed between the depolymerization time of the reaggregations and the concentration of food additives. Therefore, Hydra reaggregations technique will be a rapid screening method for predicting the potential toxicity of food additives.

Key words: *Hydra* reaggregation, food additive, evaluation safety, rapid screening.

A Study on Long-wave Pulsed Electromagnetic Fields Around A Long Range Navigation Station. Yao Gengdong et al. (School of Public Health, Zhejiang Medical University, Hangzhou 310031); Chin. J. Environ. Sci., 17(2), 1996, pp. 49-50

A measurement and a theoretical calculation of long-wave pulsed electromagnetic fields (PEMF) around the antenna of the first long range navigation station in China were conducted. The results showed that the electric field intensities were 0.5-3.6 V/m (RMS) corresponding to peak values of 38.5-276.9 V/m in the PEMF generating room; in the residential area which is 850-1100 m away from the antenna, the electric fields were 0.7-3.9 V/m corresponding to peak values of 53.9-300.3 V/m; the PEMF decreased in environment with the distance away from the antenna and when the distance is over 1200 m from it, the fields tended towards minimum.

Key words: pulse, long-wave, environment, electric field intensity.

Determination of Hydraulic Load Cycle in Rapid Infiltration Treatment System of Waste Water. Wu Yongfeng et al. (Dept. of Environ. Sci., China University of Geosciences, Beijing, 100083); Chin. J. Environ. Sci., 17(2), 1996, pp. 51-53

Hydraulic load cycle is the most important operation parameter in rapid infiltration treatment system of waste water. The decrease curve and recovery curve of infiltration rate in flooding and drying periods are obtained from the in situ test with the area of 80 m² and flooded with brewery waste water. The curves can be expressed with exponential and logarithmic equations respectively. A quantitative method is proposed to determine the hydraulic load cycle with maximum hydraulic load. The calculated result is 1.78 days flooding and 2.77 days drying, very similar with the test results.

Key words: rapid infiltration, hydraulic load, hydraulic load cycle, infiltration rate.

A New Way to Accelerate the Start-up of UASB Reac-