

双碱法旋流板塔烟气脱硫工艺

晏乃强 施 耀 吴忠标 李玉平* 李 松 谭天恩

(浙江大学环境科学与工程系, 杭州 310027)

摘要 以旋流板塔为脱硫塔, 对 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Ca}(\text{OH})_2$ 双碱法烟气脱硫工艺进行了实验研究, 对影响脱硫率的主要因素进行考察, 如再生液 pH 值(pH_0)、溶液中 Na^+ 浓度、 SO_3^{2-} 浓度、液气比(L/G) 及气体中 SO_2 初始浓度等. 结果表明, 选择以下工艺条件较为适宜: $\text{pH}_0 = 7\text{--}8$, $\text{L/G} = 2\text{--}3 \text{ L/m}^3$, $[\text{Na}^+] \approx 0.3 \text{ mol/L}$.

关键词 湿法烟气脱硫, 双碱法, 旋流板塔.

Process of Dual-Alkali FGD in a Rotating-Stream-Tray Scrubber

Yan Naiqiang Shi Yao Wu Zhongbiao Li Yuping Li Song Tan Tian'en

(Dept. of Environ. Sci. & Eng., Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract The $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Ca}(\text{OH})_2$ dual-alkali FGD process in a Rotating-Stream-Tray (RST) Scrubber is studied experimentally. Main parameters affecting SO_2 removal efficiency are studied for this process. These parameters include pH value of the regenerated solution (pH_0), Na^+ and SO_3^{2-} concentration in solution, liquid/gas ratio and inlet SO_2 concentration. On the basis of the above results, suitable operating conditions are recommended as follows, $\text{pH}_0 = 7\text{--}8$, $\text{L/G} = 2\text{--}3 \text{ L/m}^3$ and $[\text{Na}^+] \approx 0.3 \text{ mol/L}$.

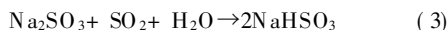
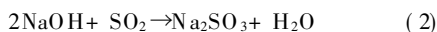
Keywords wet flue gas desulfurization, dual-alkali, rotating-stream-tray scrubber.

迄今湿法仍是控制 SO_2 的主要方法^[1-3]. 其中双碱法的优点是塔内钠基清液吸收^[4], 可大大减少结垢机会; 在较低的液气比下可得到较高的脱硫率; 石灰的利用率较高. 旋流板塔是浙江大学发明的一种通用设备, 具有负荷高、压降低、不易堵、操作弹性宽等优点^[5], 其综合性能优于国内外常用的脱硫设备^[2].

1 双碱法原理

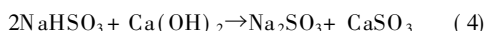
常用的钠钙双碱法, 在启动时以纯碱吸收 SO_2 , 吸收液用石灰乳再生. Na_2CO_3 溶液在启动后其中的 CO_3^{2-} 基本被驱除; 吸收液再生后, 循环使用. 循环过程中的主要反应如下:

(1) 脱硫过程



其中式(1)为启动阶段 Na_2CO_3 溶液吸收 SO_2 的反应; 式(2)为再生液 pH 值较高时(高于 9), 溶液吸收 SO_2 的主要反应; 式(3)为再生液 pH 值较低(5—9)时的主要反应.

(2) 再生过程(用石灰乳)



式(4)为第 1 步再生反应, 式(5)为再生至 $\text{pH} > 9$ 以后继续发生的主反应. 所生成的 CaSO_3 及副产物 CaSO_4 以半水化合物形式共沉淀.

2 实验

2.1 实验装置及流程

如图 1 所示, 包括脱硫塔、再生槽(反应槽)、沉降槽等. 脱硫塔为 $\phi 150\text{mm}$ 旋流板塔, 内装 3 块旋流塔板和一块旋流除雾板. 从钢瓶出来的 SO_2 与风机送来的空气一起进入缓冲罐, 经混合配成一定浓度的模拟烟气, 沿切线方向进入旋流板塔底部, 与自上而下的脱硫液逆流接触, 使气体中 SO_2 逐步脱除, 最后经塔顶部的除雾板除雾后从塔顶排出. 脱硫塔底部排出的脱硫液(吸收液)流入再生槽, 与石灰乳进行再生反应, 再经沉降槽澄清; 再生清液由泵从脱硫塔顶部送入塔内. 这样溶液就处在脱硫—再生—脱硫的循环使用过程中.

2.2 实验结果与讨论

(1) 再生液 pH 再生液的 pH 值(即脱硫液初始的 pH 值, 记作 pH_0)是影响脱硫率的一个主要因素, 实验结果如图 2 所示. 可见当 $\text{pH}_0 > 12$ 时, 3 块塔板脱硫率

* 李玉平现在在北京理工大学化工与材料学院工作. 孟宪文, 蔡井刚同学参加了部分工作
晏乃强: 男, 30 岁, 博士
收稿日期: 1998-01-11

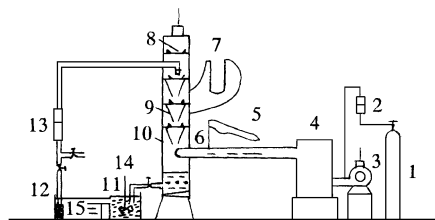


图1 双碱法旋流板塔烟气脱硫实验装置流程
1. SO₂ 钢瓶 2. 流量计 3. 风机 4. 缓冲罐 5. 斜管差压计 6. 毕托管 7. 差压计 8. 除雾板 9. 旋流塔板 10. 塔体 11. 反应槽 12. 沉降槽 13. 流量计 14. 搅拌器 15. 循环泵

接近 80%,随着 pH₀ 下降,脱硫率缓缓降低;当 pH₀ 降至 8 左右时,脱硫率仍大于 70%;pH₀ 降到 7 以下后,脱硫率迅速下降.这是由于在高 pH₀ 时 OH⁻ 浓度大 (mol/L, 以下同),SO₂ 进入溶液后按反应(2)迅速转化为 SO₃²⁻,液相传质的增强因数大而阻力小,整个传质过程由气相阻力所控制而吸收速率较大,η 较高;当 pH₀ 降到 7 左右时,反应(2)可以忽略,反应(3)也大部完成,式(3)中[SO₃²⁻]和增强因数随 pH₀ 的降低而较快减小,传质阻力相应增大,使 η 迅速下降.当 pH₀ 小于 5 时,因反应(3)也近于完成,此时 η 低于 30%;SO₂ 的进一步溶入属物理吸收,液体出塔后常会有 SO₂ 脱吸而发出刺鼻性气味.因此,单从脱硫率角度考虑,pH₀ 越高越好,但 pH₀ 高容易导致结垢现象和石灰利用率下降.综合考虑,pH₀ 保持在 7—8 较为合适.

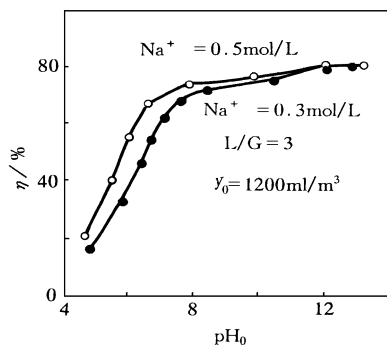


图2 再生液 pH 对脱硫率的影响
(2) 溶液中 Na⁺ 浓度 图3 所示的是一定条件下溶液中[Na⁺]对η的影响.可见η随[Na⁺]的增加而增高,其中[Na⁺]为 0 时相当于石灰湿法,且当高 pH₀ 下,[Na⁺]对η的影响较低 pH₀ 时为小;当[Na⁺]≤0.3 mol/L 时,η随[Na⁺]增加而升高的幅度较大;[Na⁺] > 0.3 mol/L 时,幅度变小.这是因为对高 pH₀,再生需用足量 Ca(OH)₂ 按式(5)进行,由于 Ca(OH)₂ 的溶解

度有限,尽管溶液中[Na⁺]差别较大,但再生后得到的 NaOH 浓度均较低(对于 Na⁺ 为 0.5mol/L 的溶液,充分再生后得到的 NaOH 浓度不超过 0.2mol/L),pH₀ 相差不大,使得[Na⁺]对η的影响不是太大.但对推荐的 pH₀=7—8,则再生反应(4)较反应(5)易于进行,使得[Na⁺]对[SO₃²⁻]的影响较大.

另一方面,随灰渣带走的液量一定,故[Na⁺]越高,运行中损失的钠碱量也越大.考虑以上因素,结合本实验结果,[Na⁺]取 0.3mol/L 左右为宜.

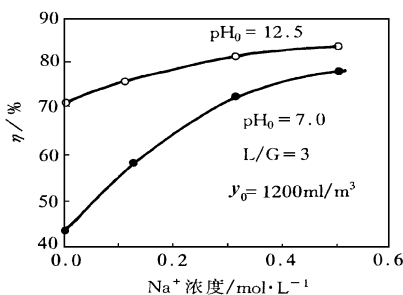


图3 溶液中[Na⁺]对脱硫率的影响
(3) 溶液中 SO₃²⁻ 浓度 在溶液循环过程中还伴有氧化反应,产生 SO₄²⁻,由于溶液中 SO₃²⁻ 所形成的钙盐要比 SO₃²⁻ 的钙盐溶解度大,再生时会有一部分 SO₄²⁻ 累积.图4 所示的是[SO₄²⁻]对η的影响,可见:当 pH₀ 较高时,[SO₄²⁻]对η的影响较小,而 pH₀ 较低时则影响较大.这是由于溶液中有 SO₃²⁻ 存在时,SO₃²⁻ 将占用一部分 Na⁺ 与之达到电荷平衡,使溶液中起脱硫作用的活性[Na⁺] (能形成 NaOH、Na₂SO₃ 及 NaHSO₃ 的 Na⁺)降低,从而影响脱硫率.由(2)中阐述可知,当 pH₀ 较高时,η受[Na⁺]影响较小,因而 η受[SO₄²⁻]影响不大,但随着 pH₀ 的降低,η受其影响逐渐明显.

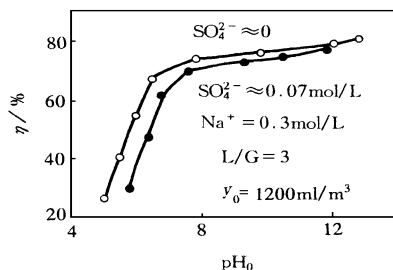


图4 [SO₄²⁻]对脱硫率的影响
(4) 液气比(L/G) L/G 的大小直接影响脱硫装置(塔体、泵、管道等)的投资和运行费用(如电耗),是一个重要的操作参数.本研究在气流量不变的情况下调节液体流量来改变 L/G 值.

图5表明了2种不同的 pH_0 下, L/G 对 η 的影响.可见,当 L/G 较小时, η 受 L/G 的影响较显著;无论 pH_0 高低,当 L/G 大于3, η 随 L/G 的增加幅度都很小.其主要原因为:①在 SO_2 浓度不变时,增大 L/G 则液体沿塔板下流时 pH 值的降低较少,且塔板上气液接触面积增加,而有利于增加吸收速率;但 L/G 增大到一定程度,对液体 pH 值下降的影响已很小,气液接触面积增加也有限.②较低 pH_0 时, pH 的变化对板效率的影响比高 pH_0 显著(参见图2),因此 η 随 L/G 的变化更加明显.从本实验看, L/G 控制在 $2\text{--}3\text{L}/\text{m}^3$ 较合理,这样既可保证较高的脱硫率,又不致于使投资和运行费过高.

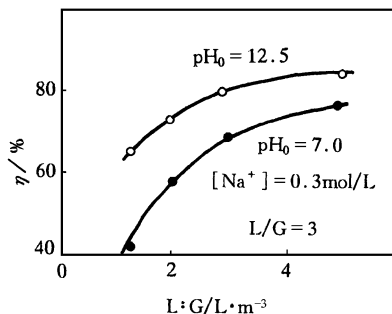


图5 液气比对脱硫率的影响

(5) 气体中 SO_2 初始浓度(y_0) 结果如图6所示.可见, η 随 y_0 的增高而有所下降.当 pH_0 较高时, η 随 y_0 的上升而下降缓慢;当 pH_0 较低时, η 下降较快.

3 结论

(1) 实验研究范围内的结果表明,再生液 pH 值、溶液中 Na^+ 浓度和 L/G 愈高,则脱硫率也愈大;溶液中

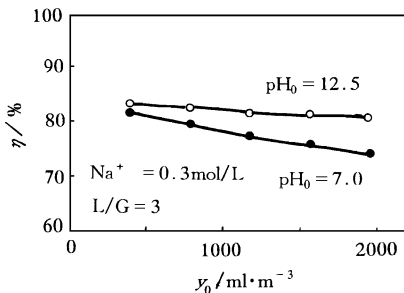


图6 SO_2 初始浓度对脱硫率的影响

SO_4^{2-} 的存在会使脱硫率下降.

(2) 气体中 SO_2 的 y_0 较低,有利于脱硫率的提高.

(3) 综合考虑脱硫率和费用,实验表明,以下的工艺条件较为适宜: $\text{pH}_0 = 7\text{--}8$, $L/G = 2\text{--}3\text{L}/\text{m}^3$, $[\text{Na}^+] \approx 0.3\text{mol}/\text{L}$.

参 考 文 献

- 1 Smock R. A acid rain bills point to wet scrubber retrofits. Power Engineer, 1990, 94(7): 34
- 2 吴忠标, 谭天恩. 石灰湿法脱硫传质-反应过程机理. 环境科学, 1996, 17(2): 42
- 3 AEER/EPA. Status of utility flue gas desulfurization in the United States. Dec. 9, 1989
- 4 Colley J D et al. Optimization of LGSPE's CANE Run 6 Dual Alkali FGD System, EPRI, SO_2 Control Symposium, Session 2, 1995
- 5 陈建孟, 谭天恩等. 旋流板塔上的两相流场. 化工学报, 1993, 44(5): 507

(上接第68页)

参 考 文 献

- 1 Keren R. and Bingham F T. 水、土壤和植物中的硼. 土壤学进展, 1987, 15(2): 22—31
- 2 刘铮, 朱其清等. 我国缺乏微量元素的土壤及其区域分布. 土壤学报, 1982, 19(3): 209—212
- 3 Sabine Goldberg and Forster H S. Boron Sorption on calcareous soil and reference calcites. Soil Sci., 1991, 152(1): 304—309
- 4 胡秋辉等. 硼素营养对低芥酸油菜籽品质的影响. 江苏农业科学, 1989, (3): 13—14
- 5 徐光壁. 7501-1 油菜的硼素营养及吸收氮、磷、钾规律初

探. 南京农业大学学报, 1991, 14(2): 53—58

- 6 刘铮等. 微量元素的农业化学. 北京: 农业出版社, 1991: 108—111
- 7 王关禄. 北京地区土壤有效硼、锌、锰的分布与农业区划. 北京农业科学, 1998, (4): 35—37
- 8 Gupta U C. 硼的中毒和缺乏. 土壤学进展, 1988, (1): 381—409
- 9 南京农业大学主编. 土壤农化分析(第二册). 农业出版社出版, 1992: 173—180
- 10 宋世文, 王道华. 硼矿粉直接施用的研究. 土壤肥料, 1997, (3): 36—37
- 11 徐俊祥等. 红壤施用石灰和硼对油菜的增产效应及钙硼平衡. 土壤学报, 1994, 31(1): 109—112