

旋流板塔镁强化石灰脱硫过程研究

孙文寿, 吴忠标*, 谭天恩(浙江大学环境工程系, 杭州玉泉 310027, E-mail: zbwu@cmsce.zju.edu.cn)

摘要:以旋流板塔为吸收器进行镁强化石灰脱硫的实验研究,测定了脱硫率、浆液 pH 值等随时间的变化情况,考察了硫酸镁浓度的影响,并利用实验数据计算了石灰利用率,与单用石灰脱硫对比,添加硫酸镁可明显提高脱硫率;对具有 2 块板的旋流板塔,硫酸镁浓度为 0.2 mol/L 时,脱硫率从 45 % 提高到 60 % 以上,为保证较高的脱硫率, pH 值宜控制在 6.0 ~ 7.5。由于硫酸镁能促进石灰的溶解,减缓 pH 值的下降,因此又可提高石灰利用率;适宜条件下,0.2 mol/L 硫酸镁强化时可提高石灰利用率 5 % (所加石灰为基准) 以上。

关键词:烟气脱硫;旋流板塔;硫酸镁;石灰;SO₂

中图分类号:X701.3 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2001)03-04-0104

Wet FGD Process on Rotating Stream Tray Tower with Magnesium Enhanced Lime

Sun Wenshou, Wu Zhongbiao, Tan Tianen(Department of Environmental Engineering, Zhejiang University, Yuquan, Hangzhou 310027, China E-mail: zbwu@cmsce.zju.edu.cn)

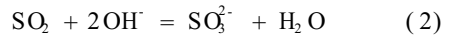
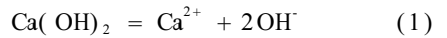
Abstract: Wet flue gas desulfurization(FGD) process with magnesium-enhanced lime slurry was conducted on a rotating stream tray tower. Changes of SO₂ removal efficiency and slurry pH with time were experimentally determined. Effects of magnesium sulfate concentration were investigated and the lime utilization was calculated according to experimental data. In comparison with lime FGD process, adding magnesium sulfate could effectively enhance SO₂ removal efficiency; when the adequate magnesium sulfate concentration was 0.2 mol/L, the removal efficiency was more than 60 % with two rotating stream trays, while the removal efficiency of lime process was only 45 %. To achieve higher SO₂ removal efficiency, the slurry pH should be controlled between 6.0 and 7.5. Magnesium sulfate could also promote lime dissolution, slow down descent of slurry pH and increase lime utilization; when magnesium sulfate concentration was 0.2 mol/L, lime utilization could be increased by more than 5 percentage point under adequate conditions.

Key words: flue gas desulfurization; rotating stream tray tower; magnesium sulfate; lime; sulfur dioxide

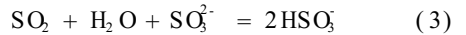
以石灰/石灰石浆液为脱硫剂的烟气脱硫技术,由于具有脱硫剂价廉易得、脱硫率高等优点而得到广泛应用。研究表明,向石灰/石灰石浆液中添加有机废液^[1]或某些镁盐^[2,3],可进一步提高脱硫率。本文实验研究了不同浓度硫酸镁强化的石灰脱硫过程,分析了硫酸镁对脱硫率、石灰利用率及浆液 pH 值等的影响规律,建议了适宜的硫酸镁浓度和 pH 值范围,为工业应用提供了参考数据。

1 反应原理

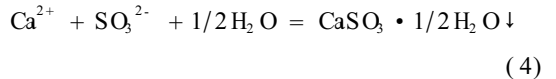
间歇式石灰浆脱硫的前期,随着石灰的不断溶解,由于液体中 OH⁻ 过剩,脱硫反应主要形成 SO₃²⁻:



当液体近于中性后,应重视下述脱硫反应:



由于有亚硫酸钙半水合物沉淀析出:



因此液体中的 SO₃²⁻ 浓度低;且由于 Ca(OH)₂

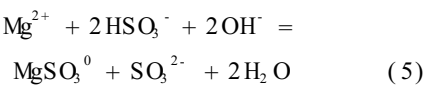
溶解度小,生成物 CaSO₃ · 1/2 H₂O 会部分覆盖

基金项目:国家“九五”重点科技攻关课题(96-910-01-02S-04)
作者简介:孙文寿(1961~),男,山东栖霞人,博士研究生,现主要从事大气污染控制和传质分离方面的研究工作。
收稿日期:2000-10-27

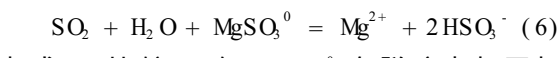
* 通讯联系人

Ca(OH)₂ 颗粒的表面,故传质-反应速率受到限制。

在液体近于中性时加入硫酸镁, Mg²⁺ 与 HSO₃⁻ 反应形成中性离子对 MgSO₃⁰ :



据文献[2]的分析, MgSO₃⁰ 在镁强化脱硫过程中起主要作用,其脱硫反应式为:



与式(3)比较,可知 MgSO₃⁰ 在脱硫中起了与 SO₃²⁻ 相同的作用;而据文献[2]提到的平衡常数,在硫酸镁浓度较高时, MgSO₃⁰ 的浓度是 SO₃²⁻ 的 20 倍,故镁盐能显著强化石灰浆的脱硫,提高脱硫率;且能促进石灰的溶解^[4],从而使石灰利用率相应提高。

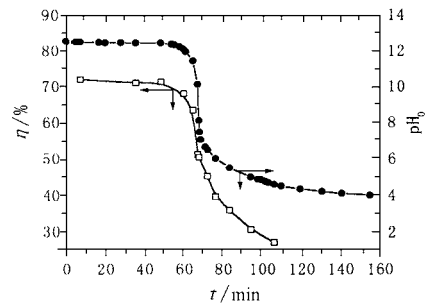
2 实验装置和方法

实验流程如图 1 所示。所用旋流板塔内径 150 mm,内装 2 块塔板和一块除雾板。实验塔板未设降液管,同时将进塔浆液分成 2 路分别引

3 实验结果与讨论

3.1 石灰浆脱硫过程的脱硫率和 pH 值变化

为进行有无镁强化的对比,首先测试了单用石灰浆脱硫的脱硫率 η 和循环槽浆液 pH 值随时间的变化情况,结果如图 2 所示。图中 t 为脱硫时间, pH_0 为循环槽浆液 pH 值。可见,开始时脱硫率 η 较高,在 70 % 左右;约 1 h 后, η 迅速下降, 70 min 后下降减缓。这与循环槽 pH 值的变化规律相对应: pH 值维持在 12.3 以上约 1 h 后迅速下降至 7 以下,之后变化趋缓。



(气体流量 $G=122\text{m}^3/\text{h}$,进口 SO_2 体积比 $y_1=974\times 10^{-6}$, 室温 $26.1\text{ }^\circ\text{C}$,总液气比 $L/G=4.8\text{L}/\text{m}^3$, 浆液中石灰初始含量 0.73 %)

图 2 间歇式石灰浆脱硫的 η - t 和 pH_0 - t 关系
Fig. 2 Relation between η , pH_0 and t of in the batch type desulfurization by lime slurry

上述数据还可整理成 η 与 pH_0 的关系如图 3 所示,高 pH 值(约 12.3)时 η 在 70 % 以上; pH 值在 7 ~ 10 范围时, η 变化相对较缓; pH 值下降到 6.5 左右时, η 在 45 % 左右。虽然高 pH 值时 η 较高,但实验观察到有机玻璃塔壁上形成白垢,工业操作不宜采用;且 pH 值控制得低一些有利于提高石灰利用率,故工业上石灰脱硫过程 pH 值一般宜控制在 6.5 ~ 8。

3.2 镁强化石灰浆脱硫过程 pH 随时间的变化

在镁强化石灰脱硫实验中,若一开始就向石灰浆液加入硫酸镁,将有大量 Mg(OH)₂ 沉淀生成,可使潜水泵堵塞,故硫酸镁是在循环槽浆液 pH 值降到约 7.5 时加入。循环槽浆液 pH 值随时间的变化情况示于图 4。

从图 5 也可看出,与图 4 中 pH 值约 4.5 相

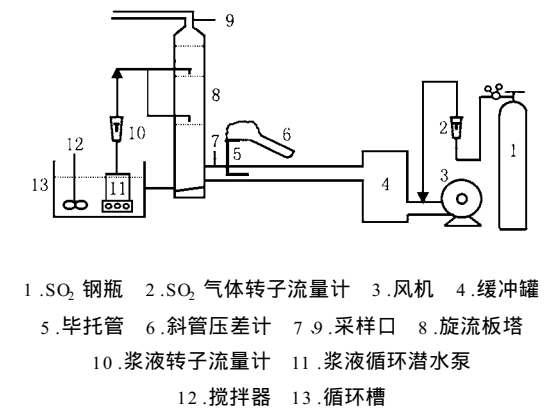


图 1 旋流板塔脱硫实验流程
Fig. 1 Flow diagram of the FGD system with a rotating stream-tray tower

到 2 塔板上,这与常规旋流板塔稍有不同。实验在常压、室温下进行,模拟烟气经毕托管计量后进塔,自下而上与浆液逆流接触,发生传质-反应。为进行间歇式脱硫,循环槽内置入约 48 L 浆液,循环使用,其入、出塔的 pH 值实时测定。气体 SO₂ 浓度以碘量法分析。

对应的时间之后,进出塔浆液 pH 值之差 ΔpH 很小且基本不变,这与循环槽浆液 pH 值变化极慢相一致:脱硫率低,相应的 pH 较小,循环槽浆液 pH 值的降低便很慢.

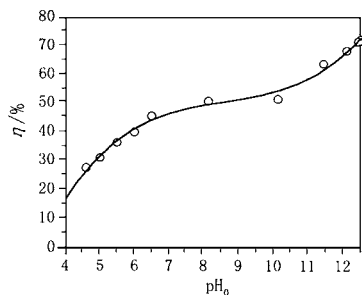
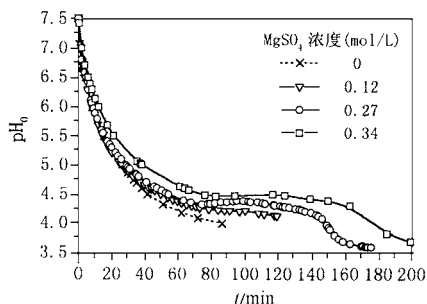


图 3 石灰浆脱硫 η - pH_0 关系 (实验条件同图 2)

Fig.3 Relation between η and pH_0 in the desulfurization by lime slurry



($G=122\text{ m}^3/\text{h}$, 室温 $26.1\text{ }^\circ\text{C}$, $y_1=974\times 10^{-6}$,

总液气比 $L/G=4.8\text{ L}/\text{m}^3$, 浆液中石灰初始含量 0.73%)

图 4 镁强化石灰脱硫 pH_0 - t 关系

Fig.4 Relation between pH_0 and t in the desulfurization by magnesium enhanced lime

3.3 镁强化石灰脱硫过程脱硫率的变化

脱硫率 η 与时间 t 关系的实验结果示于图 6.由图 6 可以看出,在同一时刻,硫酸镁浓度越高,对应的 η 越高.约 60 min 后, η 仅为 $20\% \sim 30\%$, 故随时间的变化很小,这与 3.2 节所述的 pH 值变化极慢的实验结果相符.据图 6 可知,同一时刻硫酸镁浓度高,脱硫率高,相应地消耗的石灰多,若石灰溶解速率相同,则 pH 值下降速率应该快,但图 4 所示实验结果却非如此,尤其在 pH 值较低时,同一时刻硫酸镁浓度高维持的 pH 值相对较高,分析认为这是硫酸镁能促进 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及 $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 溶解之故.

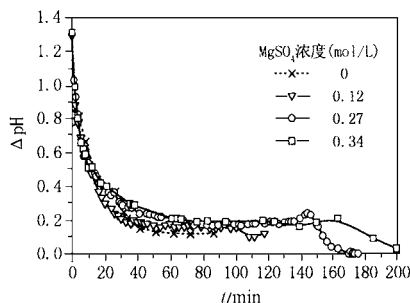


图 5 镁强化石灰脱硫 ΔpH - t 关系 (实验条件同图 4)

Fig.5 Relation between ΔpH and t in the desulfurization by magnesium enhanced lime

图 7 为脱硫率 η 随进口 pH 值的变化情况.对镁强化过程, pH 值在 6.0 以上时, η 较高且变化不大, pH 值低于 5.5 后再继续下降,脱硫率急剧减小,故工业应用时进塔 pH 值不宜低于 5.5,控制在 6.0 以上较为适宜.

开始时 pH 值下降相对较快,当降至 4.5 左右时,变化极慢.此时浆液中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 已被消耗完,而脱硫率很低(见图 7).

pH 值为 6.5 时,脱硫率随硫酸镁浓度的变化情况示于图 8.硫酸镁浓度增大,脱硫率 η 提高,但浓度超过约 0.2 mol/L 后, η 的增幅较小.故单从塔板效率考虑,硫酸镁浓度宜控制在 0.2 mol/L 左右.工业应用时,根据设计的塔板数多少,可适当降低硫酸镁浓度.

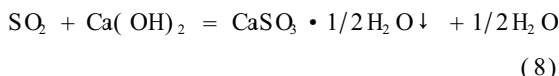
3.4 石灰利用率

若某时刻 t 的脱硫率为 $\eta(t)$, 则 dt 时间内吸收的 SO_2 摩尔数 dn 为

$$dn = \frac{y_1 PG}{60 RT} \eta(t) dt \quad (7)$$

式中: P 为操作绝压, Pa; R 为通用气体常数, $\text{J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$; T 为操作温度, K; 其它符号同前.

脱硫总反应式可表示为:



故知消耗的石灰摩尔数也为 dn , 由此得出脱硫过程石灰的利用率 α 与时间 t 的关系为:

$$\alpha = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}} PG}{60 RT L_0} \int_{t_0}^t \eta(t) dt \quad (9)$$

式中: M 为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分子量; L_0 为初始

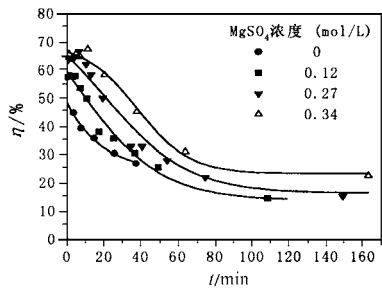
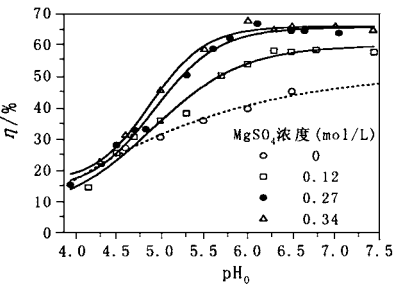


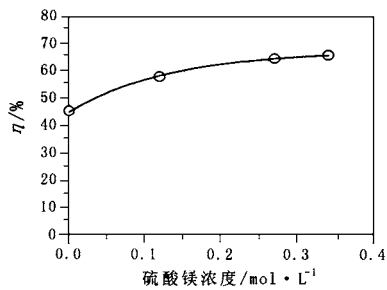
图 6 镁强化石灰脱硫 η - t 关系 (实验条件同图 4)

Fig.6 Relation between η and t of desulfurization by magnesium enhance lime



7 镁强化石灰脱硫率 η - pH_0 关系 (实验条件同图 4)

Fig.7 Relation between η and pH_0 of enhance lime desulfurization by magnesium



($G=122\text{m}^3/\text{h}$, 室温 $26.1\text{ }^\circ\text{C}$, $y_1=974\times 10^{-6}$, $pH_0=6.5$, 总液气比 $L/G=4.8\text{L}/\text{m}^3$, 浆液中石灰初始含量 0.73%)

图 8 脱硫率 η 与硫酸镁浓度的关系

Fig.8 Relation between η and magnesium sulfate concentration

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量, g .

对 η - t 的实验数据进行非线性回归,代入式(9)计算当 pH 值降到 5.5 时不同浓度硫酸镁强化下石灰的利用率,结果如图 9 所示,硫酸镁浓度为 0 时,石灰利用率为 90.3%;当浓度增至 0.34 mol/L 时, pH 值降到 5.5,石灰已消耗完,

此时脱硫反应已按式(3)、(6)进行,亚硫酸钙则同时溶解^[5,6].

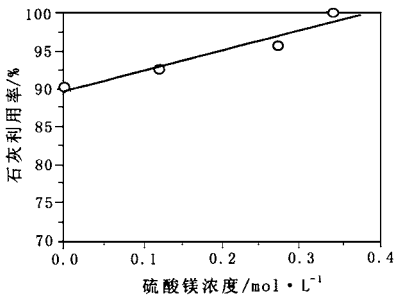


图 9 石灰利用率与硫酸镁浓度的关系 (实验条件同图 4)

Fig.9 Relation between lime utilization and magnesium sulfate concentration

4 结论

(1) 添加硫酸镁可改变吸收反应的化学过程,有效提高脱硫率.根据实验结果,硫酸镁浓度在 0.2 mol/L 左右较适宜,此时脱硫率由单用石灰脱硫时的 45 %提高到 62 %.

(2) 为保证较高的脱硫率,硫酸镁强化石灰脱硫过程循环槽 pH 值宜控制在 6.0 ~ 7.5 .

(3) 硫酸镁可促进石灰的溶解,从而提高石灰利用率.0.2 mol/L 的硫酸镁可提高石灰利用率 5 % (所加石灰为基准) 以上 .

参考文献:

- 1 吴忠标, 谭天恩. 石灰/石灰石湿法脱硫中添加剂的研究. 中国环境科学, 1995, 15(6): 438 ~ 442 .
- 2 Cronkright W A, Leddy W J. Improving Mass Transfer Characteristics of Limestone Slurries by Use of Magnesium Sulfate. Environ. Sci. Technol., 1976, 10(6): 569 ~ 572 .
- 3 Middelkamp J, Enoch G D. Influence of Aluminum and Fluoride on the Limestone Reactivity in a Wet Limestone- Gypsum Flue Gas Desulphurization Process and the Influence of Na, Ca and Mg on Both the Desulphurization and the Gypsum Quality. SO₂ Control Symposium, Book 1, Sessions 1, 2, 3. EPRI. 1995 .
- 4 李玉平, 谭天恩, 景国红. 无机盐对 SO₂-H₂O-CaCO₃ 气液固三相反应系统 pH 的影响. 环境污染与防治, 1997, 19(5): 1 ~ 5 .
- 5 李玉平, 谭天恩. 碱性溶液的脱硫量. 环境工程, 1999, 17(1): 34 ~ 37 .
- 6 Rochelle G T, King C J. The Effect of Additives on Mass Transfer in CaCO₃ or CaO Slurry Scrubbing of SO₂ from Waste Gases. Ind. Eng. Chem. Fundam., 1977, 16(1): 67 ~ 75 .