

亚硫酸钙脱硫法及其机理

童志权, 陈昭琼, 彭朝辉 (湘潭大学环境工程系, 湘潭 411105)

摘要:针对石灰乳直接脱硫存在的结垢问题,提出了亚硫酸钙脱硫法,并研究了该法的反应机理及主要因素对脱硫率的影响,确立了适宜的操作条件.即在空塔气速 2.75 m/s 、 $L/G = 3.0 \text{ L/m}^3$ 、固含量 6.7% 、气温 31°C 、进口 SO_2 初始体积分数 1500×10^{-6} 、进塔液 $\text{pH} = 8.0$ 并维持不变的条件下,连续运转中的脱硫率可达 87% . 该法从理论上解释,实践上解决了石灰湿法脱硫过程中设备的结垢问题,其实质是以全钙基物质为脱硫剂的新型间接石灰法.

关键词:亚硫酸钙;脱硫;全钙基物质;间接石灰法

中图分类号:X701.3 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2001)05-06-0029

A Method of Desulfurization with Calcium Sulfite and It's Mechanism

Tong Zhiquan, Chen Zhaoqiong, Peng Zhaohui (Department of Environmental Engineering of Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: Directing to the scaling problem lying in wet desulfurization with lime slurry, a method of desulfurization with calcium sulfite was proposed. Reaction mechanism and the effects of different conditions on desulfurization efficiency were studied. The optimum conditions were obtained, i.e. air velocity of 2.75 m/s in empty tower, $L/G = 3.0 \text{ L/m}^3$, solid content 6.7% , air temperature 31°C , concentration inlet of SO_2 1500×10^{-6} and inlet suspension pH of 8.0 . Under the conditions, the desulfurization efficiency was about 87% . The presented method theoretically and practically solved the scaling problems, which is a novel indirect lime method with Ca-contained material as desulfurization agent.

Key words: calcium sulfite; desulfurization; desulfurization agent; novel lime method

近年来,尽管半干法和干法脱硫有较大进展,但湿法脱硫工艺的应用仍占世界脱硫装机容量的 83.02% ,湿法工艺中又以湿式钙法为主.其优点是脱硫率高, Ca/S 比低,操作简便,其简化工艺的投资和运行费用也很低.因而,简易湿式石灰脱硫工艺在国内中小型锅炉上的应用逐年增加,并开始向中大型锅炉发展.

针对湿式钙法设备易发生结垢和堵塞的问题,笔者在国内外首次提出并研究了亚硫酸钙脱硫法.该法是用亚硫酸钙悬浮液在塔内与 SO_2 反应生成溶解度很大的亚硫酸氢钙(因而不结垢),吸收液在循环池中用石灰浆液再生出亚硫酸钙循环使用.其实质是类似双碱法、碱式硫酸铝法的新型全钙基间接石灰法.

问题

简单地说,石灰浆液直接脱硫的化学反应是由以下 2 步完成.

第 1 步,气液传质、水合和离解过程,即烟气中 SO_2 分子与水接触时,溶解在水中,与水分子水合为 H_2SO_3 ,并发生离解:

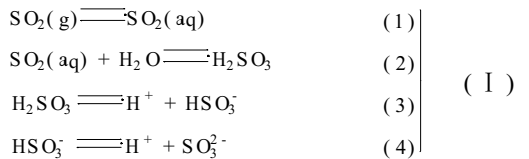


图 1 是 SO_2 溶于水后,溶液中硫阴离子的型态与溶液 pH 值的关系曲线^[1].由图 1 可见,当体系 $\text{pH} > 7 \sim 8$ 时,溶液中主要存在 SO_3^{2-} .

1 反应机理

1.1 石灰浆液直接脱硫的反应机理及存在的

基金项目:国家“九五”重点科技攻关项目(96-910-01-028-05)
作者简介:童志权(1942~),男,教授,主要从事大气污染控制理论与实际应用的研究.

收稿日期:2001-01-21

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶解度为 $0.185\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}(0^\circ\text{C})$, 其饱和溶液的 $\text{pH}=12.6$. 所以当用石灰浆液直接脱硫时, 溶液中的硫阴离子都是 SO_3^{2-} . 同理, 在高 pH 值条件下, CO_2 溶于水将电离出 CO_3^{2-} .

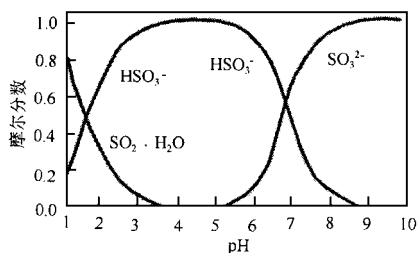
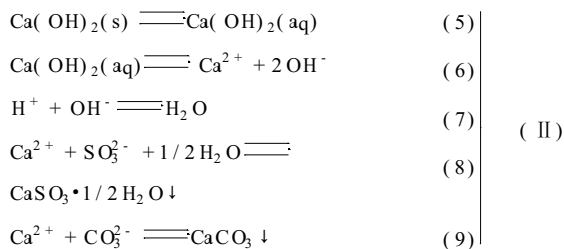


图 1 溶液 pH 值与硫阴离子型态

Fig. 1 The relation between pH and sulfur ion of solution

第 2 步, 液相中的 H^+ 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 离解出的 OH^- 发生中和反应生成 H_2O 分子, 同时 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 离解出的 Ca^{2+} 则与 SO_3^{2-} (在 H_2O 的参与下) 结合为 $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, 与 CO_3^{2-} 结合为 CaCO_3 :



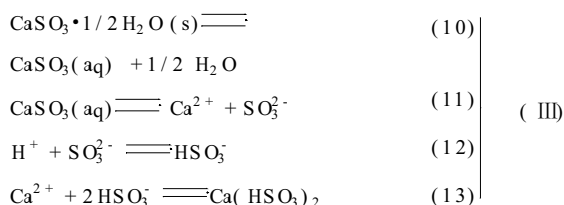
此外, 由于烟气中存在 O_2 , 部分 CaSO_3 被氧化为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

$\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 、 CaCO_3 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 $100\text{g H}_2\text{O}$ 中的溶解度分别为 $0.0043\text{g}(18^\circ\text{C})$ 、 $0.0065\text{g}(20^\circ\text{C})$ 和 $0.223\text{g}(0^\circ\text{C})$, 很容易过饱和结晶出来, 造成设备结垢、堵塞, 甚至无法连续运行下去.

1.2 亚硫酸钙脱硫的反应机理

(1) 脱硫塔内的主要反应 亚硫酸钙脱硫时, 循环槽悬浮液的 pH 值一般控制在 $6 \sim 8$, 但塔板上脱硫液的 pH 只有 $4.5 \sim 5.6$ (图 2). 由图 1 可见, 在此 pH 范围内, 液相中的硫阴离子

几乎都以 HSO_3^- 型态存在, 反应 (4) 可以忽略. 在塔内, CaSO_3 离解出的 SO_3^{2-} 将与反应 (3) 离解出的 H^+ 按反应 (12) 生成 HSO_3^- , CaSO_3 离解出 Ca^{2+} 则与反应 (3) 和反应 (12) 生成的 HSO_3^- 按反应 (13) 生成 $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$. 反应过程如下:



第 (III) 组反应表明, 该脱硫过程是一个难溶物 ($\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) 溶解后生成溶解度很大的 $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ 的过程 (文献没有 $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ 的溶解度数据, 本研究测定了它的溶解性能, 并将另文发表). 另外, 在此 pH 范围内, CO_2 在水中的溶解量很少, 反应 (9) 几乎不会发生. 因此, 在亚硫酸钙悬浮液脱硫过程不存在 $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 和 CaCO_3 的结晶析出问题, 因而设备不会结垢, 更不会堵塞. 另外, 由于浆液中有大量 $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 存在, 它可与脱硫过程生成并析出的少量 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 发生共沉淀, 生成含 $22.5\% \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的固溶体^[2]. 因此, 可以避免 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在塔内结垢.

反应 (12) 是亚硫酸钙脱硫的关键反应, 因为只有当 CaSO_3 离解出的 SO_3^{2-} 不断将反应 (3) 离解出的 H^+ 反应掉, 第 (I) 组反应的平衡才能不断向右移动, 烟气中的 SO_2 才能不断地被脱除.

为了证实反应 (12) 的存在, 在室温和相同条件 ($L/G=3.0\text{L}/\text{m}^3$ 、 $v=2.5\text{m/s}$ 、初始 SO_2 体积分数为 1500×10^{-6} 左右) 下分别用 $\text{pH}=8$ 的自来水和固含量为 7.5% 的亚硫酸钙悬浮液按图 4 流程进行了脱硫实验, 并测量了各层塔板上液相的 pH 值, 结果如图 2 所示. 图 2 表明, 由于反应 (12) 的存在, 各层塔板上液相的 pH 值降低很慢, 但由于清水中没有物质与反应 (3) 离解出的 H^+ 反应, 所以第二层塔板的 pH 值便迅速降到 3.09 .

曾仔细观察过亚硫酸钙脱硫过程液相中悬

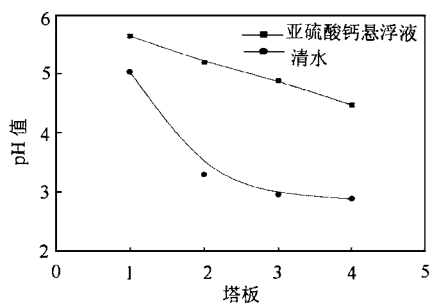


图 2 不同层次塔板出液的 pH 值

Fig.2 pH of output solution from different

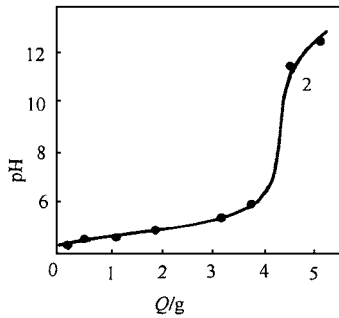
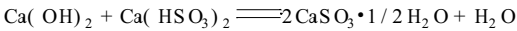


图 3 投加 CaO 量与 pH 值变化

Fig.3 The relation between pH value and amount of CaO

浮颗粒($\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$)的减少情况^[3],同时用脱硫后的上清液进行了分批投加 CaO 的再生实验,结果如图 3 所示.图中 $\text{pH} = 6$ 以前的平缓上升阶段即表明脱硫液中 $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成 $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ 的过程.

(2) 循环池内的主要反应 循环池内,用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与脱硫液中的 $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ 反应,再生出 $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ 供循环使用,反应为:



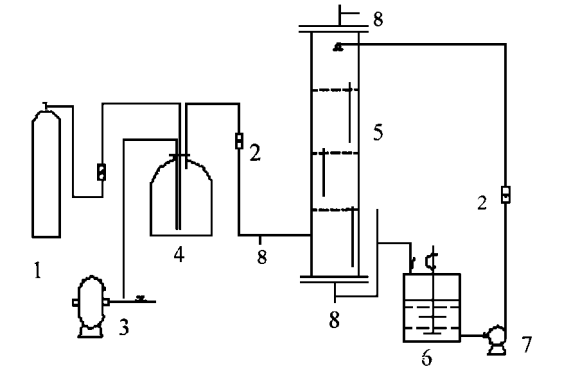
在循环池内, $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ 的析出以在原有晶种上长大为主,自己生成的晶核很少,加上机械搅拌作用,不会在池壁上结成“软垢”.

2 实验流程及方法

2.1 实验流程及设备

如图 4 所示,来自 SO_2 钢瓶的 SO_2 与来自罗茨鼓风机的空气分别进入混合瓶,混匀后的

模拟烟气自下部进入筛板脱硫塔,与自上而下流动的亚硫酸钙悬浮液逆流接触,脱除部分 SO_2 后从塔顶排空.吸收 SO_2 后的悬浮液在循环槽再生后由循环泵打入塔内脱硫.所有实验均在室温下进行.



1. SO_2 钢瓶 2. 流量计 3. 罗茨鼓风机 4. 混合缓冲瓶
5. 筛板塔 6. 循环槽 7. 循环泵 8. 取样分析点

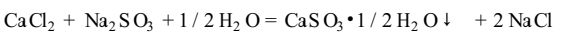
图 4 实验装置与流程

Fig.4 The experimental equipment and flow chart

筛板吸收塔用 $\phi 65 \times 4 \text{ mm}$ 的有机玻璃管制成,筛板上钻有 90 个 $\phi 2.5 \text{ mm}$ 的筛孔,开孔率 17.3 %.

2.2 脱硫剂($\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$)的制备方法

由于缺乏 $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ 试剂,用分析纯 CaCl_2 与 Na_2SO_3 的浓溶液反应制备:



搅拌反应 2 h 后,抽滤出 NaCl 溶液,并用蒸馏水反复洗涤至无吸附的 Cl^- ,最后配制成所需固含量的亚硫酸钙悬浮液.

2.3 分析方法

模拟烟气中 SO_2 用英国 Kane 公司生产的 KM900SN 型烟气分析仪测定, pH 值用意大利 HANNA 公司生产的 HI9321 型 pH 计测定, SO_3^{2-} 、 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度分别用碘量法、EDTA 法和重量法分析.

3 实验结果

3.1 单因素实验

(1) 空塔气速的影响 在 $L/G = 2.5 \text{ L/}$

m^3 , 固含量 7.5 %, SO_2 初始浓度 1500×10^{-6} 左右, 初始 $\text{pH} = 7.01$ 条件下, 不同空塔气速下的实验结果如图 5 所示. 随着空塔气速增加, 塔板上悬浮液湍动程度加大, 传质状况良好, 使效率升高; 但气速增大, 接触时间缩短, 又使效率降低. 由于气液传质占重要地位, 相互矛盾的作用结果, 使效率随气速略有提高.

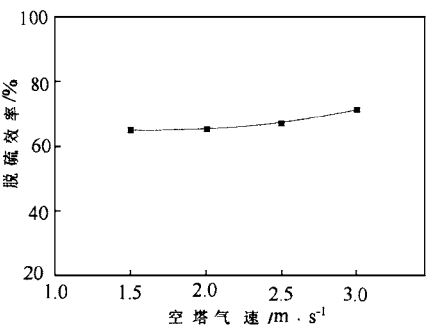


图 5 空塔气速对脱硫效率的影响

Fig. 5 The effect of air velocity in empty tower on desulfurization efficiency

(2) 液气比的影响 在空塔气速 $v = 2.0 \text{ m/s}$, 固含量 7.5 %, SO_2 初始浓度 1500×10^{-6} 左右, 初始 $\text{pH} = 7.01$ 条件下, 不同 L/G 的实验结果如图 6 所示. 在其他条件相同时, 随着 L/G 增大, 用以脱除单位体积烟气中 SO_2 的水量和 $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ 的量都增加, 可以溶解更多的 SO_2 并与它反应生成 $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$; 同时

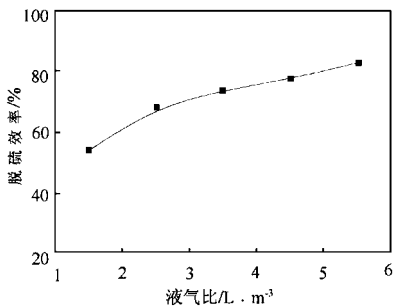


图 6 液气比对脱硫效率的影响

Fig. 6 The effect of L/G on desulfurization efficiency

L/G 增大后, 塔板上的持液量增大, 延长了气液接触的时间, 这 2 种作用的结果使效率迅速

上升.

(3) 固含量的影响 在空塔气速 $v = 1.85 \text{ m/s}$, $L/G = 3.0 \text{ L/m}^3$, SO_2 初始浓度 1500×10^{-6} 左右和 $\text{pH} = 7.0$ 条件下的实验结果如图 7 所示. 因为固含量增加虽不能增加液相中 SO_3^{2-} 浓度, 但可增加 $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ 的溶解速率, 有利于反应 (12) 的进行. 所以在实验范围内, 随固含量增加, 效率略有提高.

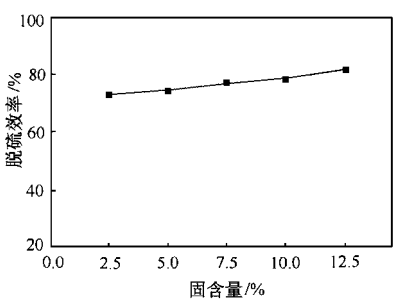


图 7 固含量对脱硫效率的影响

Fig. 7 The effect of solid content on desulfurization efficiency

(4) SO_2 初始浓度的影响 在空塔气速 $v = 2.0 \text{ m/s}$, $L/G = 3.0 \text{ L/m}^3$, 固含量 7.5 % 和初始 $\text{pH} = 7.01$ 条件下, 不同 SO_2 初始浓度的实验结果如图 8 所示. 在其他条件相同时, 随着 SO_2 初始浓度升高, 效率下降. 这主要是单位体积的亚硫酸钙悬浮液吸收 SO_2 的容量有限所致.

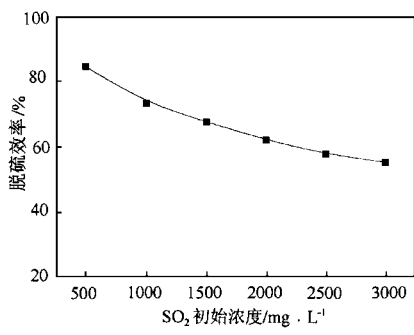


图 8 SO_2 初始浓度对脱硫效率的影响

Fig. 8 The effect of initial concentration of SO_2 on desulfurization efficiency

(5) 初始 pH 值的影响 在空塔气速 $v =$

2.0 m/s, $L/G=3.0\text{ L/m}^3$, 固含量 7.5 % 和 SO_2 初始浓度 1500×10^{-6} 左右条件下的实验结果如图 9 所示. 随着 pH 值升高, 第(I)组反应的平衡向右移动, 效率升高. 观察表明, 当悬浮液初始 pH 值超过 8 时, 塔上部进液处有轻微结垢; pH 超过 9 时, 有明显结垢现象. 这是因为当 $\text{pH}>8.0$ 时, 就有部分 SO_2 按第(II)组反应生成 $\text{CaSO}_3\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 的结果. 在 $\text{pH}=7\sim 8$ 之间, 生成的 $\text{CaSO}_3\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 量很少, 不致造成结垢.

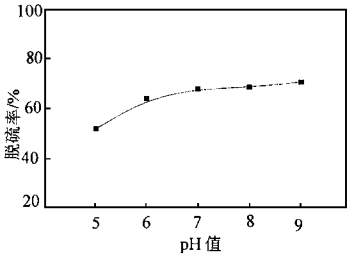


图 9 初始 pH 对脱硫效率的影响
Fig.9 The effect of initial pH on desulfurization efficiency

单因素实验结果表明, 液气比、初始 pH 值和 SO_2 初始浓度对效率的影响较大, 固含量和空塔车速(在一定范围内)影响较小.

3.2 脱硫液的再生实验

取 1 L 脱硫后的悬浮液 ($\text{pH}=4.66$), 一次性加入 1.0888 g 分析纯的 CaO (配成 10 % 的浆液), 在搅拌条件下, 从 $t=0$ 开始, 记录再生过程 pH 值随时间变化的曲线(图 10). 由图 10 可见, 当 $t\geq 5\text{ min}$ 后, pH 升至 7.0 以上. 因此, 决定在连续运转的实验中, 脱硫液在循环槽中的停留时间不少于 6 min.

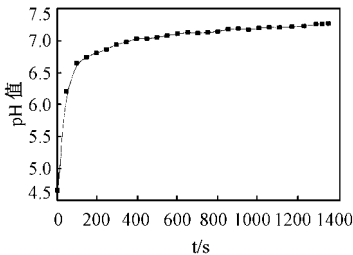


图 10 脱硫液再生过程的 pH 值变化

Fig.10 The relation curve of pH with time

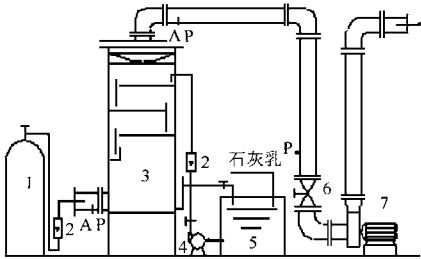
3.3 综合条件的实验

(1) 筛板塔小试 在装有 3 层筛板的小型脱硫塔($\phi 4\times 4\text{ mm}$)中, 在空塔车速 $v=2.0\text{ m/s}$, $L/G=5.5\text{ L/m}^3$, 固含量 10 %, 气温 $26\text{ }^\circ\text{C}$, SO_2 初始浓度 1500×10^{-6} 左右和进塔液 $\text{pH}=8.0$ 条件下的小型综合实验结果列于表 1. 可见, 在三筛板条件下, $L/G=5.5\text{ L/m}^3$ 时, 效率才能达 85 % 左右.

表 1 3 筛板小型综合试验结果
Table 1 The experiment results with three piece of sieve plates

SO_2 入口浓度 $\times 10^{-6}$	1506	1515	1500	1510	1515
SO_2 出口浓度 $\times 10^{-6}$	220	228	230	210	220
出水 pH 值	5.04	5.05	5.06	5.02	5.03
脱硫效率 $\eta/\%$	85.4	85	84.7	86.1	85

(2) XP 型板式塔中试 考虑到在工业装置中使用的是自己开发的装有 XP 型塔板的脱硫塔, 其传质性能优于筛板、旋流板等许多现有塔板, 故在装有 3 层 XP 型塔板的有机玻璃塔中进行了综合条件的中间试验, 试验流程如图 11 所示. 在空塔车速 2.75 m/s (气量 $Q=700\text{ m}^3/\text{h}$), $L/G=3.0\text{ L/m}^3$, 固含量 6.7 %, 气温 $31\text{ }^\circ\text{C}$, 进口 SO_2 初始浓度 1500×10^{-6} , 进塔



1. SO_2 钢瓶 2. 流量计 3. 脱硫塔 4. 泵 5. 循环槽
6. 风量调节阀 7. 引风机 A. 采样点 P. 测压点

图 11 中试实验装置

Fig.11 The pilot-plant equipment and flow chart

液 $\text{pH}=8.0$ 和在脱硫过程中不断向循环池内加入石灰乳以保证池内 pH 始终维持在 8.0 左右条件下, 连续运行 3 h, 结果列于表 2. 结果表明: ①在所确定的工艺条件下, 连续运转中的脱硫率可达 87 % 左右; ②与表 1 结果比较, 在相同条件下达到 85 % ~ 87 % 效率时, XP 型塔板

和筛板所需 L/ G 分别为 3.0 L/ m³ 和 5.5 L/ m³ ,表明前者优于后者 .经观察塔内没有结垢现象 .

表 2 3 层 XP 型塔板连续中试结果

Table 2 The experiment results with three piece of XP tower trays					
SO ₂ 入口浓度×10 ⁻⁶	1525	1579	1527	1524	1626
SO ₂ 出口浓度×10 ⁻⁶	187	208	190	181	203
脱硫效率 η/ %	87.7	86.8	87.6	88.1	87.5

4 工业应用情况

近年来 ,笔者提出并研究的亚硫酸钙脱硫法已在国内 7 省市 20 多家企业的 30 多台 6.5 ~130 t/ h 锅炉上应用 .所用设备是“旋风水膜-

XP 型塔板”二级脱硫除尘装置^[4] ,即在一个塔的下段靠离心力和水膜先除去 90 %左右的烟尘后 ,烟气在中段 XP 型塔板上实现 SO₂ 和细尘的脱除 .塔的上段安装脱水器脱水 .当烟气中 SO₂ 和烟尘浓度很高时 ,则在塔前增设一个低阻文丘里 ,以确保高效率除尘及脱硫 .几个工厂的应用结果列于表 3 .工业应用的脱硫效率达 82 % ~ 89 % ,未发现设备结垢及堵塞现象 .

5 结论

(1) 亚硫酸钙悬浮液脱硫法是以全钙基物质为脱硫剂的新型间接石灰法 ,它不象“双碱法”、“碱式硫酸铝”等间接石灰法那样消耗钠或铝的碱性物质 .因此该法对保证脱硫装置能连续、稳定、低费用地运行具有重要意义 .

表 3 工业应用的几个实例

Table 3 A few applied examples in industry								
工厂名称	锅炉类型	蒸发量 / t·h ⁻¹	除尘			脱硫		
			进口/ mg·m ⁻³	出口/ mg·m ⁻³	效率/ %	进口/ mg·m ⁻³	出口/ mg·m ⁻³	效率/ %
湖南某煤矿发电厂	粉煤炉	65	12375	103.2	99.1	10304	1703	82.1
重庆某铁矿发电厂	流化床	65	32500	302	99.1	6694	823	87.7
江西某煤矿发电厂	流化床	35	13254	73.2	99.4	7223.7	758	89.5

(2) 在实验确定的条件下 ,亚硫酸钙悬浮液脱硫效率可达 85 %左右 ,排气中 SO₂ 可以达到国家标准 .

(3) 体系 pH 值不同时 ,SO₂ 溶于水后形成的硫阴离子不同 ,因而石灰湿法脱硫的反应机理也不相同 .那种不管体系 pH 值如何 ,都把石灰湿法脱硫的主要反应看成是 Ca(OH)₂ 与溶于水的 SO₂ 反应生成 CaSO₃·1/2 H₂O 是不妥的 .

(4) 尽管控制 pH 值是防止石灰湿法脱硫设备结垢的重要措施 ,但未能把 pH 值与反应机理联系起来 ,因而未能从理论上解释清楚在

所控制 pH 值下设备不结垢的原因 .

参考文献 :

1 Huss A et al . Oxidation of Aqueous Sulfur Dioxide . 1 . Homogeneous Manganese(II) and Iron(II) Catalysis at Low pH . J . Phys . Chem . , 1982 , 86 : 4225 .

2 Paul N .Chermisionoff & Richard A . Young . Air Pollution Control and Design Handbook . Part 2 , New York and Basel : Marcel Dekker Inc . , 1977 .

3 陈昭琼 ,童志权 . pH 值对石灰(石灰石)湿法脱硫反应机理的影响 .环境科学 ,1996 ,17(5) :42 ~ 44 .

4 童志权 ,陈昭琼 .“旋风水膜-XP 型塔板”二级脱硫除尘装置的工业实践 .见 :中国环境科学学会编 .燃煤烟气脱硫技术(全国燃煤烟气脱硫技术交流会论文集) .青岛 : 1998 .