

循环浆液 pH 值对湿法烟气脱硫过程的影响

杜 谦¹, 马春元¹, 董 勇¹, 吴少华²

(1. 山东大学 能源与动力学院, 山东 济南 250061; 2. 哈尔滨工业大学 能源科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要: 石灰石-石膏湿法脱硫系统中, 循环浆液的 pH 值是影响脱硫系统性能的重要参数。利用所建立的并流有序降膜式湿法脱硫装置进行了循环浆液 pH 值对石灰石-石膏湿法脱硫过程影响的试验研究。试验结果显示, 循环浆液 pH 值提高有利于脱硫率提高, 但浆液中石灰石含量也随之增加; 循环槽浆液 pH 值大于 6.0 后, 浆液中石灰石含量急剧增加, 而循环槽浆液 pH 值小于 4.8 后, 脱硫率明显下降; 综合循环浆液 pH 值对脱硫率和石灰石含量的影响, 循环槽内浆液 pH 值的合理运行区间为 4.8~6.0。

关 键 词: 湿法烟气脱硫; 脱硫率; 石灰石; pH 值

中图分类号: X701.3 文献标识码: A

1 引 言

湿法烟气脱硫是目前世界上应用最广泛、技术最成熟的脱硫技术^[1]。现阶段我国大型火电机组以引进湿法脱硫技术为主。值得重视的是, 我国在引进湿法脱硫技术后, 应注意对技术的消化、吸收及改进, 应加大对湿法烟气脱硫过程的基础研究力度, 加深对脱硫过程的了解^[2]。

对于石灰石/石灰湿法烟气脱硫系统, 浆液 pH 值是一个非常重要的参数。它直接影响系统脱硫效率和浆液中石灰石溶解过程, 以及系统的运行安全稳定, 如系统结垢、堵塞及腐蚀等^[3]。本文利用所建立的并流有序降膜式湿法脱硫装置^[4~6], 进行了循环浆液 pH 值对石灰石-石膏湿法脱硫过程脱硫率、浆液中石灰石含量及浆液中各离子浓度影响的试验研究。

2 试验装置与试验方法

2.1 试验系统与主体结构

2.1.1 试验系统

模拟实际湿法脱硫主要工艺过程, 建立了并流有序降膜式湿法脱硫系统试验台, 来研究浆液 pH 值对脱硫过程的影响。试验系统主要由烟气模拟系统、氧化系统、浆液循环系统和石灰石浆液补充系统组成, 试验系统示意图如图 1 所示。

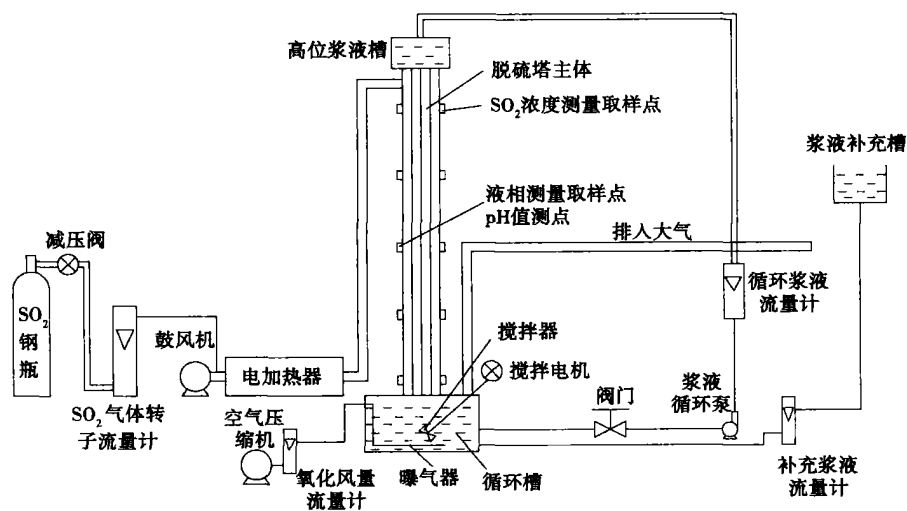


图 1 并流有序降膜式湿法脱硫试验系统示意图

(1) 烟气模拟系统。钢瓶内液态 SO_2 经减压阀减压气化后, 通过气体流量计计量与鼓风机鼓入的空气混合以模拟燃煤电厂所排放的烟气, 混合烟气通过加热器加热后, 进入吸收塔和塔内均匀液膜充分接触脱硫后再经烟囱排入大气。

(2) 浆液循环系统。循环槽内的浆液通过阀门控制流量, 由液体流量计计量后排入高位浆液储槽内, 浆液再通过槽内的布液器在吸收塔内薄片上形成均匀液膜与气相组分进行传质交换后, 再落入循环槽, 同时循环槽内一部分浆液作为废液在槽内一定高度上溢流取出, 以保证槽内浆液量保持恒定。

(3) 氧化系统。空气由压缩机经阀门控制流量, 通过流量计计量鼓入槽内曝气器, 从曝气器压出的空气被循环槽内的搅拌器强力搅拌分散成细小的气泡, 气泡内的氧通过气液膜扩散至液相氧化其中的亚硫酸根离子。

(4) 石灰石浆液补充系统。新鲜石灰石浆液从补充槽内排出通过流量计进入循环槽, 在循环槽内, 石灰石溶解以中和从塔内吸收的 SO_2 水解或氧化生成的 H^+ , 从而使得循环槽维持一定的 pH 值。

2.1.2 试验装置主体结构

并流有序降膜组脱硫塔主体部分由高位储液槽、布液器、脱硫薄片束、吸收塔体、底部槽体及槽内的曝气器和搅拌器组成。

(1) 吸收塔顶部的高位储液槽与布液板密封相连, 起到布液的作用。液流通过粘结在布液板上的脱硫薄片两侧 1 mm 窄缝布液。本试验各个工况下, 高位储液槽内浆液高度均保持在 120 mm 以上, 能保证布液均匀。

(2) 吸收塔是一个高 2 000 mm、长 112 mm、宽 96 mm 的并流降膜式脱硫塔。塔内主体部分由均布的 37 片 $2 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 2 000 \text{ mm}$ 的薄片组成, 塔内的比相界面积为 $141 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 。在吸收塔塔体上布置有气相测点和液相取样点。

(3) 本试验台底部循环槽为 $0.65 \text{ m} \times 0.65 \text{ m} \times 0.65 \text{ m}$ 的正方体槽。在循环槽内不同高度上设有溢流管以保证浆液保持在一定高度, 即保证浆液在槽内一定的停留时间。

(4) 循环槽内曝气器由一根母管每边各引出 6 支管组成, 在每个支管上均布 4 个 1 mm 的小孔。孔向下开, 以免浆液堵塞。通过曝气器, 由空气压缩机加压流入的空气被均匀从循环槽底部曝出。循环槽内还装有搅拌装置。搅拌装置采用斜叶片轴向流搅拌器, 搅拌器转速可通过直流电机输出电流来调节。

2.2 试验过程

(1) 试验开始前在循环槽内加入一定量的蒸馏水(根据槽内浆液要求量添加), 启动搅拌器并将搅拌转速调至试验工况值, 并加入分析纯的石膏配制成浓度 10% 的浆液, 然后再加入小量分析纯石灰石(大约 $300 \text{ g}/\text{m}^3$); 启动浆液循环系统、烟风系统, 并调节液流量、塔内空塔截面气速至试验工况值; 启动氧化系统并调节氧化空气量至设定值, 槽内浆液开始通入空气; 再次检测浆液流量、气体流量、氧化空气量是否稳定在试验工况值。

(2) 观察(1)中系统物理过程, 稳定后开始给气相添加 SO_2 气体, 并同时在线测量吸收塔入口及塔出口处的 SO_2 浓度, 通过测量吸收塔入口的 SO_2 浓度来调节 SO_2 的供给流量, 使得烟气中 SO_2 浓度稳定在试验工况值; 在气相供给 SO_2 后, 同时在线监测循环槽内及吸收塔出口 pH 值; 由于吸收塔内浆液吸收 SO_2 , 随着试验的进行, 槽内 pH 值开始下降, 当 pH 值下降至设定工况值时, 开始添加石灰石含量为 5.81% 的新鲜浆液, 并通过调节添加浆液流量, 使槽内 pH 值稳定在设定值; 在线监测塔出口气相 SO_2 浓度, 并每隔 20 min 在槽内及塔出口处液相取样, 分析 Ca^{2+} 、 S^{IV} 离子及其中的 CaCO_3 浓度; 当循环槽内及塔出口处 Ca^{2+} 、 S^{IV} 离子及 CaCO_3 含量与前一时间测点上的浓度基本相等时, 认为试验系统已达到化学过程稳定。

(3) 当系统化学过程稳定后, 测得各测点气相 SO_2 及 CO_2 浓度, 同时测得液相各测点上的 pH 值, 并在循环槽内及吸收塔内各取样点上取样; 取样后关闭试验系统; 测量各取样点上浆液组分的浓度, 包括 Ca^{2+} 、 S^{IV} 浓度及浆液中石灰石含量, 试验结束。

2.3 测量方法

SO_2 、 CO_2 浓度通过两台德图 300 M 型烟道气体分析仪监测; Ca^{2+} 浓度利用 EDTA 滴定测定; S^{IV} 浓度由淀粉作指示剂, 利用碘当量法测定; 石灰石含量利用酸滴定测定。

3 试验结果及讨论

3.1 循环浆液 pH 值对脱硫率的影响

改变循环槽内浆液 pH 值, 其它运行条件见表 1, 测得吸收塔出口处的脱硫率, 结果如图 3 所示。由图 3 可以看出, 吸收塔体的脱硫率随 pH 值的增加而增加。pH 值从 4.5 增至 6.5, 脱硫率提高 8.1 个百分点。由图 3 还可看出, 脱硫率在 pH 值大于 6.0

及小于 4.8 后, 脱硫率的变化都很明显。

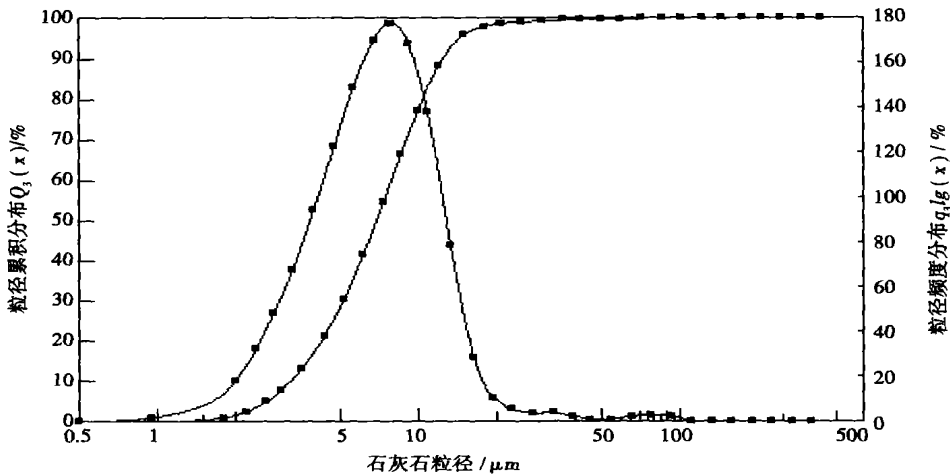


图 2 石灰石粒径分布曲线

表 1 试验条件及参数

运行参数	标准工况
空塔截面流速 $V/m \cdot s^{-1}$	6
处理烟气流速 $Q_G/m^3 \cdot h^{-1}$	249
塔入口 SO_2 浓度 $C_{SO_2, in}/mg \cdot m^{-3}$	2 618
入口烟气温度 $T/^\circ C$	25
浆液流量 $Q_L/m^3 \cdot h^{-1}$	2
液气比 $L \cdot m^{-3}$	8
循环槽内浆液 pH 值	5.5
循环槽内浆液量 /L	200
烟气、浆液温度 $/^\circ C$	25
循环槽内氧化气量 $/m^3 \cdot h^{-1}$	7.2
氧化空气空槽截面气速 $/cm \cdot s^{-1}$	0.47
循环槽内搅拌转速 $/r \cdot min^{-1}$	300
循环槽内 Mn^{2+} 浓度 $/mol \cdot m^{-3}$	0.1
石灰石粒径分布	见图 2

pH 值的提高使得液相 H_2SO_3 所占 S^{IV} 浓度的比例下降, SO_2 气液传质动力增加。

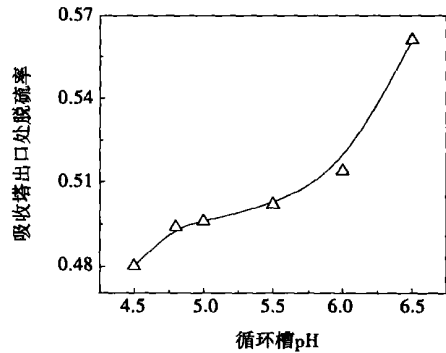


图 3 循环槽浆液 pH 对吸收塔出口处脱硫率的影响

脱硫率随 pH 值的增加而增加, 分析原因主要是: (1) 循环槽内浆液 pH 值的提高, 使得吸收塔内浆液 pH 值相应提高(图 4 中吸收塔出口浆液 pH 值与循环槽浆液 pH 值的关系曲线可说明), 气、液界面处液相侧 pH 值也随着增加, 从而促进了 SO_2 在传质液膜表面处的水解, 增加了 SO_2 的溶解度, 提高了 SO_2 在传质液膜内的传质动力; (2) 浆液液相主体 pH 值的提高, 会促进 H_2SO_3 、 HSO_3^- 在传质液膜内传递时进行水解, 从而提高 SO_2 传递过程中的增强系数, 总传质系数增加; (3) 脱硫塔内浆液液相主体

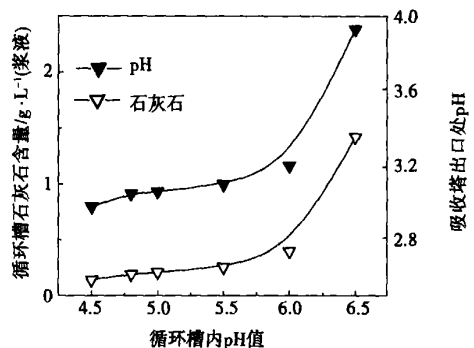


图 4 循环槽内 pH 值对石灰石含量及塔出口处 pH 值的影响

3.2 循环浆液 pH 值对石灰石含量的影响

在 3.1 的试验条件下,测得循环槽内浆液中石灰石含量,试验结果如图 4 所示。由图 4 可以看出, pH 值提高时,循环槽内石灰石含量相应增加。且由图 4 可看出, pH 值从 4.5 增加至 6.0 时,石灰石含量从 0.145 g/L 增至 0.399 g/L,增加比较缓慢;而 pH 值大于 6.0 时,石灰石含量急剧增加, pH 值从 6.0 增加至 6.5 时,石灰石含量从 0.399 g/L 增至 1.420 g/L。

石灰石的含量随 pH 值的升高而增加,主要是由于石灰石的溶解速率随 pH 值的提高而下降引起的。石灰石溶解过程是石灰石固相表面的 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 透过固相和液相主体之间的液固膜向液相主体扩散的过程。在扩散过程中, CO_3^{2-} 由于发生水解而使得溶解速率得到增强, pH 值越低, CO_3^{2-} 扩散过程中的水解速率越快,传质增强作用越明显,增强系数越大。相反 pH 值越高,增强作用受到抑制,溶解速率减慢。

在 pH 值大于 6.0 时,石灰石含量陡然提高,分析原因主要是:在湿法烟气脱硫系统中,浆液 S^{IV} 离子的存在形式有 3 种: H_2SO_3 、 HSO_3^- 及 SO_3^{2-} 。在不同的 pH 值下,不同种类的 S^{IV} 的摩尔分数不同。25 °C 时,不同 pH 值下的 S^{IV} 摩尔分数见图 5。由文献 [7] 知,在湿法烟气脱硫环境下,石灰石溶解过程的增强作用主要是由于 S^{IV} 引起的。由图 5 看出, pH 值在 4.5~6 时, S^{IV} 主要是 HSO_3^- 形式存在,这种离子能为 CO_3^{2-} 扩散过程提供 H^+ ,从而有力地促进水解过程,提高了石灰石的溶解速率。但当 pH 值大于 6.0 时, S^{IV} 中 HSO_3^- 的摩尔分数急剧下降,而 SO_3^{2-} 的摩尔分数急剧上升,而 SO_3^{2-} 不能提供 H^+ ,对石灰石的溶解过程不能起增强作用,故 pH 值大于 6.0 后,石灰石溶解速率明显减慢,吸收塔系统内石灰石含量急剧增加。

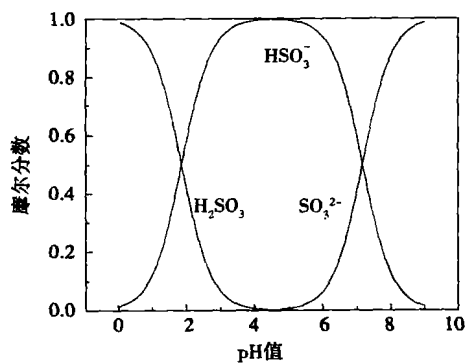


图 5 pH 值对 S^{IV} 摩尔分数的影响

3.3 循环浆液 pH 值对浆液中离子浓度的影响

在 3.1 的试验条件下,测得循环槽内浆液中 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 S^{IV} 浓度及吸收塔出口处浆液中 S^{IV} 浓度,试验结果如图 6 所示。

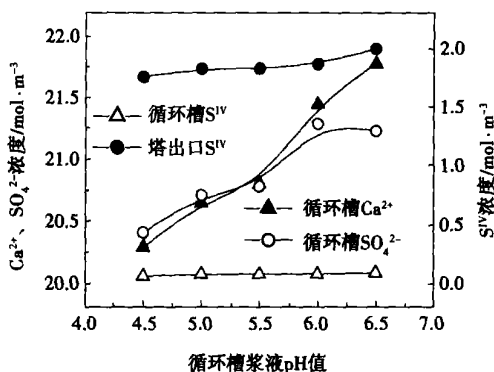


图 6 pH 值对浆液离子浓度的影响

由图 6 可以看出, pH 值提高时,循环槽内 S^{IV} 浓度稍有提高, pH 值从 4.50 增加至 6.5 时, S^{IV} 浓度从 0.065 mol/m^3 增至 0.092 mol/m^3 ,但整体而言, S^{IV} 浓度很低,说明系统所吸收的 SO_2 基本上全部被氧化,系统供氧能力充足,在 pH 值变化的所有工况中,循环槽内的氧化受 S^{IV} 的氧化动力学控制, pH 值提高,系统脱硫率增加,所吸收的 SO_2 量增加,故循环槽内的 S^{IV} 浓度也稍有增加,以提供系统所需的氧化速率。

由图 6 可以看出, pH 值提高时,循环槽内浆液中 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 及吸收塔出口处的 S^{IV} 均有所增加,系统所吸收 SO_2 量增加。在循环槽相同石膏量的基础上,石膏的过饱和度相应有所提高来增加结晶速率,故浆液中 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 有所提高。

综上所述,从 SO_2 的吸收效果来讲,高 pH 值吸收液有利于 SO_2 的吸收,循环槽浆液 pH 值为 6.5 时, SO_2 吸收效果好,但当槽内浆液 pH 值大于 6.0 时,石灰石的溶解受到严重抑制,产品中出现大量石灰石颗粒,石灰石的利用率下降,运行成本提高,同时石膏中剩余石灰石含量显著增加,石膏的综合利用难以实现,并且易发生结垢和堵塞现象。而低的 pH 值有利于石灰石溶解度增加,原料成本降低,石膏的品质得到保证。但 pH 值小于 4.8 时, SO_2 的吸收受到抑制,脱硫效率大大降低,同时低的 pH 值会加剧设备的腐蚀。综合以上问题,脱硫系统循环槽浆液 pH 值应保持在 4.8~6.0 下运行。

4 结 论

(1) 循环槽内浆液 pH 值的合理运行区间为 4.8 ~ 6.0。

(2) 随着循环槽浆液 pH 值的提高, 脱硫率增加; 循环槽浆液 pH 值大于 6.0 及小于 4.8 后, 浆液 pH 值对系统脱硫率影响增大。

(3) 循环槽浆液 pH 值提高时, 浆液中石灰石含量相应增加。循环槽浆液 pH 值从 4.5 增加至 6.0 时, 石灰石含量增加比较缓慢; 而 pH 值大于 6.0 后, 石灰石含量急剧增加。

(4) 循环槽浆液 pH 值提高, 浆液中 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 及 S^{IV} 浓度均有所增加, 但影响不大。

参考文献:

- [1] 陈 东, 林继发. 湿法烟气脱硫技术简述[J]. 陕西环境, 2003, 10(5): 32—34.
- [2] 杜 谦. 并流有序降膜组脱除烟气中 SO_2 过程的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2004.
- [3] 郭东明. 硫氮污染防治工程技术及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [4] 秦裕琨. 一种用于烟气脱硫装置中的有序液流组反应器[P]. 中国专利: ZL 01 2 21686. 0 2002—02—13.
- [5] KIIL S, MICHEISEN M L, DAM JOHANSEN K. Experimental investigation and modeling of a wet flue gas desulfurization[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1998, 37: 2792—2806.
- [6] 杜 谦, 吴少华, 刘 辉, 等. 湿法烟气脱硫吸收塔循环槽的改进[J]. 热能动力工程, 2005, 20(1): 85—88.
- [7] BROGREN C, KARLSSON H T. A model for prediction of limestone dissolution in wet flue gas desulfurization applications[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1997, 36: 3889—3897.

(何静芳 编辑)

新信息 新动态

电力技术发展新动态

1. 首台国产 300 MW 空冷机组投运

2006 年 6 月 12 日 22:00 首台国产 300 MW 空冷机组, 在内蒙古乌拉山电厂投入商业运营。作为国家发改委确立的国产化空冷试点项目, 乌拉山电厂 2×300 MW 空冷燃煤脱硫机组的空冷岛, 采用哈尔滨空调公司生产的国内空冷凝汽器比常规冷却塔节水 80% 以上, 且采用单水。据悉该项目第二台机组将在 2006 年 11 月投运。目前其已在 200、300、600 MW 机组上应用。

2. 世界最大的无烟煤 CFB 锅炉在四川白马投运

2006 年 4 月 17 日, 由西南电力设计设计的白马 300 MW CFB 锅炉正式投运, 标志着我国 300 MW 燃用无烟煤 CFB 锅炉设计已达世界领先水平, 因为该炉是目前世界上容量最大燃烧无烟煤的 CFB 机组。

3. 江西最大的沼气发电工程启动

2006 年 5 月 8 日, 江西万年县启动以利用猪粪尿沼气发电工程, 该工程为目前江西省最大的沼气发电工程, 建成后年发电将达 30 万 kW·h。万年县目前有 15 个万头猪场和 57 个中小型集中养猪场, 因此启动了大型沼气工程, 工程总投资 531 万元, 土建将于 2006 年底完工, 有望在 2007 年 7 月并网发电。

4. 华北诞生首家 600 MW 级汽轮发电机组制造商

阿尔斯通公司与北京重型电机厂合资设立的北重阿尔斯通(北京)电气装备公司于 2006 年 6 月 9 日正式开业。该装备公司是华北唯一一家能设计、制造 600 MW 等级亚临界、超临界和超临界汽轮发电机的大型发电设备公司。该公司位于北京石景山产业区总建筑面积约 35 000 m^2 , 其中大型厂房建筑面积 25 000 m^2 , 北重将引进阿公司先进技术。

5. 广西生物质产业有望成为绿色油田

2006 年第一季在南宁举行的“生物质产业与广西发展”学术报告会上, 有关专家指出, 作为我国木薯和甘蔗产区之一, 广西生物质产业已具备一定的原料基础和产业基础, 有望成为我国南方的“绿色油田”。广西早已与中国工程院达成合作协议, 加快生物质资源的开发利用。

(赵旺初 供稿)

id two-phase flow in the circulating fluidized bed desulfurizer of a built-in separator by using a gas-solid two-phase dual-fluid model in conjunction with particle dynamics theory. Through the simulation, the particle- and gas phase velocity as well as the concentration radial distribution inside the desulfurizer has been obtained. By employing a FFT (Fast Fourier Transform) method, the amplitude chart of particle mass-flow rate was analyzed. The results show that by using the numerical simulation method one can accurately forecast the separation efficiency of the desulfurizer under the condition of different internal components. The function of the built-in separator is conducive to intensifying internal circulation and reducing the load of external dust-removal equipment. Under the condition of pneumatic transport, the flow within the desulfurizer assumes a core annular structure, which is favorable for preventing fouling on wall surfaces and enhancing the operating stability of the desulfurizer. The simulation results are basically in agreement with the experimental ones, thus laying a solid basis for the simulation of chemical reactions. **Key words:** circulating fluidized bed, desulfurizer, particle dynamics theory

循环浆液 pH 值对湿法烟气脱硫过程的影响 = **The Impact of the pH Value of Circulating Slurry on a Wet Flue-Gas Desulfuration Process** [刊, 汉] / DU Qian, MA Chun-yuan, DONG Yong (Energy Source and Power Engineering College under the Shandong University, Jinan, China, Post Code: 250061), WU Shao-hua (Energy Source Science and Engineering College under the Harbin Institute of Technology, Harbin, China, Post Code: 150001) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2006, 21(5). — 491 ~ 495

In a limestone-gypsum wet desulfuration system the pH value of circulating slurry is an important parameter that affects the performance of the desulfuration system. By using a parallel-flow orderly falling-film type wet desulfuration device, an experimental study was performed of the impact of the pH value of the circulating slurry on a limestone-gypsum wet desulfuration process. The experimental results indicate that a higher pH value of the circulating slurry will contribute to a higher desulfuration rate. However, the content of limestone in the slurry will undergo an increase accordingly. When the pH value of the slurry in the circulating channel is greater than 6.0, the content of limestone in the slurry will rise drastically. If the above pH value is less than 4.8, however, the desulfuration rate will markedly drop. Summing up the effect of the pH value of the circulating slurry on desulfuration rate and limestone content, one can conclude that the rational pH value of the slurry in the circulating channel should range from 4.8 to 6.0. **Key words:** wet flue gas desulfuration, desulfuration rate, limestone, pH value

调质石灰石分解反应速率的研究 = **A Study of the Decomposition Reaction Rate of a Modified Limestone** [刊, 汉] / WANG Chun-bo, LI Yong-hua, WEI Ri-guang, et al (Energy Source and Power Process College under the North China Electric Power University, Baoding, China, Post Code: 071003) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2006, 21(5). — 496 ~ 499

A study of the decomposition reaction rate of a modified limestone was conducted by the authors for the first time. The results of the study indicate that under a same temperature, the time required for the modified limestone to complete a decomposition is less than that required for host limestone. With a rise in calcination temperature, the time necessary for a complete decomposition of both the host limestone and modified one will become shorter accordingly. With an increase in the content of additives, the time required for a complete decomposition of the modified limestone will gradually decrease. If the ratio of additives exceeds about 2%, however, the time required for completing the decomposition reaction of the modified limestone will remain almost unchanged, irrespective of any increase in the ratio of the additives. An energy spectrum analysis carried out by using a sweep electron microscope (SEM) shows that the content of sodium ion at the rim of M-CaO is slightly higher than that at the center location. **Key words:** modified desulfuration agent, CaO, calcination, sweep electron microscope (SEM), energy spectrum, reaction rate