

石灰石—石膏湿法烟气脱硫过程的试验研究

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: 利用所建立的并流有序降膜式湿法脱硫装置, 对石灰石—石膏湿法烟气脱硫过程进行了试验研究。试验结果表明: 沿烟气行程上, 脱硫率上升趋势逐步减弱, 脱硫率较高时, 再提高脱硫率, 吸收段高度或液气比要大幅增加, 火电厂机组在确定脱硫系统脱硫率时, 应有适当选择; 脱硫浆液 pH 值下降, 且在吸收塔入口至 0.5 m 范围内, 浆液 pH 值下降迅速, 而后下降变缓; 浆液中石灰石含量下降趋势逐步增强; 同时浆液中 Ca^{2+} 、六价硫 S^{6+} 及四价硫 S^{4+} 浓度均增加, Ca^{2+} 、 S^{6+} 浓度增加使得石膏过饱和度有所增加。

关 键 词: 湿法烟气脱硫; 脱硫率; 石灰石; pH 值
中图分类号: X911 文献标识码: A

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。我国在引进湿法脱硫技术后, 应注意对技术消化、吸收及改进, 应加大对湿法烟气脱硫过程的基础研究力度^[2]。

本文所建立的并流有序降膜式湿法脱硫装置本

质上是一个降膜吸收反应器。并流有序降膜式脱硫装置是一种高效的脱硫反应器, 浆液沿固定的壁面下降形成充分而稳定的气液接触面, 能保证烟气和浆液之间良好的传质效果。同时, 并流有序降膜式脱硫塔内的反应界面是一种有序的液膜组, 气液接触的表面积相对已知, 有利于对脱硫过程的研究^[2]。

利用所建立的并流有序降膜式湿法脱硫装置^[3-5], 本文对石灰石—石膏湿法烟气脱硫过程中沿烟气行程上脱硫率、浆液中石灰石含量及浆液中各离子浓度的分布进行了试验研究。

1 试验装置与试验方法

1.1 试验系统与主体结构

1.1.1 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, 研究石灰石—石膏湿法脱硫系统的脱硫过程。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。

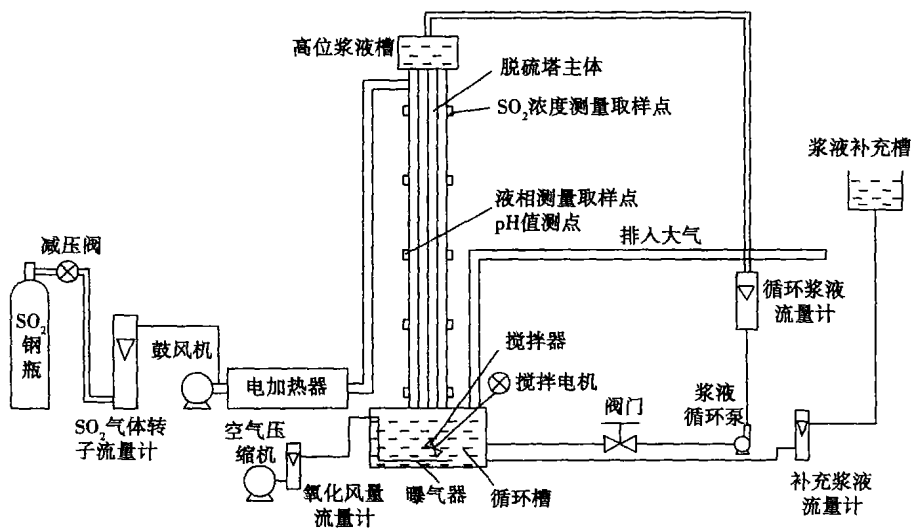


图 1 并流有序降膜式湿法脱硫试验系统示意图

收稿日期: 2005-12-09; 修订日期: 2006-09-24

作者简介: 杜 谦 (1973-) 男, 湖南娄底人, 山东大学博士后, 2001 年毕业于山东大学, 获博士学位。E-mail: ducqian@emh.cipublishinghouse.com.cn

http://www.cnki.net

1.1.1.1 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。

1.1.1.2 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。

1.1.1.3 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。

1.1.1.4 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。

1.1.2 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) 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, 搅拌器转速可通过上部直流电机输出电流来调节。

1.2 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, 然后再加入少量分析纯石灰石(大约 $300 \text{ g}/\text{m}^3$), 为促进氧化加入少量分析纯 MnSO_4 , 配制成含 $0.1 \text{ mol}/\text{m}^3 \text{ Mn}^{2+}$ 的浆液; 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 pH 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^{6+} 、 S^{4+} 离子及其中的 CaCO_3 浓度; 当循环槽内及塔出口处 Ca^{2+} 、 S^{6+} 、 S^{4+} 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^{6+} 、 S^{4+} 浓度及浆液中石灰石含量, 试验结束。

1.3 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^{4+} 浓度由淀粉作指示剂, 利用碘当量法测定; S^{6+} 的测定采用十六烷基三甲基溴化铵 (CTMAB) 作稳定剂, 以

氯化钡晶体作为沉淀剂的比浊测定法^[6]。石灰石含量利用酸滴定测定。

2 试验结果及讨论

2.1 吸收塔内沿烟气行程的脱硫率

试验条件如表 1 所示,按 1.2 节中的试验过程,测得脱硫率沿烟气行程的变化情况,结果如图 2 所示;由图 2 可以看出,脱硫率沿高度方向上升,且脱硫率的上升速率沿高度方向下降;在沿烟气行程 0~1 m 及 1~2 m 处,脱硫率分别上升 31% 及 19.2%。

表 1 试验条件及参数

	参数值
空塔截面流速 $V/m \cdot s^{-1}$	6
处理烟气量 $Q_G/m^3 \cdot h^{-1}$	249
塔入口 SO_2 浓度 $C_{SO_2, in}/mg \cdot m^{-3}$	2618
入口烟气温 $T/^\circ C$	25
浆液流量 $Q_L/m^3 \cdot h^{-1}$	2
液气比 $(L/G)/L \cdot m^{-3}$	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
氧化空气空槽截面风速/ $cm \cdot s^{-1}$	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

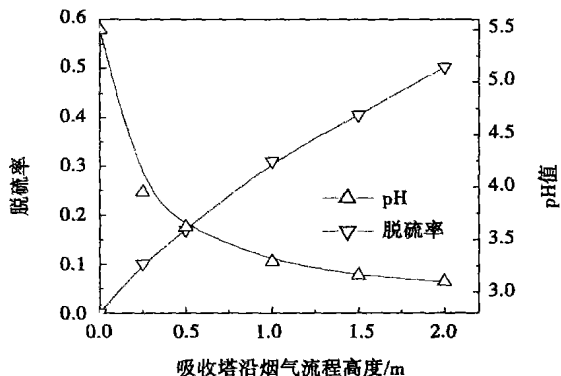


图 2 烟气行程上脱硫率及 pH 的分布

依据双膜理论, SO_2 的吸收过程是由气相主体向液相主体扩散的传递过程,其扩散阻力集中在气、液界面两侧处的传质气膜和传质液膜内。在传质液膜内, SO_2 由于发生水解而使得传质过程得到增强。

在石灰石—石膏湿法烟气脱硫环境下, SO_2 的吸收过程是由气相阻力和液相阻力共同控制的传质过程^[4]。故在 SO_2 的吸收过程中,影响气、液相传质动力和传质系数的因素都会影响其吸收速率。

脱硫率的上升速率沿高度方向下降,说明单位长度吸收段内所吸收的 SO_2 量要下降,这是因为:

(1) 沿塔高度方向烟气中气相 SO_2 浓度下降,在吸收段沿烟气行程的 1 m 和 2 m 处的气相 SO_2 浓度分别为 $1\ 833\ mg/m^3$ 和 $1\ 304\ mg/m^3$;

(2) 由于沿烟气行程脱硫浆液不断吸收 SO_2 ,浆液 pH 值下降,使得气相 SO_2 在传质液膜表面处的溶解度下降;

(3) 沿烟气行程脱硫浆液不断吸收 SO_2 ,浆液中 S^{4+} 浓度逐步增加。由于前 3 方面的原因,气液相 SO_2 的传质动力要减弱;

(4) 沿烟气行程浆液 pH 值下降,使得 SO_2 在传质液膜内的水解过程减弱, SO_2 在液膜内的传质增强系数下降,使得 SO_2 气液相传质的总传质系数下降, SO_2 的吸收速率下降。

由于试验场地的限制,本试验台吸收段只有 2m 高度,随着吸收段高度的增加,脱硫率下降趋势会更明显,即当脱硫率较高时,要再增加脱硫率,吸收段高度要增加很多,当然也可以通过增加液气比的方式来提高脱硫率,但其投资和运行费用均要增加很多,所以针对我国的实际情况,火电厂机组在确定脱硫系统的脱硫率时,应有一个适当的选择。

2.2 脱硫塔内浆液 pH 值的变化

试验条件同 2.1,测得浆液 pH 值沿烟气行程的分布,结果如图 2 所示。由图 2 脱硫浆液 pH 值沿塔高上的分布曲线可看出,脱硫浆液的 pH 值沿塔内烟气行程下降,且先是迅速下降,而后下降缓慢。在吸收段沿烟气行程 0~0.5 m 处,浆液 pH 值从 5.5 降至 3.62,而从 0.5~2 m 处,浆液 pH 值只是从 3.62 降至 3.10。

浆液 pH 值沿烟气行程下降是由于浆液吸收 SO_2 ,浆液中 SO_2 由于水解及水解后的 HSO_3^- 氧化形成 H^+ ,而浆液中石灰石的溶解速率不足以中和形成的 H^+ ,使得脱硫浆液 pH 下降。

浆液 pH 值沿烟气行程先迅速下降,而后下降缓慢。其原因为:在吸收塔的入口段,脱硫率高,浆液所吸收的 SO_2 量较大;在脱硫塔入口浆液 pH 值较大,石灰石溶解速率小,中和的 H^+ 量要小;且在 pH 值较高时,浆液自身接受 H^+ 的能力也较弱,故浆液 pH 值会迅速下降。而当浆液 pH 值下降到一定值

后, 由于脱硫率有所下降, 石灰石溶解速率也迅速增加, 石灰石中和 H^+ 能力增强; 同时浆液自身接受 H^+ 的能力也增强, 从而使得浆液 pH 下降变缓。

2.3 脱硫塔内浆液中石灰石的含量

试验条件同 2.1, 测得石灰石含量沿烟气行程的分布, 结果如图 3 所示。由图 3 可看出, 沿烟气行程上, 浆液中石灰石的含量下降, 且下降趋势逐步增强, 即石灰石的溶解速率增强。在塔内吸收段沿烟气行程 0~1 m 处及从 1~2 m 处石灰石含量分别下降 4 mg/L 和 9 mg/L。

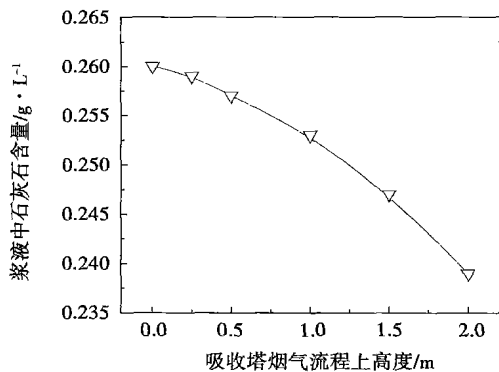


图 3 烟气行程上石灰石含量分布

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。在湿法烟气脱硫环境下, 这种增强作用一方面与浆液 pH 值有关, 浆液 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; 另一方面, 石灰石溶解过程的增强作用还与浆液中 S^{4+} 浓度有关^[7]。在吸收塔的吸收段内, 浆液 pH 值一般在 5.5 以下, 由图 4 可以看出, 这时浆液中的 S^{4+} 主要以 HSO_3^- 和 H_2SO_3 形式存在, 这两种物质能为 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。

沿烟气行程上, 由于浆液 pH 值下降及浆液中 S^{4+} 浓度逐步增加, 石灰石溶解过程的增强作用逐步增强, 虽然浆液中石灰石含量有所下降, 但总溶解速率还是增加, 使得浆液中石灰石含量下降趋势逐步增强。

2.4 脱硫塔内浆液中离子浓度

试验条件 2.1, 测得浆液中 Ca^{2+} 、 S^{6+} 及 S^{4+} 浓度沿塔高的分布, 结果如图 5 所示。由图 5 可以看出, 沿吸收塔烟气行程上, Ca^{2+} 、 S^{6+} 浓度均有所增加;

S^{4+} 浓度增加较大, 但其增加趋势沿烟气行程逐步变缓。

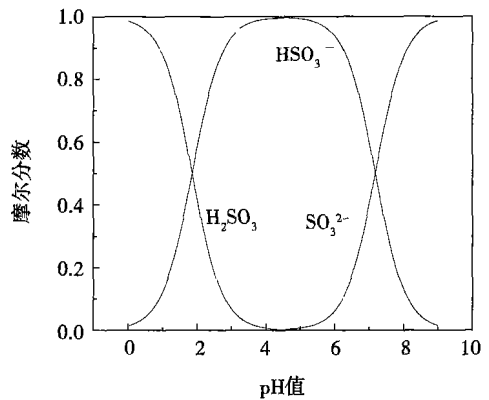


图 4 pH 值对 S^{4+} 摩尔分数的影响 (25 °C)

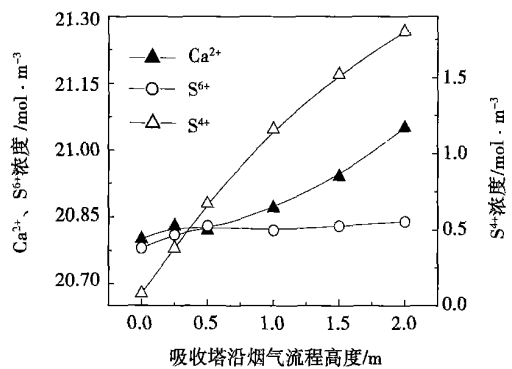


图 5 沿烟气流程各离子浓度分布

在吸收塔的吸收段内, 由于浆液中石灰石的溶解要析出 Ca^{2+} , 同时由于烟气中含有一定的氧, 会使氧化浆液中的 S^{4+} 而生成 S^{6+} , 由于石膏的结晶速率不足以抵消所增加的 Ca^{2+} 、 S^{6+} , 使得沿烟气行程上, Ca^{2+} 、 S^{6+} 浓度均有所增加。 Ca^{2+} 、 S^{6+} 浓度的增加, 使得浆液中石膏的过饱和度有所增加, 故为了防止结垢^[8], 在考虑控制脱硫系统石膏的过饱和度时, 除考虑循环槽内的石膏过饱和度, 还应考虑到吸收塔吸收段浆液中的石膏过饱和度会增加的因素。沿吸收塔的烟气行程上, 脱硫浆液不断吸收 SO_2 , 虽然其中的 S^{4+} 部分会氧化, 但其氧化量不足以抵消所吸收得 SO_2 , 浆液中 S^{4+} 浓度逐步增加; 浆液中的 S^{4+} 浓度的增加趋势和 SO_2 的吸收趋势一样, S^{4+} 浓度增加趋势沿烟气行程逐步变缓。

3 结 论

本文利用所建立的并流有序降膜式湿法脱硫装置,对石灰石—石膏湿法烟气脱硫系统的脱硫过程进行了试验研究,得到如下结论(沿烟气的行程上)。

(1) 脱硫率上升,但上升的趋势逐步减弱。当脱硫率较高时,要再增加脱硫率,吸收段高度或液气比要增加很多,火电厂机组在确定脱硫系统的脱硫率时,应有适当的选择。

(2) 脱硫浆液的 pH 值下降,且在吸收塔入口至 0.5 m 范围内,浆液 pH 值下降迅速,而后下降变缓。

(3) 浆液中石灰石的含量下降,且由于浆液 pH 值下降及 S^{4+} 浓度增加,其下降趋势逐步增强。

(4) 浆液中 Ca^{2+} 、 S^{6+} 及 S^{4+} 浓度均增加;浆液中 Ca^{2+} 、 S^{6+} 的增加,使得石膏的过饱和度增加;在考虑控制脱硫系统石膏的过饱和度时,不能只考虑循环槽内的石膏过饱和度,还应考虑到吸收塔吸收段浆液中的石膏过饱和度会增加的因素。

参考文献:

(上接第 215 页)

顶安装特殊设计的除雾装置,结构紧凑,占地少,投资少,能耗低,可为我国燃煤锅炉烟气治理提供借鉴。

参考文献:

[1] 孔 华,施正伦,高 翔,等.喷淋式湿法脱硫装置的试验研究[J].动力工程,2001,21(5):1459—1463.
 [2] 孔 华,高 翔,吕同波,等.湍流式湿法除尘脱硫装置试验研究及工业性应用[J].燃烧科学与技术,2001,7(4):261—263.
 [3] 张俊丰,董志权.喷淋塔脱硫除尘技术研究[J].环境污染治理技术与设备,2005,6(2):84—87.

[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] 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.
 [4] KILLS, MICHELSEN M L, DAM JOHANSEN K. Experimental investigation and modeling of a wet flue gas desulfurization[J]. Ind Eng Chem Res, 1998, 37, 2792—2806.
 [5] 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.
 [6] 胡广军,严季新.铝箔腐蚀液中硫酸根离子的测定[J].电子元件与材料,1996 8:55—56.
 [7] BROGREN C, KARISSON H T. A model for prediction of limestone dissolution in wet flue gas desulfurization applications[J]. Ind Eng Chem Res 1997, 36: 3889—3897.
 [8] 杜 谦,吴少华,朱群益,等.石灰石/石灰湿法烟气脱硫系统的结垢问题[J].电站系统工程,2004,20(5):41—44.

(编辑 何静芳)

[4] 李立清,曾光明,李彩亭,等.75 t/h 沸腾锅炉文丘里水膜除尘器的改造[J].现代化工,2003,23(7):43—46.
 [5] HIROFUMI KIKKAWA, TAKANRI NAKAMOTO. New wet FGD process using granular limestone[J]. Ind Eng Chem Res, 2002, 41(12): 3028—3036.
 [6] 吴国华,王玉军,朴香兰,等.湿法烟气脱硫工艺中吸收塔传质性能及其强化[J].现代化工,2003,23:236—238.
 [7] 杜 谦,吴少华,刘 辉,等.湿法烟气脱硫吸收塔循环氧化槽的改进[J].热能动力工程,2005,20(1):85—88.

(编辑 何静芳)

atomization condition, the particle diameters of the atomization liquid droplets appear to be discrete; with an increase in jet flow velocity, the movement mode of liquid droplets assumes a gradual transition from being regular in shape to becoming turbulent. When the jet flow velocity is 3.5 m/s and the indissolvable medium velocity 0.18 m/s, the development trend of the atomization jet-flow cone height will undergo a change. The research findings are of major significance and have practical value for understanding liquid-liquid jet-flow atomization mechanism and better guiding relevant engineering applications. **Key words:** liquid-liquid atomization, numerical simulation, experimental study, VOF-CSF multi-phase flow model

旋流格栅式新型烟气脱硫装置研究 = A Study of an Innovative Swirling-flow Grid-type Desulfurizer of Flue-gases [刊, 汉] / LI Li-qing (College of Energy Science and Engineering under the South China University, Changsha, China, Post Code: 410083), GUO San-xia, TANG Lin, WANG Xiao-gang (College of Environmental Science and Engineering under the Hunan University, Changsha, China, Post Code: 410082) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2007, 22(2). — 213 ~ 215, 220

On the basis of combining such principles as sprinkling, impingement, self-excitation and swirling flow, integrated were the specific features of a swirling-flow and grid structure so as to intensify the mass transfer between gas and liquid. A series of tests have been performed of such main factors affecting the desulfuration efficiency as sealing liquid height, pH value of sprinkling liquid, flue-gas wetness and inner tower perforation air velocity. The tests indicate that when the sprinkling quantity is 110.68 m³/h, sealing liquid height is set at 1230 mm, humidity of flue gas controlled at about 5.56, pH value kept at a value between 8 and 9 and inner tower perforation air velocity is around 14.5 m/s, the desulfuration efficiency can attain 98.5%, which is a comparatively good operating-condition point. The applications in industry show that the desulfuration efficiency of the device exceeds 97% and the resistance of the device is less than 1200 Pa. **Key words:** flue gas desulfuration, swirling-flow grid, desulfuration efficiency, gas-liquid mass transfer

石灰石—石膏湿法烟气脱硫过程的试验研究 = Experimental Study of Limestone/Gypsum-based Wet Process Flue Gas Desulfuration [刊, 汉] / DU Qian, MA Chun-yuan, DONG Yong (College of Energy Science and Engineering under the Shandong University, Jinan, China, Post Code: 250061), WU Shao-hua (College of Energy Science and Engineering under the Harbin Institute of Technology, Harbin, China, Post Code: 150001) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2007, 22(2). — 216 ~ 220

By making use of a parallel-flow orderly falling film type of wet process desulfuration device established by the authors, an experimental study has been conducted of limestone/gypsum-based wet flue gas desulfuration process. The test results show that along the flue gas path, the rising trend of the desulfuration rate gradually weakened. When the desulfuration rate is comparatively high, to further raise the desulfuration rate will require an increase of the absorption section height or the liquid-gas ratio by a large margin. When the desulfuration rate of a boiler unit in a thermal power plant is to be determined, a proper choice must be made. The pH value of the desulfuration slurry decreases and there will be a rapid reduction of the pH value of the desulfuration slurry in an area from the inlet of the absorption tower extending to 0.5 m distance followed by a slower pH value reduction. The reduction trend of the limestone content in the slurry should be gradually intensified. In the meantime the concentration of Ca²⁺, S⁶⁺ and S⁴⁺ will be all enhanced. The increase of Ca²⁺ and S⁶⁺ concentration will somewhat increase the supersaturation of the gypsum. **Key words:** wet process flue gas desulfuration, desulfuration rate, limestone, pH value