

回收法氧化镁湿法烟气脱硫机理和工艺基础研究

崔可, 柴明, 徐康富, 马永亮 *

(清华大学环境科学与工程系大气污染控制研究所, 北京 100084)

摘要:以氧化镁浆液作为吸收液, 对空气与 SO_2 混合气的鼓泡吸收做了全过程的实验观察. 测试分析表明, 在高效而稳定的脱硫过程中, 吸收液的酸化是由 HSO_3^- 所致; 酸化趋势与 SO_2 水解规律相一致, 由初期高 pH 值下 SO_3^{2-} 为主的缓变到低 pH 值下 HSO_3^- 为主的剧变; 吸收液温度对脱硫率的影响不敏感; MgSO_3 相对高的溶解度和易氧化性及 MgSO_4 良好的水溶性保持了 MgO 脱硫的高效率 ($> 98\%$) 和高利用率. 燃煤烟气脱硫工业试验确认了 MgSO_4 经吸收液循环可提浓至实验温度 ($40 \sim 50^\circ\text{C}$) 下的饱和浓度而不产生有害影响, 脱硫率因脱硫活性物质的富集反而提高, 从而显示出回收工艺的技术经济可行性.

关键词:氧化镁; 烟气脱硫; 回收工艺; 吸收液

中图分类号:X701.3 **文献标识码:**A **文章编号:**0250-3301(2006)05-0846-04

Mechanism and Technology of Recovery Flue Gas Desulphurization with Magnesium Oxide

CUI Ke, CHAI Ming, XU Kang-fu, MA Yong-liang

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Taking magnesium oxide slurry as absorption solution, the simulation of bubbling absorption process of mixed SO_2 gases was observed in laboratory. Experiment results show that with a high efficiency and stable situation, acidification of absorbing solution was caused by HSO_3^- ; the acidification trend was in accordance with the pattern of hydrolyzing of SO_2 , pH changes slowly at high pH value with SO_3^{2-} and rapidly at low value with HSO_3^- . The experiments also show the insensitive effect of liquid temperature on the high desulphurization efficiency. With relatively high dissolution rate and oxidizability of MgSO_3 as well as the high solubility of MgSO_4 , the desulphurization efficiency utilization of MgO . Industrial experiment of FGD of coal-fired boiler showed that by recycling absorbing liquid could be raised to the concentration of MgSO_4 to the saturation concentration at the operation temperature ($40 \sim 50^\circ\text{C}$), without any adverse effects on FGD efficiency. Refinement and enrichment of active substance could promote the desulphurization process, thus showed the availability of technical and economy feasibility of recovery technology.

Key words: magnesium oxide; flue gas desulphurization; recovery technology; absorption solution

氧化镁湿法烟气脱硫是采用廉价、低品位的工业用氧化镁 (含 $85\% \text{MgO}$) 为脱硫剂的脱硫技术, 主要分为再生法、抛弃法与回收法^[1~4]. 镁法脱硫早在上世纪 80 年代即已有商业运行. 继美国^[2]、日本^[3]以及波兰^[4]等国之后, 我国近年来也有工业应用^[5]. 氧化镁湿法烟气脱硫技术实践证明: 镁法脱硫较之钙法有着更高的脱硫活性和不易结垢的特点^[6], 而回收工业硫酸镁有显著和尚待开发的经济效益^[7]. 我国菱镁矿资源丰富, 占世界总储量的 $25\% \sim 30\%$ ^[8], 燃煤硫份普遍较高, 同时烟气除尘深度不足又降低了镁法脱硫煅烧再生工艺的优势, 因此结合机理研究与工业试验结果优选和开发氧化镁脱硫和回收工艺更显必要.

1 材料与方法

1.1 实验室实验

模拟工业烟气脱硫反应过程, 建立了如图 1 所示的简化流程.

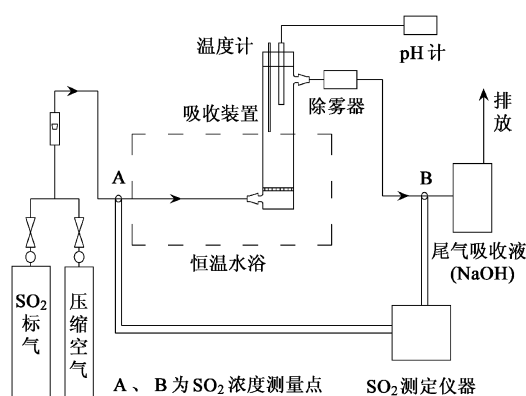


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Scheme of experiment equipment

收稿日期: 2005-03-11; 修订日期: 2005-04-22

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2001AA642030-2)

作者简介: 崔可 (1979~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为烟气脱硫及大气污染控制.

* 通讯联系人, E-mail: liang @tsinghua.edu.cn

压缩空气与 SO₂ 标气混合后经流量计计量和 SO₂ 浓度测定,进入鼓泡吸收瓶.吸收瓶为内径 $\phi 50\text{mm}$ 的石英玻璃管,其进气管与吸收段都浸没在水浴槽中保持恒温.吸收浆液由工业 MgO 粉末(组成见表 1)加去离子水配制而成.直接投入吸收瓶,或先熟化再投加.净化后的气体在去除液滴后测定 SO₂ 浓度,然后排空.

表 1 脱硫剂所含元素的 XRF 分析/ %

Table 1 XRF results of elements contained in desulphurization agent/ %

元素	含量	元素	含量	元素	含量
Mg	51.506 5	Al	0.610 2	Ti	0.037 2
O	42.493 9	S	0.094 8	Mn	0.031 5
Si	2.661 3	Cl	0.090 6	K	0.024 6
Fe	1.196 0	Cr	0.042 0	P	0.017 2
Ca	1.194 1				

脱硫浆液 pH 值采用 LP115 型标准 pH 计测定;气相 SO₂ 浓度则用 Kane KM1906 型综合烟气分析仪测定.

1.2 燃煤烟气脱硫工业实验

工业实验在山东省电建三公司生活区 $4\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$ 采暖锅炉脱硫系统上进行.其工艺流程为:锅炉烟气经旋风除尘和烟气再热装置降温引入吸收塔脱硫.经除雾和烟气再热,而后由风机排空.吸收液在塔外循环,即从塔底流出,经明渠流至露天敞口池,再由循环泵重新泵入吸收塔脱硫.氧化镁浆液在制浆罐中搅拌而成,视吸收液的 pH 值由计量泵定量送至循环泵的进水管口.

系统配备有多支热电偶和工业 pH 计,测定所需部位的烟气温度的吸收液温度和 pH 值.配备的实验仪器及测试方法有:

MgO 脱硫剂组成同表 1,燃煤煤质分析结果见表 2.

表 2 实验煤种 7 组煤质化验的均值/ %

Table 2 Mean values of analysis results of the seven coal samples/ %

化验项目	平均值	化验项目	平均值
空气干燥基水分	1.90	固定碳	45.9
空气干燥基灰分	25.08	全硫份	1.97
干燥基灰分	25.53	氯	0.036
空气干燥基挥发分	27.28		

采用对比实验法,即控制其他条件基本相同,就某一因素变化作对比实验.重点考察了吸收液循环提浓对脱硫率的影响.

2 结果与讨论

2.1 实验室实验

按直接投加和熟化后 2 种投加 MgO 的投料方式,熟化液为浓度 10 %的氧化镁过饱和浆液,室温通电搅拌 2h 认为熟化完全后配制而成.浆液浓度 (s_q) 分别为 0.1 %和 1 %,共 4 种吸收液,历经 3 种气相 SO₂ 浓度 (c_g) 水平(约 1 600, 3 200 和 4 800 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)的脱硫实验,得到的脱硫效率和吸收液 pH 值随时间变化趋势类似,其中典型结果如表 3 和图 2 及图 3 所示.

表 3 脱硫实验数据¹⁾

Table 3 Desulphurization experiment data

投料方式	s_q / %	$c_g/\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	项目	测量数据							
直接投加	1	4 800	t/s	30	100	150	170	290	5 720	9 320	9 810
			pH	9.03	9.14	9.1	9.09	9.03	6.87	2.65	2.35
			η %	86.9	97.5	98.7	99.1	100	100	100	97.1
直接投加	1	3 200	t/s	35	105	405	975	6 855	14 295	14 595	15 495
			pH	9.26	9.4	9.33	9.18	7.66	3.03	2.85	2.39
			η %	85.3	94.4	98.1	99.3	100	100	99.8	96.5
熟化投加	1	3 200	t/s	30	260	800	3 950	7 550	12 350	16 040	18 890
			pH	10.31	9.49	9.35	8.48	8.03	5.74	2.2	1.77
			η %	83	97	99	100	100	100	82	40

1) 受泡沫高度制约实验流量 $1.3\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$,通气下投料,封口后按 10s 间隔读数

表 3 中所列数据表明:本次实验的脱硫率很高,即使在 1 %的吸收液浓度和 $4\,800\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ SO₂ 浓度下,稳态脱硫率亦在 98 %以上;吸收液 pH 值和脱硫率的变化趋势明显不一致,pH 值从前期(约 pH > 7)的逐渐下降过渡到 pH 值介于 6 到 4 阶段的急剧下

降而脱硫率保持不变(见图 2).

不同投料方式对脱硫效率影响不大,尽管初始 pH 值显著不同,经吸收 SO₂ 后亦很快趋于一致(见图 3).

上述结果有其必然性.因 MgO 的水合物

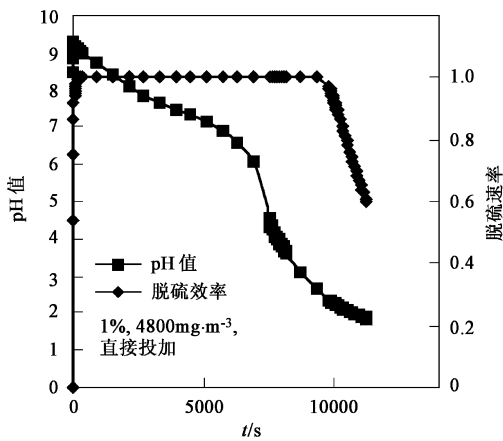


图2 吸收液 pH 值及脱硫效率变化

Fig. 2 Variations of pH of the solvent and SO₂ removal efficiency

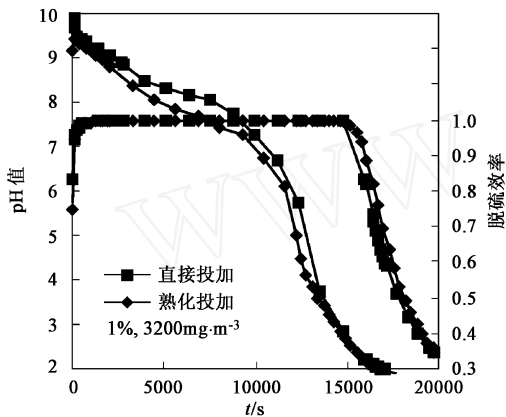


图3 投加方式对 pH 值及脱硫效率的影响

Fig. 3 Effect of feeding methods on pH and SO₂ removal efficiency

Mg(OH)₂在水中溶解度很小,每百 g 水约0.000 99 g;其溶解速度亦低,Mg²⁺对脱硫反应的影响很小.主导脱硫作用的是 Mg(OH)₂与 SO₂水解物 SO₃²⁻和 HSO₃⁻的反应.相应的脱硫机理为:

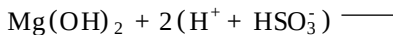


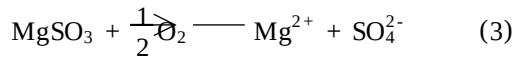
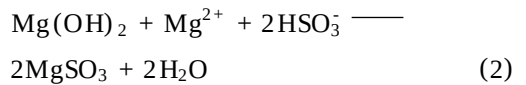
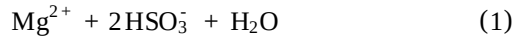
表5 吸收液增浓对脱硫效率的影响¹⁾

Table 5 Effect of concentration raise of solvent on SO₂ removal efficiency

Mg ²⁺ 浓度/ mg L ⁻¹	7 869	17 248	29 558	39 313	48 425	61 741
进口 SO ₂ 浓度/ mg m ⁻³	1 642	1 590	1 481	1 575	1 524	1 479
出口 SO ₂ 浓度/ mg m ⁻³	116	23	9	40	51	20
脱硫效率/ %	92.9	98.6	99.4	97.5	96.7	98.6

1) pH:6.2~6.5;液气比:3

因提浓实验时间长,旧系统连续运行易出故障,吸收液中杂质又多,尤其是铁锈剥离导致的铁含量异常,且随 pH 值下降而加剧,从而对液相组分的测



吸收液的酸化主要由反应(1)所致,并因中和反应(2)跟不上反应(1)而不断酸化.根据Mg(OH)₂-SO₂-H₂O 体系中化学平衡常数计算可知,当溶液 pH 值在 4~10 范围内,溶液中基本无 SO₂ 分子存在.这与在高脱硫效率阶段,pH 值范围为 3~9.5 的实验结果基本一致.一旦反应(1)因Mg(OH)₂含量不足而减弱,不但脱硫效率下降,对应的 pH 值下降亦变快.pH 值初期较高时的缓慢下降和中期的快速下降均反映了脱硫反应(1)的高活性,反应(3)决定了一次脱硫产物(MgSO₃)可以及时转入液相,因此保持了这种高的脱硫效率和脱硫剂利用率.

正是这种脱硫机理及其相关产物特性决定的脱硫高活性,使吸收液温度对脱硫率的影响变得不敏感(见表 4),亦有望使吸收液的一级循环将所含的 MgSO₄ 提浓至工业硫酸镁冷却结晶所要求的浓度而不影响脱硫系统的高效运行.

表4 吸收液温度与脱硫效率

Table 4 SO₂ removal efficiency change with temperature

吸收液温度/ °C	40	50	60
脱硫效率/ %	99.8	99.9	99.2

2.2 燃煤烟气脱硫工业实验

在各种因素的对比实验中,以烟气不经预洗涤和循环吸收液自然氧化的条件下,相关离子浓度的富集情况和脱硫率随浓度富集的变化最能体现吸收液循环提浓的技术经济可行性.此条件下吸收液循环提浓对脱硫率的影响见表 5,相关离子浓度的富集情况见表 6.

试方法及结果产生影响.从吸收液现场过滤即发生结晶以及循环泵进水管口也发现晶垢的情况看,提浓后期的 Mg²⁺和 SO₄²⁻浓度已达到吸收液温度下

硫酸镁的饱和或准饱和浓度. 相应的 SO_3^{2-} 浓度(包括 HSO_3^- 浓度)估计偏高, 根据 SO_4^{2-} 和 SO_3^{2-} 的测试浓度按试验煤种氯硫比折算的结果表明 Cl^- 浓度实测值也偏高.

表 6 循环液自然氧化的浓度富集

Table 6 Enrichment of ions during oxidation

测定时间/ h	测定成分/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$					SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 富集速率/ $\text{mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$	
	SO_4^{2-}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	SO_3^{2-}	Cl^-	SO_4^{2-}	Mg^{2+}
0	31 642	7 869	315	—	482	—	—
16	68 577	17 248	504	404	815	24. 0	24. 4
34	117 028	29 558	662	606	1 385	26. 2	26. 6
58. 5	155 049	39 313	420	718	1 180	22. 0	22. 3
82. 5	188 421	48 425	420	2 973	2 559	19. 8	20. 5
106	229 814	61 741	368	10 461	2 199	19. 5	21. 2
130	281 136	—	—	8 809	3 000	20. 0	—

表 5 结果表明: 吸收液循环提浓对脱硫率无有害影响, 因为相关脱硫活性物质(Mg^{2+})的富集在一定范围的递增反而高于初期脱硫率. 一次脱硫产物及时有效地得到氧化并转入液相, 从而保持了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 脱硫的高活性. 表 6 结果显示了 MgSO_3 的易氧化性, 即使在异常高的 SO_3^{2-} 浓度下, 其氧化率亦 $> 95\%$; SO_4^{2-} 和 Mg^{2+} 提浓速率之比则表明了吸收液中的脱硫产物是以 MgSO_4 的形式提浓的. 即使在提浓后期, 可能因高浓度 MgSO_4 抑制 MgSO_3 氧化而导致 SO_3^{2-} 提浓加快时, Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 提浓速率仍大致相当, SO_4^{2-} 的提浓速率变化在烟气 SO_2 浓度波动范围内. Cl^- 浓度的富集则远未达到一般脱硫系统限定的 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 水平, 对多数国产煤种(氯含量一般 $< 0. 07\%$)^[9] 可得相同结果.

上述研究与工业实验结果表明: 开发氧化镁-工业硫酸镁的脱硫回收工艺是可行的.

3 结论

(1) MgO 湿法烟气脱硫由其水合物与 SO_2 水中电离产物之间的反应所主导, 脱硫活性高. 一次脱硫产物的高活性、易氧化性以及 MgSO_4 良好的水溶性促成了高的脱硫率和 MgO 的利用率.

(2) 通过吸收液的循环, 在较低的液气比 ($\text{L}/\text{G} = 3$) 下就可达到 95% 以上的脱硫率, 并可将 MgSO_4 浓度提浓至吸收液温度下的饱和水平.

(3) 对多数国产煤种, MgSO_4 的提浓不会使 Cl^- 浓度超出现用材质的许可水平. 吸收剂是否熟化和吸收液温度的提升未对脱硫效率产生负面影响.

参考文献:

[1] Ravi K Strivastava. Controlling SO_2 Emissions: A Reviews of Technologies[R], U. S. Environmental Protection Agency, National Risk Management Research Laboratory, 2000. 17.

[2] Murawczyk C, Mackenzie J S. The Outlook of Regenerative Magnesium Oxide FGD[R]. CEP September 1984: 62~68.

[3] 佐久向昭博, 等. Features and operating experience of magnesium hydroxide process for flue gas desulfurization[J]. 三菱重工技报, 1987, 24(6) : 578~582.

[4] Urbanek A, Kumanowski K. Desulfurization of flue gasses by the wet magnesias method of Warsaw Technical University[J]. CA, 2002, 137(8) : 113~391.

[5] 曹霞, 陈秀萍, 等. 浅谈氢氧化镁法脱硫技术[J]. 有色冶金设计与研究, 2002, 21(1) : 47~51.

[6] Manoj V Dagaonkar. Enhancement of gas-liquid mass transfer by small reactive particles atrealistically high mass transfer coefficients: absorption of sulfur dioxide into aqueous slurries of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ particles[J]. Chemical Engineering Journal, 2001, 81: 203~212.

[7] 魏巍. 烟气氧化镁法脱硫技术研究[J]. 山西能源与节能, 2004, (3) : 20~21.

[8] 邱素梅. 我国菱铁矿资源及市场[J]. 非金属矿, 2001, 24(1) : 5~6.

[9] 蒋旭光. 我国煤中氯含量分布特性的试验研究[J]. 煤炭转化, 2001, 24(2) : 58~60.