

# 氧化镁烟气脱硫反应特性研究

袁 钢 马永亮\* 汪黎东

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

**摘 要** 利用实验室规模的鼓泡式反应装置, 对比了碳酸钙、氧化镁和氧化镁 硫酸镁脱硫剂的反应活性, 证实脱硫液中高浓度硫酸镁的存在是保证镁法脱硫效率高于钙法的重要因素, 并考察了硫酸镁浓度、脱硫剂 (氧化镁) 浓度、烟气流速、SO<sub>2</sub> 浓度和吸收液温度等因素对脱硫效率的影响。结果表明, 脱硫反应可以根据 pH 分为 2 个不同阶段: 反应过程中脱硫效率随着硫酸镁浓度的增加而显著升高; 烟气流速增加将会导致脱硫效率有所下降; 入口 SO<sub>2</sub> 浓度升高, 脱硫效率下降; 氧化镁浓度、温度对脱硫效率影响不显著。结合实验现象进行推断, 氧化镁脱硫的反应过程受 SO<sub>2</sub> 在气液两相界面的传质扩散和其水解产物在液相的扩散控制。

**关键词** 氧化镁 烟气脱硫 鼓泡反应器 工业燃煤锅炉

**中图分类号** X511 **文献标识码** A **文章编号** 1673-9108(2010)05-1134-05

## Study on the characteristics of flue gas desulfurization by magnesium oxide

Yuan Gang Ma Yongliang Wang Lidong

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

**Abstract** The reactivity of the calcium carbonate, magnesium oxide and magnesium oxide/magnesium sulfate were compared using laboratory-scale bubbling reactor, and the result confirms that the high concentration of magnesium sulfate in desulfurizing liquid was an important factor for magnesium oxide to gain higher desulfurization efficiency than calcium carbonate. Then the relationships between desulfurization efficiency and several factors were studied, including flow rate of the simulated flue gas, concentration of magnesia absorbent and magnesium sulfate, concentration of sulfur dioxide in the flue gas, and temperature of the absorption liquid etc. The results indicate that the whole desulfurization process can be divided into two parts according to the pH value of absorption liquid. The desulfurization efficiency increased with the increase of concentration of magnesium sulfate; and decreased with the rise of flue gas flow rate or concentration of sulfur dioxide. The temperature and concentration of magnesia absorbent have no obvious effect on the desulfurization efficiency. It can be concluded that magnesium desulfurization process is controlled by the mass transfer of sulfur dioxide at the gas-liquid interface, especially the transfer of its hydrolyzate in liquid film.

**Key words** magnesium oxide; flue gas desulfurization; bubbling reactor; industrial coal-fired boiler

随着工业燃煤锅炉烟气脱硫技术的不断发展, 氧化镁法脱硫工艺得到越来越广泛的应用。相对于常见的钙法脱硫工艺, 镁法具有占地小、投资少和能耗低的独特优势, 更适合中小型燃煤锅炉的烟气脱硫。

在镁法脱硫方面, 已有学者对氧化镁吸收剂的物性、脱硫性能及影响因素进行了研究。李娟等<sup>[1]</sup>研究了氧化镁活性与氧化镁制备温度及晶体结构之间的关系; 崔可等<sup>[2]</sup>通过实验室内的鼓泡反应器和工业实验研究了 pH 值对氧化镁脱硫效率的影响; 景启国等<sup>[3]</sup>利用双膜理论建立了氧化镁脱硫过程的数学模型, 对中试实验的脱硫效率进行了预测, 并对参数进行了敏感性分析。但总的来看, 现有文献对氧化镁脱硫反应特性的研究不够深入, 表现在对

脱硫反应的众多影响因素未进行全面考虑, 尤其忽略了实际镁法脱硫浆液中存在大量溶解性硫酸镁的情况, 因而未能揭示镁法脱硫效率相对较高的主要原因。

本研究利用实验室规模的鼓泡式反应装置, 通过对比碳酸钙、氧化镁和氧化镁 硫酸镁脱硫剂的反应活性, 证实了高浓度硫酸镁的存在是保证镁法脱

基金项目: 国家“863 高技术研究发展计划项目 (2007AA061703); 清华大学博士后基金资助项目 (20080430398)

收稿日期: 2009-05-16; 修订日期: 2009-06-05

作者简介: 袁钢 (1982~), 男, 硕士研究生, 主要从事大气污染与控制研究工作。E-mail: yg\_allen@gmail.com

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

硫效率高于钙法的重要因素,然后重点研究了在高浓度硫酸镁条件下氧化镁法烟气脱硫的反应特性,考察了氧化镁浓度、硫酸镁浓度、烟气量、SO<sub>2</sub> 浓度、吸收液温度和鼓泡深度等因素对出口 SO<sub>2</sub> 浓度的影响,并对氧化镁法脱硫反应的机理进行了分析,从而为镁法脱硫工艺的设计和运行提供有益参考。

## 1 实验

### 1.1 实验装置及实验试剂

实验室自建的鼓泡反应器如图 1 所示。它包括 3 部分:

- (1) 烟气模拟及混合系统:用纯 N<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub> 气体按照一定配比混合以模拟烟气;
- (2) 主反应器:1.25 L 的磨口三角瓶,上口密封
- (3) 出口 SO<sub>2</sub> 浓度监测部分及尾气吸收:用烟气分析仪测量出口 SO<sub>2</sub> 浓度;SO<sub>2</sub> 尾气用 NaOH 溶液吸收。

试剂:碳酸钙、硫酸镁 (MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O), 分析纯。

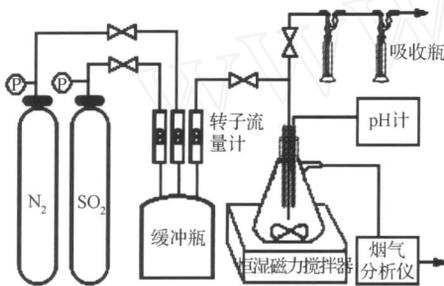


图 1 氧化镁脱硫反应装置图

Fig. 1 Experimental apparatus of magnesia desulfurization

本实验中的吸收液由吸收剂样品和硫酸镁溶液配制而成,其中的吸收剂样品为辽宁省海城市某企业生产的轻烧粉,其主要成分为氧化镁。用波长扫描式 X 射线荧光光谱仪 (型号 XRF-1700) 对吸收剂样品中各组分的含量进行测定,结果显示:样品中主要成分为 MgO,含量为 97.32%,其次是 CaO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,分别占 0.96% 和 0.9%。

### 1.2 实验方法

将脱硫剂和 1 L 蒸馏水加入反应器,并置于恒温搅拌器上,以保持温度和溶液体系均匀稳定,然后将模拟烟气通入反应器,同时开始计时并每间隔 5 s 读取出口 SO<sub>2</sub> 浓度,从而得到时间和脱硫效率曲线。

为了使模拟的气液传质条件更接近于实际工况,首先考察了不同鼓泡深度对于脱硫效率的影响,以确定适合的鼓泡深度。当鼓泡深度为 1.35 ~ 2.85 cm,反应器中吸收剂的初始浓度 4.30 × 10<sup>-3</sup> mol/L,模拟烟气中 SO<sub>2</sub> 浓度 6 667 mg/m<sup>3</sup>,烟气

流量 2 L/min,吸收液温度 43 ℃,搅拌器转速 800 r/min 时,鼓泡深度与脱硫效率的关系如图 2 所示。

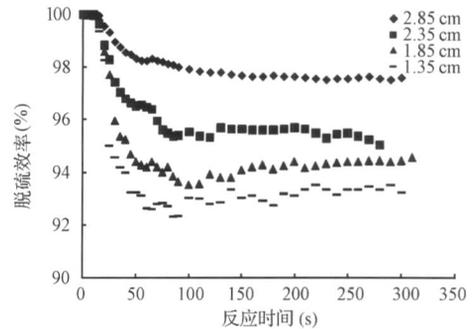


图 2 鼓泡深度对脱硫效率的影响

Fig. 2 Relation between desulfurization efficiency and bubbling depth

由图 2 可知,鼓泡深度对脱硫效率影响较为显著。随着鼓泡深度的减小,出口浓度升高,脱硫效率大大降低。原因可能是脱硫过程受控于 SO<sub>2</sub> 从气相到液相的溶解及其水解产物的扩散过程,因此随着鼓泡深度减小,SO<sub>2</sub> 的传质速率降低,出口浓度升高,因此脱硫反应速率降低。考虑实际运行对脱硫效率的要求以及实验数据的稳定性,以后实验采用 2.85 cm 的鼓泡深度。

## 2 实验结果及讨论

实验基本条件为:鼓泡深度 2.85 cm,反应器中吸收剂的初始浓度 4.30 × 10<sup>-3</sup> mol/L,模拟烟气中 SO<sub>2</sub> 浓度 6 667 mg/m<sup>3</sup>,烟气流量 2 L/min,吸收液温度 43 ℃,搅拌器转速 800 r/min,硫酸镁浓度为 0.48 mol/L,下文如未特别说明,均采用基本实验条件。

### 2.1 钙法与镁法脱硫效果对比

分别采用 4.5 mmol/L CaCO<sub>3</sub>、4.4 mmol/L MgO、4.4 mmol/L MgO + 0.48 mol/L MgSO<sub>4</sub> 为脱硫剂,脱硫效率如图 3 所示。

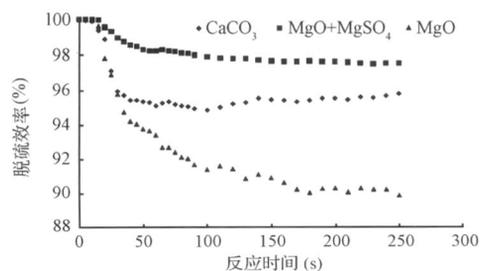


图 3 不同脱硫剂下的脱硫效率

Fig. 3 Desulfurization efficiency with different desulfurizers

由图3可知,在同物质量浓度的情况下,氧化镁的脱硫效率(稳定在90%左右)低于碳酸钙的脱硫效率(稳定在95%);当加入0.48 mol/L的硫酸镁以后,氧化镁的活性显著提高,此时脱硫效率稳定在98%左右,高于同物质量浓度的钙法脱硫。

2.2 硫酸镁浓度及 pH 值对脱硫效率的影响

改变脱硫液中 MgSO<sub>4</sub> 的浓度,其对脱硫效率的影响如图4所示。

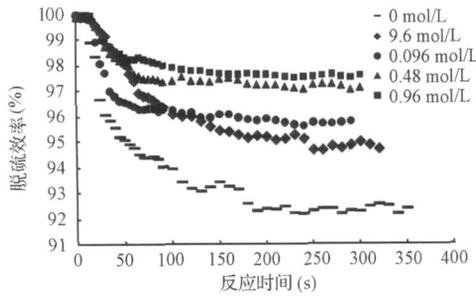


图4 硫酸镁浓度对脱硫效率的影响  
Fig.4 Relation between desulfurization efficiency and concentration of MgSO<sub>4</sub>

由图4可知,随着脱硫液中硫酸镁浓度升高,脱硫效率升高,但当浓度高于0.48 mol/L时,再提高硫酸镁浓度不能使脱硫效率显著升高。

在硫酸镁浓度为0.0096 mol/L条件下,连续记录脱硫液 pH 值变化,得到脱硫过程中 pH 值和脱硫效率变化趋势如图5所示。

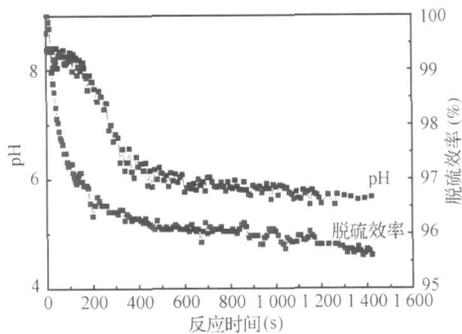


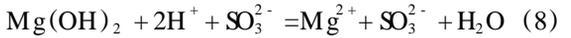
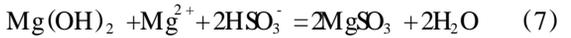
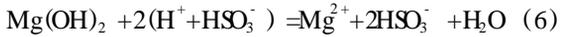
图5 脱硫过程中 pH 值及脱硫效率变化曲线  
Fig.5 Relation between desulfurization efficiency and pH value

由图5可知,体系的初始 pH 值在8.5左右, pH 的下降经历一个快速下降期和慢速下降期,当 pH 值 >6 时, pH 值下降很快;但当 pH 值 <6 时, pH 下降缓慢。

而脱硫效率变化趋势和 pH 值变化趋势基本相同,先从100%快速下降到96%左右,然后下降趋势变缓。从时间来看, pH 的变化和出口浓度的变化也基本一致。

据研究<sup>[2]</sup>,氧化镁脱硫过程涉及到的反应包含

如下:



pH 对脱硫反应的影响表现为:

(1) pH 值会对 SO<sub>2</sub> 的水解产生影响,当 SO<sub>2</sub> 通入水以后将会发生一级离解反应(2)和二级离解反应(3),所以体系中存在 HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>,根据其电离平衡,可以得到一定 pH 值下,两者的平衡浓度<sup>[4]</sup>(图6)。因此不同 pH 下 SO<sub>2</sub> 的水解产物构成不同,进而影响脱硫反应速率。

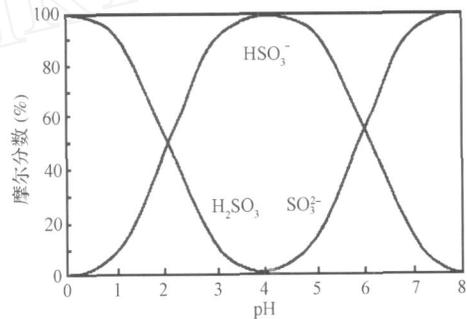


图6 亚硫酸盐平衡曲线  
Fig.6 Balance curve of sulfite

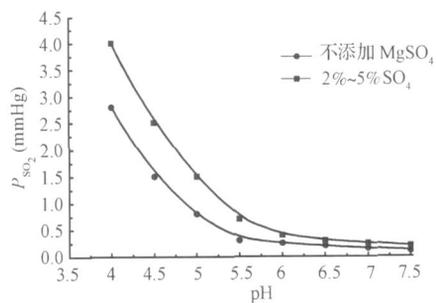


图7 MgO 吸收液中 pH-P<sub>so2</sub> 关系  
Fig.7 Relation between pH value and P<sub>so2</sub> in liquid

(2)图7描述了 pH 值对吸收液表面的 SO<sub>2</sub> 平衡分压 P<sub>so2</sub> 的影响<sup>[5]</sup>。P<sub>so2</sub> 直接关系到 SO<sub>2</sub> 吸收率的大小, P<sub>so2</sub> 增高, SO<sub>2</sub> 吸收率下降。由图中可以看出,随着 pH 值的降低, P<sub>so2</sub> 会有所增高,因此 SO<sub>2</sub> 吸收率下降,出口浓度升高;但 pH 在 6 以上时, P<sub>so2</sub> 变化不是很大,所以对 SO<sub>2</sub> 去除率的影响较小。

在本实验中, pH值和脱硫效率变化趋势基本一致, pH降低、脱硫效率变低,因此,根据系统 pH值的变化(图 5)脱硫反应可以分成 2 个阶段:

当  $\text{pH} > 6$  时,根据平衡曲线,通入  $\text{SO}_2$  后,其水合反应(1)生成的  $\text{H}_2\text{SO}_3$  发生电离反应(2)、(3),其主要产物是  $\text{SO}_3^{2-}$  和  $\text{H}^+$ ,此时系统的脱硫反应主要依靠反应(8)。反应过程中,在通入  $\text{SO}_2$  前向系统投加脱硫剂  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgO}$  的水合作用生成  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  使系统初始 pH值较高( $> 8$ ),通入  $\text{SO}_2$  后,溶于水的  $\text{SO}_2$  发生电离,电离产物  $\text{H}^+$  和液相中的  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  发生中和反应,使  $[\text{OH}^-]$  迅速消耗;由于  $\text{MgO}$  的溶解度限制,  $\text{MgO}$  水合速率较慢,跟不上脱硫反应,因此导致通入  $\text{SO}_2$  前积累的  $[\text{OH}^-]$  被迅速消耗,从而导致了 pH值的迅速下降,这也导致了脱硫速率的迅速下降,同时此阶段还可能会发生反应(4),使得在 pH下降的同时,  $\text{HSO}_3^-$  浓度升高,同时亦对  $\text{SO}_2$  的高效吸收有所贡献。在本实验中,从图 5 可知,反应的前 150 s 基本属于第一阶段,此阶段 pH值下降较快、脱硫效率亦显著下降。

当  $\text{pH} < 6$  时,此阶段  $\text{H}_2\text{SO}_3$  主要发生一级电离(2),此时系统的  $\text{HSO}_3^-$  浓度高,在硫酸盐中占主要地位,  $\text{SO}_2$  的吸收主要依靠反应(6)、(7),此阶段的 pH继续下降的原因主要是因为反应(6)的脱硫产物  $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$  的电离导致,并且因为中和反应(7)跟不上反应(6)而不断酸化。但相对前一阶段,此阶段的 pH值下降较为平缓,且由于反应(6)、(7)对  $\text{SO}_2$  的共同吸收而能使脱硫效率保持相对稳定。本实验 200 s 后的反应则属于第二阶段,其主要特点是 pH值下降比较缓慢,脱硫效率变化较小。

当加入高浓度的  $\text{MgSO}_4$  以后,脱硫效率有了明显的提升,这是因为当系统没有加入高浓度  $\text{MgSO}_4$  时,反应(7)不能进行或者进行的程度比较小,从而使  $\text{HSO}_3^-$  不断积累, pH下降,脱硫效率下降,出口浓度升高;而当系统中加入高浓度  $\text{MgSO}_4$  后,高浓度的  $\text{Mg}^{2+}$  能够促进反应(7)的发生,这样就可以加速  $\text{HSO}_3^-$  的消耗,一方面可以促进  $\text{SO}_2$  水解产物的扩散,提高脱硫效率,同时也能避免 pH迅速的下降。

### 2.3 吸收剂浓度对脱硫效率的影响

改变反应器中吸收剂的初始浓度为  $2.2 \times 10^{-3} \sim 8.8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ,吸收剂浓度对脱硫效率的影响如图 8 所示。

由图 8 可知,在脱硫液中存在高浓度硫酸镁条件下,当吸收剂的初始浓度为  $2.2 \times 10^{-3} \sim 8.8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  时,脱硫效率相差较小,均超过 97%。这表明,氧化镁脱硫剂的加入量对于脱硫效率没有显著的影响。

根据双模理论<sup>[6]</sup>,脱硫过程包含  $\text{SO}_2$  的气相扩

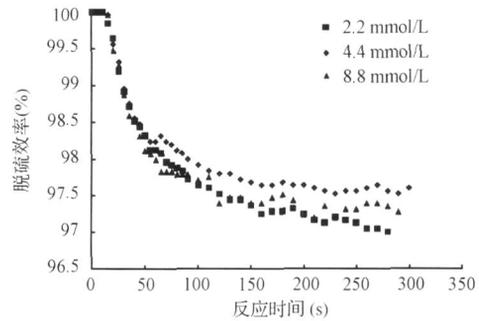


图 8 脱硫剂浓度与脱硫效率的关系  
Fig. 8 Relation between desulfurization efficiency and concentration of  $\text{MgO}$

散、溶解、液相中离解、离解产物在液膜中扩散、离解产物与脱硫剂化学反应、氧化镁固体颗粒在液相中溶解及扩散等过程,脱硫效率主要决定于总的传质系数包括气相传质系数和液相传质系数,其中气相传质系数随气液两相相对速度的增大而增大;液相传质阻力主要决定于液滴内的湍流强度和吸收液 pH,液滴内的湍流强度和吸收液 pH 越高,液相阻力越小,液相传质系数越高,脱硫效率越高。

增加脱硫剂的加入量可以提高脱硫剂固体颗粒的溶解速率及其在液膜中的扩散速率,但是由于受到氧化镁本身溶解度的限制,以及脱硫反应主要由  $\text{SO}_2$  的气相扩散和其离解产物的液相扩散共同控制,提高氧化镁浓度并不能显著降低出口  $\text{SO}_2$  浓度,从而提高脱硫效率。

### 2.4 入口 $\text{SO}_2$ 浓度对脱硫效率的影响

当模拟烟气中  $\text{SO}_2$  浓度为  $1\ 667 \sim 6\ 667 \text{ mg/m}^3$ ,入口  $\text{SO}_2$  浓度对脱硫效率的影响如图 9 所示。

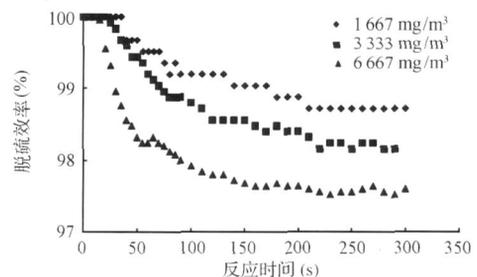


图 9 入口  $\text{SO}_2$  浓度对脱硫效率的影响  
Fig. 9 Effect of inlet concentrations of  $\text{SO}_2$  on desulfurization efficiency

由图 9 可知,随着入口浓度的升高,  $\text{SO}_2$  出口浓度也显著升高,脱硫效率降低。当入口  $\text{SO}_2$  浓度为  $1\ 667 \text{ mg/m}^3$  时,脱硫效率高达 99%,当入口浓度增加一倍,脱硫效率下降到 98% 左右,当出口浓度升至  $6\ 667 \text{ mg/m}^3$ ,脱硫效率低于 98%。

当入口中的  $\text{SO}_2$  浓度增加时,能够增加气液相界面的浓度梯度,增强了气相传质的推动力,但整个传质过程包括气液相界面传质和液膜中传质渗透,单独提高气液相界面传质对整体传质改进有限,同时在其他参数不变的条件下,入口  $\text{SO}_2$  质量浓度的提高意味着降低了钙硫比  $n(\text{Mg})/n(\text{S})$ ,可利用碱度也下降,从而造成液相传质阻力增大因此脱硫效率下降。

### 2.5 烟气流量对脱硫效率的影响

当烟气流量为 1~3 L/min,烟气流量对脱硫效率的影响如图 10 所示。

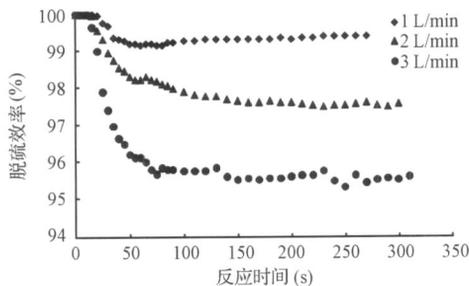


图 10 烟气流量对脱硫效率的影响  
Fig. 10 Effect of gas flow of  $\text{SO}_2$  on desulfurization efficiency

由图 10 可知,烟气流量对脱硫效率的影响非常显著。烟气流量升高,出口浓度显著增大,脱硫效率下降;当烟气流量由 1 L/min 升高到 3 L/min 时,脱硫效率从 99% 降到 95% 左右。

提高入口的烟气流量意味着增大烟气流速,这样可以减小气液界面传质阻力,还可以使液滴破碎和加剧湍动,从而提供更多的传质面积,这些均可以提高气液传质能力;但气流速度增加导致气泡停留时间减少,同时入口烟气流量的增加意味着烟气体积流量增加,从而导致液气比减小,而在本实验中液气比的影响大于气液传质能力加强的影响,因此随着烟气流速的增大,出口浓度升高,脱硫效率降低。

### 2.6 温度对脱硫效率的影响

当吸收液温度为 23~63℃,温度对脱硫效率的影响如图 11 所示。

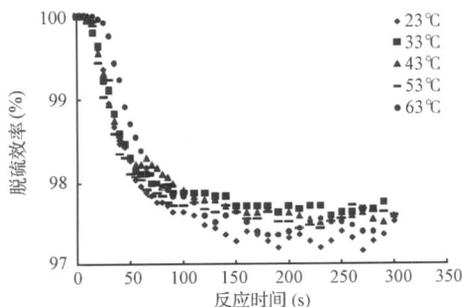


图 11 温度对脱硫效率的影响

Fig. 11 Effect of temperature on desulfurization efficiency

由图 11 可知,当脱硫液的温度在 23℃ 时,脱硫效率最低,但整体效率差别不大,入口浓度为 6 667  $\text{mg}/\text{m}^3$  时,各温度下脱硫效率都在 97%~98% 之间,因此温度对脱硫效率影响甚微。

对于温度来说,当温度下降时, $\text{SO}_2$  在水中的溶解度增大,所以在水中的溶解会相应增强,液膜中的  $\text{SO}_2$  水解产物浓度增加,导致化学反应速率增加,但是由于温度的降低,根据 Arrhenius 公式,脱硫化学反应速率降低,综合两方面的因素,温度对脱硫反应的影响甚微。

## 3 结论

(1) 用硫酸镁和氧化镁作为脱硫剂,可以实现比钙法更高的脱硫效率。

(2) 氧化镁脱硫可分为 2 个阶段,当 pH 值 > 6 时,pH 下降迅速的同时脱硫效率迅速下降;当 pH < 6 时,pH 缓慢下降,此阶段脱硫效率基本稳定。

(3) 在鼓泡式反应器中,氧化镁脱硫受到硫酸镁浓度、吸收剂量、烟气流速、 $\text{SO}_2$  浓度和吸收液温度等因素的共同影响。其中,硫酸镁浓度、烟气流速对出口浓度的影响最为显著;随着硫酸镁浓度减小、烟气流速增大和入口  $\text{SO}_2$  浓度的增加,出口浓度显著增大,脱硫效率下降。

(4) 氧化镁脱硫反应主要受二氧化硫从气相到液相的传质过程控制,包括  $\text{SO}_2$  在气液相界面的传质和其水解产物在液膜中的扩散传质。改进鼓泡方式和提高  $\text{SO}_2$  在液相的停留时间是提高该系统的脱硫效率的最有效方式。

## 参考文献

- [1] 李娟,钱枫,李建宇. 燃煤烟气脱硫氧化镁活性研究. 环境污染与防治, 2005, 27(3): 21~23
- [2] 崔可,柴明,徐康富,等. 回收法氧化镁湿法烟气脱硫机理和工艺基础研究. 环境科学, 2006, 27(5): 46~49
- [3] 景启国,徐康富,马永亮,等. 氧化镁 FGD 脱硫过程的建模及其应用. 环境污染治理技术与设备, 2005, 6(11): 32~38
- [4] 李仁刚,管一明,周启宏,等. pH 值对湿式石灰石烟气脱硫传质反应特性的影响. 电力环境保护, 2002, 18(4): 10~12
- [5] 南京化学工业公司研究院《硫酸工业》编辑部. 低浓度烟气脱硫. 上海: 上海科技出版社, 1982: 157
- [6] Klaassen R. Achieving flue gas desulphurization with membrane gas absorption. Filtration and Separation, 2003, 40(10): 26~28