

CO₂对石灰石脱硫剂的活化作用

张丽, 金玲, 卢继昌, 刘云义

(沈阳化工学院化学工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要: 在间歇式鼓泡反应器的烟气脱硫实验装置中, 研究了 CO₂ 气体活化处理对石灰石脱硫剂浆液烟气脱硫效率的影响. 依据脱硫过程中石灰石脱硫剂浆液 pH 值随脱硫反应时间的变化规律, 初步分析了 CO₂ 对石灰石脱硫剂的活化作用及活化后石灰石脱硫剂的烟气脱硫过程机理. 结果表明, CO₂ 气体的活化处理促进了石灰石在水溶液中的溶解, 进而改善了石灰石脱硫剂浆液的烟气脱硫反应活性, 使处理后的石灰石脱硫剂浆液的烟气脱硫效率和脱硫剂的利用率提高. 基于流化床反应器连续过程的实验结果, 证实了 CO₂ 对石灰石脱硫剂的活化作用. 为提高石灰石在烟气脱硫中的反应活性提供了一种新的工艺, 可用于烟气脱硫中对石灰石脱硫剂浆液的活化.

关键词: 烟气脱硫; 二氧化硫; 脱硫剂; 石灰石

中图分类号: X701.3

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2007)04-0698-04

1 前言

烟气脱硫中使用的钙基脱硫剂通常包括石灰石(CaCO₃)、生石灰(CaO)和消石灰[Ca(OH)₂]. 其中, 石灰石在价格上的竞争优势使石灰石湿法脱硫占目前燃煤电厂烟气脱硫的近四成, 并有进一步提高的趋势^[1]. 然而, 与生石灰和消石灰相比, 石灰石作为脱硫剂的主要问题是其与烟气中 SO₂ 间的反应活性低、脱硫效果差.

为提高石灰石的脱硫反应活性, 目前研究较多的方法是向石灰石中添加无机盐(如 Na₂SO₄, Mg₂SO₄, CaCl₂ 等)^[2]或有机酸^[3]等物质. 这种方法除了增加脱硫剂成本外, 也使脱硫产物成分更加复杂, 加重了对脱硫产物再利用的困难.

石灰石的溶解度较低是限制其脱硫反应活性的重要因素^[4]. 因此, 提高石灰石在水溶液中的溶解度, 以增大溶液中 Ca²⁺ 的浓度, 将是提高石灰石脱硫反应活性的一条技术途径. Pepe^[5]及 Liu 等^[6]、Warych 等^[7]认为, CaCO₃ 可与 CO₂ 反应, 从而能提高其溶解度. 基于此, 本工作在间歇和连续两种操作方式下, 实验研究了 CO₂ 气体处理对石灰石浆液烟气脱硫效率的影响, 并通过 CO₂ 气体处理前后石灰石浆液脱硫效率的比较, 探讨了溶液状态下 CO₂ 气体对石灰石脱硫剂的活化作用.

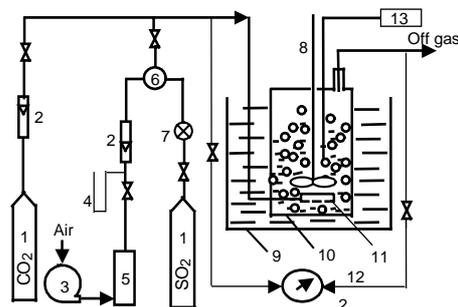
2 实验

间歇式实验装置及流程如图 1 所示. 石灰石脱硫剂的活化和脱硫反应在内径为 50 mm 的鼓泡式反应器内进行, 反应器置于恒温水浴中以保持活化及脱硫时的温度恒定. 实验过程分为 2 个阶段. 在脱硫剂活化阶段,

将一定固液比的石灰石/水浆料加入反应器, 随后向反应器内连续通入 CO₂ 气体, 对脱硫剂浆料进行鼓泡处理, 同时测量溶液的 pH 值. 在脱硫阶段, 向经 CO₂ 气体活化后的浆料中稳定通入由 SO₂ 和空气形成的模拟烟气, 其中的 SO₂ 与脱硫剂反应使反应器出口气体中 SO₂ 浓度随脱硫反应时间变化. 瞬间脱硫效率以下式计算:

$$\eta = \frac{C_i - C_o}{C_i} \times 100\%, \quad (1)$$

其中, C_i, C_o 分别为反应器入、出口处模拟烟气的 SO₂ 浓度, 采用 KM900 型烟气分析仪测量. 实验中, 控制反应器入口处 SO₂ 浓度为 2000~3500 mg/m³. 脱硫剂浆液的 pH 值由 pH-25 型酸度计测量. 脱硫剂活化及反应的温度为 20~50℃, 反应器内常压. 加入反应器内的石灰石/水料浆的液固质量比为 30~50, 每次实验向反应器内加入的料浆量为 150 mL.



1. Gas cylinder 2. Rotameter 3. Compressor 4. Pressure meter
5. Buffer drum 6. Mixer 7. Mass rate meter 8. Agitator
9. Water bath 10. Reactor 11. Aerator 12. SO₂ analyzer 13. pH meter

图 1 间歇式鼓泡床实验装置示意图
Fig.1 Schematic diagram of the experimental apparatus with bubbling bed reactor for batch operation

收稿日期: 2006-05-30, 修回日期: 2006-11-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 20576072)

作者简介: 张丽(1975-), 女, 辽宁省新宾县人, 硕士, 讲师, 化学工程专业; 刘云义, 通讯联系人, E-mail: liuyunyi@syict.edu.cn.

连续式实验以媒体颗粒流化床作为脱硫反应器, 实验装置及流程如图 2 所示. 流化床反应器高 1.1 m、内径 12.5 cm, 床内装有石英砂作为促进脱硫剂流化的惰性颗粒介质. 脱硫反应进行前, 向脱硫剂料浆槽内持续通入来自钢瓶的 CO₂ 气, 对槽内的石灰石浆液进行鼓泡处理. 脱硫过程中, 脱硫剂浆液从顶部加入反应器, 模拟烟气从底部通入反应器, 脱硫剂与烟气在媒体颗粒流化床内伴随着比较复杂的过程进行脱硫反应^[8]. 脱硫前后烟气的 SO₂ 浓度用 KM900 型烟气分析仪测量. 实验烟气空速为 2850 h⁻¹, SO₂ 入口浓度为 2080~2140 mg/m³, 烟气入口温度为 130℃, 饱和接近度 ΔT 为 15~18℃, 钙硫比 Ca/S 为 1~1.5, 惰性流化介质颗粒直径 d_p 为 275 μm .

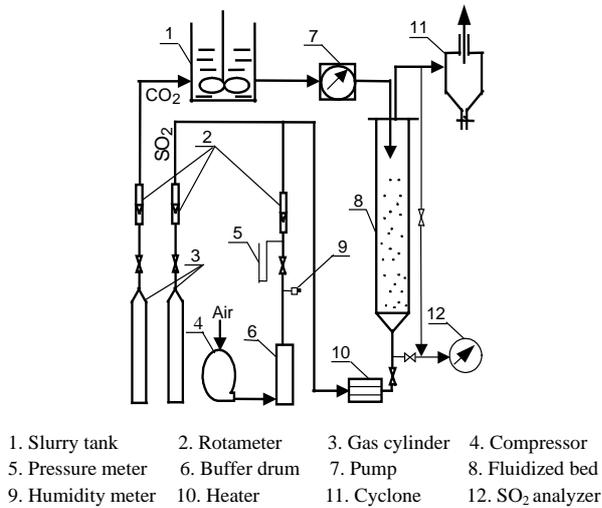


图 2 连续流化床烟气脱硫实验装置图
Fig.2 Schematic diagram of the experimental apparatus with fluidized bed as absorption equipment for continuous flue gas desulfurization

石灰石脱硫剂试料产自辽宁本溪, 经筛分后使用, 其粒度分布和化学组成分别如图 3 和表 1 所示.

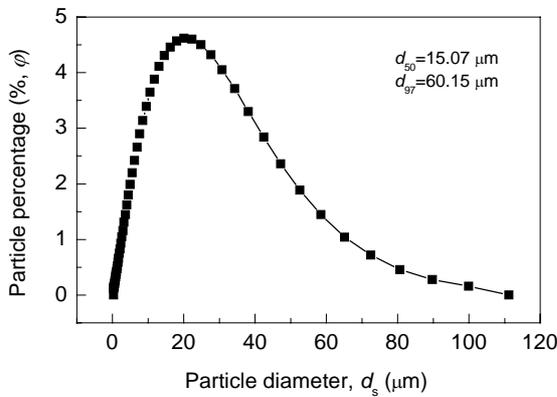


图 3 石灰石的粒径分布
Fig.3 Size distribution of limestone particles

表 1 石灰石的化学组成

Table 1 Chemical composition of limestone (% , ω)						
CaCO ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Ignition loss
98.50	0.32	0.20	0.08	0.11	0.28	0.51

3 结果与讨论

3.1 CO₂ 活化对石灰石脱硫效果的影响

为考察 CO₂ 对石灰石脱硫剂的活化作用, 在模拟烟气入口浓度基本相同的情况下, 测试了活化温度和活化时间对瞬时脱硫效率的影响. 20℃ 时, 活化时间 t_a 对瞬时脱硫效率的影响如图 4 所示.

由于反应器内石灰石质量一定, 随脱硫过程的进行, 反应器内石灰石因参与脱硫反应逐渐消耗, 因此其脱硫效率逐渐降低, 直至具有反应活性的石灰石消耗殆尽, 最终脱硫效率近于 0. 由图 4 可见, 在脱硫开始阶段, 脱硫效率可达 100%. 这表明实验中通过鼓泡、搅拌等方式已使气相扩散阻力降至很小. 由于在脱硫的全过程反应器内气液接触的状况基本相同, 因此瞬时脱硫效率的变化可反映石灰石与 SO₂ 间化学反应的状况. 即脱硫效率越高, 则表明器内脱硫剂与 SO₂ 的反应越迅速, 其活性越高. 脱硫反应进行一段时间后, 在相同脱硫时间下, 经 CO₂ 气体活化后的石灰石的脱硫效率一直高于未经活化的石灰石. 这表明, CO₂ 气体的活化处理促进了石灰石与 SO₂ 之间的脱硫反应, 起到了活化石灰石脱硫剂的作用. 并且 CO₂ 气体对石灰石料浆活化处理的时间越长, 活化效果越显著.

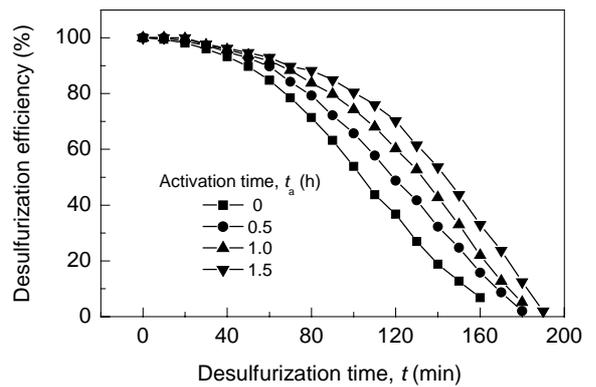


图 4 活化时间对脱硫效率的影响
Fig.4 Effect of activation time on desulfurization efficiency

图 5 给出了活化时间为 1.5 h 时, 活化温度对瞬时脱硫效率的影响. 可见, 提高活化温度亦有利于石灰石脱硫剂料浆烟气脱硫效率的提高. 但在 20~50℃ 的范围内, 脱硫效率提高幅度不大, 说明活化温度对活化效果的影响不及活化时间显著.

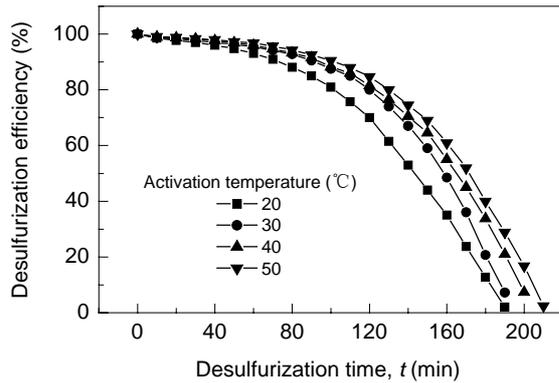


图5 活化温度对脱硫效率的影响

Fig.5 Effect of activation temperature on desulfurization efficiency

3.2 脱硫过程中浆液 pH 值的变化

在湿法烟气脱硫工艺中, 脱硫剂浆液的 pH 值是影响脱硫反应的重要因素. 为此, 实验测定了活化和脱硫过程中脱硫剂浆液 pH 值的变化, 结果如图 6 所示. 由图可见, 在脱硫剂活化阶段, 由于 CO_2 气体的通入, 石灰石脱硫剂浆液的 pH 值由 6.5 降至 5.5~6 左右, 这是由于 CO_2 的溶解及反应, 使溶液中产生了更多的 H^+ ; 在脱硫阶段, 随着模拟烟气的通入及脱硫反应的进行, 反应器内石灰石浆液的 pH 值持续降低. 在相同脱硫时间内, 由于活化时间不同, 脱硫剂浆液的 pH 值不同, 活化时间越长的料浆, 在脱硫过程中维持高 pH 值的时间越长, 对照图 4 的结果可见, 其料浆的脱硫效率也越高.

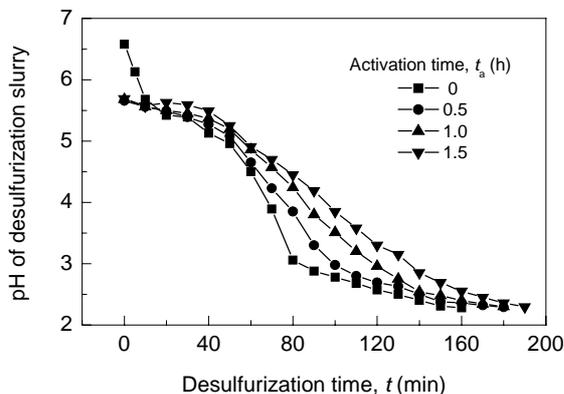


图6 不同活化时间下脱硫液 pH 随脱硫时间的变化

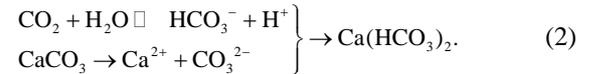
Fig.6 Variation of limestone slurry pH with desulfurization time under different activation times

3.3 脱硫剂活化机理的初步分析

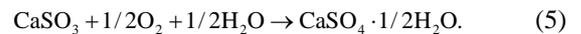
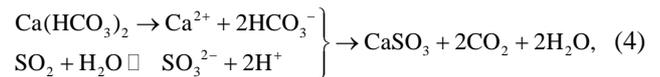
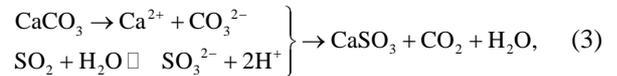
脱硫剂浆液的 pH 值反映了其中的 H^+ 浓度, 瞬时脱硫效率反映了脱硫剂的反应活性. 综合分析以上实验结果可见, 在石灰石料浆活化和脱硫 2 个阶段中, 活化介质 CO_2 、烟气中 SO_2 以及 CaCO_3 料浆之间分别发生了以

下反应过程:

活化阶段. CO_2 的溶解导致了 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 生成:

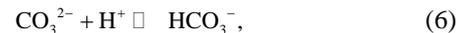


脱硫阶段. 溶液中 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 的生成促进了脱硫反应的进行:



由于 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 的溶解度远大于 CaCO_3 , 如 20°C 下约为 25 倍, 使反应(4)比(3)更为迅速, 溶液中的 H^+ 及时被消耗, 溶液 pH 值下降更迟缓, 这给脱硫效率和脱硫剂利用率的提高提供了有利条件.

此外, 在经过 CO_2 活化处理的石灰石浆液中, CO_3^{2-} , H^+ 及 HCO_3^- 之间存在下列平衡:



因而形成了对溶液中 H^+ 浓度的缓冲, 也在一定程度上减缓了浆液 pH 值的下降速度. 脱硫剂浆液长时间的高 pH 值状态, 使脱硫效率提高.

3.4 连续过程中 CO_2 对石灰石的活化作用

连续操作方式下, CO_2 的活化处理时间对石灰石脱硫效率的影响如图 7 所示. 可见, CO_2 的活化处理显著地提高了石灰石脱硫剂的烟气脱硫效率. 图中 $t_a=0$ 表示未经 CO_2 活化处理的脱硫剂. 在本实验条件下, 活化 3 h 后石灰石的烟气脱硫效率提高了近 30%, 接近于相同实验条件下消石灰的脱硫效率.

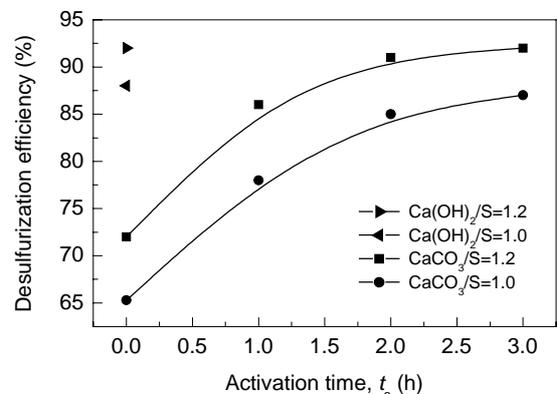


图7 连续工艺中脱硫效率随活化时间的变化

Fig.7 Variation of desulfurization efficiency with activation time in a continuous process

3.5 CO₂气体活化石灰石脱硫剂的工业应用

CO₂气体对石灰石脱硫剂的活化作用提高了石灰石的脱硫效率,并且不给脱硫产物增加杂质.因此这种提高石灰石脱硫反应活性的方法存在着潜在的工业应用前景.

工业应用时,可利用烟气中的CO₂气体,采用图8所示的概念流程,将一部分从脱硫反应器排出的脱硫后烟气引入活化槽,实现对石灰石脱硫剂的活化处理.这样的过程只需对当前大量运行的石灰石-石膏工艺稍作改造即可实现.

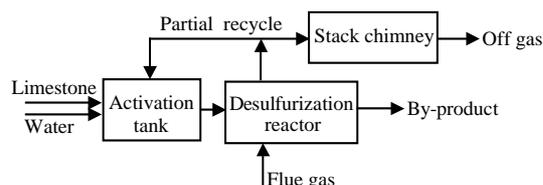


图8 脱硫后烟气活化的工业流程示意图

Fig.8 Flowsheet of industrial flue gas desulfurization plant with limestone slurry activated by sulfur-free flue gas

4 结论

采用CO₂气体鼓泡的方式活化处理石灰石料浆,并以活化处理后的石灰石料浆作为脱硫剂在间歇和连续两种操作方式下进行烟气脱硫实验,考察了CO₂气体活化对石灰石烟气脱硫效率的影响.结论如下:

(1) 经CO₂气体活化处理的石灰石脱硫剂料浆烟气脱硫效率显著提高,具有更高的脱硫反应活性.本实验条件下,脱硫剂活化3 h,连续操作的石灰石脱硫剂脱硫效率提高近30%,脱硫活性接近于消石灰.

(2) CO₂气体的活化处理导致了Ca(HCO₃)₂的生成,减缓了间歇脱硫过程中石灰石料浆pH值的降低速度,

使活化后的石灰石料浆比未经活化的石灰石料浆保持更长时间的高效率脱硫.

(3) 由本工作结果建立的石灰石-石膏法烟气脱硫工艺,利用烟气自身中的CO₂气体促使石灰石脱硫反应活性提高,不增加其他物质消耗,是一种操作简单、易于实现的新型烟气脱硫工艺.

符号表:

Ca/S	钙硫比
C _i	反应器进口烟气中SO ₂ 的浓度(mg/m ³)
C _o	反应器出口烟气中SO ₂ 的浓度(mg/m ³)
d _p	惰性流化介质粒径(μm)
d _s	脱硫剂粒径(μm)
T	活化温度(°C)
t	脱硫反应时间(min)
t _a	活化时间(h)
ΔT	饱和接近度(°C)
η	脱硫效率(%)

参考文献:

- [1] 张基伟. 国外燃煤电厂烟气脱硫技术综述 [J]. 中国电力, 1999, 32(7): 61-63.
- [2] 孙文寿, 吴忠标, 谭天恩. 石灰石湿式烟气脱硫工艺中添加剂的研究 [J]. 环境工程, 2001, 19(4): 30-33.
- [3] Frandsen J B, Kiil S, Johnson J E. Optimization of Wet FGD Pilot Plant Using Fine Limestone and Organic Acids [J]. Chem. Eng. Sci., 2001, 56: 3274-3281.
- [4] Toprac A J, Rochelle G T. Limestone Dissolution in Stack Gas Desulfurization [J]. Environ. Prog., 1982, 1: 52-60.
- [5] Pepe F. Dissolution of Finely Ground Limestone Particles in Acidic Solutions [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2001, 40(23): 5378-5385.
- [6] Liu Z, Dreybrodt W. Dissolution Kinetics of Calcium Carbonate Minerals in H₂O-CO₂ Solutions in Turbulent Flow: The Role of the Diffusion Boundary Layer and the Slow Reaction H₂O+CO₂=H⁺+HCO₃⁻ [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1996, 61: 2879-2889.
- [7] Warych J, Szymanowski M. Model of the Wet Limestone Flue Gas Desulfurization Process for Cost Optimization [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2001, 40: 2597-2605.
- [8] 张丽, 马鸿宾, 马志宇, 等. 粗媒体颗粒流化床半干法烟气脱硫 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(2): 57-60.

Effect of CO₂ on Activation of Limestone Used as Desulfurization Sorbent

ZHANG Li, JIN Ling, LU Ji-chang, LIU Yun-yi

(School of Chemical Engineering, Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang, Liaoning 110142, China)

Abstract: The effect of CO₂ gas on activation of limestone used for removal of SO₂ from flue gas was experimentally studied in a bubbling bed reactor in batch operation. Based on variation of pH value with the desulfurization time, the mechanism of SO₂ reacting with limestone activated by CO₂ was also investigated. The experimental results show that high desulfurization efficiency and sorbent utilization ratio relative to high dissolution rate of limestone in water solution could be obtained by long time contact with CO₂ gas. And the effect of CO₂ gas on activation of limestone was confirmed by the experimental results from continuous operation with a fluidized bed as reactor. Accordingly, a new process to improve activity of limestone in the reaction with SO₂ has been developed, which may find industrial application in a flue gas desulfurization process with limestone slurry as desulfurization sorbent.

Key words: flue gas desulfurization; sulfur dioxide; desulfurization sorbent; limestone