

喷淋塔中醋酸强化粗颗粒石灰石 烟气脱硫工艺研究

刘盛余¹, 肖文德², 刘沛¹, 高瑾¹, 刘建英¹, 叶芝祥¹, 徐成华¹

(1. 成都信息工程学院环境工程系, 四川成都 610225;

2. 华东理工大学联合化学反应工程研究所, 上海 200237)

摘要:在小试实验喷淋塔中对比研究了粗颗粒石灰石 80~100 目(165~200 μm)并同时添加醋酸工艺脱硫率与只采用小于 300 目(47 μm)石灰石进行脱硫的脱硫率。结果表明当系统中含 5 mmol/L 醋酸时,其 SO_2 去除率就达到传统的采用小于 300 目石灰石吸收 SO_2 的去除率,在同样的操作条件下新工艺的脱硫率均大于传统石灰石的脱硫率。考察了添加醋酸量、液气比、气速、钙硫比等操作因素对新工艺脱硫率的影响,新工艺脱硫率随添加醋酸量、液气比、钙硫比的增加而增加,随气速的减小而增加。

关键词:新型烟气脱硫;醋酸;喷淋吸收;粗颗粒石灰石

中图分类号:TQ113.264.1

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2008)06-0072-04

Acetic acid-enhanced coarse limestone flue gas desulfurization technology in spray tower

LIU Sheng-yu¹, XIAO Wen-de², LIU Pei¹, GAO Jin¹, LIU Jian-ying¹, YE Zhi-Xiang¹, XU Cheng-hua¹

(1. Department of Environmental Engineering, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China;

2. UNLAB Research Center of Chemical Reaction Engineering, East China University of Science and Technology,

Shanghai 200237, China)

Abstract: Two kinds of desulfurization technologies, which are a new wet flue gas desulfurization (FGD) process with which SO_2 is absorbed in the spray tower using granular limestone of 80~100 mesh(165~200 μm) simultaneously acetic acid added and are compared with that which limestone of smaller than 300 mesh are used only in the pilot-plant spray tower. The results show that when acetic acid of 5 mmol/L is added into the reactor, the desulfurization efficiency of the new FGD technology is the same as that of the traditional FGD technology, and under the same operational conditions, the SO_2 removal efficiencies are higher than those of the traditional FGD process. Various parameters which affect the SO_2 removal efficiency are studied by the new FGD technology. The influence factors of acetic acid concentration, ratio of liquid to gas, flow rate of gas and the ratio of calcium to sulfur on the new process is studied. The experimental results show that the SO_2 removal efficiency is enhanced with increasing those operational parameters and also with decreasing of flow rate of gas.

Key words: new wet flue gas desulfurization; acetic acid; spray tower absorption; granular limestone

喷淋塔由于塔内构件少,不易结垢和堵塞,压力损失较小,是最早采用的脱硫反应装置,也是目前湿法烟气脱硫,尤其是石灰石-石膏法烟气脱硫的主流吸收塔。而现有的喷淋塔吸收工艺中,由于石灰石在水中的溶解度很低,其溶解过程成为控制步骤之一。因此,工业上一般通过提高液气比(L/G)及使用 325 目(47 μm)以下粒度的石灰石浆液来满足脱硫率,结果电厂的烟气脱硫(flue gas desulfurization, FGD)装置投资高,磨矿以及浆液循环能耗高,运行成本高,能耗大,运行费用较高,中小燃煤电厂很难承担^[1-2],为此提高石灰石溶解速率,降低液气

比是石灰石-石膏法的研究方向之一。但是如果把所有的装置、流程工艺全部打破推倒,重新建装置设计工艺流程是不现实的,因此必须在原有的设备工艺流程上进行改进。

Kikkawa 等^[3]采用粗颗粒石灰石直接作吸收剂,需要液气体积比为 30 L/m³,远远高于传统脱硫中液气比 7~15 L/m³,虽然节省磨矿能耗,但是浆液循环能耗增加,整个运行能耗并没有降低。Mobley^[4-5]、Chang^[6]、Rochelle 等^[7]通过向传统石灰石浆液中(石灰石粒度小于 325 目)添加有机酸,能够大幅度提高脱硫率,但只是针对脱硫率低以及运行稳定性进行

收稿日期:2008-02-14

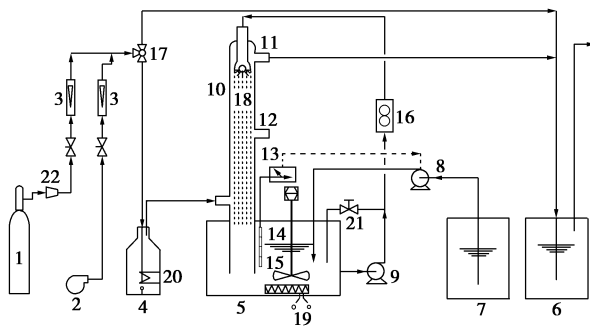
基金项目:四川省科技厅公益基金(2007SGY032);成都信息工程学院发展基金(KYTZ200701)

作者简介:刘盛余(1976-),男,博士,副教授,主要从事污染控制与资源化研究,13198538759, lsy@cuit.edu.cn, yyyly@163.com。

的。刘盛余等^[8-10]采用粗颗粒石灰石作吸收剂,但同时添加有机酸,通过比较新型烟气脱硫与传统石灰石-石膏法烟气脱硫的SO₂去除率、石灰石利用率、SO₂吸收速率等,确定了有机酸强化粗颗粒石灰石新型烟气脱硫是可行的。事实上,如果运用该新工艺改进现正运行的喷淋塔工艺,对流程不需要做任何改动,醋酸可以在浆液循环回路的任何位置加入,同时把磨矿球磨机停下即可。因此,本实验选择喷淋塔作为醋酸强化粗颗粒石灰石烟气脱硫的吸收反应器,研究其脱硫工艺

1 实验装置与实验方法

实验装置与实验流程如图1所示。



1—SO₂钢瓶;2—空压机;3—转子流量计;4—空气加热器;5—吸收浆液循环槽;6—NaOH溶液槽;7—石灰石浆液槽;8—计量泵;9—吸收浆液循环泵;10—喷淋塔;11、12—SO₂出口浓度检测口;13、14—pH仪;15—旋桨式搅拌器;16—孔板流量计;17—三通阀门;18—莲蓬式喷头;19—电热棒;20—电热丝;21—旁路闸阀;22—减压阀

图1 喷淋吸收SO₂实验装置图

整个系统包括制备模拟烟气、喷淋吸收、浆液补加和SO₂进出口浓度测试4个部分组成。模拟烟气制备系统是通过风机直接吸入空气,在风机出口处,有钢瓶通过稳压装置通入一定量的SO₂气体,再切向通入电热丝加热的加热罐。喷淋吸收系统吸收循环槽中吸收循环浆液被电热棒加热到设定的温度,由循环泵加压进入莲蓬喷头,与底部进入的模拟烟气逆向接触,尾气由喷淋塔顶部排出,喷淋量由旁路控制,通过孔板流量计显示。喷淋塔由玻璃制作,规格为Φ80 mm×1 600 mm。浆液补加系统是由pH计、计量泵、石灰石浆液槽组成。石灰石浆液是根据循环槽中浆液pH来确定,间歇补充。实验是在恒定pH下考察的,即当循环槽中浆液中溶液pH低于设定的值时,pH控制仪反馈给计量泵1个信号,计量泵启动向反应容器中注入石灰石浆液,当循环槽中浆液pH高于设定的值时,pH控制仪同样反馈给

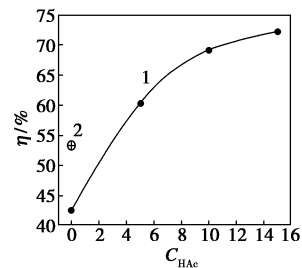
计量泵信号,计量泵停止工作,如此溶液pH基本可以保持恒定。SO₂浓度测定用碘量法分析,出口溶液中Ca²⁺浓度用EDTA方法测定。

2 实验结果与分析

实验过程中,由于喷淋塔直径相对较小,喷淋的液滴基本沿塔壁下流,而且由于喷头是莲蓬状的,其雾化效果也较差,因此,整个吸收过程更接近湿壁塔结果。但这并不影响本实验研究的目的。因为本实验是期望通过对比实验研究,确定是否可以在不改动传统石灰石-石膏法烟气脱硫流程的基础上采用添加有机酸同时采用粗颗粒石灰石烟气脱硫工艺对其进行改造,达到甚至优于其原有的效果。因此本实验重点是对比分析。

2.1 醋酸浓度对脱硫率的影响

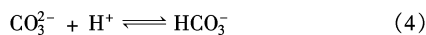
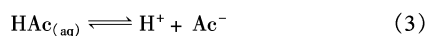
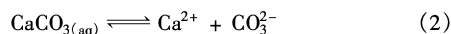
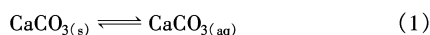
在50℃,采用粒径80~100目(165~200 μm)石灰石,SO₂入口体积分数控制在(1 000~1 100)×10⁻⁶,添加不同量的醋酸,考察系统中醋酸浓度对脱硫率的影响,并与同样条件下采用小于300目石灰石,不添加醋酸的脱硫率进行比较,结果如图2所示。



1—80~100目石灰石,添加HAc;2—小于300目石灰石,无HAc
G=10 m³/h, T=50℃, C_{SO₂}=(1 000~1 100)×10⁻⁶,
C_{CaCO₃}=0.05%, n=350 r/min, Q=220 L/h, pH=5

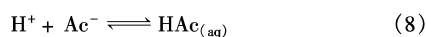
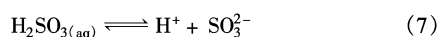
图2 添加醋酸浓度对脱硫率的影响

从图2可以看出不添加醋酸时,采用80~100目的石灰石作吸收剂,SO₂的吸收去除率是42.4%,远小于采用小于300目的石灰石作吸收剂时SO₂的去除率(53.5%)。向系统添加一定量的醋酸时,SO₂去除率明显上升。当系统中含5 mmol/L醋酸时,其SO₂去除率就达到传统的采用小于300目石灰石吸收SO₂的去除率,继续提高系统中醋酸浓度到15 mmol/L时,SO₂去除率为72.2%。这是由于适当添加醋酸,增加了溶液中“碱性物质的量”,有利于SO₂的吸收。加入醋酸(HAc)添加剂,在吸收前可以增加石灰石的溶解度:



即在吸收前增加了溶液中“碱性物质的量”。

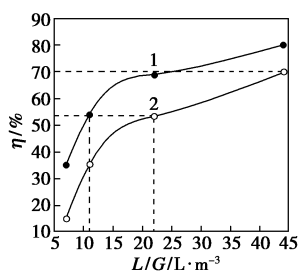
在 SO_2 吸收过程中,醋酸可以起到缓冲吸收液 pH 的作用,使吸收液的 pH 不会因 SO_2 溶解而降得过快,阻碍 SO_2 的吸收,即在气液界面上允许有较高的 SO_2 浓度。反应式如下:



醋酸浓度增加,液相主体中 HCO_3^- 浓度增加,液膜中反应面向气液界面方向移动, SO_2 吸收速率增加, SO_2 出口浓度减小,去除率 η 增加。从这个比较也可以看出,在喷淋塔内用粗颗粒石灰石并添加醋酸代替传统石灰石烟气脱硫是可行的,因此在保证原石灰石脱硫流程不变的情况下,用该新工艺应该还是比较合理的。

2.2 液气比对脱硫率的影响

石灰石脱硫时液气比 L/G 是一个重要的工艺参数,在吸收过程中,当气体处理量一定时, L/G 表示操作线的斜率,并决定吸收剂的用量,它直接影响设备尺寸和操作费用^[14]。固定 pH 为 5.0,空速为 3 m/s,改变喷淋量,以考察液气比对脱硫率的影响,并与同样实验条件下只采用小于 300 目石灰石浆液吸收时的脱硫率进行比较,结果如图 3 所示。



1—80~100 目石灰石, 10 mol/L HAc;

2—小于 300 目石灰石, 无 HAc

$C_{\text{HAc}} = 10 \text{ mmol/L}$, $T = 50^\circ\text{C}$, $C_{\text{SO}_2} = (1\ 000 \sim 1\ 100) \times 10^{-6}$,

$C_{\text{CaCO}_3} = 0.05\%$, $n = 350 \text{ r/min}$, $V_{\text{空气}} = 3 \text{ m/s}$, $\text{pH} = 5$

图 3 液气比对脱硫率的影响

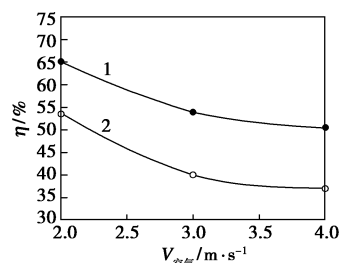
从图 3 可以看出,液气比对脱硫率的影响是较大的。不管是只采用小于 300 目石灰石,还是采用粗颗粒石灰石并同时添加醋酸进行烟气脱硫,都随液气比的增大而增大,但是在同样的液气比下,采

用粗颗粒石灰石并同时添加醋酸的脱硫率都大于只采用小于 300 目石灰石的脱硫率。从理论上来说,随着液气比的增大,增大了塔内喷淋密度,液滴的直径也会雾化得更细,液滴的总表面积会迅速增大,接触面积的增大会大大促进 SO_2 的吸收;由于液滴直径变小,液滴在烟气中的沉降速度变小,这样又会有利于 SO_2 的充分吸收。当液气比增大到一定程度,脱硫率的提高会变得缓慢。在实际运行时,提高液气比将使浆液循环泵的流量增大,从而增加设备的投资和能耗,同时高液气比还会使吸收塔内压力损失增大,增加风机能耗。而且提高液气比之后,有一部分液滴由于液滴直径较小而被烟气带走,随着液气比的继续增大,被烟气带走的液滴的比例就会迅速增加,结果使得烟气带水现象非常严重,这样一方面会加重后面烟道和设备的腐蚀;二是为防止出现冒白烟的现象,不得不将喷淋塔处理后的烟气加热到较高的温度,既浪费了大量的热量,又使得喷淋塔的运行工况不经济。因此,应寻找降低液气比的途径。

当向系统中添加醋酸时,达到相同的脱硫率,对 2 种烟气脱硫工艺所需的液气比进行比较可以看出,采用粗颗粒石灰石并同时添加醋酸进行烟气脱硫所需的液气比远小于只采用小于 300 目石灰石进行脱硫需要的液气比。因此,对于传统石灰石脱硫老厂的改造而言,采用新工艺不仅不改动原工艺流程,节省改造费用,而且改造后还可以节省运行费用。

2.3 空速对脱硫率的影响

烟气流速对吸收塔投资、除雾器性能以及运行费用都具有非常重要的影响。固定 pH 为 5.0,液气比为 11,改变气体流量,以考察液空速对脱硫率的影响,并与同样实验条件下只采用小于 300 目石灰石浆液吸收时的脱硫率进行比较。结果如图 4 所示。



1—80~100 目石灰石, 10 mol/L HAc;

2—小于 300 目石灰石, 无 HAc

$C_{\text{HAc}} = 10 \text{ mmol/L}$, $T = 50^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5$, $C_{\text{SO}_2} = (1\ 000 \sim 1\ 100) \times$

10^{-6} , $C_{\text{CaCO}_3} = 0.05\%$, $n = 350 \text{ r/min}$, $L/G = 11 \text{ L/m}^3$

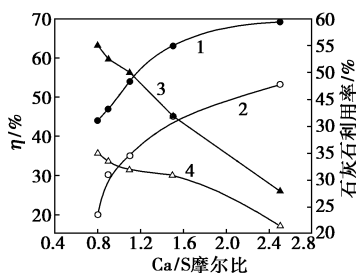
图 4 气速对脱硫率的影响

从图4可以看出,随气速的增加脱硫率减小。当气速大于3 m/s时,再继续增加气速,脱硫减小趋势减慢。塔内气速对脱硫率有3方面的影响:一是增大气速,可以提高气液两相相对运动速度,降低烟气与液滴之间膜的厚度,提高传质效率;二是气速增大使气液接触时间缩短,脱硫率可能下降;三是随气速增大,气体可能带走一部分直径较小的液滴,造成吸收反应液滴总比表面积减小,阻碍气体的吸收。因此,气速对脱硫率的影响主要看这3个方面中哪几个方面是主要的,影响更显著。从图4可知,后2个方面对脱硫率的影响显著。虽然增大气速可以减小塔径、节省投资,但过高的气速不仅会降低喷淋塔的脱硫率,而且会造成烟气带水现象严重,因此,应选择合适的气速。

另外,当向系统中添加醋酸时,要达到相同的脱硫率,对2种烟气脱硫工艺所需的气速进行比较可以看出,采用粗颗粒石灰石并同时添加醋酸进行烟气脱硫所需的气速小于只采用小于300目石灰石进行脱硫所需的气速。因此,采用新的烟气脱硫工艺代替传统石灰石烟气脱硫工艺,可以减小风机的负荷,节省运行成本。

2.4 钙硫比对脱硫率的影响

钙硫比(Ca/S)是指喷入吸收剂量与吸收SO₂量的摩尔比,它反映单位时间内吸收剂原料的供给量,通常以浆液中吸收剂浓度作为衡量度量^[18]。本实验固定液气比为11 L/m³,改变浆液浓度,以考察液钙硫比对脱硫率的影响,并与同样实验条件下只采用小于300目石灰石浆液吸收时的脱硫率作比较。结果如图5所示。



1—80~100目石灰石,10 mol/L HAc时的脱硫率;2—80~100目石灰石,有HAc时石灰石利用率;3—小于300目石灰石脱硫率;4—小于300目石灰石利用率

$C_{\text{HAc}} = 10 \text{ mmol/L}$, $T = 50^\circ\text{C}$, $G = 20 \text{ m}^3/\text{h}$, $C_{\text{SO}_2} = (1000 - 100) \times$

10^{-6} , $C_{\text{CaCO}_3} = 0.05\%$, $n = 350 \text{ r/min}$, $L/G = 11 \text{ L/m}^3$

图5 钙硫比对脱硫率的影响

从图5可以看出,脱硫率随钙硫比的增大而增加,但石灰石的利用率随钙硫比的增大而减小。在

保持持液量(气液比)不变的情况下,Ca/S摩尔比增大,注入吸收塔浆液浓度增大,浆液中固含量增大,液固比表面积增大,石灰石溶解速率增大,吸收速率增大,脱硫率增大。但是,由于石灰石的溶解度较低,其浓度增加将会引起石灰石浆液的过饱和和凝聚,使得石灰石的利用率降低,这将严重影响石膏的质量。一般要求石膏中石灰石的含量不能超过0.3%。因此,在实际烟气脱硫工程中,钙硫比不能太高,否则一方面会增加脱硫运行成本,另一方面会降低石膏的质量。

另外,在达到相同脱硫率情况下,比较2种工艺需要的Ca/S摩尔比可以看出,采用粗颗粒石灰石并同时添加醋酸进行烟气脱硫所需的Ca/S摩尔比小于只采用小于300目石灰石进行脱硫所需的Ca/S摩尔比。因此,采用新的烟气脱硫工艺代替传统石灰石烟气脱硫工艺,可以节省石灰石的用量,节省运行成本,而且可以提高石膏的质量。

3 结论

(1)在小试实验喷淋塔中对比研究了粗颗粒石灰石(80~100目)并同时添加醋酸工艺脱硫率与只采用小于300目石灰石进行脱硫的脱硫率,结果表明当系统含5 mmol/L醋酸时,其SO₂去除率就达到传统的采用小于300目石灰石吸收SO₂的去除率。这表明在喷淋塔内用粗颗粒石灰石并同时添加醋酸代替传统石灰石烟气脱硫是可行的。因此运用该新工艺对传统石灰石烟气脱硫老厂进行改造时,可以保证原工艺流程不动,这样可以节省改造费用。

(2)考察了添加醋酸量、液气比、气速、钙硫摩尔比等操作因素对新工艺脱硫率的影响。新工艺脱硫率随添加醋酸量、液气比、钙硫比的增加而增加,随气速的减小而增加。

(3)在吸收喷淋塔中对比考察了各操作因素对2种脱硫率的影响,结果表明,在同样的操作条件下,新工艺的脱硫率均大于传统石灰石的脱硫率;要达到相同的脱硫率新工艺所需要的液气比、钙硫比均小于传统工艺,需要的气速高于传统工艺。因此,采用粗颗粒石灰石并同时添加醋酸新工艺改造传统工艺可以降低投资成本以及运行成本。

参考文献

- [1] 肖文德,吴志泉.二氧化硫脱除与回收[M].北京:化学工业出版社,2002.

(下转第77页)

于釜壁温度高,会使部分引发剂提前分解引发聚合反应,生成微量小分子聚合物,对树脂质量可能有一定影响。而热加料工艺是同时加入热水与单体,由计算机自动控制进水温度,加料后釜温比反应温度略高,再加分散剂并调整釜温至反应温度,最后加引发剂进行聚合反应。此举既消除了30 m³聚合釜升温之弊端,又缩短了进料辅助时间,降低了能耗。

1.3 助剂溶剂化

在全自动生产装置中,聚合反应所用助剂均配制成一定浓度的溶液或乳化液。加料时在计算机控制下,由泵进行密闭入料,采用电子称或质量流量计进行计量,加料精度高,产品重现性好。

1.4 反应中注水工艺

70 m³聚合釜投料时水油比约为1.2,远低于30 m³聚合釜的水油质量比1.7。故进料时氯乙烯单体(VCM)投料量相对较大,提高了单釜的产能。在聚合反应中,随着VCM转化成PVC树脂,釜内物料体积会发生收缩,体系黏度增大,有效传热面积下降。该装置在聚合反应中途采用注水工艺,用高压注水泵将软水不断注入釜中,由质量流量计与调节阀控制注水速度,使体系收缩量与注入水体积相抵消,维持体系正常反应。

1.5 回收汽提技术

聚合反应结束时仍有20%未反应单体,该装置采用2个串联的100 m³出料槽对该单体进行回收。此方法使后一个槽即汽提塔供料槽压力相对较低且稳定,有利于汽提塔操作工况的稳定。未反应单体经出料槽至回收装置进行加压冷凝备用,不再排至氯乙烯气柜,减少了对氯乙烯压缩与精馏操作的干扰。汽提塔采用北京化二股份有限公司技术,使用无堰筛板塔,脱吸效果好,蒸汽消耗低,操作稳定。螺旋板换热器的使用提高了入塔浆料温度,同时降

低了出塔浆料温度,防止浆料因长时间过热而部分分解。采用该工艺技术,实现了单体密闭回收,单体流失显著减少。

1.6 气流旋风干燥技术

PVC浆料的干燥采用高效节能的气流-旋风干燥工艺。PVC浆料由卧式刮刀卸料离心机脱水,滤饼含水质量分数为15%~18%,首先在气流干燥管中进行高温闪蒸,去除大部分水,再较长时间低温旋风干燥,去除树脂内部水分,使成品树脂含水量控制在0.2%~0.4%。该工艺设计合理,控制简便,质量稳定。

2 设备配置

70 m³聚合釜生产装置采用的均是国产化设备。主要设备经过国内研究者对国外引进技术的消化吸收,以及几年来不断创新改进,已能满足大型生产装置需要。

2.1 聚合釜

70 m³聚合釜设计压力为2.06 MPa,采用螺旋半管型夹套与4根内冷挡板移热,换热能力好。搅拌型式为底伸式二层三叶后掠式搅拌器,转速为98 r/min,具有良好的剪切与循环作用。机封为双端面机械密封,使用寿命可达8 000 h。釜顶有对称排列的自动喷淋涂布装置,采用优异的防粘釜剂,可连续生产600釜不清釜。完全能满足粉状PVC树脂的生产需要,单釜生产能力达2万 t/a。

2.2 出料槽

出料槽为100 m³受压槽,出料时可受压至0.8 MPa,有利于聚合釜迅速出料。该槽采用底搅拌,搅拌转速为50 r/min,搅拌斜桨上有平衡圈,稳定性好。搅拌底部有机封注水,可有效防止树脂沉降和研磨物产生。该设备运行稳定,故障率低。

(上接第75页)

[2] 刘盛余,张启云,肖文德.湿法烟气脱硫中有机酸添加剂对石灰石的促溶作用[J].华东理工大学学报:自然科学版,2005(4):122-125.

[3] Hirofumi Kikkawa, Takanori Nakamoto. New wet FGD process using granular limestone[J]. Ind Eng Chem Res, 2002, 41: 3028-3036.

[4] Mobley J D, Cassidy M. Organic acids can enhance wet limestone flue gas scrubbing[J]. Power Engineering, 1986, 24(6): 32-35.

[5] Mobley David, Chang C S. The adipic acid enhances limestone flue gas desulfurization process: An assessment[J]. Journal of the Air Pollution Control Association, 1981, 31(12): 1249-1253.

[6] Chang C S, Mobley J D. Testing and commercialization of byproduct dibasic acid as buffer additives for limestone flue gas desulfurization

systems[J]. Journal of the Air Pollution Control Association, 1983, 33(10): 955-962.

[7] Rochelle Gary T, Weems William. Buffer additives for lime/limestone slurry scrubbing [A]. Washington D C: American Chemical Society Press, 1982.

[8] 刘盛余,刘晓飞,肖文德.添加有机酸强化粗颗粒石灰石烟气脱硫[J].化工学报,2006,57(4):927-931.

[9] Liu Shengyu, Xiao Wende. Modeling and simulation of a bubbling SO₂ absorber with granular limestone slurry and the organic acid additive [J]. Chemical Engineering & Technology, 2006, 29(10): 1167-1173.

[10] Liu Shengyu, Xiao Wende. New wet flue gas desulfurization process using granular limestone and organic acid additives[J]. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2006, 16: A4. ■