

# 添加剂强化石灰石/石灰 FGD 过程的某些浆液特性

孙文寿<sup>1</sup>, 吴忠标<sup>2</sup>, 李悦<sup>1</sup>, 谭天恩<sup>2</sup>

(1. 青岛大学 环境科学与工程系, 山东 青岛 266071; 2. 浙江大学 环境工程系, 浙江 杭州 310027)

**摘要:** 测定了不同浓度不同添加剂强化下的石灰石烟气脱硫浆液的固相沉降时间、上清液密度及滤饼固含量, 实验结果表明: 使用添加剂时, 实验条件下滤饼固含量有所下降, 但影响不大; 浆液固相沉降时间的不同, 可能与浆液中亚硫酸钙固相产物的含量及晶粒大小和晶型不同有关; 添加剂不同, 上清液密度也有差异。镁强化石灰脱硫浆液, 沉降过程可分为快速沉降和慢速沉降两阶段; 固相中亚硫酸钙的含量高则沉降速率较慢; 与非强化石灰脱硫过程相比, 滤饼固含量稍低。脱硫实验同时表明, 使用添加剂有利于抑制设备结垢。

**关键词:** 烟气脱硫; 添加剂; 石灰石; 石灰; 浆液; 脱水; 二氧化硫

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 1001-6929(2003)04-0050-03

## Certain Characteristics of Additive-Enhanced Limestone/Lime FGD Slurries

SUN Wen-shou<sup>1</sup>, WU Zhong-biao<sup>2</sup>, LI Yue<sup>1</sup>, TAN Tian-en<sup>2</sup>

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China;

2. Department of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** For additive-enhanced limestone flue gas desulfurization (FGD) process, the slurry solids settling time, supernate density and filter cake solids content were measured at different additives and different concentrations. The experimental results showed that when additives were used, the filter cake solids content decreased, but no significant effects were obtained under the experiment conditions; the differences of slurry settling time had relation to the difference of the calcium sulfite solid product content and crystal size and form; the supernate densities also varied with different additives. For magnesium-enhanced lime FGD process, the slurry solids settling process could be divided into rapid period and slow period; the settling rate decreased as the calcium sulfite content increased in the solid phase; the filter cake solids content was slightly lower in comparison with that of lime process without magnesium sulfate. Desulfurization tests showed that using additives could also abate scaling in the equipment.

**Key words:** flue gas desulfurization; additive; limestone; lime; slurry; dewatering; sulfur dioxide

湿式烟气脱硫 (FGD) 后的浆液一般需进行稠化、过滤或离心分离等后续处理过程, 液相循环再用, 脱硫渣需进一步处理, 固相脱水性能对此过程有重要影响。在湿式石灰石/石灰 FGD 过程中使用添加剂可促进石灰石/石灰的溶解, 改善传质性能, 有效提高脱硫率<sup>[1-5]</sup>, 而添加剂也会对脱硫浆液的物理特性产生影响。目前, 有关添加剂强化下的脱硫浆液特性研究报道很少, 实际工艺设计时缺乏参考数据。笔者拟研究测定硫酸镁、硫酸钠、腐殖酸钠以及黑液强化下的石灰石脱硫浆液的固相沉降时间、上清液密度及滤饼固含量; 对镁强化石灰 FGD 过程, 测定浆液固相沉降速率和滤饼固含量, 并对实验结果进行分析对比; 分析添加剂抑制设备结垢的作用。

## 1 实验方法

脱硫浆液为常温常压下旋流板塔脱硫实验后所得, 各添加剂浓度据其对脱硫率的影响规律选定<sup>[4-5]</sup>。添加剂强化石灰石脱硫时的操作 pH 值为 5.5, 浆液石灰石含量为 3.4%。

固含量的测定是先对浆液沉渣进行真空抽滤, 然后将所得滤饼放入烘箱中, 在温度不大于 100℃ (96~98℃) 的条件下干燥至质量不变为止, 固含量 ( $a_s$ ) 计算公式:

$$a_s = (w_s - w_c) / (w_0 - w_c)$$

式中,  $w_s$  为干燥后样品质量, g;  $w_c$  为称量瓶质量, g;  $w_0$  为样品初始 (烘干前) 质量, g。

对添加剂强化石灰石脱硫浆液, 采用 50 mL 的量筒进行沉降实验时, 实验条件下所得浆液沉降时浓、稀相界面难以辨认, 但沉降过程中, 量筒底部的沉渣高度不断增高, 沉降时间即指量筒底部沉渣高度达到基本不变时的时间, 通过比较沉降时间的大小可估计沉降速率的相对快慢。

脱硫浆液经充分澄清后所得上层清液的密度以密度计测量。

收稿日期: 2002-11-08

基金项目: 国家“九五”重点科技攻关课题 (96-910-01-02S-04); 青岛大学博士启动基金资助项目; 青岛大学科研基金资助项目 (2001)

作者简介: 孙文寿 (1961-), 男, 山东栖霞人, 副教授, 博士。

## 2 结果与讨论

### 2.1 添加剂强化石灰石脱硫浆液物理特性

#### 2.1.1 固含量

为减少添加剂和脱硫剂的损失,降低水耗,滤饼固含量越高越好。不同添加剂强化下的石灰石脱硫浆液滤饼固含量( $a_s$ )测定结果列于表 1~5。因黑液和腐殖酸钠分子量不很确定,故添加剂含量采用质量浓度来表示。说明:表 1~5 中添加剂浓度为 0 时的固含量即为单用石灰石脱硫时的情况;表 5 中的硫酸镁浓度则是在已添加腐殖酸钠(腐钠)的情况下逐次添加的<sup>[4]</sup>。从表 1~5 可看出,实验条件下,添加黑液时随着黑液质量浓度的增加滤饼固含量下降的趋势较明显,无机添加剂强化时固含量亦有所下降,但影响不甚大。

表 1 硫酸镁强化石灰石法滤饼固含量

Table 1 Soilds content of the filter cake of magnesium-enhanced limestone FGD system

$C(\text{MgSO}_4)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0	0.05	0.10	0.40
$a_s/\%$	77	76	78	75

表 2 硫酸钠强化石灰石法滤饼固含量

Table 2 Soilds content of the filter cake of sodium-enhanced limestone FGD system

$C(\text{Na}_2\text{SO}_4)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0	0.05	0.10	0.30
$a_s/\%$	77	76	74	76

表 3 腐殖酸钠强化石灰石法滤饼固含量

Table 3 Soilds content of the filter cake of sodium humate-enhanced limestone FGD system

$\rho(\text{腐钠})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	0	1.0	1.5	2.0
$a_s/\%$	77	78	76	77

注: $\rho(\text{腐钠})$ 表示钠的质量浓度。

表 4 黑液强化石灰石法滤饼固含量

Table 4 Soilds content of the filter cake of black-liquor-enhanced limestone FGD system

$\rho(\text{黑液})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	0	1	2
$a_s/\%$	77	72	71

表 5 混合添加剂强化石灰石法滤饼固含量

Table 5 Soilds content of the filter cake of mixed-additives-enhanced limestone FGD system

$C(\text{MgSO}_4)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0	0.05	0.1	0.2
$a_s/\%$	76	77	77	78

注:实验是在已添加  $\rho(\text{腐钠})$  为 1.5 g/L 的情况下进行的。

#### 2.1.2 沉降时间

浆液固相沉降速率快,对液固分离有利,故沉降时间越短越好。沉降时间( $t$ )的实验结果列于表 6~10。

表 6 硫酸镁强化石灰石法浆液沉降时间

Table 6 Soilds settling time of magnesium-enhanced limestone FGD system

$C(\text{MgSO}_4)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0	0.05	0.10	0.20	0.30
$t/\text{min}$	8.5	15.2	16.9	15.0	15.0

表 7 硫酸钠强化石灰石法浆液沉降时间

Table 7 Soilds settling time of sodium-enhanced limestone FGD system

$C(\text{Na}_2\text{SO}_4)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0	0.1	0.2	0.3
$t/\text{min}$	8.5	18.0	18.0	18.0

表 8 腐殖酸钠强化石灰石法浆液沉降时间

Table 8 Soilds settling time of sodium humate-enhanced limestone FGD system

$\rho(\text{腐钠})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	0	1.0	1.5	2.0
$t/\text{min}$	8.5	13.9	13.8	13.8

表 9 黑液强化石灰石法浆液沉降时间

Table 9 Soilds settling time of black-liquor-enhanced limestone FGD system

$\rho(\text{黑液})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	0	1	2	4
$t/\text{min}$	8.5	24.0	28.0	35.0

表 10 混合添加剂强化石灰石法浆液沉降时间

Table 10 Soilds settling time of mixed-additives-enhanced limestone FGD system

$C(\text{MgSO}_4)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0	0.05	0.10	0.30
$t/\text{min}$	8.5	13.4	12.3	13.0

注:浆液中均已添加  $\rho(\text{腐钠})$  为 1.5 g/L 的腐殖酸钠。

从表 6~10 可看出,添加剂强化时的沉降时间比非强化时短。分析其原因可能为:①除黑液外,使用添加剂时,脱硫率和石灰石利用率得到有效提高<sup>[2,4]</sup>,浆液中固相亚硫酸钙半水合物的含量增大;②在有添加剂存在时,脱硫所得固相产物的晶粒大小和晶型会有所不同,其沉降速率会受影响。黑液对沉降时间的明显影响亦与黑液中所含杂质有关,实验观察到,黑液强化时,脱硫浆液经沉淀所得上层“清液”很难达到非强化或其他 3 种添加剂强化时所得清液的透明度。

#### 2.1.3 上清液密度

实验测定了脱硫后浆液经充分澄清后所得上层清液的密度  $\rho$ ,结果列于表 11~15,表 11~15 中的密度均为 15℃ 时的值。

从表 11~15 可看出,2 种有机添加剂的浓度对上层清液密度的影响很小,而硫酸镁、硫酸钠的浓度对密度影响较大,这显然与无机添加剂的添加量有关。这同时也说明上层清液密度的变化主要由添加剂本身引起,而脱硫产物的影响甚微小。

表 11 硫酸镁强化石灰石法上清液密度

Table 11 Supernate density of magnesium-enhanced limestone FGD system

$C(\text{MgSO}_4)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40
$\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	1 004	1 012	1 017	1 026	1 038	1 051

表 12 硫酸钠强化石灰石法上清液密度

Table 12 Supernate density of sodium-enhanced limestone FGD system

$C(\text{Na}_2\text{SO}_4)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0	0.1	0.2	0.3
$\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	1 004	1 016	1 028	1 039

表 13 腐殖酸钠强化石灰石法上清液密度

Table 13 Supernate density of sodium humate-enhanced limestone FGD system

$\alpha(\text{腐钠})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	0	0.5	1.5	2.0
$\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	1 004	1 005	1 006	1 006

表 14 黑液强化石灰石法上清液密度

Table 14 Supernate density of black-liquor enhanced limestone FGD system

$\alpha(\text{黑液})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	0	0.5	2.0
$\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	1 004	1 006	1 006

表 15 混合添加剂强化石灰石法上清液密度

Table 15 Supernate density of mixed additives-enhanced limestone FGD system

$C(\text{MgSO}_4)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0	0.025	0.100	0.200	0.300
$\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	1 006	1 009	1 018	1 030	1 043

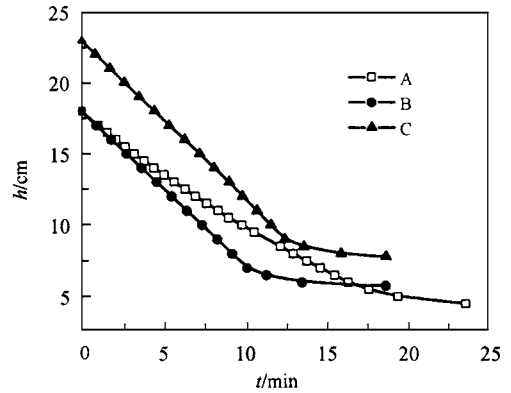
注:浆液中均已添加  $\alpha(\text{腐钠})$  为 1.5 g/L 的腐殖酸钠。

## 2.2 镁强化石灰脱硫浆液物理特性

作为湿式石灰石脱硫过程的添加剂,硫酸镁是上述 4 种添加剂中提高脱硫率幅度最大的一种<sup>[4]</sup>;以其作为石灰脱硫过程的添加剂,亦能有效提高脱硫率<sup>[5]</sup>。故笔者也测定了镁强化石灰脱硫浆液的沉降速率和滤饼固含量。

### 2.2.1 沉降曲线

实验条件下,镁强化石灰脱硫所得浆液沉降时有较明显的浓稀相界面,这与镁强化石灰石时的情况不同。取浆液于量筒中,记录不同时间( $t$ )的浓稀相界面高度( $h$ )可得沉降曲线。硫酸镁添加浓度为 0.27 mol/L 时的沉降曲线如图 1 所示。图 1 中曲线 A 是在 50 mL 量筒中测得的,对应的浆液为间歇脱硫所得,浆液初始石灰含量为 1.4%,脱硫过程中不补充石灰,脱硫结束瞬间所对应的浆液 pH 值约为 3.6,此时浆液中的石灰已消耗完,固相主要成分为亚硫酸钙半水合物。曲线 B 和 C 对应同一种浆液,但分别是在 50 和 100 mL 量筒中测得的。所对应的浆液在脱硫过程中不断补充石灰以保证 pH 值在 6.5 左右,沉降实验时所对应的固相总含量为 4.9%,与工业实际情况相近。



注:硫酸镁的添加浓度为 0.27 mol/L

图 1 镁强化石灰脱硫浆液固相沉降曲线

Fig.1 Solids settling curves of magnesium-enhanced lime FGD slurries

从图 1 可以看出,沉降过程可大体分为两阶段,即快速沉降阶段和慢速沉降阶段。比较曲线 B 和曲线 C 可知,以不同体积量筒测得的沉降曲线是相似的,区别在于 100 mL 的量筒沉降高度大,达到慢速沉降阶段所需的时间较长。开始沉降的前 10 min 左右沉降速率变化不大,故以此时间计算沉降速率。曲线 A 对应的浆液固相沉降速率为 0.81 cm/min,曲线 B 和曲线 C 对应的浆液固相沉降速率则为 1.1 cm/min,说明当固相中亚硫酸钙含量高时,沉降速率相应地低,这与多次实验观察循环槽浆液的沉降情况相符。

### 2.2.2 固含量

脱硫浆液滤饼固含量的测试结果为:单用石灰脱硫时固含量为 64.2%,而添加 0.27 mol/L 硫酸镁强化时固含量为 63.5%,稍有下降,幅度很小。与表 1~5 中以石灰石为脱硫剂时的固含量相比,以石灰为脱硫剂时滤饼固含量要低。这与石灰的利用率较高,相应固相中的亚硫酸钙含量较高有关。

## 2.3 添加剂的抑垢作用

脱硫实验时观察到,石灰石/石灰 FGD 过程中使用添加剂有利于抑制设备结垢。在文献[4]的实验条件下,非强化脱硫实验时,循环槽壁面有薄垢生成,而添加剂强化时则未见此现象。在三口烧瓶进行石灰石和镁强化石灰石小时发现,有镁强化时插入浆液的通气管出口端的内壁虽亦有垢层形成,但比单用石灰石时形成的垢物要少,且松散得多,很易去除。说明添加剂既具有抑垢的作用,又能改变垢物的晶型,使其易于去除。分析认为,加入添加剂后,脱硫化学反应过程与非强化时不尽相同<sup>[4-5]</sup>,浆液的 pH 值得到缓冲,避免了亚硫酸钙或硫酸钙的迅速过饱和,从而起到抑垢的作用。

## 3 结论

a. 对石灰石 FGD 过程,实验条件下,使用添加剂时滤饼固含量有所下降,但影响不大;脱硫后浆液固相沉降时间的不同与浆液中亚硫酸钙固相产物的含量及晶粒大小和晶型有关;上清液密度的差异主要由添加剂本身引起,脱硫产物的影响很小。

(下转第 57 页)

(上接第 52 页)

b. 对镁强化石灰脱硫浆液, 实验条件下, 沉降过程可分为快速沉降和慢速沉降两阶段; 固相中亚硫酸钙含量高则沉降速率较慢; 滤饼固含量比非强化过程的稍低, 但影响不大。

c. 使用添加剂有利于抑制设备结垢。

## 参考文献:

[ 1 ] 孙文寿, 吴忠标, 谭天恩. 烟气脱硫过程中添加剂对石灰石的促溶作用[ J ]. 中国环境科学, 2002, 22( 4 ): 305 - 308 .

[ 2 ] 孙文寿, 吴忠标, 谭天恩. 硫酸镁对湿式石灰石烟气脱硫过程的影响研究[ J ]. 环境科学学报, 2002, 22( 5 ): 620 - 624 .

[ 3 ] 孙文寿, 吴忠标, 李悦, 等. 旋流板塔钠强化石灰石湿式烟气脱硫研究[ J ]. 环境科学, 2002, 23( 5 ): 105 - 108 .

[ 4 ] 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 .

[ 5 ] 孙文寿, 吴忠标, 谭天恩. 旋流板塔镁强化石灰脱硫过程研究[ J ]. 环境科学, 2001, 22( 3 ): 104 - 107 .