

# 不同脱硫剂和脱硫添加剂 在文丘里洗涤器上脱硫性能的研究

侯家涛, 王丰, 于燕

(中国石油大港油田公司电力公司, 天津大港 300280)

**摘要:**根据单管文丘里洗涤器,设计搭建了多管文丘里洗涤器实验装置,进行冷态脱硫实验研究。分别考察了氢氧化钠和氢氧化钙的脱硫效果,得到了最佳操作工况。为提高脱硫效果,研究了不同有机添加剂和无机添加剂对脱硫效果的促进作用。结果表明,氢氧化钠的脱硫效果要强于氢氧化钙的脱硫效果,各种添加剂均可不同程度的提高脱硫效率。实验结果可为多管文丘里洗涤器的优化设计和放大应用提供参考。

**关键词:**文丘里;脱硫;添加剂;效率

中图分类号:X703.1

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2011)04-0033-05

## STUDY ON FLUE GAS DESULFURIZATION PERFORMANCE OF MULTI-VENTURI SCRUBBER USING DIFFERENT DESULFURIZERS AND ADDITIVES

HOU Jia-tao, WANG Feng, YU Yan

(Power Company, Dagang Oilfield Company, PetroChina, Dagang, Tianjin 300280, China)

**Abstract:** Based on single venturi scrubber, multi-venturi experimental setup were designed and built to conduct desulphuring experiment at normal temperature. SO<sub>2</sub> removal efficiency of sodium hydroxide and calcium hydroxide were researched to find out optimum operating conditions. Aiming to enhance the SO<sub>2</sub> removal efficiency, several organic additives and inorganic additives were chose and used. The experimental results indicated that desulphuring effect of sodium hydroxide is better than that of calcium hydroxide and different additives could improve SO<sub>2</sub> removal efficiency at different level. Experimental results could offer references on multi-venturi scrubber's optimum design and application.

**Keywords:** venturi; desulphurization; additive; efficiency

文丘里洗涤器在我国早期中小型电站锅炉以及各类大型耗能企业的蒸汽锅炉中应用广泛<sup>[1]</sup>,它结构简单,除尘效率高,不易堵塞,用于捕集极细粉尘时相对能量消耗比其它类型的洗涤器低。以文丘里为洗涤器,研发集除尘脱硫一体化工艺,符合企业的经济承受能力和我国可持续发展的战略。但是,使用单一脱硫剂时,文丘里洗涤器的脱硫率不高。众多研究表明<sup>[2-3]</sup>,加入一定比例的脱硫

添加剂可以提高脱硫剂的利用率,改善脱硫效果,同时还能减缓结垢速率,提高系统的稳定性,进而降低运行费用。本文考察了不同脱硫剂在文丘里洗涤器上的适用性及各种添加剂对脱硫效果的促进作用,为我国烟气脱硫工艺的优化和改造提供参考。

### 1 实验流程及主要设备

#### 1.1 实验流程

图 1 为本实验的工艺流程图。实验装置主要包括四管文丘里、离心送风机、溶液泵、旋流气液

分离器和雾化喷嘴等几部分。

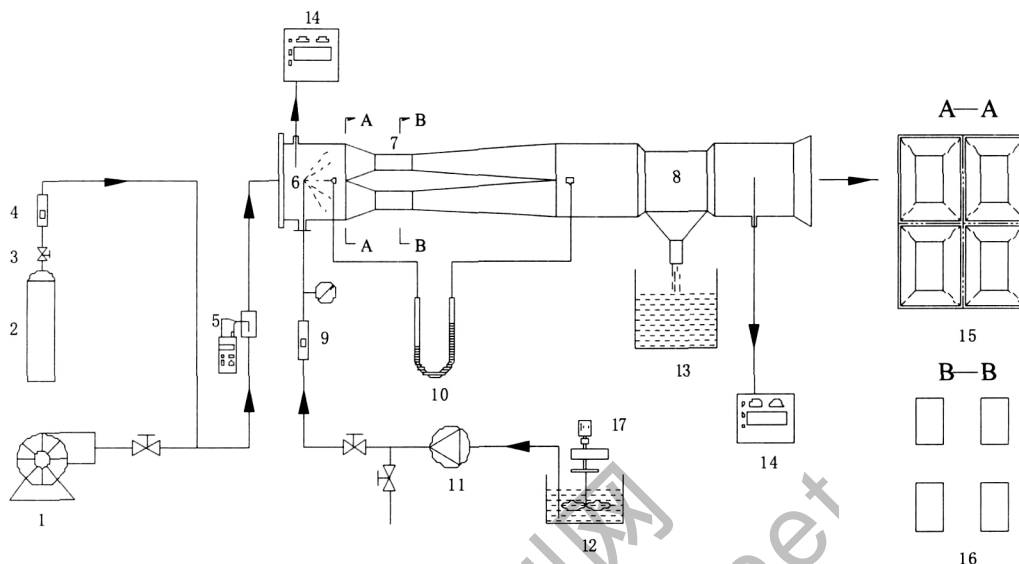


图 1 多管文丘里洗涤器脱硫实验流程简图

1.离心送风机;2.SO<sub>2</sub>钢瓶;3.减压阀;4.气体转子流量计;5.毕托管及微压计;6.雾化喷嘴;7.四管文丘里;8.气液旋流分离器;9.液体转子流量计;10.U形管压力计;11.溶液泵;12.脱硫浆液槽;13.废液槽;14.SAE-19型烟气分析仪;15.文丘里总管制面图;16.文丘里喉管制面图;17.搅拌器。

## 1.2 主要实验设备

多管文丘里,材质为 304 不锈钢,由四个结构相同的方形小文丘里管并联而成,单个文丘里管的几何尺寸见表 1。

表 1 单个文丘里管具体几何尺寸

喉管截面 /mm <sup>2</sup>	收缩角 /度	扩散角 /度	喉管长度 /mm	收缩段 长度/mm	扩散段 长度/mm
50×30	28	7	80	70	285

脱硫喷嘴为螺旋喷嘴 (CAPJT), 流量范围 7.6 l/min~46 l/min, 喷雾角 90 度, 喷雾区域呈同心轴实心锥状; 烟气分析仪实验采用德国 MRU 公司的 SAE-19 型在线气体分析仪, 可以检测 SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、CO<sub>2</sub>、CO 等成分, 气体浓度以 ppm 和 mg/m<sup>3</sup> 两种单位显示; 旋流气液分离器为轴流导叶式气液旋流分离器, 由 12 片扇形叶片组成, 叶片倾角 45 度, 脱水筒直径 175 mm; 模拟烟气流速使用 MRU-DM9100 型毕托管和补偿式电子微压计测量。

## 2 实验设计

以工业应用的钠钙双碱法和石灰/石灰石法烟气脱硫工艺为基础, 选用 NaOH 和 Ca(OH)<sub>2</sub> 为脱硫剂, 比较两种脱硫剂的脱硫效果。脱硫剂一: NaOH 分析纯, 含量不小于 96.0%; 脱硫剂二: Ca(OH)<sub>2</sub> 分

表 2 各种脱硫添加剂

添加剂	硫酸钠	硫酸镁	氯化钙	甲酸	己二酸	乙酸
含量/%	≥97	≥99	≥96	≥88	≥99.5	≥99.5

析纯, 含量不小于 95.0%, 平均粒径 2.96 μm。实验用烟气为空气和二氧化硫配置的模拟烟气。为改善脱硫性能, 可以使用脱硫添加剂, 实验选择三种无机添加剂和三种有机添加剂, 具体见表 2, 分别由国药集团化学试剂有限公司和扬州沪宝化学试剂有限公司出品。

具体实验条件安排如下: Ca(OH)<sub>2</sub> 及 NaOH 溶液浓度为 C=0~0.06 mol/l、喉口气速 ut=30~50 m/s、液气比 L=0.5~1.3 l/m<sup>3</sup>、入口 SO<sub>2</sub> 浓度 cin=550~1 750 mg/m<sup>3</sup>。无机添加剂浓度 0~0.1 mol/l、有机添加剂浓度 0~1.3 g/l。

## 3 实验结果及分析

### 3.1 脱硫剂溶液浓度对脱硫效率的影响

实验结果如图 2 所示。

由图 2 分析知, 当脱硫剂为 NaOH 时, 随吸收液浓度的增加, 脱硫效率呈上升趋势。浓度较低时, 脱硫效率随浓度的增大上升十分明显。当吸收液浓度增加逐渐接近吸收烟气中 SO<sub>2</sub> 所必需的理论浓度时, 脱硫效率增幅相对减缓, 当浓度大于 0.045 mol/l 后, 效率增加曲线渐趋平坦。继续增大

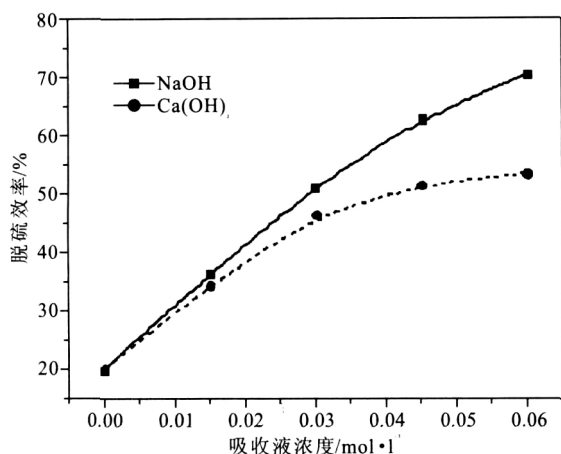


图 2 吸收液浓度对脱硫效率的影响

$u=45\text{m/s}$ ;  $L=0.9\text{l/m}^3$ ;  $c_{in}=1\ 150\text{mg/m}^3$

吸收液浓度,浓度对脱硫效率的提高越来越小,发一 一味的加大浓度非但不会明显提高脱硫效率,反而降低脱硫经济性。当脱硫剂为  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  时,随钙硫比的增加,脱硫效率的增幅也在减缓,且这种减缓明显大于  $\text{NaOH}$  的减缓。因  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶解度很低,增大  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  供给量会造成浆液浓度过高,发生凝聚现象,实验时发现当浓度大于  $0.06\text{mol/l}$  后,浆液中有明显的絮状物出现。脱硫产物是难以溶解的亚硫酸钙和硫酸钙,这也是导致脱硫效率偏低的原因。

### 3.2 液气比对脱硫效率的影响

实验结果如图 3 所示。

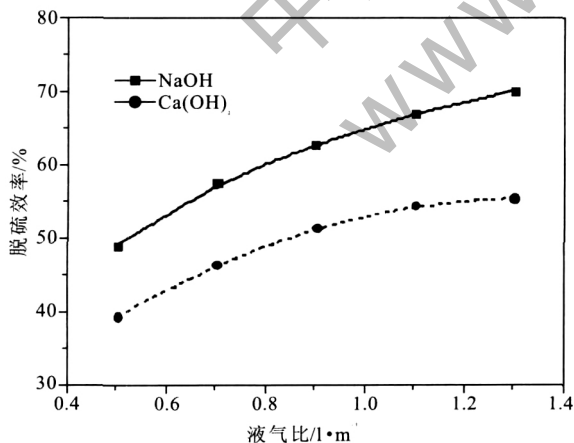


图 3 液气比对脱硫效率的影响

$C=0.045\text{mol/l}$ ;  $u=45\text{m/s}$ ;  $c_{in}=1\ 150\text{mg/m}^3$

由图 3 知,随液气比增加,两种脱硫剂的脱硫效率都呈增长趋势。这是因为增加液气比等于增加了吸收液的流量,有更多的脱硫剂与  $\text{SO}_2$  进行反应。另一方面,液气比的增加,使得更多的吸收液在喉口被雾化,增大了液气有效接触面积,也促

进了  $\text{SO}_2$  脱除率。继续增加液气比,脱硫效率的增幅逐渐下降。这可能是大的液气比导致小液滴不断相互凝并成大液滴,减小了气液有效接触面积。相同液气比下的脱硫剂溶液,  $\text{NaOH}$  的脱硫效率明显高于  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的脱硫效率,并且随着液气比的增加,  $\text{NaOH}$  的脱硫优势越来越大,这是因为  $\text{NaOH}$  溶解度高,脱硫产物亚硫酸钠也易溶于水,而  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶解度非常小,当浓度大到一定程度后溶液趋于饱和,不能再溶解更多的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,脱硫产物  $\text{CaSO}_3$  也会附着在  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  表面,影响了其溶解,最终导致其脱硫效率偏低。

### 3.3 喉管气速对脱硫效率的影响

实验结果如图 4 所示。由可以看出,喉管气速较小时,气体对吸收液体的雾化效果不好,影响文丘里洗涤器内的气液有效接触面积,导致脱硫效率低。提高喉管气速后,气液发生强烈的湍动,有效的提高了气液接触面积,促进了  $\text{SO}_2$  的吸收。此外,高喉管气速还能使气膜液和膜厚度减小,增强传质,提高脱硫效率。而当喉管气速增大到一定值时—本实验为  $45\text{m/s}$ ,对吸收液的雾化效果及气液混合都到达了一个比较好的程度,再提高喉口气速对脱硫效率影响不大,过大喉口气速反而会导致液滴和气体的反应时间变短,使吸收反应时间不足,脱硫效率增长缓慢。在相同喉管气速下,  $\text{NaOH}$  溶液的脱硫效率要明显高于  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液的脱硫效率,且随气速的增加这种趋势更加显著。

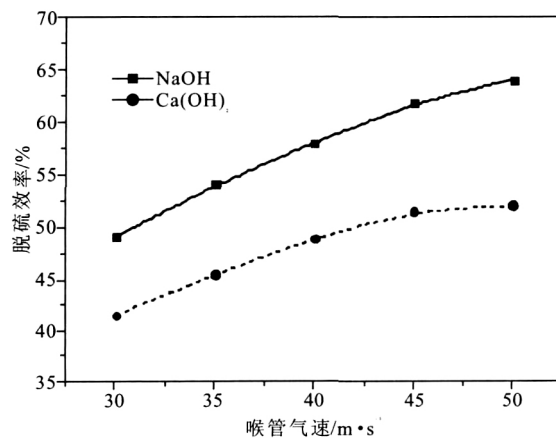


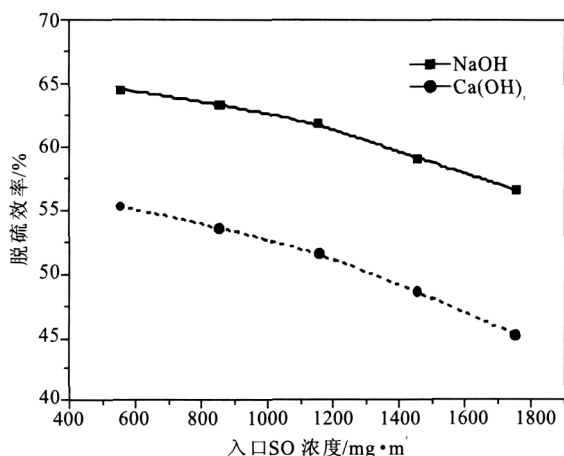
图 4 喉管气速对脱硫效率的影响

$C=0.045\text{mol/l}$ ;  $L=0.9\text{l/m}^3$ ;  $c_{in}=1\ 150\text{mg/m}^3$

### 3.4 入口 $\text{SO}_2$ 浓度对脱硫效率的影响

实验结果如图 5 所示。

由图 5 分析知,随二氧化硫初始浓度的提高两种脱硫剂的脱硫效率都呈下降趋势,且趋势基

图5 入口SO<sub>2</sub>浓度对脱硫效率的影响

$C=0.045\text{mol/l}; L=0.9\text{m}^3; ut=45\text{m/s}$

本相似。随着入口SO<sub>2</sub>浓度的提高,液滴中吸收的SO<sub>2</sub>量逐渐接近极限时,其吸收速率就会迅速下降,甚至不再吸收SO<sub>2</sub>,再增加SO<sub>2</sub>的浓度,必然会使脱硫效率呈现下降趋势。对两种不同的脱硫剂,入口SO<sub>2</sub>浓度从550 mg/m<sup>3</sup>增加到1750 mg/m<sup>3</sup>后,NaOH的脱硫效率总共下降了8%,而Ca(OH)<sub>2</sub>在相同条件下脱硫效率却下降了10.2%,下降趋势明显大于NaOH,这再次说明Ca(OH)<sub>2</sub>的脱硫效果要明显小于NaOH。

### 3.5 无机添加剂对脱硫效率的影响

实验结果如图6所示。

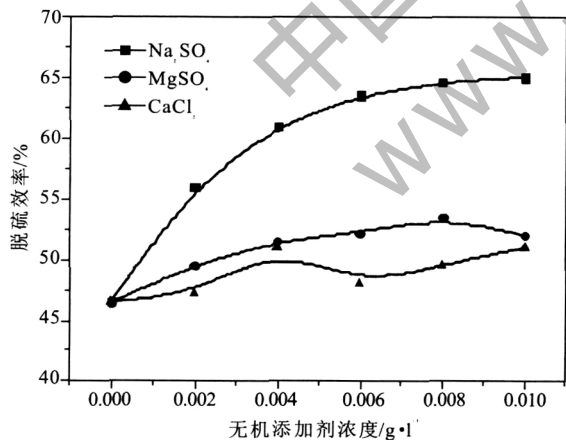


图6 无机添加剂对脱硫效率的影响

$C_{Ca}=0.03\text{mol/l}; u_t=45\text{m/s}; L=0.9\text{m}^3; cin=1\ 150\text{mg/m}^3$

由图6比较发现,三种添加剂中Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的脱硫强化作用要明显大于其他两种添加剂,在浓度较低时,随着Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>浓度的增加,脱硫效率增加迅速,且增幅明显大于其他两种添加剂。过大增加Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>浓度,脱硫效率增幅很小。这可能是由于随着Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>浓度增加,脱硫浆液中的固相产物

CaSO<sub>4</sub>增加迅速,附着在Ca(OH)<sub>2</sub>颗粒表面影响其溶解、阻碍气液传质。

添加MgSO<sub>4</sub>后致使脱硫率提高,中性离子对MgSO<sub>3</sub>起了关键作用。文献<sup>[4]</sup>指出脱硫过程中MgSO<sub>3</sub>将因pH值的变化而不断形成或离解,在脱硫过程中发挥增加脱硫量的作用。在工业实际应用过程中,若所用石灰中含有某些镁化合物,随着脱硫过程的进行,镁离子会不断累积而达到强化脱硫的目的,这种情况下则不必另加硫酸镁。

添加CaCl<sub>2</sub>后脱硫效率比无添加剂时有所增大,但这种增大比其他两种添加剂明显要小,且脱硫效率是波动上升的。原因可能是增加了反应溶液中Ca<sup>2+</sup>的浓度,促进了CaSO<sub>3</sub>的生成及沉淀析出,从而提高了脱硫效率。根据KIILS等<sup>[5]</sup>人的研究溶液中的氯离子对脱硫效率的影响是负面的,认为脱硫效率的提高是反应溶液中增加了钙离子所致。在温度不变的情况下,溶液中某种溶质的溶度积是一个定值,Ca<sup>2+</sup>浓度的增高必然使OH<sup>-</sup>离子浓度降低,从而使溶液的pH值降低,这可能是导致脱硫效率下降的原因。

### 3.6 有机添加剂对脱硫效率的影响

实验结果如图7所示。

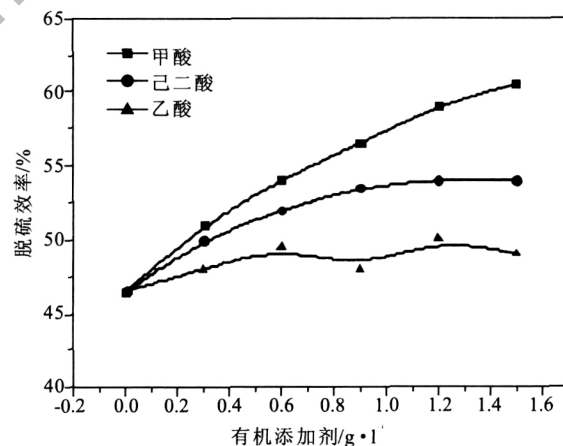


图7 有机添加剂对脱硫效率的影响

$CCa=0.03\ \text{mol/l}; ut=45\ \text{m/s}; L=0.9\ \text{m}^3; cin=1\ 150\ \text{mg/m}^3$

如图7所示,随着甲酸添加浓度的增加,脱硫效率不断上升,甲酸添加浓度继续增加后,对脱硫的促进作用逐渐减缓。在相同添加浓度情况下,甲酸对脱硫的促进作用要明显高于其他两种有机酸,这可能是由于甲酸本身具有脱硫功能。甲酸挥发性大,导致蒸发损耗也大,通常使用甲酸钠(NaCOOH)代替甲酸。

随着己二酸添加浓度的增大,脱硫效率也随

之增加,当添加浓度大于 1.2 g/l 后脱硫效率上升缓慢,甚至不再上升。同时发现添加浓度达到 1.2 g/l 时,脱硫浆液的澄清度明显加大,这表明己二酸的添加促进了  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的溶解。实验中发现,向脱硫浆液中添加己二酸进行搅拌后,浆液表面会出现不均匀的白色泡沫,这与 Frandsen 等人<sup>[6]</sup>的实验结果一致,但是泡沫现象出现及其对脱硫效率的影响机理尚不清楚。同时,以己二酸为添加剂时,脱硫后的浆液有恶臭味,这是因为吸收过程发生了副反应,生成了戊酸和戊二酸。

乙酸对脱硫效率的促进机理与甲酸和己二酸相似。所不同的是乙酸在溶液中的电离是一级电离,而己二酸是二级电离,这导致其缓冲浆液 PH 值的能力要明显小于己二酸,同时乙酸本身不具有脱硫功能,这也使得其脱硫促进作用小于甲酸。乙酸的沸点为 117.9 °C,是一种较易挥发的有机羧酸,实际应用中应该考虑到它的蒸发损失问题。

#### 4 结论

通过对多管文丘里洗涤器脱硫实验的研究可以得出如下结论:

(1)对两种脱硫剂的实验研究可以看出,多管文丘里洗涤器的脱硫效率随两种脱硫剂溶液浓度、液气比、喉管气速的增加而增大,随着入口  $\text{SO}_2$  浓度的增大而减小,且在相同操作工况条件下,NaOH 的脱硫效率要明显高于  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的脱硫效率。

(2)当以 NaOH 为脱硫剂时,本实验系统的最佳操作参数:吸收液浓度  $C=0.045 \text{ mol/l}$ 、液气比

$L=0.91/\text{m}^3$ 、喉管气速  $u_t=45\text{m/s}$ 、入口  $\text{SO}_2$  浓度  $c_{in}=1150 \text{ mg/m}^3$ ;当以  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  为脱硫剂时脱硫效率偏低,可以向吸收液中加入脱硫添加剂以强化脱硫效果。

(3)以氢氧化钙为脱硫剂,实验研究了无机添加剂硫酸钠、硫酸镁、氯化钙;有机添加剂甲酸、己二酸、乙酸对脱硫效率的影响。实验结果表明,各种添加剂都能不同程度的提高脱硫效率。对于无机添加剂,增强效果依次如下:硫酸钠>硫酸镁>氯化钙;对于有机添加剂,增强效果如下:甲酸>己二酸>乙酸。

(4)本实验虽然是在冷态下进行,但是各个操作工况尽量以实际应用为参考,所以实验结果对此工艺的推广和应用仍有较强的参考价值。

#### 参考文献

- [1] 韦家俊. 复合文丘里-水膜塔二级湿法除尘器烟气带水原因分析与对策[J]. 中氮肥, 2005, (5):37~38.
- [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, 2005, 31(5):557~562.
- [3] 马立波,项光明,赵旭东,等. 添加剂强化石灰石湿法烟气脱硫实验研究[J]. 环境科学研究, 2005, 19(1):39~42.
- [4] Cronkright WA, Leddy W J. Improving mass transfer characteristics of limestone slurries by use of magnesium sulfate[J]. Environ Sci Technol, 1976, 10 (6): 569~572.
- [5] KIILS, NYGAARDH, JOHNSON J E. Simulation studies of the influence of HCl absorption on the performance of a wet flue gas desulphurisation pilot plant [J]. Chemical and Engineering Science, 2002, 57:347~354.
- [6] Frandsen J B W, Kill S, Johnson J E. Optimization of a wet FGD pilot plant using fine limestone and organic acids [J]. Chemical Engineering Science, 2001, (56):3275~3287.

(下接第 50 页)

用。池内设有比表面积大、不易堵塞的弹性填料,可聚集大量的微生物。

(2)O 生化池又称淹没式生物滤池,其特点是:①体积负荷高,处理时间短,节约占地面积;②生物活性高,曝气系统设在填料下,不仅供氧充分,而且对生物膜起到搅动作用,加速生物膜的更新,使生物膜活性提高;③较高的微生物浓度,由于填料表面积大,池内充氧条件好,氧化池内单位容积的生物量高于活性污泥法曝气池,因此有较高的容积负荷;④污泥产量低,不存在污泥膨胀问

题;⑤出水水质好且稳定;⑥挂膜方便;⑦动力消耗低。

#### 4 结语

该煤矿生活污水经过 A/O 法生化处理工艺处理后,经过一年多的运行实践表明,其水质指标符合《污水综合排放标准》二级排放标准,为企业的可持续发展奠定了良好的基础,也为同类型废水处理提供了有益的借鉴,具有较好的环境效益和社会效益。