

镁法烟气脱硫副产物热解回收 MgO 的研究

亢万忠^{1,2}, 沈志刚¹, 周彦波¹, 曾坤¹, 陈昕², 仝明², 鲁军¹

(1. 华东理工大学 资源与环境工程学院, 上海 200237;

2. 中国石油化工集团公司 宁波技术研究院, 浙江 宁波 315103)

摘要: 镁法烟气脱硫工艺是利用 MgO 浆液吸收烟气中的 SO₂, 脱硫副产物经过热解还原为 MgO 后, 可再次制浆从而实现吸收剂的循环利用。对某火电厂的脱硫副产物进行分析, 发现每克干渣中含 MgSO₃ 0.723 g(折算值), 具有良好的回收利用价值。分别考察了热解温度、恒温时间等热解条件对热解产物的影响, 发现在热解温度 750 °C、恒温时间 2 h 时, MgO 回收率可达到 59.8%。热解温度低于 750 °C 时, 脱硫副产物单质硫析出占理论硫比例为 6.0%; 当热解温度达到 900 °C 时, 单质硫析出达到了 24.0%。故在热解脱硫副产物时, 应控制热解温度以减少单质硫的析出。

关键词: 烟气脱硫; 镁法循环; 热解; 脱硫副产物; MgO

中图分类号: X701.3; TD849

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2011)05-0062-04

SO₂ 作为常见的大气污染物之一, 对自然生态环境、人类健康造成了很大的危害。烟气脱硫工艺是减少 SO₂ 排放量的一种有效工业化方法^[1]。烟气脱硫的方法很多, 根据吸收剂的化学物质组成可分为钙法、镁法、氨法、双碱法、有机胺法等^[2-3]。镁法脱硫是以 MgO 浆液为吸收剂来脱除烟气中 SO₂ 的方法, 主要特点是效率高、费用低, 脱硫副产物经进一步处理后可循环利用^[4-5]。镁法烟气脱硫避免了常规钙法造成的设备结垢、腐蚀、堵塞, 副产品难以回收等难题^[6-7]。

笔者针对镁法脱除烟道气中 SO₂ 所产生的 Mg-SO₃ 和 MgSO₄ 资源的回用问题进行研究。以某火力发电厂镁法烟气脱硫的固体副产物为研究对象, 该厂产生的烟气中 SO₂ 气体的物质的量百分比为 0.06%。为达到国家排放标准, 该厂烟气通过除尘、吸收脱硫、换热后经烟囱排入大气。脱硫采用的吸收剂原料为工业 MgO, 不经过粉碎直接进入熟化系

统, 制成质量分数为 15%~25% 的浆液, 输送至吸收塔进行脱硫。

1 实验方法

从工厂取得的固体脱硫副产物经过脱水, 成为富含 MgSO₃ 和 MgSO₄ 的固渣, 热解后获得 MgO。

实验中, 添加了质量为脱硫副产物中 MgSO₄ 质量 1.5 倍的活性炭作为还原剂, 以利于 MgSO₄ 的分解。

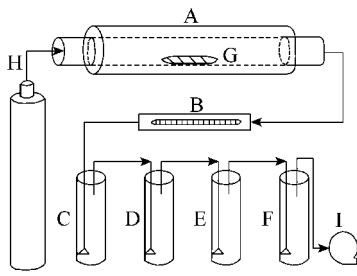
1.1 实验装置

取一定量脱水后的脱硫副产物置于瓷舟上, 将瓷舟放入管式电阻炉内, 在 N₂ 流经电阻炉的同时对副产物进行加热, 出电阻炉的热气体依次经过 SO₂ 吸收液和 NaOH 溶液吸收气体中的 SO₂, 经吸收后的气体排入大气。实验工艺流程如图 1 所示, 其中, C、D 吸收瓶中盛有 SO₂ 吸收液, E、F 吸收瓶中盛有 NaOH 溶液, 主要用来吸收尾气中未被吸收的 SO₂。

收稿日期: 2011-06-13 责任编辑: 孙淑君

基金项目: 上海市重点学科基金资助项目 (B506)

作者简介: 亢万忠 (1965—), 男, 陕西凤翔人, 博士研究生, 研究方向为大气污染控制。通讯作者: 鲁军。

图1 $MgSO_4$ 热解实验流程

A—管式电阻炉; B—转子流量计; C, D, E, F—多孔玻板吸收瓶;
G—瓷舟; H—高压氮气瓶; I—抽气泵

1.2 实验试剂

钙标准溶液、氨缓冲溶液、硫代硫酸钠标准溶液、碘储备液、碘标准溶液。

1.3 分析方法

脱硫副产物的成分分析中, Mg^{2+} 的分析采用 GB/T 15452—2009 《工业循环冷却水中钙、镁离子的测定 EDTA 滴定法》测定; SO_3^{2-} 的分析采用 GB/T 14426—1993 《锅炉用水和冷却水分析方法亚硫酸盐的测定》, 用硫代硫酸钠滴定法测定; SO_4^{2-} 的分析采用 GB/T 14642—2009 《工业循环冷却水及锅炉水中氟、氯、磷酸根、亚硝酸根、硝酸根和硫酸根的测定离子色谱法》, 用离子色谱法测定。

2 结果与讨论

对脱硫副产物分析结果显示, 脱硫产物的水溶样品中, $MgSO_4$ 质量分数为 63.02%, $MgSO_3$ 质量分数为 23.09%, 其余硫酸盐为 13.89%, 其中主要是 $CaSO_4$, 少量为烟气中含有的 Fe, Hg 等元素形成的硫酸盐。对滤饼渣进行分析得出, 水不溶物中的酸溶物质量分数为 77.70%, 其中 63.30% 为 $MgSO_3$, 14.40% 为惰性固体, 大部分为 Fe, Hg 的化合物。综合副产物水溶样品和滤饼固渣的分析可以得出, 副产物中 $MgSO_3$ 的质量分数最高, 为 53.80%, 另一个可回收的有效组分 $MgSO_4$ 的质量分数为 21.40%, 两项相加的总和为 75.20%。折算为 $MgSO_3$, 则每克干渣中含 $MgSO_3$ 0.723 g。

2.1 热解温度对脱硫副产物、 MgO 回收率的影响

图 2 为热解脱硫副产物、 $MgSO_3$ 、 $MgSO_4$ 热解温度与失重率的关系。实验中升温速率为 $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 恒温时间为 2 h。由图 2 可知, 温度为 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 脱硫副产物的热失重率为 34.9%, 其热失重率介于 $MgSO_3$ 热失重率 58.2% 与 $MgSO_4$ 热失重率 2.6% 之间。在温度达到 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 脱硫副产物的热失重

率跃升到 61.0%, 高于 $MgSO_3$ 的热失重率 56.0%, 而 $MgSO_4$ 的热失重率基本没有变化。将热解温度再次提高到 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 直至 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 脱硫副产物与 $MgSO_3$ 的热失重率曲线变化不大。由于 $MgSO_3$ 在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 脱硫副产物在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 时分解已较完全, 增加温度对分解率的增长很微小。从图 2 可以发现, $MgSO_4$ 在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时才开始分解, 到 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 时热失重率达到 50.0%, 到 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 才达到 51.6%, 说明 $MgSO_4$ 的热分解温度相对较高。考虑节能等指标, 在实际操作时 $MgSO_4$ 的热解温度取 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 较适宜。

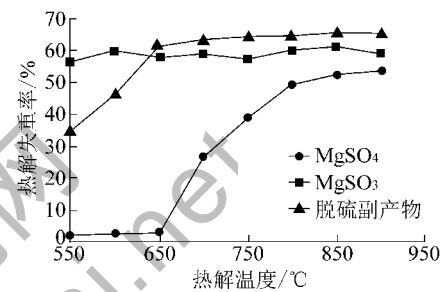


图2 热解脱硫副产物、 $MgSO_3$ 、 $MgSO_4$ 热解温度与失重率的关系

图 3 是在不同热解温度下 MgO 回收率的变化, 实验样品在 $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率下降至不同的热解温度, 并恒温 2 h。 MgO 热解回收率指脱硫副产物热解后残余 MgO 量占热解前脱硫副产物中有效组分分解应得理论 MgO 量的百分比。图 3 中脱硫副产物热解曲线表明, MgO 的回收率在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 热解温度时为 40.1%, $750\text{ }^\circ\text{C}$ 时达到 59.8%, MgO 回收率提高了近 20% 左右。继续提高热解温度至 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时 MgO 的回收率仅提高 2.4%, 达到 62.2%, 而此时 $MgSO_4$ 热解的 MgO 回收率接近 100%, $MgSO_3$ 热解的 MgO 回收率也达到了 94.7%。从节能与 MgO 回收率方面综合考虑, 热解温度太高时热解的能耗太大, 工业实施难度大, 从 MgO 的回收率看, 脱硫副产物在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 热解是比较现实的选择。

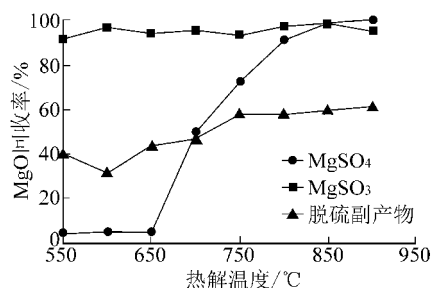


图3 脱硫副产物、 $MgSO_3$ 、 $MgSO_4$ 热解 MgO 回收率与温度的关系

2.2 热解恒温时间对 MgO 回收率的影响

图4为MgSO₃、脱硫副产物在750℃热解温度时不同恒温时间与MgO回收率的关系,实验采用了0.5、1.0、1.5、2.0 h和2.5 h 5个不同的恒温时间,升温速率为15℃/min。从图4中可以看出,与纯物质MgSO₃热解对照,热解恒温时间为0.5~2.5 h时,两者MgO回收率变化趋势基本一致。MgSO₃热解恒温时间从1 h增加到1.5 h时,MgO的回收率从82.1%提高到98.2%,再继续增加热解恒温时间到2.5 h,MgO回收率接近100%。脱硫副产物热解的恒温时间在0.5 h时,MgO的产率为37.2%,热解恒温时间增加到2.0 h时,MgO的产率增加到59.8%,当热解恒温时间达到2.5 h,MgO的回收率降至54.2%,此时MgO回收率随着恒温时间的增加有所降低。故认为,脱硫副产物的热解恒温时间为2 h较为合适。

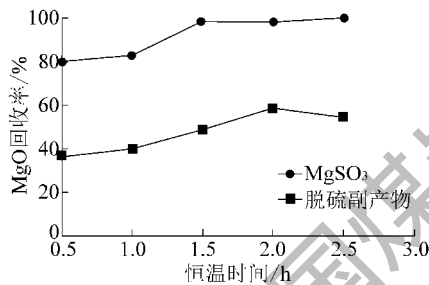


图4 MgSO₃、脱硫副产物热解恒温时间与MgO回收率的关系

2.3 热解温度对单质硫产率的影响

在实验过程中,样品升温速率为15℃/min,恒温时间为2 h。由于配比了一定数量的活性炭作为还原剂,发现在管式炉出口到吸收瓶的管路上析出了单质硫。图5反映脱硫副产物的热解过程中析出的单质硫与脱硫副产物中总硫的比例关系。从图5可以发现,热解温度为550~650℃时,析出的单质硫占副产物中理论硫比例为1.9%~2.3%。超过650℃后,随着热解温度的提高,析出单质硫含量不断提高。当热解温度达到750℃时,单质硫的析出为6.0%,继续提高温度到900℃时,单质硫占副产物中理论硫比例达到了24.0%。这是由于活性炭的存在,脱硫副产物在热解过程中不但要发生式(1)、(2)的反应,还要发生式(3)~(8)的反应,而其中的式(7)和式(8)反应均会生成单质硫。由此可以认为,提高热解温度使脱硫副产物中释放SO₂的量增加,同时也促进了SO₂还原成单质硫的反应。

故在脱硫副产物增加SO₂回收率时,应控制热解温度以减少单质硫的析出。

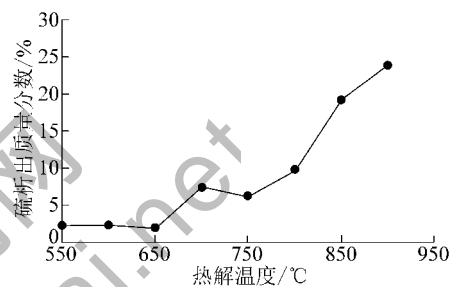
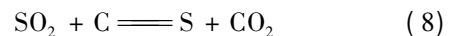
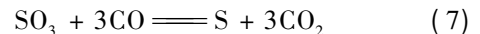
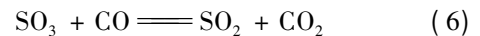
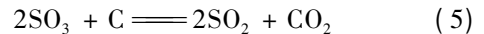
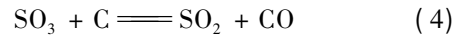
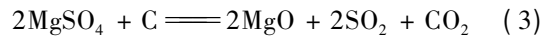
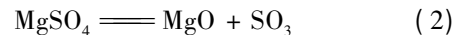
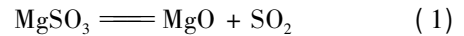


图5 单质硫析出量与热解温度的关系

3 结 论

脱硫副产物的热解温度与其有效组分MgSO₃和MgSO₄的含量具有相关性。MgSO₃和MgSO₄的热解温度分别为550℃和850℃,其在脱硫副产物中的质量分数分别为53.80%和21.40%。提高脱硫副产物热解温度至800℃以上时,将导致热解过程中的单质硫迅速析出,不利于SO₂的回收利用。因此,在热解过程中控制脱硫副产物的热解温度为750℃时较适宜,MgO回收率可达59.8%左右,在此温度可保证MgO和SO₂的有效回收。

参考文献:

- [1] 罗绍强,蔡振云. 燃煤电厂烟气脱硫技术进展[J]. 浙江化工, 2007, 38(2): 13-16.
- [2] 宋宝华. 湿式镁法烟气脱硫技术发展综述[J]. 研究进展, 2009(8): 28-34.
- [3] 岳娟娟,周云. 燃煤电厂烟气脱硫技术现状及工艺选择原则[J]. 江西化工, 2009(3): 14-17.
- [4] V. Pillay, R. S. Gaertner, C. Himawan et al. MgSO₄+H₂O system at eutectic conditions and thermodynamic solubility products of MgSO₄·12H₂O(s) and MgSO₄·7H₂O(s) [J]. Journal of Chemical & Engineering, 2005, 52(2): 551-555.

- [5] C. Himawan ,H. J. M. Kramer ,G. J. Witkamp. Study on the recovery of purified $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ crystals from industrial solution by eutectic freezing[J]. Separation Purification Technology 2006 ,50(2) :240–248.
- [6] Urbanek A. ,Kumanowski K. Desulfurization of flue gasses by the wet magnesia method of Warswa Technical University [J]. Chemical Abstracts 2002 ,137(8) :113–121.
- [7] 张博, 张晓伟, 仝明, 等. 循环镁法烟气脱硫产物中硫酸镁 ($MgSO_4$) 的热解研究 [J]. 化学工程师 2009(5) : 13–15 20.

Research on recovery of MgO by desulfurization by-product of magnesium oxide

KANG Wan-zhong^{1,2}, SHEN Zhi-gang¹, ZHOU Yan-bo¹,
ZENG Kun¹, CHEN Xin², TONG Ming², LU Jun¹

(1. College of Resource and Environmental Engineering East China University of Science and Technology Shanghai 200237 China;

2. Sinopec Ningbo Research Institute of Technology Ningbo 315103 China)

Abstract: Magnesium oxide slurry is used for sulfur dioxide removal in regenerative magnesia scrubbing flue gas desulfurization (FGD) system. Magnesia is regenerated from desulfurization by-products through pyrolysis process and is applied in the system as recycling agent. A thermal power plant desulfurization by-products were analyzed, the plant desulfurization by-product contents 0.842 g $MgSO_3$ per-gram of dry residue has great recovery value. Investigated the pyrolysis conditions of the by-product such as pyrolysis temperature and heating time. Under the condition that pyrolysis temperature is 750 °C and heating time is 2 h, the recovery rate of MgO can reach 59.8%. Confirmed that the exhalation rate of sulfur occupied 6.0% of the theoretical value when pyrolysis temperature is below 750 °C and reached 24.0% when pyrolysis temperature is 900 °C. Pyrolysis temperature should be controlled to reduce the exhalation of sulfur during the pyrolysis process of the by-products.

Key words: flue gas desulfurization; regenerative magnesia recycling; pyrolysis; desulfurization by-products; MgO

(上接第 27 页)

Research on comprehensive utilization technology of petroleum natural gas coal and salt

ZHANG Ji-yao¹, GAO Rui-min², ZHANG Hua²

(1. Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) Co. Ltd. Xi'an 710065 China;

2. Research Institute of Yanchang Petroleum (Group) Co. Ltd. Xi'an 710075 China)

Abstract: According to analyzing comprehensive utilization technology of petroleum natural gas coal and salt point out its advantages, as well as disadvantages of utilizing those four resources individually. Emphasize the main equipments and technical indexes of comprehensive utilization. The results show that comprehensive utilization would utilize resources effectively, extend industry chain, realize energy saving and emission reduction.

Key words: petroleum natural gas coal and salt; comprehensive utilization; coal gasification; methanol to olefins