

大规模应用盐湖镁资源的新领域:镁法烟气脱硫

王 亮,王海增,郭鲁钢
(中国海洋大学化学化工学院,山东,青岛 266100)

摘 要:盐湖卤水中镁资源的利用率较低,迫切需要探索大规模利用镁盐的新途径。以氧化镁/氢氧化镁浆作为吸收剂的镁法烟气脱硫技术,具有脱硫效率高、无固体废弃物排放、不易结垢等优点,在国际上已有许多工业应用,有可能成为我国镁盐大规模利用的新领域。介绍了镁法脱硫技术及其应用现状,并对该技术在我国的发展前景进行了阐述。

关键词:盐湖;镁盐;烟气脱硫;大规模应用

中图分类号:X78 **文献标识码:**A **文章编号:**1008—858X(2007)03—0043—05

我国盐湖众多,随着钾盐、食盐和芒硝等主导产品的常年开采,镁离子不断富集在盐湖卤水中,仅柴达木盆地盐湖镁盐储量达48亿吨,目前对其提取利用量有限。此外,海盐制盐每年副产约3000万立方米苦卤,同样面临着镁盐大规模开发利用的问题。^[1-3]

近年来,镁盐在环境治理中表现了良好的效果,其中镁法烟气脱硫是一个重要领域。目前主流的烟气脱硫措施是湿法石灰石—石膏烟气脱硫技术^[4],该工艺存在一些不足,产生大量的以石膏为主体的固体废弃物、结垢严重、投资大、运行成本较高等。与之相比,镁法脱硫效率高、投资少、脱硫产物对环境影响小且不存在结垢问题,在我国有着广阔的应用前景,有可能成为大规模利用镁盐的新途径。

本文介绍了镁法烟气脱硫的工艺及其应用现状,为扩大该技术在我国的的应用提供参考。

1 盐湖镁资源开发现状

长期以来,我国对于盐湖的开发仅限于采盐和制造钾肥。近年来,由于电子行业的发展,

对锂的需求量大增,使得从盐湖中提取锂等轻金属的产业发展迅速。在主导产品生产过程中,大量的镁只能当作杂质来除掉。对于钾肥生产而言,盐田采收光卤石后剩余的老卤和光卤石分解后的母液中,氯化镁含量一般可达29.84%~34.10%(夏季蒸发),我国盐湖镁资源主要以氯化镁和硫酸镁为主,与菱镁矿、白云石及水镁石等陆地镁矿相比,具有品位高、储量大、有害杂质含量低、易于开采的特点,就炼镁和镁产品开发来说,在世界范围内也是绝无仅有的^[7]。镁产品主要有金属镁、多等级的氧化镁、氢氧化镁、氯化镁、硫酸镁、碳酸镁、硝酸镁和硅酸镁等。镁的各种产品中,消耗量最大的是耐火材料级氧化镁。然而,近年来传统的炼钢用平炉和酸性钢炉已逐渐被电弧炉和碱式氧化炉所取代,水冷却侧壁和炉衬用的氧化镁铬也被氧化镁石墨代替,新的耐火材料寿命大大延长,对氧化镁的需求量有减少的趋势^[8],盐湖镁资源的利用亟需向深度和广度发展。

近年来,镁法脱硫日益受到重视,氢氧化镁消耗量急剧增长。在日本镁质脱硫迅速普及完善,已成为主流工艺之一。每年用于烟气脱硫

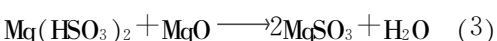
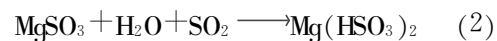
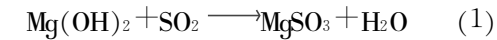
的氢氧化镁料浆消耗量达 70~80 万吨;1990 年至 1998 年,美国每年消耗氢氧化镁的量都在 30 万吨以上,其中烟气脱硫是一个主要的应用领域^[9]。而在我国镁法脱硫刚刚起步。

2 镁法烟气脱硫技术

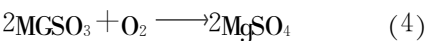
应用氧化镁脱除烟气中二氧化硫的技术有多种,但基本原理均相同,其中应用最多的是氧化镁浆洗再生法,本文介绍的镁法烟气脱硫技术即是以此为例。工艺主要由四部分组成:预处理、吸收、固体分离、干燥和再生。 SO_2 再利用系统往往与氧化镁脱硫系统相配套,故可以看作是该工艺的第五部分^[10]。

预处理 烟气脱硫前先进行预处理,目的是除尘、增湿。燃油锅炉烟气粉尘含量小,且粉尘粒子基本上都是碳化物,在再生过程中,直接可以烧掉,一般不需要预处理,整个装置采用一级文丘里管洗涤器实现脱硫即可;燃煤锅炉烟气的粉尘中含有的钒和铁,在 S(IV) 到 S(VI) 的氧化过程中起到催化作用,使脱硫产物中硫酸镁的含量增加,增大了再生的难度。此外,大量烟尘存在于循环吸收浆液中,也使整个脱硫系统的运行成本大大提高。因而燃煤锅炉烟气必须进行预处理,系统中需要采用两级文丘里管洗涤器实现预处理和脱硫。

吸收 预处理后的烟气由文丘里管洗涤器的顶部引入,在文丘里管的喉颈与氧化镁循环浆液发生强烈的雾化作用,强化气液接触,从而得到较好的脱硫效果。典型的脱硫装置中,第一级文丘里洗涤器,氧化镁浆液从文丘里管喉颈部的锥体、围绕锥体的环面和喉颈部外围注入,第二级文丘里吸收器通过切向喷射嘴进入^[11]。脱硫后的烟气,经除雾、再热后从烟囱排出。脱硫过程中,主要发生以下反应:



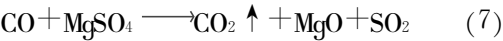
此外,还有如下副反应:



再生时, MgSO_4 分解成氧化镁所需要的温度,比 MgSO_3 分解高的多,会大大增加再生过程中的能耗。研究表明,基本上所有的 MgSO_4 都是由 MgSO_3 氧化生成的,这一反应发生在脱硫过程的每一步。可以在吸收系统中加入阻氧剂抑制 MgSO_3 的氧化,苯酚、对苯二胺以及各种 α 型醇、酮和酯均可作为抑制剂,其中对苯二胺最为常用^[12]。

固液分离 固体分离部分由离心机、转鼓干燥器和集尘器等装置组成。离心后,固体含量从 10% 上升到 60%,然后进入转鼓干燥器,经干燥脱除水分和结晶水后得到以 MgSO_3 、 MgSO_4 和 MgO 为主要成分的固体,再进入煅烧炉中再生。

再生 煅烧再生一般控制在 $400\sim1\,000\text{ }^\circ\text{C}$,以得到具有较大比表面积和较高活性的氧化镁。当温度高于 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$,氧化镁会被烧结甚至烧死,从而失活不能用于烟气脱硫。在煅烧过程中,为还原硫酸盐,需要添加焦炭或煤(反应 6、7)。再生的氧化镁和新补充的氧化镁混合制浆后,进入脱硫系统中。煅烧气中含有约 10% 体积的 SO_2 ,可用于生产干燥压缩二氧化硫、制造硫酸和元素硫以及生产肥料。



3 镁法烟气脱硫技术应用现状

镁法烟气脱硫在国外研究和应用起步较早^[13-16]。最初的应用主要是在造纸制浆工业,经过几十年的发展,该技术已发展成为技术最为成熟的烟气脱硫工艺之一^[17]。早期的工艺主要分为三种:采用 MgO 和 MgSO_3 浆作为吸收液,采用 MgO 、 MgSO_3 、 MnO_2 和吸收反应催化剂混合浆作为吸收液及采用 MgSO_3 、 MgSO_4 和 $\text{Mg(HSO}_3)_2$ 的酸性溶液作为吸收液。前两种工艺脱硫效率可以达到 90% 以上。直接使用氧化镁浆液作为吸收剂的工艺是由美国 Babcock & Wilcox、Chemico-Basic、Basic Chemicals 等公司开发的,前苏联、日本等国家也对此进行了大量研究。镁资源在世界范围内的分布远不

及石灰石资源分布广,从一定程度上限制了氧化镁脱硫技术的推广和应用。但是,由于氧化镁法脱硫的诸多优点,尤其是脱硫效率高、二次污染小,其仍是国内外烟气脱硫行业最为重视的方法之一。

为了考察镁法脱硫技术的建造及运行情况,美国环境保护总署(Environmental Protection Agency, EPA)与几家化学工程公司合作建造了两套脱硫示范装置。第一个安装在马萨诸塞州 Boston Edison 公司 Mystic 电站 150 MW 燃油锅炉上;第二个在马里兰州 Potomac 电力公司 Dickerson 发电站,用于处理该电站 190 MW 燃煤锅炉的一半烟气。通过两个装置的运行情况,对镁法脱硫技术进行客观的评价。Boston Edison 公司脱硫装置运行了 27 个月, Potomac 公司装置运行了 15 个月,两套装置的脱硫效率均

高于 90%,从设计建造、投资 and 环境影响来看,对环境影响小,是可行的 SO₂ 控制措施。这两套脱硫装置的运行,为镁法脱硫提供了大量的基础数据,以此为基础,费城电力公司(Philadelphia Electric Company, Peco),建设了 Cromby 电厂、Eddystone 电厂的三套脱硫装置,最大装机容量 334 MW。

日本是镁法脱硫应用规模最大的国家,也是最先采用该技术的国家之一,有多家公司掌握氧化镁脱硫技术^[18]。目前,日本国内已建成数十套氧化镁脱硫装置,每年烟气脱硫消耗氧化镁达数十万吨。日本国内部分应用镁法脱硫装置的工程列于下表(表 1)。从工业应用情况来看,镁法脱硫装置处理的既有二氧化硫含量高达千分之几的高含硫烟气,又有含量万分之几的烟气,均取得了良好的脱硫效果。

表 1 日本镁法脱硫技术部分应用情况

Table 1 Partial application of flow gas desulfurization technology by magnesium oxide in Japan

公司名称	工程类型	烟气量/(m ³ /h)	进气浓度/%	脱硫效率
Kawasaki Heavy Industries, Ltd	Coal-fired Boiler	200 000		>90%
Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd	Coal-fired Boiler	363 406	0.1401	99.5%
Osaka Gas Engineering CO., Ltd	Oil-fired boiler	165 000	0.1100	95%
Osaka Gas Engineering Co., Ltd	Sulfuric acid plant	10 000	0.1200	99%
Toyo Engineering Corporation	FCC Flue Gas	355 000	0.1600	99%
Toyo Engineering Corporation	Boiler Flue Gas	100 000	0.3100	99%
Nippon Steel Corporation	Sintering plant	386 000	0.0240	95%
Nippon Steel Corporation	Coal-fired boiler	211 420	0.0820	84%
Nippon Steel Corporation	sludge melting equipment	7 300×2	0.1010	96%
Kurabo Industries Ltd.	Coal-Boiler	50 700	0.0730	99.2%
Kurabo Industries Ltd.	Coal-Boiler	47 600	0.1193	98.3%
Kurabo Industries Ltd.	Coal-Boiler	130 000	0.1167	99.2%
Kurabo Industries Ltd.	Coal-Boiler	258 000	0.0990	99.7%

国内虽已围绕镁法烟气脱硫展开相关研究,并取得了一定的进展^[19-24],但该技术在我国的实际应用却较晚。山东滨化集团氧化镁脱硫工程是我国第一个镁法脱硫项目,于 2006 年初投入运行。装置采用韩国汉城夏普公司高效氧化镁湿法电气脱硫工艺,是滨化 2×25 MW

热电联产装置配套工程,包括 1 号和 2 号炉烟气脱硫装置及配套的氧化镁浆液制备系统、烟气系统、SO₂ 吸收系统、硫酸镁浓缩系统等。工程总投资 4 000 万元,设计烟气处理量 2×30 万 m³/h, SO₂ 排放质量体积浓度可从 6 393 mg/m³ 下降到 50 mg/m³ 以下,每年可减少 SO₂ 排放量

21 919 t。从试运行效果看,该装置 SO₂ 脱除效率已达 97%^[19]。此外,还有一些工业窑炉采用了该技术,但均规模较小^[25]。

4 镁法烟气脱硫是大规模利用镁盐的新领域

随着经济的快速发展,我国大气环境污染物排放形势日益严峻。2005 年,全国二氧化硫排放量为 2 549 万吨,比 2000 年增加了约 27%^[26],2006 年上半年二氧化硫排放量达 1 274.6 万吨,同比增长 4.2%^[27]。镁法脱硫技术投资低、脱硫效率高,脱硫后废弃物排放少,有利于环境保护。在我国推广这一技术既可以解决二氧化硫的污染问题,又可以为盐湖中即将形成“镁害”的丰富镁资源找到一个大规模利用途径,实现“双害结合,变害为宝”的环境效益与经济效益“双赢”局面。

目前,在我国大力推广盐湖镁资源脱硫技术首先需要解决以下两个问题:

(1) 开发从盐湖镁资源中提取低廉高效的脱硫用氢氧化镁或氧化镁生产技术。目前盐湖提取氧化镁和氢氧化镁的方法中以氨法和氢氧化钠法较佳,但此方法使得氧化镁和氢氧化镁价格偏高,从而导致脱硫运转费用提高,所以目前镁法脱硫仅适用于小型发电厂或热电厂。通过开发盐湖资源的综合利用集成技术,或利用废碱液为原料,可以降低镁氧化物脱硫剂的成本。如果能开发出从盐湖镁资源中提取氧化镁和氢氧化镁的低成本生产工艺,就可以使该脱硫方法在国内大型发电厂大规模地推广应用;

(2) 建立具有自主产权、适合我国国情的镁法脱硫技术。我国是世界上镁资源最丰富的国家,占全世界探明储量的 80%,尤其我国盐湖中镁资源储量巨大并且亟待寻求大规模应用的新途径,这就为镁法脱硫提供了丰富的原料。因而,建立适合我国国情的镁法烟气脱硫技术可以避免研究能耗高的氧化镁再生技术和二氧化硫再用技术,大大降低技术难度,减少初期投资和运行成本,这将有利于镁法脱硫技术在全国范围内的大规模推广和应用。

总之,镁法脱硫烟气技术作为一种绿色环保的二氧化硫减排技术,是石灰(石灰石)/石膏

法的优良替代工艺,尤其在我国的镁资源储藏丰富、大量盐湖镁资源亟待大规模应用以及我国二氧化硫排放量不断持续攀升,环境保护压力逐步增大的前提下,高效率的镁法烟气脱硫技术具有广阔的应用空间。我们相信随着科技的发展,从盐湖镁资源中提取低廉高效的脱硫用氧化镁生产技术和建立具有自主产权、适合我国国情的镁法脱硫技术等镁法烟气脱硫技术大规模应用技术难题一定将被逐步攻克,利用盐湖镁资源实现大规模镁法烟气脱硫,以达到环境效益与经济效益“双赢”状态的时代必将来到。

参考文献:

[1] 徐曰瑶,刘宏专,刘荣义. 青海盐湖资源综合利用[J]. 盐湖研究,2003,11(1):31—39.

[2] 严军,黄小良. 青海省盐湖钾、镁、锂盐资源开发利用的探讨[J]. 盐湖研究,2002,10(4):63—69.

[3] 王海增,郭鲁钢,于红. 絮凝吸附法脱除盐湖卤水中的有色物质[J]. 盐湖盐与化工. 2003,32(1):22—24.

[4] 周至祥,段建中,薛建明. 火电厂湿法烟气脱硫技术手册[M]. 北京:中国电力出版社,2006. 6.

[5] 宋彭生. 盐湖及相关资源开发利用进展(续完)[J]. 盐湖研究,2000,12(5):50—69.

[6] 金山,韩金铨,景燕. 青海省铝、镁、锂金属资源开发利用现状[J]. 盐湖研究,2005,13(1):62—68.

[7] 庞全世,李权. 柴达木盐湖镁资源综合利用与发展我国镁业的对策[J]. 盐湖研究. 2002,10(4):56—62.

[8] 刘玉胜,刘翠,马培华. 利用盐湖卤水制取氢氧化镁的技术探索[J]. 盐湖研究,2004,12(2):51—55.

[9] 乌志明,李法强. 青海盐湖氯化镁资源开发[J]. 盐湖研究,2001,9(2):61—65.

[10] United States Environmental protection agency. Flue gas desulfurization and sulfuric acid production via magnesia scrubbing [R]. EPA 625/2-75-007, 1975.

[11] United States Environmental protection agency, Industrial environmental research laboratory. Sulfur oxides control technology series: Flue gas desulfurization Magnesium oxide process [R]. EPA 625/8-81-005, April, 1981.

[12] 刘天齐. 三废处理工程技术手册[M]. 北京:化学工业出版社. 1999. 5. 234.

[13] 杨彪. 二氧化硫减排技术与烟气脱硫工程[M]. 北京:冶金工业出版社,2004. 160.

[14] 朱世勇. 环境与工业气体净化技术[M]. 北京:化学工业出版社,2001. 399—404.

[15] Bieniosek, Thomas H., Zebrowski, Gerald R., Magnesium desulfurization agent [P]. U. S. patent. US6,352,570, 2002.

- [16] Thomas H. · Zebrowski · Gerald R. · Magnesium desulfurization agent · [P] · U.S patent : US66, 383, 249, 2002.
- [17] B. Zane Egan, L. Kevin Felker · Removal of SO₂ from simulated flue gas by magnesia spray absorption; parameters affecting removal efficiency and products [J] · Ind. Eng. Chem. Processes Des. Dev. 1986(25); 558—561.
- [18] 郭如新 · 镁剂在烟气脱硫领域中的应用 [J] · 海湖盐与化工, 2003, 32(3); 8—11.
- [19] 李娟, 钱枫, 李建宇 · 燃煤烟气脱硫氧化镁活性研究 [J] · 环境污染与防治 [J] · 2005, 27(3); 201—203.
- [20] 柴明, 崔可, 徐康富, 等 · 氧化镁湿法烟气脱硫回收工艺的技术经济可行性初步分析 [J] · 环境污染治理技术与设备 · 2006, 7(4); 38—40.
- [21] 李臻, 牛自得 · 利用氧化镁脱硫废液生产硫酸镁的方法 [P] · 中国专利; CN 1544331A, 2004.
- [22] 徐康富, 马永亮, 白永锋 · 一种氧化镁湿法演播器脱硫及产物回收新工艺 [P] · 中国专利; CN 1481926A, 2004.
- [23] 陆永祺, 姜山, 朱天乐 · 氧化镁脱硫结垢的研究 [J] · 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(5); 19—22.
- [24] 景启国, 徐康富, 马永亮, 童玫 · 氧化镁 FGD 脱硫过程的建模及其应用 [J] · 环境污染治理技术与设备, 2005, 6(11); 32—38.
- [25] 赵健, 曾德勇 · 氧化镁—亚硫酸镁湿法脱硫工艺初探 [J] · 热力发电, 2006(1); 54—56.
- [26] 滨化氧化镁湿法烟气脱硫装置投入运行 [J] · 无机盐工业, 2006, 38(3); 12.
- [27] 中国环境监测总站 · “十五”期间我国环境质量整体状况及其变化的报告 [R] · 2006. 4.
- [28] 国家环保总局, 国家统计局, 国家发展和改革委员会 · 2006 年上半年全国主要污染物排放总量公报 [R] · 2006. 8.

New Field of Large-scale Application of Salt-lake Magnesium Resources ——Flow Gas Desulfurization by Magnesium Oxide

WANG Liang, WANG Hai-zeng, GUO Lu-gang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao, 266100, China)

Abstract : It is urgent to find a new way for large-scale application of magnesium resources for its low utilization ratio. There exist a lot of advantages such as high desulfurization ratio, no solid waste, no scaling and so on to use MgO/Mg(OH)₂ slurry as the absorbent for flow gas desulfurization. And this technology has been widely used abroad which may become a new field for large-scale application of magnesium salts in China. Flow gas desulfurization technology by magnesium oxide and its present situation of application are introduced in this paper. And the developing prospect of this technology in China is also presented.

Key words : Salt lake; Magnesium salt; Flow gas desulfurization; Large-scale application

(上接 36 页)

Discussion on Production Method to improve the Quality of Carnallite by Mixing Brine into Salt Pan

LI Jian-guo¹, WANG Cheng-ling²

(1. The Department of Salt Lake, Qinghai University, Xining, 810016, China;

2. The Development Co. Ltd, Qinghai Industry Group of Salt Lake, Golmud, 816000, China)

Abstract : Through the phase diagram analysis and calculation, a production method to improve the quality of carnallite by evaporating the bittern from which the sodium chloride has been eliminated by brine mixing method is presented in this paper.

Key words : Brine; Brine mixing; Sodium chloride; Carnallite; Phase diagram analysis