

变速循环流化床烟气脱硫实验和机理分析*

吴颖海¹, 张建平², 黄震¹, 冯斌¹, 李大骥¹ (1. 东南大学热能工程研究所, 南京 210096, E-mail: yhwu@126.com; 2. 苏州市环境卫生管理处, 苏州 215007)

摘要: 以循环流化床原理为基础, 在变速循环流化床试验台上进行了烟气脱硫小试研究. 烟气流量为 $500\text{m}^3/\text{h}$ 时, 气体在脱硫系统中的理论停留时间为 3.2s . 用干消化石灰得到的熟石灰粉末作为脱硫剂, 在 Ca/S 摩尔比为 1.1 , 喷水量为 $11\text{kg}/\text{h}$, 保持趋近绝热饱和温度 $\Delta T = 12^\circ\text{C}$ 时, 系统脱硫效率可以达到 89% . 对影响脱硫效率的主要因素进行了分析, 认为喷水量是影响脱硫效率的最关键因素, 并对脱硫机理进行了初步探讨.

关键词: 循环流化床, 变速循环流化床, 烟气脱硫, 脱硫效率.

中图分类号: X701.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2000)02-0054-04

Experimental Researches of Flue Gas Desulfurization on Circulation Fluidized Bed with Variable Velocities and Mechanism Analysis

Wu Yinghai¹, Zhang Jianping², Huang Zhen¹, Feng Bin¹, Li Daji¹ (1. Thermal Energy Engineering Research Institute, Southeast University, Nanjiang 210096, China E-mail: yhwu@126.com; 2. Suzhou Environment and Sanitation Administration, Suzhou 215007, China)

Abstract: The bench-scale experimental researches were carried out on a circulating fluidized bed with variable velocities for flue-gas desulfurization based on the principle of circulating fluidized bed. The theoretical resident time of the flue gas in the system was 3.2 seconds when the flow rate was $500\text{m}^3/\text{h}$. The SO_2 removal efficiency was as high as 89% at 1.1 of Ca/S molar ratio and 12°C of approach to saturation when using $\text{Ca}(\text{OH})_2$ as the sorbent and spraying some amount of water into the reactor. The major factors which influenced the SO_2 removal efficiency were analyzed, among which the water sprayed was considered as the most important element. The desulfurization mechanism was discussed preliminarily.

Keywords: circulating fluidized bed, circulating fluidized bed with variable velocity, flue gas desulfurization, desulfurization efficiency.

循环流化床烟气脱硫(Flue Gas Desulfurization by Circulating Fluidized Bed, CFB-FGD)属于干法脱硫工艺, 具有系统简单、投资省、占地少的优点, 而且脱硫效率较高, 系统维护要求低, 运行可靠, 能够适应我国中小型电厂和面广量大的中小锅炉烟气脱硫改造^[1]. 这种工艺以循环流化床原理为基础, 通过脱硫剂在床内多次再循环, 延长了脱硫剂与烟气的接触时间, 大大提高了脱硫剂利用率和系统脱硫效率. 变速循环流化床烟气脱硫技术(已获得国家实用新型专利, 专利号 95240758.2), 把原来直立的床体变成“n”型, 使床高降低了一半^[*, 2, 3]. 床体由 2 种管径组成, 烟气和脱硫剂颗粒在床内流动时不断改变流速, 加剧了床内

湍流度, 强化了传热传质过程, 提高了脱硫反应速度. 上升段一边称为变速流化床, 另外一边的下降管主要有 2 个作用: 一是为了增加脱硫反应时间, 使床体内喷入的水分得以充分蒸发, 二是降低了除尘器的安装高度. 旋风除尘器除下的一部分脱硫剂和反应产物通过空气斜槽完成循环^[1, 4].

1 试验系统

试验装置如图 1 所示, 油燃烧室燃烧产生

* 江苏省科委基金资助项目

** 黄震, 循环流化床烟气脱硫技术的实验和应用研究. 博士学位论文, 东南大学, 1997

作者简介: 吴颖海(1972~), 男, 博士研究生

收稿日期: 1999-07-08

的高温烟气经混入冷空气调节至 150°C , 然后按 $15\text{g}/\text{m}^3$ 的浓度混入飞灰, 并用 SO_2 气体钢瓶按实验所需的浓度向烟气中加入纯 SO_2 气体, 模拟燃煤锅炉燃烧产生的含尘含硫烟气。模拟烟气经过变速循环流化床后进入旋风除尘器, 再经布袋除尘器过滤, 最后通过引风机从烟囱排出。脱硫剂为实验室干消化石灰制得的消石灰粉, 用螺旋加料器按给定的 Ca/S 比(以系统入口 SO_2 含量为基准)连续加入。旋风除尘器除下的一部分脱硫粉尘(经检验, 其成分主要为飞灰, CaSO_3 , 少量 CaSO_4 和未反应完的脱硫剂)经空气斜槽送回到反应器中再循环, 另一部分粉尘排出系统, 通过反应器进出口两端压差控制粉尘排出量, 维持反应器内物料总量的稳定。增湿水经两相流雾化喷嘴喷入床中。

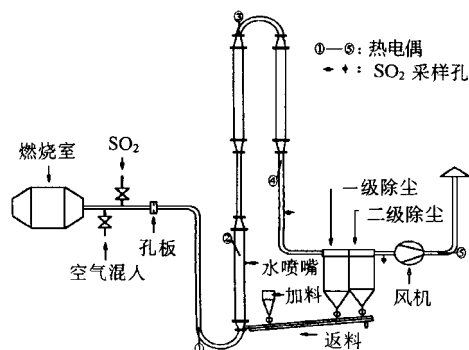


图1 试验装置系统示意图

脱硫系统的压力损失由分布在流化床入口和除尘器进出口的3个压力计读出; 系统中设有5个热电偶以测得各点温度; 除尘效率用预测流速法测得; SO_2 浓度用德国罗斯蒙特公司生产的BINOS1000型多组分气体在线分析仪测量。脱硫效率定义为系统进出口 SO_2 浓度差与入口烟气中的 SO_2 浓度之比; 脱硫剂利用率定义为被吸收的 SO_2 摩尔数与脱硫剂中 Ca 的摩尔数之比。

变速流化床由两段直径 106mm 的细管和两段直径 186mm 的粗管用变径连接管间隔连接而成; 试验中风量可调, 经计算, 风量为 $500\text{m}^3/\text{h}$ 时, 烟气在流化床及下降管中的理论停留时间为 3.2s 。

试验中脱硫剂用石灰现场干消化得到。采用的石灰有2种, 一种是南京雨花石灰厂土窑生产的建筑用石灰, 其中 CaO 含量只有 53% 左右。根据美国 GRDA 电厂检测石灰活性的方法, 将 100g 雨花石灰加入到盛有 500g 水的保温容器内, 测量温度升高, 3min 内水温升高了 45°C , 根据 GRDA 的标准, 该石灰的活性较弱。为了使实验更具代表性, 同时选用了上海宝山钢铁厂生产的石灰(其中 CaO 含量高达 71%) 进行脱硫对比试验, 用上述同样方法对宝钢石灰进行温升测量, 温度升高了 67°C , 说明宝钢石灰具有很强的活性。

2 试验结果和机理分析

2.1 系统阻力

循环流化床试验台烟气流量按 $300\text{m}^3/\text{h} \sim 700\text{m}^3/\text{h}$ 设计, 系统压力损失与烟气量的关系如图2所示, 2者呈二次曲线关系。在烟气量为 $500\text{m}^3/\text{h}$ 的标准设计工况下, 系统(包括变速循环流化床、旋风除尘器和布袋除尘器)总阻力约为 2400Pa 。实际应用时, 选取适当的压力损失相当重要, 如果考虑不采用布袋除尘器, 而是配合已有的水膜除尘器或电除尘器使用, 系统总阻力将大幅减少。

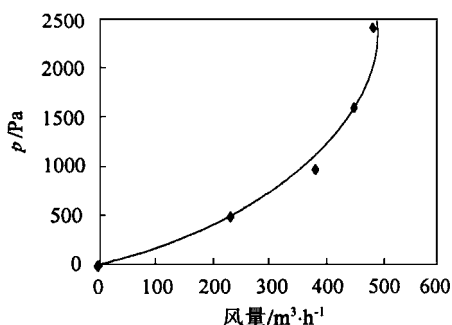


图2 脱硫系统总压力损失与烟气流量的关系

2.2 Ca/S 比的影响

图3是在烟气入口温度为 150°C 、烟气流量为 $400\text{m}^3/\text{h}$ 、喷水量为 $11\text{kg}/\text{h}$ 和入口 SO_2 浓度为 $3315\text{mg}/\text{m}^3$ 时, 2种不同脱硫剂脱硫效率与钙硫比的关系曲线。

系统的脱硫效率随着钙硫比的增加而增加, 但对于不同的消石灰, 脱硫效率随钙硫比变化的

趋势却有所不同. 宝钢石灰, 在钙硫比较低时, 脱硫效率随着钙硫比的增加上升很快; 但钙硫比达到一定值后, 脱硫效率随钙硫比的上升而上升的趋势变缓. 采用雨花石灰时, 脱硫特性曲线的总体斜率要小于宝钢消石灰, 原因在于雨花石灰的活性较弱, 在实验室干消化后得到的消石灰中含有较多的无法与烟气中 SO_2 发生反应的非活性物质, 所以尽管同样是提高 Ca/S 比, 但脱硫效率的增加速率比宝钢石灰慢.

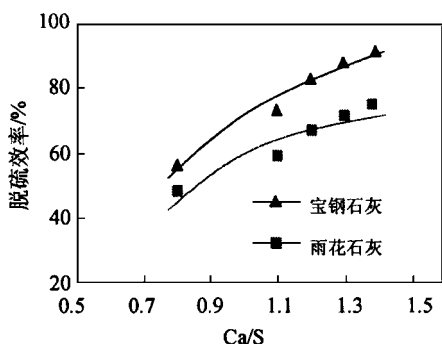


图3 脱硫效率与 Ca/S 比的关系

2.3 喷水量的影响

图4给出了循环流化床脱硫系统在烟气入

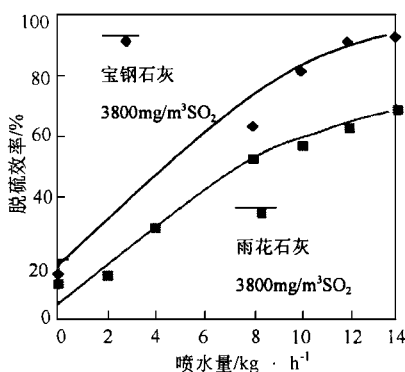
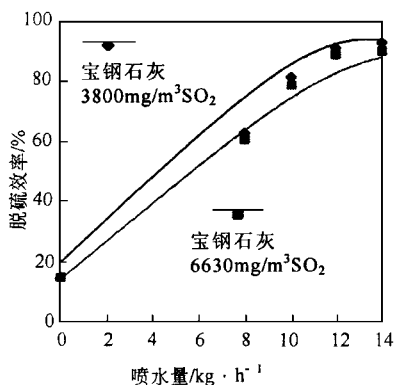


图4 脱硫效率与喷水量之间的关系曲线

膜, 使 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 SO_2 的反应从速度较慢的气固反应变成快速的离子反应, 脱硫效率得以大幅度提高.

喷水量对脱硫效率的影响实际上是通过趋近绝热饱和温度 ΔT 来实现的. 趋近绝热饱和温度值是指系统出口烟气温度与绝热饱和温度的差值 ΔT . ΔT 在很大程度上决定了液膜的蒸发干燥特性和脱硫特性. 众多学者的研究表明,

口温度为 150°C 、烟气流量为 $420\text{m}^3/\text{h}$ 、钙硫比为 1.2 时, 使用不同脱硫剂、在不同 SO_2 入口浓度时所获得的脱硫效率与喷水量的关系曲线. 在钙硫比一定的条件下, 系统的脱硫效率随着喷水量的增加而上升. 在喷水量较低时, 脱硫效率随喷水量的增加而快速上升. 随着喷水量的增加, 这种快速上升的趋势逐渐变缓, 脱硫效率的上升幅度渐渐变小. 这表明在较低钙硫比情况下, 仅通过提高喷水量来提高脱硫效率是不够的. 显然, 在一定的 Ca/S 比条件下, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 SO_2 的反应有一个极限. 在实验过程中还发现, 当喷水量从 0 开始逐渐增加时, 脱硫效率起初上升缓慢, 然后逐渐加快, 当上升到一定阶段以后, 趋势又开始变缓. 出现该现象的原因是因为在喷水量较低时, 由于流化床内的高度混合作用使水分一进入流化床床体就很快被蒸发, 来不及在脱硫剂表面形成液膜, 这时喷水的作用仅仅是增加了烟气湿度, 对提高脱硫效率有一定效果, 但不很明显. 随着喷水量的增加, 烟气温度降低, 喷入的水分蒸发时间延长, 从而在脱硫剂表面形成一定厚度的稳定的液

脱硫效率的提高与 ΔT 的减小呈指数函数关系. 因此, 从脱硫角度考虑, ΔT 越小越好, 因为液膜蒸发缓慢, 存在时间延长, 使用 SO_2 与脱硫剂的反应时间增加, 脱硫剂利用率和脱硫效率都得以提高. 但从另一方面考虑, ΔT 越大, 越有利于液膜的干燥, 使液滴在到达壁面以前已经干燥, 避免壁面上沉积固态物. 因此, ΔT 应该从煤种、含硫量、要求达到的脱硫效率和脱

硫剂利用率、烟气量等方面综合考虑。

由于绝热饱和温度与烟气水露点温度的差值很小, 可以认为本试验的 ΔT 就是出口烟温与烟气水露点温度之差。图 5 是脱硫效率与 ΔT 之间的关系曲线。从图 5 可以看出, 即使使用活性较弱的雨花石灰作脱硫剂, 只要 ΔT 足够小, 系统依然可以达到较高的脱硫效率。用宝钢石灰作脱硫剂可大幅度地提高系统的脱硫效率, 当烟气量为 $500\text{m}^3/\text{h}$, Ca/S 比为 1.1, ΔT 为 12°C 时, 脱硫效率可达到 89%。

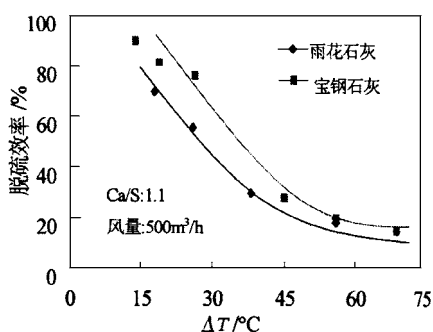


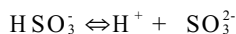
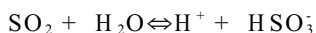
图 5 脱硫效率与 ΔT 的关系

从图 4 中还可以看出, 当不向床内喷水或喷水量很小时, 不论脱硫剂采用雨花石灰还是宝钢石灰, 系统的脱硫效率均很低, 只有 15% 左右。这说明流化床内 SO_2 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的反应主要还是依靠增湿水在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粒子表面形成的液膜, 使反应在液膜中进行, 这与文献[5]相符。

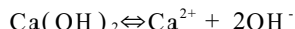
2.4 机理分析

模拟烟气进入循环流化床反应器后, 首先与底部密相区的床料粒子相接触, 由于循环物料和新鲜脱硫剂是在空气斜槽中混合后加入床内的, 因此有一些粒子表面覆盖有未反应完全的脱硫剂成分, 有些粒子本身就是脱硫剂, 它们与 SO_2 将发生物理和化学吸附, 在有水分存在时, 化学反应起主导作用。

随着雾化水的喷入, 烟气湿度增大, 原先干燥的固体颗粒表面含湿量逐渐增大, 喷水量足够大时, 颗粒表面会形成一层液膜。在这个阶段, SO_2 的吸收反应与喷雾干燥工艺原理相似。 SO_2 气体首先被液膜吸收, 发生离解反应:



同时液膜内部的脱硫剂也将在液膜内离解:



2 种离解产物在液膜内发生化学反应生成亚硫酸钙:



SO_2 气体随烟气继续上升时, 由于颗粒表面液膜的蒸发和未反应的 SO_2 气体浓度逐渐减小, 吸收过程逐渐减弱, 总反应速度降低。烟气进入旋风险尘器以后, 由于固体浓度有所增加, 而且气固间相对滑移速度较大, 使吸附反应有一定程度的增强, 直到气固分离。

3 结论

(1) 采用变速循环流化床, 用干消化熟石灰粉作脱硫剂, 在 Ca/S 比为 1.1 ~ 1.2, 喷水量为 11 ~ 12 kg/h, ΔT 为 12°C 时, 总脱硫效率可达 80% 以上。

(2) 随着 Ca/S 比的增大, 系统脱硫效率增加; 水分的存在对脱硫反应起着关键作用, 随着喷水量的变化, 床内反应温度越接近烟气水露点温度, 则相对湿度越大, 液滴蒸发时间越长, 脱硫效率越高。

(3) 循环流化床的特点在于使大量的床料得以多次循环利用, 这种方法用于脱硫, 提高了脱硫剂的利用率, 减少了脱硫剂用量; 而且脱硫剂在床内循环时, 粒子之间不断发生磨擦和碰撞, 露出新鲜表面, 扩大了脱硫剂的反应面积, 从而提高了脱硫效率。

参考文献

- 樊保国等. 循环流化床烟气脱硫机理研究. 环境科学, 1998, 19(3): 14~17.
- Stouffer M R, Rosenhoover W A and W ithum J A. Development of the advanced coolside desulfurization process. Symposium of the 9 th annual international Pittsburgh coal conference, 1992. 874~879.
- 化学工程委员会. 化学工程手册(第16卷): 干燥. 北京: 化学工业出版社, 1982.
- Wu Y H, Wang W L, Huang Z and Li D J. Experimental studies on a circulating fluidized bed for flue gas desulfurization. Journal of Southeast University, 1998, 14(1): 62~66.
- Neathery J K. Model for flue-gas desulfurization in a circulating dry scrubber. AIChE J., 1996, 42(1): 259~268.