

循环流化床烟气脱硫机理研究*

樊保国 项光明 陈昌和 徐旭常 陈锐

(清华大学热能工程系煤清洁燃烧国家重点实验室, 北京 100084)

摘要 对影响脱硫效率的关键因素进行了分析, 同时进行了实验验证. 认为水分的蒸发是主要影响因素, 而流化床的运行温度和床内的相对湿度则是影响循环床脱硫效率的主要运行参数. 对排烟循环流化床的床料进行了电镜扫描分析, 结果表明, 床料的再循环, 一方面为脱硫剂的再循环提供了载体, 另一方面, 扩大了脱硫反应的面积, 提高了脱硫效率.

关键词 循环流化床, 排烟脱硫, 脱硫效率, 电镜扫描.

Study on Mechanism of Flue Gas Desulfurization by Circulating Fluidized Bed

Fan Baoguo Xiang Guangming Chen Changhe Xu Xuchang Chen Rui

(State Key Lab. of Efficient and Clean Combustion of Coal, Dept. of Thermal Eng., Tsinghua Univ., Beijing 100084)

Abstract The key parameters which influence the desulfurization efficiency was analyzed and the experiment carried out simultaneously. The results demonstrated that the evaporation of water plays the most important role in desulfurization and the operating temperature and relative humidity strongly influence desulfurization efficiency. This study made a electron microscope scanning analysis of the material from the flue gas desulfurization by circulating fluidized bed, it was showed that the recirculating material acts as the carrier of sorbents and also enlarges the surface of reaction as well as improves the efficiency of desulfurization.

Keywords circulating fluidized bed, flue gas desulfurization, desulfurization efficiency, electron microscope scanning.

排烟循环流化床(flue gas desulfurization by circulating fluidized bed, CFBFGD)是80年代后期由Luigi公司开发的. 把循环流化床技术引入脱硫领域, 取得了良好的效果^[1-3]. W. K. Lewis和Whitmal提出的双膜理论^[4]只是对其中的吸收过程作了描述. 本文着重对CFB排烟脱硫机理进行研究, 并用CFB烟气脱硫的实验进行验证, 运用扫描电镜对床料进行了观察和成分分析, 得到的理论和实验结果为CFB排烟脱硫工业化提供实验和理论依据.

1 CFB实验系统及其脱硫机理分析

图1为CFB烟气脱硫实验系统, 空气先进入电加热器加热, 然后与SO₂气体混合进入流

化床主床(又称反应器), 将其中的床料(由电厂采集的灰筛分而得)流化, 石灰浆经雾化器雾化后喷入反应器, 反应后的气体携带床料进入分离器, 分离器将床料分离下来通过L阀回送到反应器. CFB主床是一直径为280mm, 高6000mm的竖直圆筒.

SO₂浓度测定点布置于床入口、中部和床出口, 使用COSA6000CD型烟气分析仪, 可以在线测量, 输出结果. 脱硫效率定义为进出反应器的烟气中SO₂的含量之差与进入反应器的烟气中的SO₂含量之比. 本实验系统, 用镍铬-

* 本课题为国家攀登B子课题
樊保国: 男, 37岁, 硕士, 讲师
收稿日期: 1997-11-06

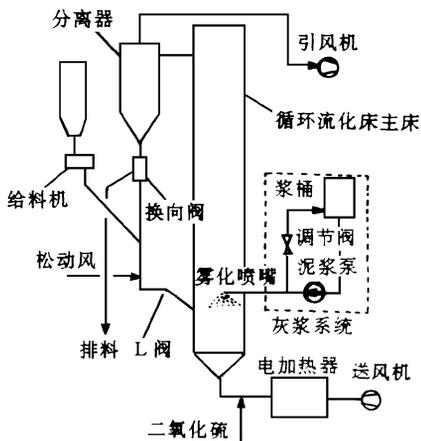


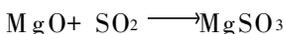
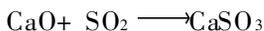
图 1 试验系统示意图

镍硅热电偶测量床内温度。热电偶分别布置在加热器出口、床进口、床中部和床出口。

CFB 内的脱硫反应是一个很复杂的物理化学过程，由于床内存在着气、液、固三相反应物和生成物，因此，床内既存在着烟气和浆滴之间的吸收过程，又存在着床料颗粒或蒸发后的浆滴与烟气之间的吸附过程，当然吸收过程比吸附过程速度更快。对吸收过程有一些比较成熟的理论分析，如 W. K. Lewis 和 Whitmal 的双膜理论。但事实上，CFB 内，对整个反应起关键作用的是喷入床内的浆滴蒸发反应过程。

1.1 SO₂ 气体

SO₂ 气体随着烟气经布风板进入 CFB 后，先是与底部密相区的床料粒子接触。由于一些颗粒表面覆有 CaO 等脱硫剂成分，有些甚至本身就是脱硫剂，因此在它们与 SO₂ 间将发生物理和化学吸附。反应过程如下：



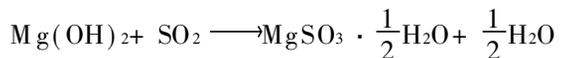
随着烟气的上升，SO₂ 分子就会与喷入床内的石灰浆滴以及刚刚裹上石灰浆滴的床料粒子相碰撞。在这个阶段，SO₂ 有多种途径：可能溶入不断蒸发的浆滴并与其反应，或与裹在床料粒子表面的浆滴反应，生成 CaSO₃ · 1/2H₂O 和 MgSO₃ · 1/2H₂O。

当 SO₂ 气体继续上升时，浆滴表面水分的

蒸发和未反应的 SO₂ 气体浓度逐渐减小，吸收过程逐渐减弱，但反应仍在进行，直至烟气进入分离器。分离器内的固体浓度会有所提高，而且气固间的相对速度较大，这使吸附过程有一定的增加，反应将继续进行，直到气固分离，反应结束，剩余的 SO₂ 气体逃逸进入大气。

1.2 石灰浆滴

石灰浆滴从雾化喷嘴进入流化床后，随着烟气运动，由于含有较多的水分，极易与 SO₂ 气体发生反应，生成亚硫酸钙。



浆滴在运动过程中，将有相当部分碰上循环物料而粘附在一起，继续与 SO₂ 气体反应，随着过程的进行，水分不断蒸发，于是在颗粒表面形成了许多气孔，这样又增大了反应面积，使反应继续。经过分离器后，大部分的脱硫剂颗粒将被分离下来进行再循环，一小部分将被吹走。

浆滴中的反应过程可能是：①脱硫剂的溶解；②SO₂ 气体由烟气向浆滴表面扩散；③在浆滴表面的吸收（物理吸收）；④Ca(OH)₂ 的离解；⑤SO₂ 水合生成 H₂SO₃ 并电离生成 HSO₃⁻ 和 SO₃²⁻；⑥Ca²⁺ 和 SO₃²⁻ 的扩散；⑦Ca²⁺ 和 SO₃²⁻ 相遇发生反应。如果浆滴中水分蒸发减少，将使③—⑥的过程受到限制，使得总反应速度大为降低。可以推知，若循环流化床脱硫过程中运行温度离露点较为接近，那么烟气中水蒸气分压较大，使得浆滴中水的蒸发困难，这就使反应速率大的部分反应时间延长，从而使反应效果更好，提高脱硫率。同时，在较低温度下，SO₂ 气体在水中的溶解度将提高，使③和⑤更易进行，从而提高脱硫率。同样，若增加循环流化床内的湿度，也可以使反应效果更好，提高脱硫率。

1.3 CFB 的特殊作用

CFB 的特殊作用在于它使大量的物料得以多次的循环利用，以图 2 中工况为例，给料量为 1.6 g/s，而床料循环流率为 4.5 kg/(m² · s)，

床料的循环倍率达 173, 使脱硫剂能反复地在循环床中得到利用, 同时床料在不断循环的过程中起着新鲜浆液的载体作用, 扩大了反应面积, 从而提高脱硫效率。

2 CFB 脱硫的实验验证

2.1 温度对脱硫效率的影响

为了验证水分的蒸发所起的重要作用, 进行了 CFB 脱硫实验, 实验条件: 露点温度 36.8, 进口 SO_2 体积分数为 705×10^{-6} , 床内气速 1.5 m/s, 床料循环流率 $3.88 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, 床内固体颗粒浓度 $8.25 \text{ kg}/\text{m}^3$, 石灰浆用量 $247 \text{ ml}/\text{min}$, 浆液重量浓度 20%, 给料量 1.6 g/s, 由于分离器效率为 95%, 所以排料量稍小。实验发现, 当床内运行温度为 55.6 时, 其脱硫率为 85.1%, 而当保持其它参数不变, 提高运行温度时, 脱硫效率就下降, 即出口 SO_2 浓度升高; 当降低运行温度, 离露点温度近时, 脱硫效率就提高, 即出口 SO_2 浓度降低。由此可见, 离露点温度的远近直接影响着脱硫效率。

2.2 床中部脱硫反应

本实验在床的进口、相对高度为 0.6 处和床的出口分别布置有 SO_2 浓度测点, 当运行参数变化时, 通过这几处浓度的变化来研究反应进行程度。定义相对反应进度为相对高度 0.66 处所反应的 SO_2 量占整个反应量的百分比。

$$p = \frac{c_{\text{SO}_2, \text{in}} - c_{\text{SO}_2, \text{m}}}{c_{\text{SO}_2, \text{in}} - c_{\text{SO}_2, \text{out}}} \times 100$$

其中, p 为相对反应进度(%), $c_{\text{SO}_2, \text{in}}$ 为进口 SO_2 体积分数时, $c_{\text{SO}_2, \text{m}}$ 为中部 SO_2 体积分数, $c_{\text{SO}_2, \text{out}}$ 为出口 SO_2 体积分数。

图 2 为在不同的进口 SO_2 体积分数时, 相对反应进度随温度的变化曲线, 其运行条件: 运行温度: (a) 45.9, (b) 69.3, 烟气含湿量 6.0%, 露点温度 35.8。 SO_2 浓度为: (a) $1931 \text{ mg}/\text{Nm}^3$, (b) $4157 \text{ mg}/\text{Nm}^3$, 床内气速 1.9 m/s, 烟气流量 $363 \text{ Nm}^3/\text{h}$, 床料循环流率 $4.5 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。石灰浆用量为: (a) $280 \text{ ml}/\text{min}$, 重量浓度 10%, (b) $301 \text{ ml}/\text{min}$, 重量浓度 20%。给料量为: (a) 1.6 g/s, 排料量稍小, (b)

1.9 g/s, 排料量稍小。图 2 表明, SO_2 气体在 CFB 内的反应主要集中于入口区段, 在运行温度较高时这种现象更为明显。这正说明了运行温度偏离露点越近, 浆滴的蒸发速度越慢, 反应的时间得到延长, 从而使得反应在床的上部所占总反应的比例上升。

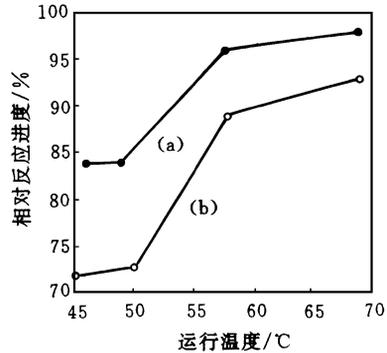


图 2 相对反应进度与温度的关系

3 床料的电镜扫描分析

对反应后的床料进行磨片处理后, 用扫描电镜对其切面进行观察(如图 3), 在颗粒的周围的确有一薄层存在, 即照片上的浅色薄层, 从局部放大图可以较清楚地看到这种外观形貌。由此推知床料起着脱硫剂载体的作用, 这也正是 CFB 烟气脱硫系统具有较高的脱硫效率的原因。床料的再循环, 可以成为脱硫剂的载体, 使脱硫剂再循环, 使尚未反应的脱硫剂再次发挥它的脱硫作用, 另一方面, 可以使喷入的浆滴中相当一部分附着在床料上, 扩大反应面积, 这样就可以提高脱硫剂的使用效率。因为, 当脱硫剂浆滴在蒸发反应过程中, 随着水分的减少和反应进行, 浆滴表面逐渐形成一层固体颗粒层, 使蒸发速度和反应速度减慢, 这样就有可能使一部分脱硫剂在未完全反应时就到循环床的出口了。而床料的载体作用, 扩大了反应面积, 使脱硫剂最大限度地得到利用。

4 结论

(1) CFBFGD 系统床内的反应与蒸发同步进行, 浆滴的蒸发速度起着关键的作用。实验证



图3 床料颗粒的断面放大图

明,运行温度离露点温度越近,床内相对湿度越大,CFB的脱硫效率就越高。

(2)床料电镜扫描表明,CFBFGD系统中,它的再循环提高脱硫剂的使用效率,同时,由于床料的载体作用,扩大了脱硫剂的反应面积,使脱硫剂最大限度地得到利用,提高脱硫效率。

参 考 文 献

1 Johnson Makansi. CFB Technology Injects Life into Dry Scrubbing. Power, 1993, 170(10): 79_ 82

- 2 Sauer H and Anders R. Operating Experience with a Dry FGD Plant. Flue Gas Desulfurization Technology, 1989, 69 (10): 887
- 3 Rolf Graf and John D Riley. Dry/Semi-Dry Flue Gas Desulfurization Using the Circulating Fluid Bed Absorption Process. EPA/EPRI Tenth Symposium on Flue Gas Desulfurization in Atlanta, November, 8-2, 1986
- 4 林肇信. 大气污染控制工程. 北京: 北京高等教育出版社, 1991: 380
- 5 Neathery J K. Model for Flue-Gas Desulfuration in a Circulating Dry Scrubber. AIChE, 1996, 42(1): 259_ 268

(上接第13页)

表4 中路铺 SO₂ 转化速率/ % · h⁻¹

时间/月-日	风向	风速 /m · s ⁻¹	RH/ %	$\frac{SO_4(S)}{SO_4(S) + SO_2(S)}$	SO ₂ 转化速率 / % · h ⁻¹
03-27	NW	2.6	96	0.13	3.2
03-29	NE	2.4	82	0.13	2.9

参 考 文 献

- 3 结语
- 从株洲工业区至衡山一线,SO₂、TSP 和 < 2.5 μm 细粒子中 SO₄²⁻ 的同步监测结果计算得到该地区 SO₂ 转化为 SO₄²⁻ 的速率: 株洲教育学院春季为 4.8%/h (RH > 90%), 秋季为 1.5%/h (RH 52%); 春季中路铺为 3.1%/h。
- 1 Calvert J G. Acid Precipitation Series Vol 3. Boston: An Ann Arbor Science book. 1984: 1_ 61
- 2 苏维瀚等. 天津地区大气污染状况和气溶胶硫酸盐的研究. 环境科学学报, 1982, 2(4): 329—341
- 3 Jaenicke R. Annals of the New York Academy of Science vol 338, Aerosols: Anthropogenic and Natural Sources and Transport, 1980: 317_ 329
- 4 Whitby K T. The physical Characteristics of Sulfur Aerosols. Atmos. Environ., 1978, 12(1): 135_ 159