

循环流化床烟气脱硫的实验研究及其数学模型

(东南大学热能工程研究所) 吴颖海 冯斌 黄震 李大骥

[摘要] 建立了循环流化床烟气脱硫试验台,并在增湿反应机理的基础上建立了循环流化床烟气脱硫的数学模型。将模型计算结果与实验值进行了比较,模型能够较好地反映脱硫效率随喷水量及Ca/S比变化而变化的规律。

关键词: 循环流化床; 烟气脱硫; 数学模型

中图分类号: X511

1 引言

在我国,从各类锅炉、垃圾焚烧炉中排放的SO₂气体总量已达到2000万吨左右,这是造成酸雨的主要原因。在现有的烟气脱硫技术中,循环流化床干法烟气脱硫具有投资省,占地少,脱硫效率比较高的优点,它不仅适合于大型锅炉,而且通过适当改造也可用于中小锅炉的SO₂治理。我们在总结前人资料的基础上提出了“n”型循环流化床烟气脱硫技术,并建立了试验台和脱硫数学模型^[1]。本文的脱硫模型是在增湿反应机理基础上建立的。目前对增湿活化脱硫模型的研究表明,脱硫反应实质上是SO₃²⁻与Ca²⁺之间在液相中反应生成CaSO₃·1/2H₂O的过程。

2 增湿反应机理

在低温下进行增湿活化烟气脱硫时有一个重要现象,即烟气环境中的湿度大小对脱硫效果有着直接的影响^[2~4]。如果脱硫反应在一个干燥的环境中进行,脱硫效果会变得很差^[3]。这是因为,一方面Ca(OH)₂与SO₂的反应是一个放热反应,温度高,不利于反应的进行;另一方面,由于水的喷入,在反应器内形成冷区,造成较大的温度梯度,而SO₂气体在有水存在的情况下很快被吸收,又形成了较大的SO₂浓度梯度。这两方面的原因造成SO₂分子迅速向Ca(OH)₂粒子表面扩散。粒子表面化学反应层的特性是:非平衡反应、气流湍动强烈(由高梯度引起)。

增湿水喷入反应器后,固体颗粒与水滴发生碰撞,在脱硫剂表面形成一层液膜,其脱硫反应与喷雾化浆液脱硫十分类似。在进行喷浆脱硫时,经雾化喷嘴喷入床内的浆液液滴悬浮于气流中,液滴直径在20~150 μm之间,液滴中分布有许多细小的Ca(OH)₂颗粒,SO₂气体溶于液滴中并与Ca(OH)₂发生反应。与此同时,浆滴中的水分在热烟气的作用下开始蒸发。开始阶段,蒸发与脱硫反应进行得都比较快,但单位液滴表面的蒸发速率保持不变,其大小取决于表面水分的汽化速度,这一阶段称为恒速阶段。随着反应的进行,液滴表面逐渐形成一层产物覆盖层,它一方面阻碍了液滴内部水分的蒸发,另一方面也增大了SO₂气体向液滴内部的传质阻力,此时脱硫速率开始降低,这一阶段称为降速阶段。在这个阶段,脱硫反应和水分蒸发由液滴内部的扩散过程控制,液滴浊度不断上升。由于水分进一步蒸发,浆液液滴将变成一个含水量为3%~5%的产物颗粒,颗粒的含湿量与反应器中的温度和湿度达到平衡,此时SO₂气体与颗粒之间的反应虽然仍在进行,但速度极慢,这时称为准平衡阶段。上述三个反应阶段见图1^[4]。

在浆液液滴蒸发的同时,一般考虑以下几步反应:

- (1) SO₂从气相向液滴表面扩散;
- (2) SO₂在液滴表面被吸收;
- (3) SO₂溶解形成H₂SO₃, H₂SO₃离解成HSO₃⁻和SO₃²⁻;
- (4) 各种形式的液相硫向浆滴内部扩散;

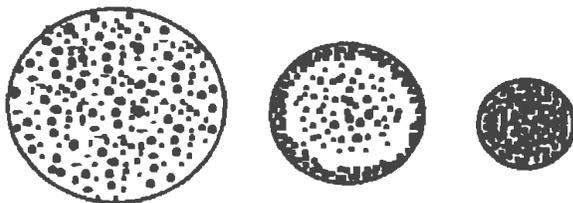


图1 喷雾干燥脱硫粒子反应阶段示意图

收稿日期: 1998-07-06

收修改稿: 1998-09-27

作者简介: 吴颖海(1972-),男,博士研究生,210096南京市东南大学热能研究所

(5)Ca(OH)₂ 颗粒溶解;

总的反应表现为 SO₂ 气体与氢氧化钙反应生成亚硫酸钙:



这里, 我们假设 SO₂ 气体与脱硫剂的反应只能在液膜中进行。

3 SO₂ 气体向液滴表面的质量传递

烟气中 SO₂ 气体向脱硫剂表面液膜的传质通量 N_A 可用传质系数表示如下:

$$N_A = \frac{k_g}{RT}(P_A - P_{Ai}) \quad (1)$$

因为烟气中 SO₂ 浓度很低, 根据亨利定律, 气液界面处 SO₂ 气相分压力 P_{Ai} 可以表示为:

$$P_{Ai} = HC_{Ai} \quad (2)$$

根据双膜传质理论(见图 2), 将传质通量 N_A 用液相参数表达, 则:

$$N_A = \phi k_1 C_{Ai} \quad (3)$$

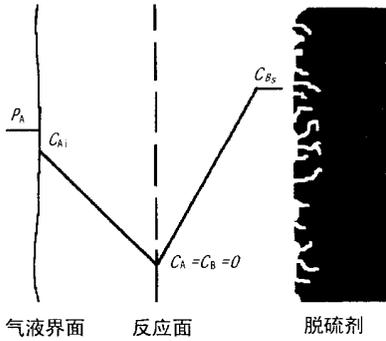


图 2 SO₂ 与脱硫剂反应时的传质示意图

$$N_A = \frac{(P_A/H) + \beta C_{BS}}{(RT/k_g H) + 1/k_1} \quad (4)$$

式中: $\beta = D_{BI}/D_{AI}$

如果用增强因子 ϕ 和总传质系数 K_G 表示, 则 SO₂ 的质量通量方程为:

$$N_A = \frac{P_A}{(RT/k_g) + (H/\phi k_1)} = K_G P_A \quad (5)$$

4 脱硫模型的建立

在循环流化床反应器中取一微元段 dz, 如图 3 所示。由于与脱硫剂发生反应, 当烟气从 z 断面流到 z + dz 断面时, 烟气中的 SO₂ 含量将发生变化。

根据气体状态方程, z 断面和 z + dz 断面的 SO₂ 气体摩尔数 n_A 和 n_A + dn_A 可以分别表示为:

$$n_A = \frac{P_A V}{(R_m T)} \quad (6)$$

$$n_A + dn_A = \frac{(P_A + dP_A) V}{R_m T} \quad (7)$$

联立方程(6)和(7)可得: $dP_A V = R_m T dn_A$ (8)

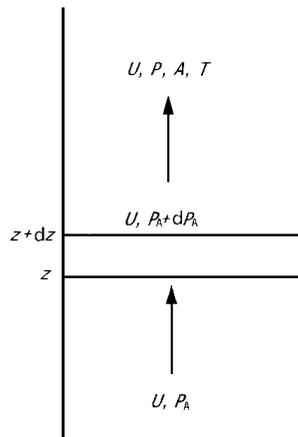


图 3 流化床微元段内 SO₂ 浓度变化示意图

设单位体积烟气中液膜的表面积为 S, 断面截面积为 A, 则在 dz 微元段中, SO₂ 气体被吸收的摩尔数 n 可以表示为

$$n = N_A S A dz \quad (9)$$

n 与 dn_A 在数值上应相等, 考虑符号问题, 可以得到:

$$\frac{V dP_A}{R_m T} = -N_A S A dz \quad (10)$$

因为 $V = U \cdot A$ (其中 U 为烟气流速, m/s), 所以:

$$\frac{U dP_A}{R_m T} = -N_A S dz \quad (11)$$

于是 $U \rho_m dP_A / P = -N_A S dz$, 式中 $\rho_m = P / (R_m T)$ 为烟气摩尔密度, 整理上式可得:

$$\rho_m dP_A / (P N_A) = -(dz/U) S = -S dt \quad (12)$$

将方程(5)代入式(12), 并积分可得:

$$\int_{P_{Ain}}^{P_{Aout}} \frac{\rho_m}{P} \frac{dP_A}{\phi k_1 k_g P_A} = - \int_0^t S dt \quad (13)$$

式中: P_{Ain}, P_{Aout} 分别为反应器入口和出口处 SO₂ 分压力, Pa; t 为有效传质时间, 即颗粒表面液膜蒸发时间, s。

烟气沿流化床轴向流动时, 忽略水蒸气的径向扩散, 可以得到水蒸气的平衡微分方程:

$$\frac{U \rho_m}{P} \frac{dP_w}{dz} = F_{WS}, \text{ 即 } \frac{dP_w}{F_w} = \frac{SP dz}{U \rho_m} = \frac{SP}{\rho_m} dt \quad (14)$$

考虑到水蒸气的对流扩散和分子扩散, 液膜表面的蒸发通量 F_w 为:

$$F_w = k_w \rho_m \ln \left(\frac{P - P_w}{P - P_{sat}} \right) \quad (15)$$

将方程(15)代入(14),并积分可得:

$$\int_{P_{Win}}^{P_{Wout}} \frac{dP_w}{P - P_w} = \int_0^{t_{evap}} k_w S P dt \quad (16)$$

式中: P_{win} , P_{wout} 分别为反应器入口和出口处水蒸气分压力, Pa; t_{evap} 为液膜蒸发时间, s。联立方程(13)和(16),可以得到计算总脱硫率的方程:

$$\eta_{so_2} = 1 - \frac{P_{Aout}}{P_{Ain}} = 1 - \exp\left[-\frac{\phi k_l k_g}{\rho_m (\phi k_l R T + k_g H)} \cdot \frac{1}{k_w} \int_{P_{Win}}^{P_{Wout}} \frac{dP_w}{P - P_w}\right] \quad (17)$$

5 模型校核和结论

在实验室中建立了循环流化床烟气脱硫试验台^[1],进行了不同 Ca/S 比和喷水量条件下的脱硫实验。图4和图5分别是脱硫效率与喷水量关系的实测值与理论值之间的比较和脱硫效率与 Ca/S 比关系的实测值与理论值之间的比较。入口烟气温度和 SO₂ 浓度分别为 150 °C 和 1160ppm。图4中烟气流量为 400 m³/h, Ca/S 比为 1.2; 图5中烟气流量为 420 m³/h, 喷水量为 11 kg/h。

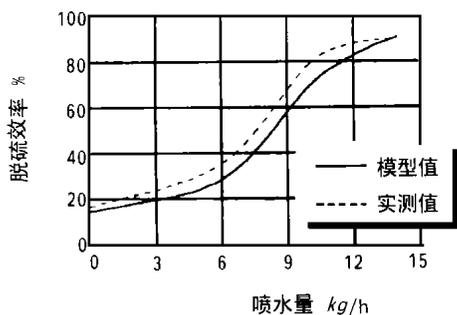


图4 脱硫效率与喷水量之间的关系

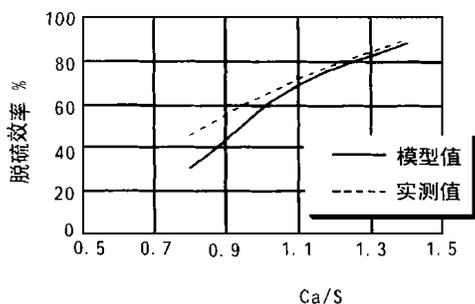


图5 脱硫效率与 Ca/S 比之间的关系

由上述两图中可以看出,模型的理论脱硫效率与实测值之间符合较好,但存在一定误差,理论脱硫效率值偏低。这是因为在建立模型时,认为烟气与粒子在流化床反应器中的流动为柱塞流,没有考虑粒子在床内的局部返混对脱硫反应的加强作用;另外由于假设 Ca(OH)₂ 与 SO₂ 的反应只能在液相中进行,认为表面水分一旦蒸发完,反应也就停止,没有考虑内在水分的存在使得脱硫反应仍在进行,只是反应速度大为降低。上述脱硫模型的理论值与实测值之间虽然存在一定误差,但其描述的脱硫效率变化趋势与实测值是一致的,可以用来指导循环流化床烟气脱硫技术的进一步研究。

符号说明

- C_{Ai} —气液界面处 SO₂ 液相浓度, kmol/m³;
- C_{BS} —Ca(OH)₂ 的饱和浓度, kmol/m³;
- D_{A1} —SO₂ 在液相中的扩散系数, m²/s;
- D_{B1} —Ca(OH)₂ 在液相中的扩散系数, m²/s;
- H —亨利常数, Pa·m³/kmol;
- k_g —SO₂ 气相传质系数, m²/s;
- k_l —SO₂ 液相传质系数, m²/s;
- k_w —水蒸汽扩散传质系数, m²/s;
- P_A —烟气中 SO₂ 分压力, Pa;
- P_{sat} —水蒸汽饱和分压力, Pa;
- P_w —水蒸汽分压力, Pa;
- R —气体常数, J/(kg·K);
- R_m —通用气体常数, J/(kmol·K);
- T —烟气温度, K;
- V —烟气体积, m³;
- 下标: A—SO₂ B—Ca(OH)₂

参考文献

- [1] 黄震. 循环流化床烟气脱硫技术的实验和应用研究. 东南大学博士学位论文, 1997.
- [2] Yoon H, Stouffer M R, Rosenhoover W A, et al. Pilot process variable study of coalside desulfurization. *Environ. Prog.*, 1988 7(2): 104 ~ 111.
- [3] Stouffer M R, Yoon H, Burke F P. An Investigation of the mechanisms of flue gas Desulfurization by in-duct dry sorbent injection. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1989, 28, 20~ 27.
- [4] Rice R W, Bond G A. Flue Gas Desulfurization by in-duct dry scrubbing using calcium hydroxide. *AIChEJ*, 1990 36(3): 473 ~ 477.
- [5] 凌炳华. 凌氏烟气脱硫改进工艺及其可用作建筑材料的副产品. 电除尘及气体净化, 1996, 2: 18~ 21.
- [6] Neathery J K. Model for Flue-gas desulfurization in a circulating dry scrubber. *AIChEJ*, 1996, 42: 259 ~ 268.

(渠源 编辑)

Electric Power Testing Research Institute) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -1999, 14 (4). -

Through the experimental research of main operating parameters of a dual air-register burner boiler, which have an effect on combustion, the authors have identified the variation relationship between boiler economic performance and such factors as oxygen content, primary air flow rate, various damper openness of the burners, and coal pulverizer feed rate, etc. The optimized selection of the above-cited parameters results in a significant enhancement of the boiler operating efficiency. The test results can serve as practical reference data for analogous boilers. **Key words:** dual air-register burner, combustion parameters, optimization, economic performance

四角燃烧煤粉锅炉稳燃技术的分析与应用 = **Analysis and Application of Stable Combustion Technology of a Tangentially Fired Pulverized-Coal Boiler** [刊, 中] / Qiu Jihua, Chen Gang, et al (National Key Laboratory of Coal Combustion under the Huazhong University of Science & Technology) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -1999, 14 (4). -

With respect to the combustion stability features of pulverized coal-fired boilers a variety of measures are proposed to achieve the stable combustion of pulverized coal. Categorized into four aspects, such measures are based on a pulverized coal burner of stable combustion type, dense-sparse pulverized coal combustion, proper consideration of the effect of secondary air on the primary air ignition, and a tangential circle formed in the boiler. The results of application of these measures on 670 t/h, 420 t/h and 220 t/h boilers are also presented in the paper. **Key words:** boiler, combustion, stability, pulverized coal

旋转机械故障诊断专家系统的设计和实现 = **The Design and Implementation of a Rotating Machine Failure Diagnosis Expert System** [刊, 中] / Yuan Yue (Yinhuada Co. under the North China Electric Power Scientific Research Institute) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -1999, 14 (4). -

On the basis of the research results of a failure diagnosis inverse problem a rotating machine failure diagnosis expert system has been designed by utilizing Visual C++ 5.0 programming environment. Expounded are the system design philosophy as well as the theory and technology for its implementation. Also presented are the system functions, specific features and some results of application. **Key words:** failure diagnosis, expert system, rotating machine

锅炉过热汽温的预测智能控制 = **The Prediction and Intelligent Control of a Boiler Superheated Steam Temperature** [刊, 中] / Liu He, Xu Yuxin, et al (North China Electric Power University) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -1999, 14 (4). -

In the light of a great hysteresis and inertia specific to boilers presented in this paper is a new type of control method. Under this method a future process output is first predicted. Then, on the basis of existing deviations and predicted output change trends a corresponding control intensity can be selected by simulating the human control thought. When used on a superheated steam temperature control system the simulation results show that the control quality achieved is superior to that of a conventional control method. Furthermore, it also features a relatively high robustness. **Key words:** superheated steam temperature, forecast, intelligent control

循环流化床烟气脱硫的实验研究及其数学模型 = **Experimental Study of Circulating Fluidized Bed Flue Gas Desulfurization and its Mathematical Model** [刊, 中] / Wu Yinghai, Huang Zhen, Li Daji (Southeastern University) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -1999, 14 (4). -

The authors have set up a flue gas desulfurization test rig for a circulating fluidized bed. On the basis of increased moisture reaction mechanism established is a mathematical model for the circulating fluidized bed flue gas desulfurization. The calculated results of the model were compared with test ones. It is shown that the model can relatively well reflect the variation relationship between the desulfurization efficiency, water spray quantity and Ca/S ratio. **Key words:** circulating fluidized bed, flue gas desulfurization, mathematical model