

蒸汽水合生石灰的脱硫实验研究

刘现卓, 赵长遂, 吴树志, 钱晓东

(东南大学 洁净煤发电及燃烧技术教育部重点实验室, 江苏 南京 210096)

摘 要: 在烟气增湿脱硫实验台上, 进行了蒸汽水合生石灰的脱硫实验研究。结果表明, 钙硫比、饱和温距(烟气温度与水蒸气露点的温差) ΔT 和烟气流速(停留时间)是影响脱硫效率的主要因素, 合理地配置这些因素能够有效地提高脱硫效率。

关 键 词: 脱硫; 石灰; 蒸汽水合

中图分类号: X701.3

文献标识码: A

1 前言

干法烟气脱硫是一种简单、经济的方法, 具有投资费用少、运行费用低等特点, 是一种适合我国国情的烟气脱硫技术。但是由于干法脱硫过程中, 脱硫反应为气固间分子反应, 反应速率远低于湿法过程中的离子反应。脱硫产生 CaSO_4 的摩尔体积 ($46.0 \text{ cm}^3/\text{mol}$) 比 CaO 的摩尔体积 ($16.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$) 大接近三倍。随着反应的进行, 脱硫剂表面的微孔逐渐堵塞, 直至窒息, 阻碍硫化反应的进行, 从而降低了脱硫剂的利用率, 因而干法脱硫效率较低。为了提高钙基利用率, 人们在锅炉除尘器前增加了一座特制的水合反应器。水合反应器中的反应过程涉及气固液三相流动、液固两相粒子碰撞、固体颗粒增湿、水分蒸发和硫酸化反应等众多过程。增湿水喷入水合反应器后, 一部分水滴与石灰颗粒碰撞后形成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浆滴, 其余水滴则在热烟气中迅速蒸发。浆滴不断地向周围的烟气蒸发水分, 而干吸收剂颗粒则吸收烟气中的水蒸气, 逐渐消化, 并且在

其表面形成一层水分子膜, 膜的厚度与烟气含湿量和烟气温度有着直接的关系。水合反应器内 SO_2 的脱除主要有两种方式: 一部分 SO_2 由吸收剂颗粒与液滴碰撞后形成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浆滴脱除; 另一部分 SO_2 由吸收剂颗粒吸收烟气中的蒸汽增湿后脱除。由于无法排除蒸汽的影响, 因此水合反应器内浆滴的脱硫效率不能直接测定, 为了研究这一过程, 本实验用蒸汽代替水, 测定反应器内颗粒吸收蒸汽增湿后的沿程脱硫效率, 为确定反应器内的每一种脱硫过程的影响提供实验依据。此外, 用水蒸气代替水对吸收剂进行水合, 提高其脱硫效率, 对于我国少水的地区有着很大的实用价值。

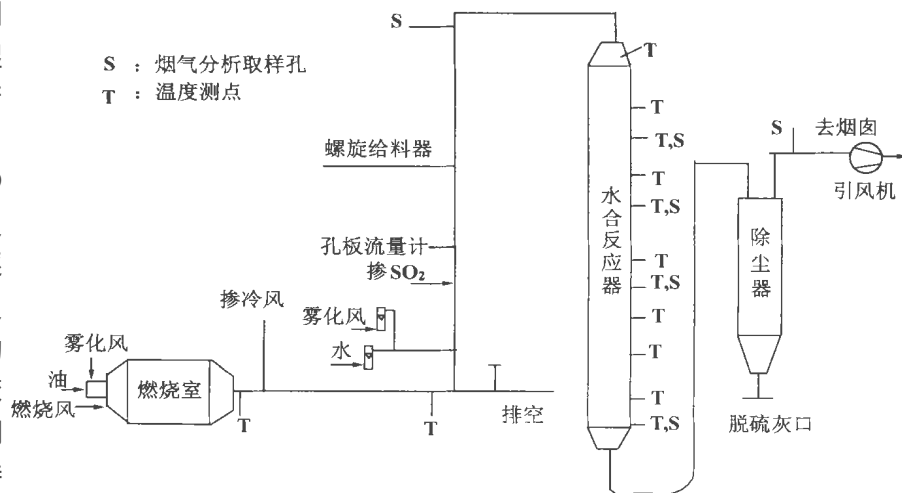


图 1 实验台示意图

2 实验系统

2.1 实验设备

收稿日期: 2001-03-13; 修订日期: 2001-05-13

基金项目: 国家重点基础研究专项经费基金资助项目(G199022201-04); 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(1998028615)

作者简介: 刘现卓(1973-)男, 辽宁建昌人, 东南大学热能工程研究所博士研究生。

实验系统如图 1 所示,主要由烟气发生系统、给料装置、水合反应器、旋风除尘器和蒸汽发生装置等五部分组成。烟气发生系统由供风系统、供油系统和燃烧室组成,供风系统采用自动稳压装置,可以保持风量的稳定。实验烟气由油在燃烧室内燃烧产生。通过孔板流量计计算烟气流速,用 K 型热电偶测量烟气温度。在燃烧稳定的情况下,调节掺冷风量和排空量来控制烟气温度和流速,使反应器内的烟气流速控制在 $1 \sim 3 \text{ m/s}$ 。生石灰由螺旋加料器添加,通过控制调速电机与绞龙的转速来控制加料量。反应器本体为直径 400 mm 的圆筒结构,高度为 6000 mm 。实验蒸汽由喷入烟道的雾化水滴蒸发产生。由于烟气温度较高(喷入口前 $> 200 \text{ }^\circ\text{C}$),雾化水滴喷入后很快汽化,使烟气在与吸着剂接触以前增湿。通过水量和烟气温度的调节来控制反应器入口的烟气温度。雾化水滴粒径控制在 $0.05 \sim 0.2 \text{ mm}$,使水滴在烟道内既能与热烟气充分混合,又能保证水滴能够完全蒸发,达到蒸汽增湿活化的目的。

2.2 喷水量的计算

通过烟气的热平衡来计算实验时的喷水量。

$$C_{\text{烟}}^{\text{前}} T_{\text{烟}} V_{\text{烟}} + C_{\text{水}} T_{\text{水}} M_{\text{水}} = (C_{\text{烟}}^{\text{后}} V_{\text{烟}} + C_{\text{汽}} M_{\text{水}}) T_{\text{后}} \quad (1)$$

式中 $C_{\text{烟}}$ 、 $C_{\text{水}}$ 、 $C_{\text{汽}}$ 分别指烟气、水和水蒸气的定压比热, $T_{\text{水}}$ 指水温, $T_{\text{烟}}$ 、 $T_{\text{后}}$ 分别指喷水增湿前后的烟气温度。 $V_{\text{烟}}$ 、 $M_{\text{水}}$ 分别指烟气体积和喷水量。

2.3 ΔT 的计算

$$\Delta T = T_{\text{烟}} - T_{\text{饱}} \quad (2)$$

式中 $T_{\text{烟}}$ 为烟气温度, $T_{\text{饱}}$ 为饱和蒸汽分压 $P_{\text{饱}}$ 对应的饱和温度。

$$P_{\text{饱}} = dP / (d + 0.622) \quad (3)$$

烟气含湿量 d 由下式计算:

$$d = \frac{M_{\text{水}}}{1.293 V_{\text{烟}}} \cdot \frac{273 + T_{\text{烟}}}{273} \quad (4)$$

式中 P 为大气压。

2.4 实验样品

本试验脱硫剂为南京汤山生石灰,其粒径分布和成分见表 1 和表 2。

表 1 脱硫剂粒径分布

粒径区间/ μm	> 75	$75 - 45$	$45 - 30$	$30 - 20$	$20 - 10$	$10 - 5$	< 5	质量平均粒径
含量/%	13.6	7.2	6.1	6.7	25.6	17.9	22.9	32.67 μm

表 2 脱硫剂成分

名称	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SO_3
含量/%	1.88	0.30	1.04	0.036	65.90	0.09	0.076	0.084	0.35

3 实验数据的处理

3.1 脱硫效率的计算

烟气脱硫效率 η 的计算:

$$\eta = \frac{V_{\text{SO}_2, \lambda} - V_{\text{SO}_2, \text{出}}}{V_{\text{SO}_2, \lambda}} \quad (5)$$

式中 $V_{\text{SO}_2, \lambda}$ 为入口处的 SO_2 浓度, $V_{\text{SO}_2, \text{出}}$ 为出口处的 SO_2 浓度。

3.2 钙硫比的计算

$$\text{钙硫比} = \frac{\text{喷入的 CaO 摩尔数}}{\text{入口处的 SO}_2 \text{ 的摩尔数}} \quad (6)$$

4 实验结果及分析

4.1 沿程脱硫效率

固定烟气流速 $V = 2 \text{ m/s}$, $\Delta T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, 入口 SO_2 浓度 $C_s = 1428.5 \text{ mg/m}^3$, $\text{Ca/S} = 1.5$ 。图 2 给出了脱硫效率的沿程分布情况。由图可见,随着烟气停留时间(脱硫反应时间)的延长,脱硫效率增加,尤其在反应器的开始阶段,时间的影响尤为显著。这是因为延长脱硫反应时间,有利于脱硫反应的进行。尤其是在开始阶段,硫化反应以化学反应为主要控制因素,延长时间有利于反应的进行。而随着反应的进行,反应产物(CaSO_4)层随着时间的积累变厚,使 SO_2 通过产物层的扩散能力下降,硫化反应的控制因素转变为扩散反应因此反应速度下降,脱硫效率随时间的增长趋势也渐趋平缓,而不是线性增长。这里我们讨论的是脱硫效率的沿程(随时间)变化情况,后面还将结合烟气流速的变化来讨论烟气停留时间对脱硫效率的影响。

4.2 饱和温距对脱硫效率的影响

本实验中固定 $\text{Ca/S} = 1.5$, $V = 2 \text{ m/s}$, $C_s = 1428.5 \text{ mg/m}^3$, 改变 $\Delta T = 20, 10, 5 \text{ }^\circ\text{C}$ 。不同 ΔT 的脱硫效率沿程变化见图 3。 $\Delta T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的脱硫效率为 37.8% , $\Delta T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$ 的脱硫效率是 43.52% , 而当 $\Delta T = 5 \text{ }^\circ\text{C}$ 的脱硫效率则达到了 49.31% , 可见 ΔT 对脱硫效率的影响非常大。在水合反应器的初始阶段生石灰不断吸收蒸汽,表面的 CaO 逐渐消化,形

成Ca(OH)₂, Ca(OH)₂ 对水具有亲和力, 不断吸收水份在其颗粒表面逐渐形成一层水分子膜。水分子膜的厚度由烟气中蒸汽的相对含水量决定, 含水量越大分子膜越厚, 反之则变薄。而在低温干燥的条件下, SO₂ 在钙基物质表面的吸附很难发生, 而当表面存在吸附水时, 水起着类似于催化剂在表面反应中的活性点作用, 也就是说通过与 SO₂ 结合成中间产物, 改变了 SO₂ 在吸着剂表面的吸附性能, 增加了 SO₂ 的吸附量, 从而提高了反应速率。考虑水分对 SO₂ 的吸收, 存在 CaO 与 H₂SO₃, CaO 与 H₂O, Ca(OH)₂ 与 H₂SO₃ 的反应^[3]。

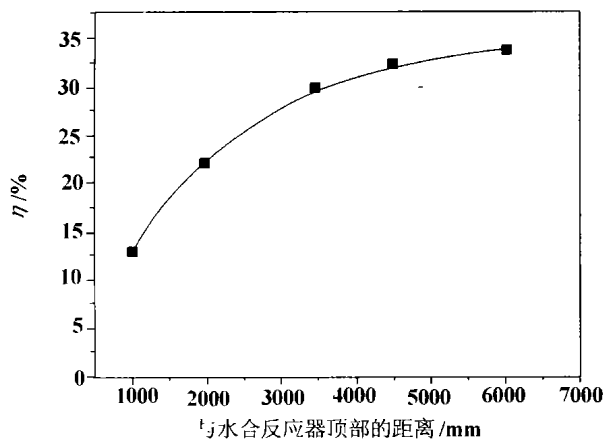


图2 脱硫效率沿程变化图

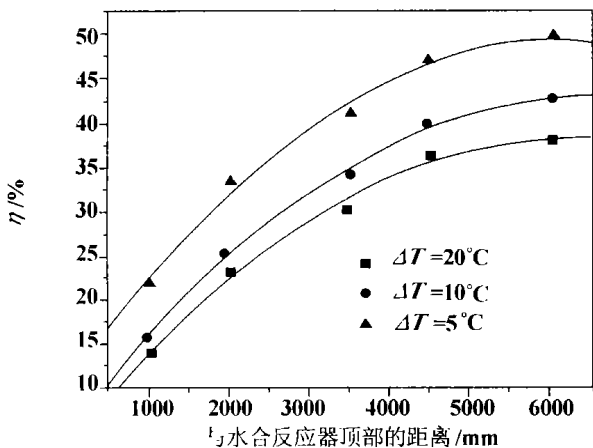
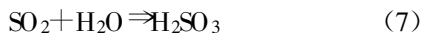


图3 不同 ΔT 时脱硫效率沿程变化图

在液膜内存在如下过程:



随着反应的进行, 产物层厚度逐渐增加。反应

气体需要通过产物层才能达到反应界面, 而此时的扩散阻力不断加大, 从而使反应速率和转化率下降, 脱硫效率曲线也渐趋平缓。

4.3 钙硫比对脱硫效率的影响

实验过程中固定 $V=2 \text{ m/s}$, $C_s=1428.5 \text{ mg/m}^3$, $\Delta T=20^\circ\text{C}$, 调试钙硫比=1.5, 2, 2.5, 3。图4是改变钙硫比时, 沿程各点脱硫效率变化图, 由图可见, 随着钙硫比的增加, 脱硫效率增加。这是因为反应物(脱硫剂)的增加, 将使反应推动力加大, 反应速度加快。而随着反应的进行 SO₂ 浓度逐渐下降, 反应速度也相应降低, 虽然总的脱硫效率得到提高, 但是二者并不是线性关系。实验表明, 当钙硫比达到一定值以后, 进一步增加钙硫比对脱硫效率的改善并不显著, 当钙硫比由 2.5 增加到 3 时, 脱硫效率只提高了 2.33%。可见, 当钙硫比达到 2.5 以后, 再提高钙硫比对脱硫效率的提高并没有太大意义。

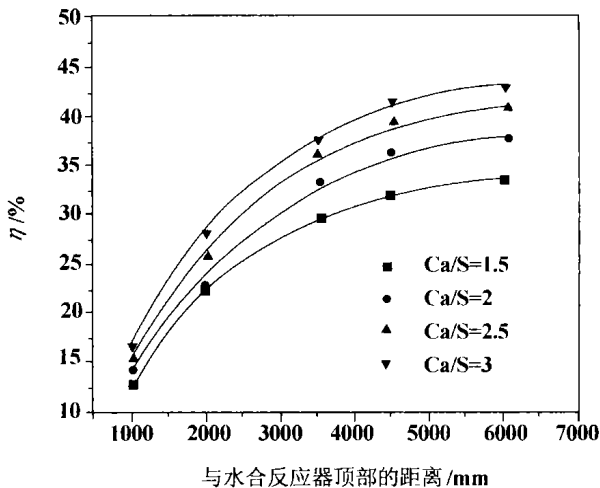


图4 钙硫比对脱硫效率的影响

4.4 烟气流速(停留时间)对脱硫效率的影响

在实验过程中固定 $C_s=1428.5 \text{ mg/m}^3$, $\Delta T=20^\circ\text{C}$, 钙硫比=2, 改变烟气流速 $V=2, 1 \text{ m/s}$ 。图5是改变烟气流速时, 沿程各点脱硫效率变化图。由图可见, 烟气流速为 2 m/s 时的脱硫效率比烟气流速为 1 m/s 时低。烟气流速为 1 m/s 时, 最大脱硫效率达到 42.32%, 而烟气流速为 2 m/s 时的脱硫效率最高为 37.8%。可见, 烟气流速对脱硫效率的影响较为显著, 烟气流速降低(停留时间延长), 脱硫效率升高, 但脱硫效率随时间的延长并不是线性增长的。这是因为烟气流速提高, 会使烟气的湍流度加大, 混合相对剧烈, 有利于 SO₂ 气体在烟气内的扩散, 以及 SO₂ 气体在吸收剂表面的吸附, 从而使脱硫效率有

提高的趋势,但是,吸收剂喷入水合反应器后随着烟气一起流动,烟气流速提高时,石灰颗粒在反应器内的停留时间会相应缩短,硫化时间减少,而反应时间是影响脱硫效率的主要因素,所以最终使脱硫效率降低。反之,当烟气流速降低时,则会相应地延长石灰颗粒在水合反应器内的硫化反应时间,使脱硫效率得到增加。但是,烟气流速也不能过低,否则不能带走石灰颗粒,对硫化反应不利。

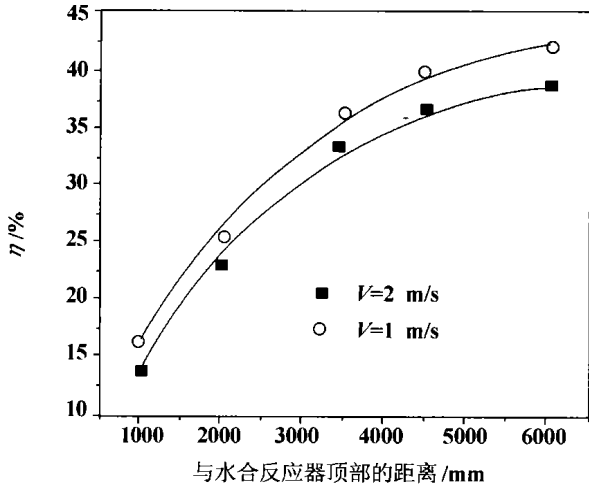


图 5 烟气流速对脱硫效率的影响

(1) 脱硫剂在反应器内的停留时间对脱硫效率的影响显著,尤其在反应器的初始阶段。

(2) ΔT 对脱硫效率的影响显著, ΔT 越低脱硫效率越高。

(3) 增加钙硫比能提高脱硫效率,但当钙硫比达到 2.5 以后,增加钙硫比对脱硫效率的提高效果并不明显。

(4) 烟气流速会影响脱硫效率,当流速增加时,由于反应时间缩短,使脱硫效率降低。而当流速降低时,反应时间则会相应延长,从而提高脱硫效率。

参考文献:

- [1] 唐庆,徐旭常,顾一兵. 蒸汽活化对钙基脱硫剂孔结构及固硫能力影响的实验研究[J]. 工程热物理学报, 1998, 19(3): 392-396.
- [2] 时黎明,徐旭常. 水合作用对钙基吸收剂脱硫特性的影响[J]. 环境工程, 1998, 16(2): 37-40.
- [3] 高翔,骆仲决,陈亚非,等. 水分对钙基吸收剂脱硫性能影响的研究[J]. 燃烧科学与技术, 1999, 5(1): 39-45.
- [4] 詹华忠,李冰. 喷钙脱硫系统中增湿活化器的作用以及液滴和固体颗粒的碰撞实验研究[J]. 工程热物理学报, 1994, 15(1): 94-98.
- [5] 陆永琪,徐瑾. 提高钙基吸着剂脱硫活性的实验研究[J]. 环境工程, 1998, 16(5): 30-33.

5 结论

(何静芳 编辑)

(上接第 9 页)

- [10] HAN DONGHEE, MUNGAL M G, ZAMANSKY V M. Prediction of NO_x control by basic and advanced gas reburning using the two-stage lagrangian model[J]. **Combustion and Flame**, 1999, 119(4): 483-493.
- [11] TREE D R, CLARK A W. Advanced reburning measurements of temperature and species in pulverized coal flames[J]. **Fuel**, 2000, 79(13): 1687-1695.
- [12] RAFAEL BILBAO, ANGELA MILLER-A, MARIA ALZUETA U, et al. Evaluation of the use of different hydrocarbon

fuels for gas reburning[J]. **Fuel**, 1997, 76(14/15): 1401-1407.

- [13] DAGAUT P, LECOMTE F, CHEVALLIER S, et al. Experimental and detail kinetic modeling of nitric oxide reduction by a natural gas blend in simulated reburning conditions[J]. **Combustion Sci Tech**, 1998, 139(2): 329-363.
- [14] PETER GLARBORG, MARIA ALZUETA U, KIM DAM-JOHANSEN, et al. Kinetic modeling of hydrocarbon/nitric oxide interaction in a flow reactor[J]. **Combustion and Flame**, 1998, 115(1): 1-27.

[15] BRADLEY A W, LOUISE P. The effect of nitric oxide on premixed flames of CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 and C_2H_2 [J]. **Combustion and Flame**, 1997, 111(1): 87-110.

[16] JAVIER CESAR DOPAZO, NORBERTO FUEYO, MANUEL HERNANDEZ, et al. Investigation of low NO_x strategies for natural gas combustion[J]. **Fuel**, 1997, 76(5): 435-442.

[17] 李宏勋,孙起瑞,宋晓东. 我国天然气产业的现状与发展战略[J]. 西南石油学院学报, 2000, 22(1): 90-94.

(何静芳 编辑)

薄层活化法在国外工业中的研究发展= **The Research and Development of Thin Film Activation Method in the Industries of Some Foreign Countries** [刊, 汉] / QI Hong-wei, SHENG Hui-yu, MA Jia-ju, et al (Harbin No. 703 Research Institute, Harbin, China, Post Code: 150036) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2002, 17(1). — 1 ~ 6

A broad overview is given of the current state of research and development concerning thin-film activation method along with a description of its basic principles, measuring method, general applications and some issues worthy of close attention. Moreover, summed up are the merits of the proposed method. **Key words:** thin film activation, industrial equipment, wear, corrosion, monitoring

天然气再燃脱硝的原理和技术= **Basic Principles and Technology of Denitration through the Reburning of Natural Gas** [刊, 汉] / SHEN Bo-xiong, YAO Qiang (Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing, China, Post Code: 100084) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2002, 17(1). — 7 ~ 9, 13

With respect to the mechanism of denitration by way of natural gas reburning a comprehensive assessment is conducted of the influence of some key parameters of this denitration technology on the denitration efficiency. Several kinds of fuel for reburning were compared in terms of their effect on the denitration efficiency. It has been found, that to achieve a relatively high denitration effectiveness, proper values should be selected as regards the following: reburning zone temperature, excess air factor and residence time in the reburning zone, as well as an appropriate location of the spray of fuel reburned. It is beneficial to add a proper amount of HCN, HN_3 or pyrolysis gas to the natural gas. Due to the interaction of the above parameters an optimization effort is in order, depending on specific conditions. **Key words:** natural gas, reburning zone, denitration

蒸汽水合生石灰的脱硫实验研究= **Experimental Study of the Desulfurization Performance of Calcium Oxide Activated by Steam Humidification** [刊, 汉] / LIU Xian-zhuo, ZHAO Chang-sui, WU Shu-zhi, QIAN Xiao-dong (Education Ministry Key Lab on Clean Coal Power Generation and Combustion Technology under the Southeastern University, Nanjing, China, Post Code: 210096) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2002, 17(1); — 10 ~ 13

On a test rig of flue gas humidification and desulfurization an experimental study was conducted of the desulfurization performance of calcium oxide activated by steam humidification. The study results indicate that a whole range of parameters, such as Ca/S molar ratio, approach-to-saturation temperature (temperature difference between flue gas and water steam dew point), flue gas flow speed (residence time), exercise a major influence on the desulfurization efficiency. A rational allocation of the above parameters can result in a significant enhancement of the desulfurization efficiency. **Key words:** desulfurization, lime, steam humidification

T 型三通管横向射流流动与传热实验研究= **Experimental Study of Transverse Jet Flow and Heat Transfer of a T-shaped Three-way Pipe** [刊, 汉] / WANG Hai-jun, CHEN Ting-kuan, LUO Yu-shan, WU Mei (National Key Lab of Multi-phase Flow in Power Engineering under the Xi'an Jiaotong University, Xi'an, China, Post Code: 710049) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2002, 17(1). — 14 ~ 16, 22

An experimental study was conducted of the transverse jet flow and heat transfer in a T-shaped three-way pipe with different speed ratios of jet flow and main flow. As a result, obtained are the basic characteristics of the flows and the temperature fluctuation features of local points at various flow speed ratios. In addition, measurements were taken of the local heat transfer factors at some key locations. **Key words:** T-shaped three-way pipe, transverse jet flow, flow, heat trans-