

石灰石浆液和石灰浆液三相流态化烟气脱硫比较研究

仲兆平, 兰计香, 金保升, 陈尚兵

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

摘要: 在处理烟气量 $2\ 000\ \text{m}^3/\text{h}$ 的热态实验装置上, 进行了大量石灰石和石灰浆液烟气脱硫试验比较研究。试验结果表明: 当浆液 pH 值在 5~8 之间, 喷射管插入深度 160~200 mm (相应的喷射器的压降为 150~190 mmH₂O), 喷射速度为 10~25 m/s 左右, 循环倍率为 3, 浆液浓度为 7% 以下时, 对反应加以搅拌和对产物强制氧化, 使用石灰作脱硫剂可以获得 95% 以上的脱硫效率, 使用石灰石作脱硫剂脱硫效率大于 75%, 若在石灰石脱硫时使用添加剂也能获得 90% 以上的脱硫效率。

关键词: 流态化; 烟气脱硫; 湿法脱硫; 添加剂

中图分类号: X701.3

文献标识码: A

1 引言

2000 年中国煤炭年产量达到了 13 亿吨。我国煤炭产量的 80% 用于燃烧, 在大量利用其热能的同时, 引起了严重的煤烟型大气污染。国家已制定并颁布了一系列法规和政策来控制日益严重的 SO₂ 污染, 其中包括控制 SO₂ 排放的总量、划分酸雨和 SO₂ 污染控制区、征收 SO₂ 排污收费等。SO₂ 的控制已成为当前大气污染治理的热点问题。本课题针对烟气中 SO₂ 的控制问题, 在三相流态化烟气脱硫装置上进行了石灰石和石灰

浆液烟气脱硫试验比较研究, 对于促进该脱硫装置的安全可靠运行、改善大气环境, 具有重要意义。

2 试验装置及原料

2.1 试验装置

流态化烟气脱硫系统主要由吸收塔、烟气发生及加料系统、增湿降温系统、化浆池、沉降池及测量系统组成。试验的系统如图 1 所示, 模拟烟气由引风机进入增湿降温区用水增湿降温至 120 °C 以下, 以增强对 SO₂ 的吸收并防止浆液大量蒸发。烟气通过喷射管射入装有石灰或石灰石浆液的三相鼓泡反应池, 气液固三相剧烈扰动混合, 并形成鼓泡层, SO₂ 被石灰浆液吸收, 大部分烟尘颗粒收集于反应池中。

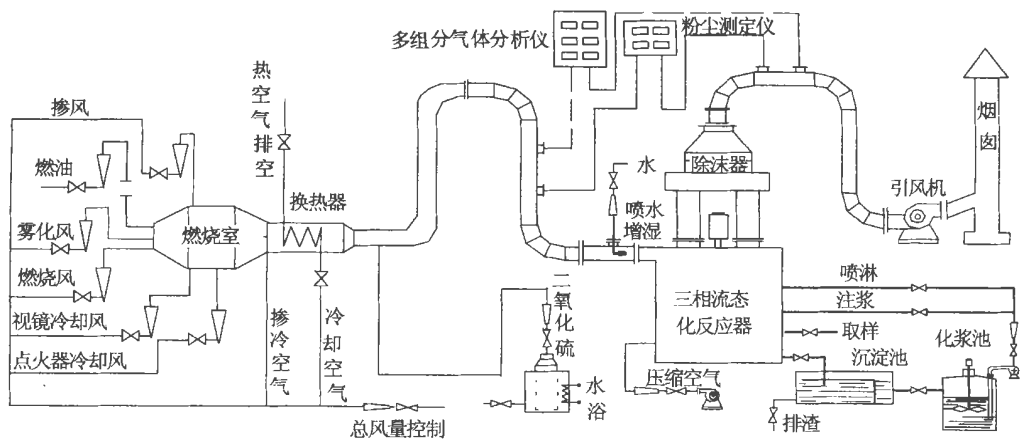


图1 三相流态化烟气脱硫试验系统图

通入氧化空气, 同时用搅拌器搅拌浆液, 促进浆液内部循环和亚硫酸钙的氧化, 烟气通过高效低阻力波纹板除沫器除雾后排入烟囱; 泥浆和生成的石膏通

收稿日期: 2001-06-06; 修订日期: 2001-08-13

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目子课题基金资助项目(G199902210534); 教育部跨世纪优秀人才基金资助项目(K980026); 江苏省环境科技基金资助项目(9608); 教育部重点实验室访问学者基金资助项目(B001312)

作者简介: 仲兆平(1965—), 男, 江苏东台人, 东南大学副教授。

过下部排入沉淀池, 沉淀池上部的清液返回反应池, 形成水的闭路循环。

本实验使用的烟气发生系统包括供油系统、风系统和燃油炉, 总烟气流可以在 $800 \sim 2300 \text{ m}^3/\text{h}$ 的范围内调节。通过螺旋加料器添加煤灰, 模拟不同含尘浓度的烟气。钢瓶内的液态 SO_2 经水浴加温, 输送 SO_2 的管道用电热带加温, 以防止 SO_2 气体凝结。 SO_2 最大流量 $6 \text{ m}^3/\text{h}$, 调节 SO_2 的流量, 得到不同入口 SO_2 浓度的烟气。为获得不同的脱硫效率和适应不同的锅炉负荷, 必须调节喷射管的插入深度。通过改变液位来调节喷射管的插入深度, 使用德国罗斯蒙特公司 (Rosemount, Inco.) 生产的 BINOS 1004 多组分烟气分析仪测量 SO_2 浓度; 用上海雷磁仪器厂生产的 PHS-2C 型精密 pH 计, 定期测定溶液的 pH 值。

2.2 试验原料

试验中采用南京石灰石和石灰作脱硫剂, 它们的化学成分见表 1。

表 1 南京石灰石和石灰的化学成分

成分	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	灼减
石灰石/%	51.71	0.31	3.76	1.45	0.067	0.45	0.2	0.017	0.03	41.38
石灰/%	71.23	0.4	0.24	0.81	未测	0.11	未测	未测	未测	2.5

3 试验结果与讨论

在采用石灰浆液烟气脱硫试验研究的基础上^[1-3], 进行了石灰石浆液和石灰浆液三相流态化烟气脱硫比较研究。试验的基本条件为: 处理烟气流 $2000 \text{ m}^3/\text{h}$, 入口 SO_2 浓度为 $2857 \text{ mg}/\text{m}^3$, 浆液浓度为 1%, 烟气喷射速度 $10 \sim 25 \text{ m}/\text{s}$, 循环倍率为 3。

图 2 为烟气脱硫时石灰石和石灰浆液浓度与 pH 值之间的关系。因为石灰石的溶解度很低, 高的石灰石浆液浓度并不能有效促进碳酸钙的过饱和溶解, 石灰石系统中反应池浆液的 pH 值很稳定, 总是保持在 4.5~5.5 之间, 并不随着浆液的浓度而明显变化。由于石灰浆液中氢氧化钙的离解较易进行, 故而石灰浆液浓度增大后, 浆液的 pH 值明显增大。

如图 3, 石灰与石灰石两种系统中, 某一段运行时间里喷射器的阻力降除以喷射管插入深度, 这个值可以很好地反映喷射管的堵塞情况, 可见石灰石系统比石灰系统运行稳定可靠得多。这是因为石灰石系统中, 流态化区内吸收反应产物为 $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, 其溶解度大, 在喷射管内不易结垢。而在石灰脱硫系统中, 试验时有少量结垢现象。

由于石灰石浆液的沉淀速度比石灰浆液快, 所以需要更快的搅拌速度。实验中降低搅拌电机的转

速, 可以看到反应池的排渣口排出的浆液明显变稠厚, 证明浆液里有更多的固体沉淀而被排出。同时可见, 随着转速的增加, 脱硫效率也增加, 并且这种趋势比石灰脱硫明显些, 见图 4。

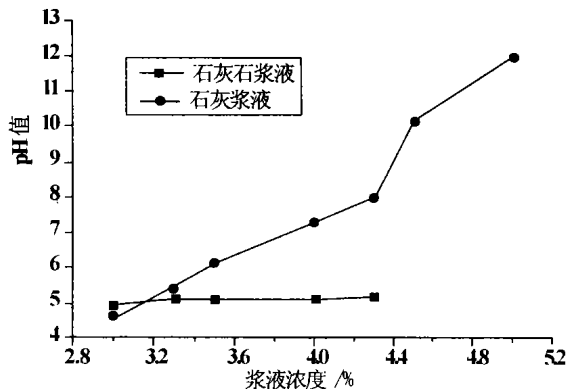


图 2 反应中的浆液浓度对 pH 值的影响

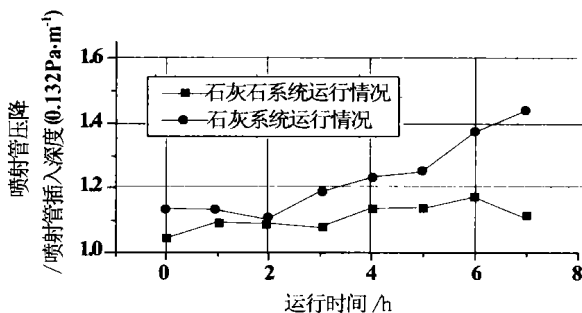


图 3 石灰与石灰石系统的喷射管压降变化情况

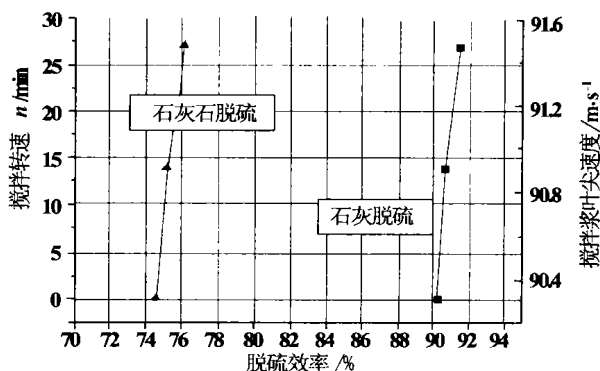


图 4 搅拌速度对脱硫效率的影响

图 5 为相同条件下石灰石浆液和石灰浆液脱硫效果比较。由图可见, 石灰石浆液的脱硫效率为 75% 左右, 石灰浆液的脱硫效率大于 90%。这主要由于石灰石浆液脱硫时, 石灰石的溶解成为反应的控制步骤, 而在石灰浆液中 SO_2 溶解是反应的控制步骤, 因此, 石灰石浆液的脱硫效率明显低于石灰浆液。

无论是在石灰石法脱硫还是在石灰法脱硫中, 有机酸的存在使得系统平均的 pH 值降低, 但可以

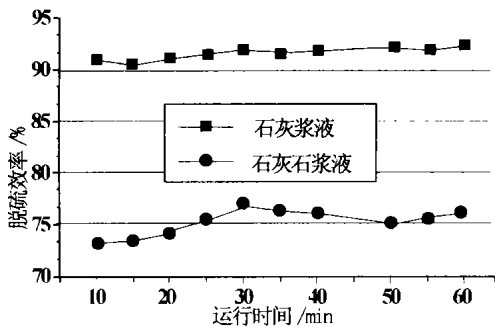


图5 石灰与石灰石的脱硫效果比较

保持稳定,这一点在用石灰作脱硫剂时更为明显,因为石灰法脱硫的浆液pH值在没有添加剂时是很波动的,如图6。从图中可以看出添加有机酸后溶液的pH值缓冲效果相当好。

保持稳定的,这一点在用石灰作脱硫剂时更为明显,因为石灰法脱硫的浆液pH值在没有添加剂时是很波动的,如图6。从图中可以看出添加有机酸后溶液的pH值缓冲效果相当好。

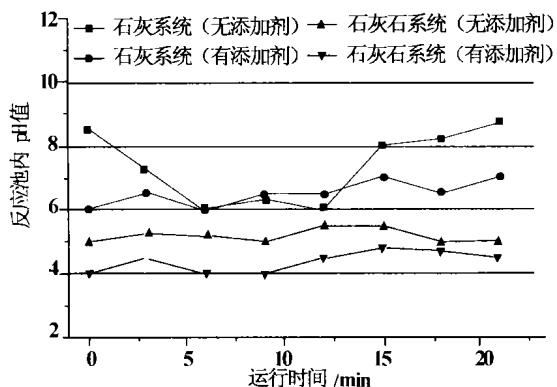


图6 有机添加剂对浆液pH值的影响

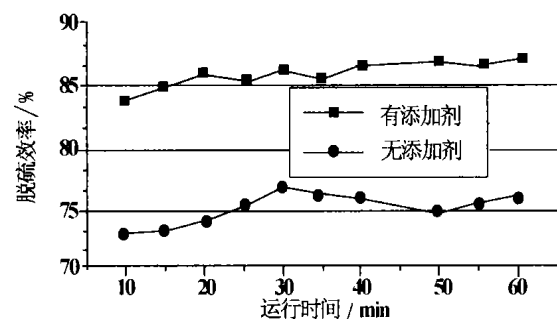


图7 添加剂对石灰石浆液脱硫的影响

通过对比试验,证明了有机酸作为添加剂,能有效地提高脱硫效率。观察鼓泡层的鼓泡情况,可见使用了添加剂后,泡沫层变得稳定,气泡大小均一,鼓泡层的高度略有增加,浆液变得更加均和,说明添加剂改善了浆液的流体性能,从而增加了气液接触面积。当喷射管插入深度为120mm、浆液循环倍率为2.3时,添加剂对石灰石脱硫效率的影响见图7。可见使用了有机酸添加剂可较大幅度地提高石灰石的脱硫效率(5%~15%),这是因为使用有机酸后,石灰石的溶解将不再是吸收反应的控制因素。实验还发现,有机酸添加剂对石灰的脱硫效率亦有一定

程度的提高,只是没有石灰石这么明显。

有机酸作用的机理是具有一定的pH值缓冲作用,促进反应物的溶解,提高了石灰与石灰石的活性^[4-5]。由于有机酸的缓冲作用,促进了SO₂的水合和离解反应向右进行,从而减小了气相阻力。而且,pH缓冲作用减小了高pH值出现的机会,降低了浆液的pH值。在低pH值下,主要产物是比亚硫酸钙(CaSO₃)溶解度大得多的亚硫酸氢钙(Ca(HSO₃)₂),使得石膏的结垢不容易发生,因而会有防垢的效果。有机酸同样也能促进碳酸钙和氢氧化钙的溶解,减小液相阻力。在石灰石系统中有机酸起到了催化剂的作用,使SO₂吸收反应速率不再受石灰石的溶解所控制,因而强化了吸收操作,提高了石灰石的利用率。

4 结论

石灰石和石灰浆液烟气脱硫试验比较研究结果表明:当浆液pH值在5~8之间,喷射管插入深度160~200mm(相应的喷射器的压降为150~190mmH₂O),喷射速度为10~25m/s左右,循环倍率为3,浆液浓度为7%以下时,对反应加以搅拌和对产物强制氧化,使用石灰作脱硫剂可以获得95%以上的脱硫效率,使用石灰石作脱硫剂脱硫效率大于75%,若在石灰石脱硫时使用添加剂也能获得90%以上的脱硫效率。通过对比试验,证明了有机酸作为添加剂,能有效的提高脱硫效率,而且它的pH缓冲作用减小了高pH值出现的机会,降低了浆液的pH值,使得石膏的结垢不容易发生,起到了防垢的作用。同时,有机酸具有的活化作用,改善了浆液特性,提高了设备的操作灵活性。

注:文中立方米为标准立方米

参考文献:

- [1] 董志权. 工业废气污染控制与利用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989.
- [2] 仲兆平, 兰计香, 金保升, 等. 流态化吸收石灰浆液烟气脱硫试验研究[J]. 硫酸工业, 2000(6): 38-41.
- [3] 朱兰, 王振刚. 防治大气污染[J]. 生物学通报, 1999, 34(6): 56-61.
- [4] 吴忠标, 谭天恩. 石灰/石灰石湿式脱硫中添加剂的研究[J]. 中国环境科学, 1995, 15(6): 438-442.
- [5] ROCHELLE G T, KING C J. The effect of additives on mass transfer in CaCO₃ or CaO slurry scrubbing of SO₂ from waste gases[J]. Ind Eng Chem Fundam, 1997, 16(1): 121-128.

(何静芳 编辑)

charged pressure, desulfurization, media

加压导向管喷动流化床气化炉气体扩散规律研究= **A Study of the Gas Diffusion Mechanism in a Spout-fluidized Bed Gasifier with a Pressurized Guide Pipe** [刊, 汉] / XIAO Rui, ZHANG Ming-yao, JIN Bao-sheng, et al (Thermal Energy Engineering Institute under the Southeastern University, Nanjing, China, Post Code: 210096) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2002, 17(1). — 27 ~ 30

With CO₂ serving as a tracer gas a study was conducted of the gas diffusion characteristics in a full-scale (inner diameter 200 mm, height 5 m) spout-fluidized bed with a pressurized guide pipe. Mainly investigated was the effect of operating parameters (spout gas flow rate, fluidized gas flow rate, operating pressure, particle diameter, physical parameters) on the gas diffusion in the bed. Deduced was an experimental correlation of the variation of spout gas bypass share and fluidized gas bypass share with the change of operating parameters. This can serve as reference data for engineering design calculations and practical operation. **Key words:** spout fluidized bed, guide pipe, pressure, gas diffusion

增压流化床用水煤膏管内流动滑移效应研究= **A Study of In-tube Flow Slip Effect of Coal-water Paste in a Pressurized Fluidized Bed** [刊, 汉] / LU Ping, ZHANG Ming-yao, XU Yue-nian (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). — 31 ~ 33

The rheological behavior of coal-water paste was studied experimentally on a self-made test rig of coal-water paste flow. An analysis was conducted of the effect of wall surface slip phenomenon on the water-paste in-tube flow characteristics. Derived was a true rheological model of water-coal paste after a slip correction. Test results indicate that the water coal paste rheological model conforms to Herschel-Bulkey fluid characteristics. The influence of slip on in-tube flow rate will increase with a decrease in wall-surface shear stress and diminish with an increase in tube diameter. **Key words:** pressurized fluidized bed, water-coal paste, rheological characteristics, wall surface slip

石灰石浆液和石灰浆液三相流态化烟气脱硫比较研究= **Comparative Study of the Three-phase Fluidized Gas Desulfurization by Use of Limestone Slurry and Lime Slurry** [刊, 汉] / ZHONG Zhao-ping, LAN Ji-xiang, JIN Bao-sheng, CHEN Shang-bin (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). — 34 ~ 36

With the help of a hot-state test rig for processing flue gas with a flow rate of 2000 Nm³/h a comparative study was performed of fluidized gas desulfurization through numerous tests by using limestone slurry and lime slurry. The results of tests show that in case of the slurry pH value between 5—8, and the insertion depth of a spray tube at 160 ~ 200 mm (the corresponding pressure drop of the spray device being 150 ~ 190 mm water) the spray speed will be around 10 ~ 25 m/s and the circulation rate, 3. With the slurry concentration at below 7% through a stirring and forced oxidation of reaction products a desulfurization efficiency of more than 95% can be attained if lime is used as a desulfurizing agent. With limestone serving as a desulfurizing agent a desulfurization efficiency of in excess of 75% may result, and this efficiency can be increased to above 90% if an additive of organic acid is also utilized in addition to the limestone desulfurizing agent. **Key words:** fluidization, flue gas desulfurization, desulfurization by a wet method, additive

柴—燃联合动力装置中S.S.S.离合器动态特性实验研究= **Experimental Study of the Dynamic Characteristics of a Synchronous-self-shifting (SSS) Clutch for a Combined Diesel or Gas Turbine Power Plant** [刊, 汉] / TIAN