

CO₂ 活化 CaCO₃ 浆液对半干法烟气脱硫影响的实验研究

张 丽, 王建宝, 刘云义

(沈阳化工学院 化学工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘 要: 采用 CO₂ 气体对 CaCO₃ 脱硫剂浆液进行活化, 以提高 CaCO₃ 与 SO₂ 的反应活性, 从而使基于流态化的半干法烟气脱硫过程取得更高的效率。在高 1.1 m、内径 12.5 cm 的流化床反应器中, 以粒径为 275 μm、静止床高为 98 mm 的粗砂作为流化介质, 实验考察了活化时间、饱和接近度、钙硫比、脱硫剂粒径等因素对脱硫效率的影响。实验结果表明: 钙硫比为 1.2、饱和接近度为 15~18 ℃、脱硫剂粒径为 64 μm 时, 经 CO₂ 气体活化后的 CaCO₃ 脱硫剂其脱硫效率可达 92%, 接近于相同条件下 Ca(OH)₂ 的脱硫效率。

关 键 词: 烟道气; 烟气脱硫; 流化床; 二氧化硫

中图分类号: X701.3 文献标识码: A

符号说明

C —浓度 / $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$;	η —脱硫效率 /%
d —粒径 / μm ;	下 标
S —溶解度 / g ;	i —入口;
t —活化时间 / h ;	b —床内反应区;
T —温度 / $^{\circ}\text{C}$;	s —脱硫剂;
TS —绝热饱和温度 / $^{\circ}\text{C}$;	o —出口;
ΔT —饱和接近度 / $^{\circ}\text{C}$;	p —流化介质

1 前 言

燃煤烟气中的硫氧化物(SO_x, 主要是 SO₂)形成的大气污染, 不但直接危害人体健康, 而且由酸雨导致的土壤酸化问题已经在挑战人类社会的可持续发展。因此, 控制 SO₂ 排放是 20 世纪 50 年代以来人们一直关心的问题, 而烟气脱硫(FGD)被认为是解决 SO₂ 污染的最为行之有效的途径。目前, 虽然各种各样的烟气脱硫技术(如电子束照射法、脉冲电晕、脉冲等离子法)被开发出来^[1], 但以吸收剂吸收 SO₂ 的烟气脱硫技术一直是工业上应用最广泛的技术。

在这一脱硫过程中, 脱硫剂与烟气中 SO₂ 反应, 从而将 SO₂ 从烟气中除去, 所以脱硫剂的反应活性成为影响 FGD 技术效果的决定因素之一。脱硫剂活性越高, 越容易取得高的脱硫效率和脱硫剂利用率, 使烟气脱硫成本越低。因此, 脱硫剂研究一直是烟气脱硫的焦点之一。

虽然各种各样的脱硫剂被开发出来应用于烟气脱硫, 但迄今为止, 工业上应用最普遍的脱硫剂仍为钙基脱硫剂(即石灰石、生石灰或熟石灰)。这主要是由于钙基脱硫剂来源广泛, 而且脱硫后产物(石膏)有可能作为其它过程的原料被利用。在钙基脱硫剂中, 石灰石更具价格竞争优势, 目前国际上燃煤电厂工业应用的脱硫技术中 36.7% 采用石灰石湿法脱硫^[2]。然而, 石灰石与 SO₂ 的反应活性明显低于生石灰和熟石灰, 使其很难作为脱硫剂应用于半干法烟气脱硫, 即使在湿法脱硫中通常也需较大 Ca/S。因此, 提高石灰石脱硫剂的反应活性, 即对石灰石脱硫剂进行活化处理, 以使其易于与 SO₂ 反应, 从而提高它的脱硫效率和钙利用率, 具有重要的工业应用价值。目前比较普遍的做法是向石灰石中添加其它物质, 如无机盐、飞灰或有机酸等^[4~8]。这些物质的加入都在一定程度上起到了使石灰石脱硫剂活化的效果, 然而, 向石灰石脱硫过程中添加这些物质会导致脱硫后产物再利用困难。因此, 找到一种成本低、易于实现、又不产生不良后果的提高石灰石脱硫剂反应活性的方法是十分必要的。本文在流化床半干法烟气脱硫的基础上, 采用 CO₂ 气体活化石灰石脱硫剂浆液, 提高了 CaCO₃ 与 SO₂ 的反应活性, 取得了很好的烟气脱硫效果。

2 实 验

实验装置如图 1 所示。由空气压缩机鼓入的空

收稿日期: 2005-12-12; 修订日期: 2006-03-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20576072)

作者简介: 张 丽(1975—)女, 辽宁新宾人, 沈阳化工学院讲师。

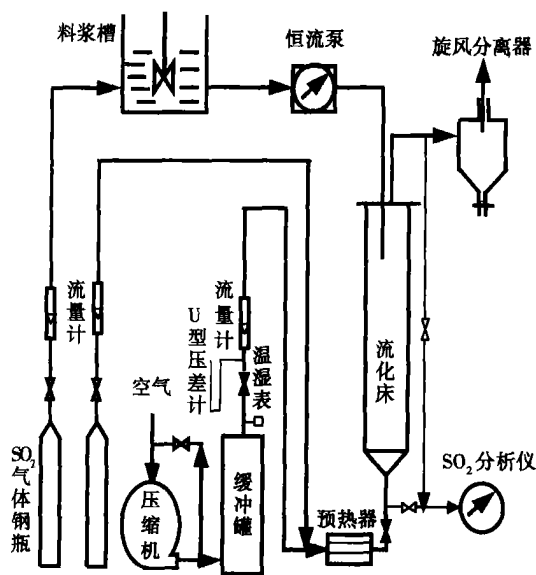


图 1 流化床半干法烟气脱硫实验流程图

气与来自钢瓶的 SO_2 气体混合形成模拟烟气，预热到一定温度后从底部进入流化床反应器，空气及 SO_2 的流量分别由转子流量计测量。流化床反应器高 1.1 m、内径 12.5 cm，床内装有粗砂作为惰性流化介质，上升的烟气使其流化。脱硫剂料浆由脱硫剂与水按预定的浓度配制，经 CO_2 气体活化一定时间后，从床顶部连续滴入反应器。滴入反应器内的脱硫剂浆液遇流化介质后分散包裹在其表面，浆液中的脱硫剂与烟气中的 SO_2 发生化学反应，从而脱除烟气中 SO_2 。脱硫同时，脱硫剂料浆中的水分接受烟气和流化介质的热量而蒸发，当未反应的脱硫剂及脱硫产物被干燥到一定程度时，将脱离流化介质表面，被脱硫后的烟气带出床外，由旋风分离器收集。除尘后的烟气排出体系，而流化介质因有较大的终端速度，仍保留在床内并处于流化状态。烟气入、出口浓度 C_i 、 C_0 采用 KM900 型 SO_2 分析仪测量，湿度采用 DWS508D 电子温湿度表测量，脱硫剂料浆加入流量由 D100 型数显定时恒流泵控制并计量，床内反应区温度用热电偶测量。分析入、出反应器的模拟烟气中 SO_2 的浓度，脱硫效率 η 以下式计算：

$$\eta = \frac{C_i - C_0}{C_i} \times 100\%$$

在流化介质粒径 d_p 为 $275 \mu\text{m}$ 、烟气空速为 2.850 h^{-1} 、 SO_2 入口浓度为 $2.080 \sim 2.140 \text{ mg/m}^3$ 的工况下，以碳酸钙为脱硫剂，测试了脱硫剂活化时间、 Ca/S 、饱和接近度、脱硫剂粒径等因素对脱硫效率的

影响。

3 结果与分析

3.1 脱硫剂活化时间对脱硫效率的影响

在常温、常压下，以一定流量的 CO_2 气体通入石灰石料浆对碳酸钙脱硫剂进行活化，活化时间 t 对脱硫效率的影响如图 2 所示。

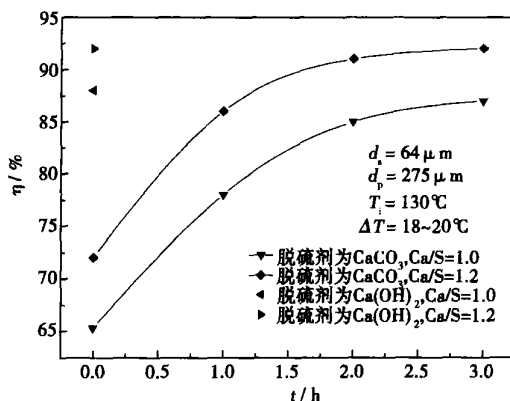


图 2 活化时间对脱硫效率的影响

图 2 表明，向 CaCO_3 料浆中通入 CO_2 气体对其进行活化，能提高 CaCO_3 的反应活性，使其脱硫效率提高。这是因为 CO_2 与料浆中的 H_2O 及 CO_3^{2-} 作用后会生成 HCO_3^- 。常温下， $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 在水中的溶解度 ($S = 0.166^{20^\circ\text{C}}$) 是 CaCO_3 在水中溶解度 ($S = 0.0065^{20^\circ\text{C}}$) 的 25 倍。因此液相中 Ca^{2+} 浓度会随着 CO_2 的通入而增大，促进了脱硫过程中液相反应的进行，从而使脱硫效率提高。

比较图 2 中数据还可看出，采用 CO_2 气体活化 CaCO_3 料浆 2~3 h，可使相同 Ca/S 下 CaCO_3 接近于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的脱硫效率， CO_2 对 CaCO_3 活化的效果明显。

3.2 活化后脱硫剂在半干法脱硫中的效率

3.2.1 饱和接近度的影响

饱和接近度 ΔT 是半干法烟气脱硫过程的重要操作参数，它反映了床内烟气接近水汽饱和的程度，其数值等于床内反应区温度 T_b 与湿空气绝热饱和温度 TS 之差。即：

$$\Delta T = T_b - TS$$

式中： T_b 在实验中由热电偶测得， TS 根据入口烟气温度 T_i 和湿含量确定。

实验测试了饱和接近度对脱硫效率的影响,结果如图3所示。脱硫效率随饱和接近度降低而提高。饱和接近度越低,意味着床内烟气越趋近于饱和,系统中水分蒸发越慢,脱硫剂表面保持湿润的时间越长,大大强化了SO₂及CaCO₃在液相中的溶解与电离过程,促进了脱硫反应,进而增加单位时间内脱除SO₂的量,故脱硫效率提高。图中也可看出,经CO₂活化后,CaCO₃的脱硫效率提高。同时将本文数据与文献[9]所述的循环流化床数据相比,可以看出:在流化床内加入的流化介质,可使过程取得较高的脱硫效率。

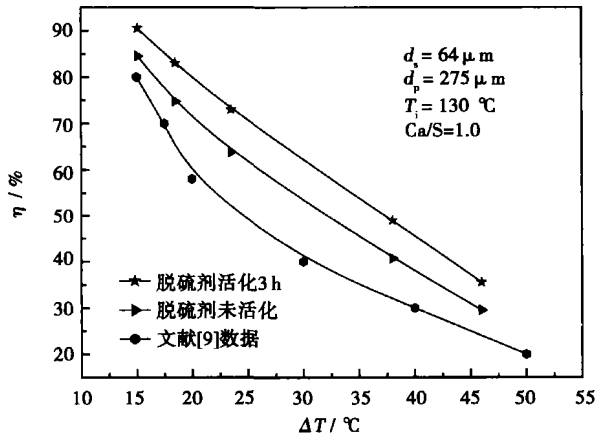


图3 饱和接近度对脱硫效率的影响

3.2.2 钙硫比的影响

钙硫比 Ca/S 是加入床内脱硫剂料浆中CaCO₃的摩尔流量与同时间内通入床内烟气中SO₂摩尔流量的比值,图4表示出 Ca/S 对脱硫效率的影响。

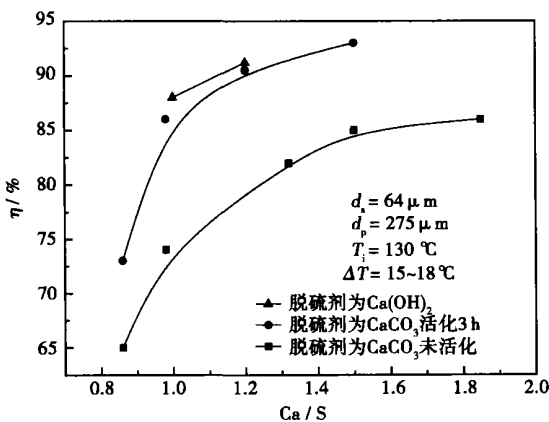


图4 Ca/S 对脱硫效率的影响

后,可以显著提高CaCO₃与SO₂的反应活性,使其脱硫效率提高并接近于相同 Ca/S 下Ca(OH)₂的脱硫效率。图中还可看出,在钙硫比小于1.5时,无论脱硫剂活化与否,脱硫效率随 Ca/S 增加的趋势都很明显;当 Ca/S 大于1.5后,脱硫效率增大的趋势逐渐变得平缓。这是由于在 Ca/S 小于1.5时,床内CaCO₃的量对脱硫过程起着关键作用,此时,随着 Ca/S 增加,床内钙含量增大,有利于脱硫反应;而当 Ca/S 大于1.5时,床内CaCO₃过量,气相中SO₂的扩散、溶解及电离成为过程的关键,此时增大 Ca/S ,脱硫效率增加的趋势就不明显。考虑到过程的经济性,钙硫比不宜太高,建议选取1.5为宜。

3.2.3 脱硫剂粒径的影响

图5给出了脱硫剂粒径 d_s 对脱硫效率的影响。随着脱硫剂粒径变小,脱硫效率提高。这是因为在 Ca/S 一定的情况下,脱硫剂粒径越小,其与烟气中SO₂反应的表面越大,反应越充分,因而脱硫效率越高。因此,为取得更高的脱硫效率和脱硫剂利用率,脱硫剂粒径应在经济的前提下尽可能小。但当脱硫剂粒径小于Geldart D颗粒的粒径时,如果不使用流化介质促动,脱硫剂粉粒将难以流化,这也是在床内加入粗媒体颗粒作为流化介质的原因之一。图5可以看出,对各种粒径的CaCO₃脱硫剂,CO₂活化均使其脱硫效率提高。

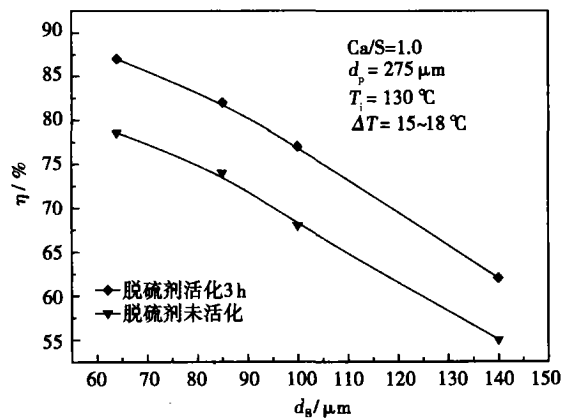


图5 脱硫剂颗粒粒径对脱硫效率的影响

4 结论

通过CO₂气体鼓泡碳酸钙脱硫剂料浆使其活化,CaCO₃脱硫剂在烟气脱硫中的脱硫反应活性得到显

可见,采用CO₂气体活化石灰石脱硫剂浆液3h

著提高,可取得接近于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的脱硫效率。因此,在湿法、半干法烟气脱硫中可以经活化的 CaCO_3 替代 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作脱硫剂,以降低烟气脱硫成本。

在高 1.1 m、内径 12.5 cm 的流化床反应器中,添加惰性流化介质,以碳酸钙为脱硫剂进行半干法烟气脱硫,实验烟气空速为 $2\ 850\ \text{h}^{-1}$ 、 SO_2 入口浓度为 $2\ 080\sim 2\ 140\ \text{mg}/\text{m}^3$,在 Ca/S 为 1.2、饱和接近度为 $15\sim 18\ ^\circ\text{C}$ 、脱硫剂粒径为 $64\ \mu\text{m}$ 时,采用 CO_2 气活化脱硫剂料浆 3 h,本文开发的半干法烟气脱硫过程效率可达 92%,高于相同操作条件下其它半干法烟气脱硫的效率。

参考文献:

[1] 毛本将,王保健,姜一鸣,等.电子束辐照烟气脱硫脱硝工业化试验装置[J].环境保护,2000(8):13-15.

- [2] 张基伟.国外燃煤电厂烟气脱硫技术综述[J].中国电力,1999,32(7):61-64.
- [3] 曹宏伟,董 凡.烟气脱硫添加剂的研究现状[J].节能技术,2003,21(2):10-13.
- [4] 孙文寿,吴忠标,谭天恩.石灰石湿式烟气脱硫工艺中添加剂的研究[J].环境工程,2001,119(14):30-33.
- [5] 董 凡,曹宏伟,别如山,等.无机添加剂对湿法脱硫效果影响的试验研究[J].哈尔滨工业大学学报,2004,36(5):620-623.
- [6] 余世清,吴忠标.飞灰及其混合脱硫剂浆液脱硫特性的实验研究[J].环境污染与防治,2002,24(6):335-338.
- [7] 董 凡,曹宏伟,别如山,等.有机酸添加剂对湿法脱硫影响的实验研究[J].哈尔滨工业大学学报,2004,36(3):334-337.
- [8] FRANDSEN JAN B W, REN KILL S, JOHNSON JAN ERIK. Optimization of wet FGD pilot plant using fine limestone and organic acids [J]. *Chemical Engineering Science*, 2001, 56: 3274-3281.
- [9] 杨小元.循环流化床烟气脱硫影响因素研究[J].环境保护科学,2001,27(12):490-493.

(渠 源 编辑)

船舶动力

Trent 的新应用

据《Turbomachinery International》2005 年 7~8 月号报道,Rolls-Royce 提议把燃气轮机用于 LNG(液化天然气)运输船的电力推进系统。

Trent 的船用型 MT30 燃气轮机是用于 Rolls-Royce 系统的核心发动机。在联合循环动力装置中使用额定功率为 36 MW 的一台 MT30 燃气轮机和一台额定功率为 10 MW 的汽轮机。

这种联合循环系统通常叫做 COGES(燃气轮机和汽轮机联合的综合电力推进系统)。电动机将驱动螺旋桨轴。该 COGES 系统净的装置效率接近 49%。

MT30 燃气轮机的特点是:双转子高压比燃气发生器,8 级可变几何的低压压气机,6 级高压压气机,具有 24 个燃料喷嘴的环形燃烧室设计,单级高、低压涡轮,4 级自由动力涡轮,用于驱动发电机的输出转速为 $3\ 600\ \text{r}/\text{min}$ 。

MT30 的性能特点是:在 $26\ ^\circ\text{C}$ 下(包括损失)的额定功率为 36 MW,使用液体燃料时的耗油率为 $0.205\ \text{kg}/(\text{kWh})$,预测的大修寿命,热端为 12 000 h,发动机为 24 000 h。

(吉桂明 供稿)

ature quickly increase and the amount being separated out far exceeds the amount released from the raw coal and coal-water slurry. The amount of NH_3 released from the raw coal will with an increase in temperature first increase and then decrease and a peak value will emerge at about $1\ 000\ ^\circ\text{C}$. If the temperature continues to go up, the amount of NH_3 will not increase, but on the contrary begin to decrease. The amount of NH_3 separated out from the coal-water slurry will increase with an increase in temperature. Although the change proceeds slowly, the NH_3 amount released is still larger than that released from the raw coal. In the vapor atmosphere, with a rise in temperature, the amount of NH_3 all along exhibits a tendency to increase and after the temperature reaches $1\ 000\ ^\circ\text{C}$, such an increase will go on still more rapidly with the amount released to be larger than that released from the raw coal and coal-water slurry. When the amount of HCN and NH_3 released as well as the ignition and combustion of fuel are taken into account in a comprehensive way, it can be clearly seen that the combustion of coal-water slurry is superior to that of pulverized coal alone and of pulverized-coal with steam injection. **Key words:** HCN, NH_3 , pyrolysis, coal-water slurry

添加剂调质下脱硫剂活性影响因素的实验研究 = An Experimental Study of Various Factors Affecting the Activity of Desulfuration Agents Modified by Additives [刊, 汉] / ZHANG Hu, TONG Hui-ling, DONG Shan-ning, et al (Education Ministry Key Laboratory on Thermal Sciences and Power Engineering under the TSinghua University, Beijing, China, Post Code: 100084) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2006, 21(4). — 397 ~ 400

Through fixed bed experiments, the effect of different preparation conditions on the activity of additive-modified calcium-based desulfuration agents was investigated. It was found during the tests that at a hydration temperature of $70\ ^\circ\text{C}$ the solubility of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the hydrate solution attains an optimum value, increasing the generated amount of desulfuration active substance in the hydrated product. Under the compound modification of NaOH and Na_2CO_3 , the crystal in the product layer contains relatively more defects, thus promoting the diffusion of Ca^{2+} in the desulfuration agent to the product layer and gas phase and enabling the desulfuration agent exhibit its optimal sulfur retention effectiveness in a relatively short hydration time (2.5 hours). The desulfuration agent made in the natural drying mode has a relatively high water content. Through an analysis of pore structures it was found that the average pore diameter is relatively small and the pore surfaces can maintain a relatively high humidity for a long time, making its desulfuration activity higher than that of desulfuration agents obtained under the condition of baking and steam reforming process. **Key words:** desulfuration, additive, preparation, fixed bed

CO_2 活化 CaCO_3 浆液对半干法烟气脱硫影响的实验研究 = An Experimental Study of the Effect of CO_2 -activated CaCO_3 Slurry on Flue Gas Desulfuration by Using a Semi-dry Method [刊, 汉] / ZHANG Li, WANG Jian-bao, LIU Yun-yi (Chemical Engineering School under the Shenyang Chemical Engineering College, Shenyang, China, Post Code: 110142) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2006, 21(4). — 401 ~ 404

CaCO_3 desulfuration agent slurry is activated by gas CO_2 to enhance the reaction activity of CaCO_3 with SO_2 , thus achieving a higher efficiency of the flue gas desulfuration process based on a fluidized semi-dry method. Through experiments in a fluidized reactor with a height of 1.1 m and an inner diameter of 12.5 cm, the effect of such factors as activation time, saturation proximity, calcium-sulfur ratio and desulfuration agent particle diameter etc. on desulfuration efficiency is investigated with coarse sand having a diameter of $275\ \mu\text{m}$ and motionless bed height of 98 mm to serve as the fluidized medium. The experimental results show that when calcium-sulfur ratio is 1.2, saturation proximity at $15\sim 18\ ^\circ\text{C}$ and desulfuration agent particle diameter $64\ \mu\text{m}$, the CaCO_3 desulfuration agent after being activated by CO_2 gas can attain a desulfuration efficiency of 92%, approaching that of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ under the same conditions. **Key words:** flue duct gas, flue gas desulfuration, fluidized bed, sulfur dioxide

火电机组先进控制与优化软件的设计与应用 = Design and Applications of Advanced-control and Optimization Software for Thermal Power Plants [刊, 汉] / YANG Bing, SUN De-min, GONG Dai-wei (Automation Department, China National University of Science and Technology, Hefei, China, Post Code: 230027), HAO Wei-dong (Shandong Electric Power Research Institute, Jinan, China, Post Code: 250002) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2006, 21(4). — 405 ~ 408

To improve the control effectiveness of thermal power plants in China and enhance their operational efficiency, the authors have developed a set of advanced-control and optimization software through the adoption of an object-oriented technology