

烟气循环流化床同时脱硫脱氮试验研究

赵 毅¹, 马双忱¹, 黄建军², 许佩瑶¹, 汪黎东¹

(1. 华北电力大学环境科学与工程学院, 河北省 保定市 071003;

2. 天津大学环境科学与工程学院, 天津市, 南开区 300072)

TESTING STUDY ON SIMULTANEOUS REMOVAL SO₂ AND NO_x BY FLUE GAS CIRCULATING FLUIDIZED BED

ZHAO Yi¹, MA Shuang-chen¹, HUANG Jian-jun², XU Pei-yao¹, WANG Li-dong¹

(1. School of Environmental Science & Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003,

Hebei Province, China; 2. School of Environmental Science & Engineering, Tianjin University,

Nankai District, Tianjin 300072, China)

ABSTRACT: The test of simultaneous desulfurization and denitrification was carried out in this paper by using the self-developed highly active absorbent at the self-designed flue gas Circulating Fluidized Bed (CFB), the factors influencing for the removal efficiency of the highly active absorbent were studied, and the working conditions were established. The removal efficiencies of 92.3%, 60.8% for SO₂ and NO_x were achieved at a Ca/(S+N) molar ratio 1.1, The mechanism of Simultaneous removal for SO₂ and NO_x based on CFB was investigated on the base of tests. The testing results can offer valuable references for industrial application. The foreground of application will be vast in china and in the world with a new technology of simultaneous removal SO₂ and NO_x based on Flue Gas Circulating Fluidized Bed. This study has not been reported.

KEY WORDS: Thermal power engineering; Simultaneous desulfurization and denitrification; Circulating Fluidized Bed (CFB); Removal efficiency; Testing study

摘要: 该文应用自主开发的高活性吸收剂, 在自行设计的烟气循环流化床上进行了同时脱硫脱氮试验研究, 探讨了影响高活性收剂脱除效率的诸因素, 确定了工况条件。当 Ca/(S+N) 比为 1.1 时, SO₂ 脱除效率达 92.3%, NO_x 脱除效率达 60.8%。在试验的基础上, 探讨了烟气循环流化床同时脱硫脱氮的机理, 研究结果对工业应用有重要的参考价值, 该新的烟气循环流化床同时脱硫脱氮技术在国内外将有广阔的应用前景。该项研究未见报道。

关键词: 热能动力工程; 同时脱硫脱氮; 烟气循环流化床;

脱除效率; 试验研究

1 引言

烟气循环流化床脱硫工艺 (CFB-FGD) 是一种较新的干法脱硫方法; 由于它具有系统简单、脱除效率较高、节水、二次污染物排放较少、设备投资和运行费用较低等特点, 目前被认为是一种很有前景的烟气脱硫技术, 并得到了工业化应用, 已建成的 CFB-FGD 最大机组容量为 300MW。工业化应用的主要有: 德国 Lurgi 公司开发的烟气脱硫技术、德国 Wulff 公司在 Lurgi 技术基础上进行改造后的 RCFB 脱硫技术、丹麦 F.L.Smith 公司开发的 GSA 烟气脱硫技术、ABB 公司开发的 NID 脱硫工艺^[1]。但值得指出的是, 上述技术均不具备脱氮功能。

对于氮氧化物控制而言, 一般的成熟工艺是在脱硫装置后面加装一套脱氮装置, 如选择性催化还原 (SCR) 或选择性非催化还原 (SNCR), 从而实现联合脱硫脱氮 (Combined Desulfurization and Denitrification), 这是分级治理方式。这种方式不仅占地面积大, 而且投资和运行费用高, 难以广泛应用。为了降低烟气净化的费用, 开发同时脱硫脱氮 (Simultaneous Desulfurization and Denitrification) 新技术、新设备已成为大气污染控制领域中具有前沿性的研究方向。国内外已有较多相关研究^[2-4], 但大多存在技术和经济等方面的缺欠, 难以发展成为较为实用的技术。笔者经过多年的研究、实验, 开发了“富氧化”型高活性吸收剂, 首先在固定床和

管道喷射试验台上进行了研究^[5-8]，取得了较满意的结果。随后，在自行设计的烟气循环流化床上进行了同时脱硫脱氮试验，获得了具有创新性的结果。

2 试验

2.1 “富氧化”吸收剂的制备

高活性吸收剂的消化制备参照了赵毅^[2]等人的制备方法，即：消化温度为 90℃，飞灰与熟石灰的重量比为 3:1，消化时间为 6h，改变了粉煤灰颗粒的表面形貌^[9]。为了提高脱硫效率，并实现同时脱除氮氧化物，本研究在吸收剂制备过程中加入了多种添加剂进行考察，最后确定 M 为理想、廉价添加剂。该添加剂可高度分散在吸收剂的表面，从而形成许多“氧化点”，制得具有氧化能力的“富氧化”型吸收剂。

2.2 烟气循环流化床试验系统

根据试验需要，自行设计了烟气循环流化床试验系统，本系统主要由模拟烟气发生装置、烟气循环流化床反应器、气固分离系统、增湿系统、加料系统、物料消化系统、测量系统等组成。试验流程如图 1 所示。

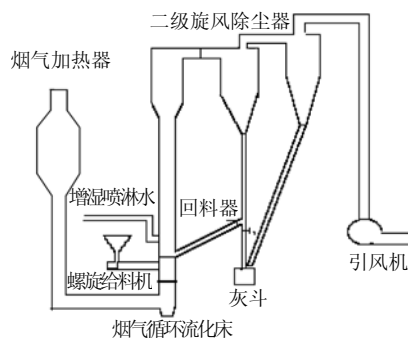


图 1 烟气循环流化床实验系统图

Fig. 1 The testing apparatus of CFB

本试验以含有 SO_2 、 NO_x 的热空气为模拟烟气，在一定风速下，吸收剂在反应器中与 SO_2 、 NO_x 发生反应，反应后的固体颗粒被两级旋风除尘器所收集，大部分通过回料腿参加循环，固体颗粒中未反应的吸收剂继续与 SO_2 、 NO_x 反应。少量固体颗粒被抛弃。同时，试验系统以一定的速率向床体内补加新鲜吸收剂，保证了床体内 Ca 与 SO_2 和 NO_x 化学计量比的平衡。试验过程中，通过电加热来控制模拟烟气温度；用高压水泵喷入雾化液滴，以控制烟气湿度和调节反应器内温度。

2.3 试验条件选择

为了确定烟气循环流化床同时脱硫脱氮工艺的

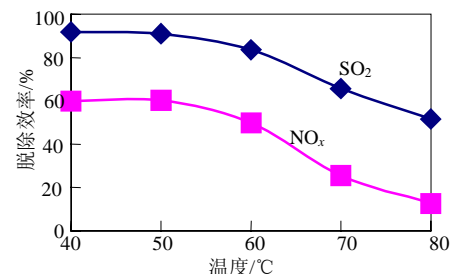
最佳工况条件，为设计、运行提供必备的基础数据，本文主要从温度和湿度——热力学参数、 SO_2 、 NO_x 浓度和 Ca/(S+N)比——化学参数和床内风速——动力学参数等 3 方面对影响烟气循环流化床脱硫脱氮进行了试验研究。

3 试验结果与讨论

3.1 反应器内温度对脱除效率的影响

温度在化学反应中起重要作用。从理论上讲，对于钙基吸收剂脱除 SO_2 和 NO_x 的反应而言，升高反应温度可提高脱除效率，然而试验结果(见图 2)却得出了相反的结论，即当钙硫比、循环物料浓度一定时，温度升高， SO_2 和 NO_x 的脱除效率下降，或者说脱硫效率随着反应器内温度的下降而上升(或随着喷水量的增加而增大)。这种现象可用近绝热饱和温度，即床体温度与该反应条件下的饱和温度之差 ΔT_a (国内的有关文献称为温距，国外多称为 AST (Approach to Saturation Temperature)) 来解释^[10]。AST 在很大程度上决定了液膜的蒸发干燥特性和脱除特性，从脱除角度来看，AST 越小越好，因为液膜蒸发缓慢，存在时间延长， SO_2 和 NO_x 在吸收剂液膜上的溶解^[11]增强，与吸收剂的反应时间增加，吸收剂利用率和脱除效率都能得以提高。但反应器内温度过低会对整个系统运行不利，如产生吸收剂贴壁和团聚现象等。因此为了保证较高的脱除效率，反应器内温度选为 50℃。

本研究由于采用了自行研制的以粉煤灰为主要材料的高活性吸收剂，具有良好的流动性，其黏附性大大低于传统烟气循环流化床中所用的石灰，再者，烟气湿度较低，试验过程中，未发现吸收剂贴壁和团聚现象。



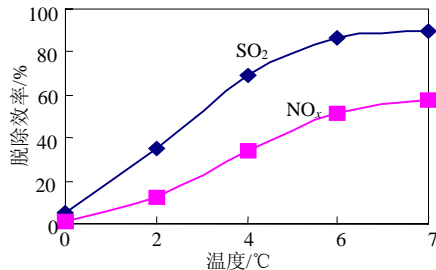
注：烟气湿度为 6.0%； SO_2 浓度为 2547 mg/m^3 ；NO 浓度为 1008 mg/m^3 ；Ca/(S+N)=1.1；烟气量为 400 m^3/h ；反应器内风速为 1.8 m/s ；循环倍率为 130。

图 2 反应器内温度对脱除效率的影响

Fig. 2 Effect of the temperature in reactor on the removal efficiencies

3.2 烟气湿度对脱除效率的影响

烟气湿度是影响脱除效率的另一个主要因素,利用喷入雾化液滴(高压水泵)调节烟气湿度的方式,进行了烟气湿度从0~8%之间变化的脱硫脱氮试验,结果见图3。



注:反应器内温度为50℃;SO₂浓度为2487mg/m³;NO浓度为980 mg/m³;Ca/(S+N)=1.1;烟气量为400m³/h;反应器内气速为1.8m/s;循环倍率为130。

图3 烟气湿度对脱除效率的影响

Fig. 3 Effect of the flue gas humidity on the removal efficiencies

从图3可以看出,SO₂和NO_x的脱除效率随烟气湿度的提高而增加。烟气湿度较低时,SO₂和NO_x的脱除效率随着烟气湿度的提高而快速增加。但随着烟气湿度的进一步提高,脱除效率增加的幅度渐渐变小。该现象可以解释为,随着烟气湿度的提高,吸收剂的含水率超过临界值时^[12],其脱硫脱氮反应相对于干态时发生了明显变化。

随着烟气湿度的提高,吸收剂表面形成了一定厚度的液膜,尤其当吸收剂表面吸附水达到单分子层以前,SO₂、NO_x容易进入吸收剂内部,这有利于Ca(OH)₂和SO₂、NO_x的反应从较慢的气固反应转变为快速的液相离子反应,此时,吸收剂吸收容量大幅度增加,SO₂和NO_x的脱除效率提高明显。当烟气湿度达到6%以后,SO₂和NO_x脱除效率增加不明显,这是由于当吸收剂表面吸附水含量增加至超过单分子层时,水层变厚,增加了气液间的传质阻力,妨碍了SO₂、NO_x进入吸收剂内部与其溶出的碱性物质反应。以上结论与Yoon H和Stouffer M R的研究结果^[13-15]基本一致。

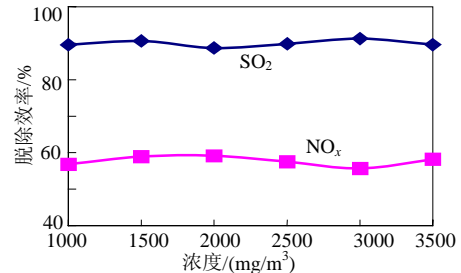
综合考虑SO₂和NO_x的脱除效率及保证烟气循环流化床的稳定运行,防止吸收剂粘壁和团聚等因素,烟气湿度选为6%。

3.3 SO₂和NO浓度对脱除效率的影响

不同含硫量的煤种、不同工况条件下锅炉排放的SO₂、NO_x浓度不尽相同,为了考察烟气循环流化床工艺对不同煤种及锅炉的适应情况,进行了不同SO₂、NO_x浓度下的脱硫脱氮试验,试验结果如

图4所示。

由图4可以看出,尽管烟气中SO₂、NO浓度从1000 mg/m³变化到3500 mg/m³,但脱除效率几乎没有变化,这说明该烟气循环流化床工艺对煤种变化和不同燃烧工况的锅炉适应性很强。



注:反应器内温度为50℃;烟气湿度为6.0%;Ca/(S+N)=1.1;烟气量为400m³/h;反应器内气速为1.8m/s;循环倍率为130。

图4 SO₂、NO浓度对脱除效率的影响

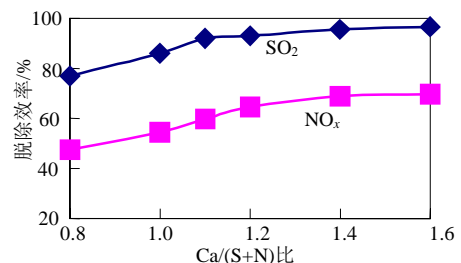
Fig. 4 Effect of the contents of SO₂ and NO on the removal efficiencies

3.4 Ca/(S+N)对脱除效率的影响

烟气脱硫工艺中,Ca/S作为一项重要的指标,用来评价吸收剂的利用率,同时也是确定脱硫系统中吸收剂加入量的重要工艺参数。本研究为烟气同时脱硫脱氮工艺,因此,定义以Ca/(S+N)来代替Ca/S,其计算公式为:

$$\text{Ca}/(\text{S}+\text{N}) = \frac{\text{吸收剂中CaO的摩尔数}}{\text{烟气中}(\text{SO}_2 + 1/2\text{NO}_x)\text{摩尔数}}$$

Ca/(S+N)对脱除效率的影响与烟气脱硫工艺中Ca/S比变化的趋势相同,即随着Ca/(S+N)的增大,脱除效率也提高,反之则相反。图5为Ca/(S+N)对脱除SO₂和NO_x效率影响的试验结果。当Ca/(S+N)为0.8~1.1时,脱除效率随Ca/(S+N)增加而明显增加,Ca/(S+N)达到1.1以后,脱除效率的增加趋于稳定。考虑运行的经济性,Ca/(S+N)选为1.1。



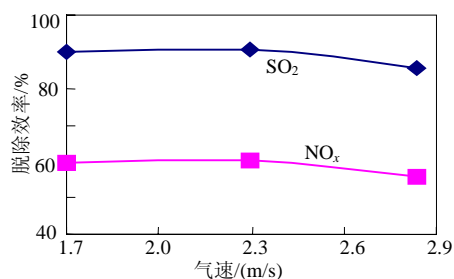
注:反应器内温度为50℃;SO₂浓度为2537mg/m³,NO浓度为1058 mg/m³;烟气湿度为6%;烟气量为400m³/h;反应器内气速为1.8m/s;循环倍率为130。

图5 Ca/(S+N)对脱除效率的影响

Fig. 5 Effect of Ca/(S+N) on the removal efficiencies

3.5 反应器内气速对脱除效率的影响

反应器内气速通过对固体颗粒流化效果和床内停留时间发生作用而影响烟气循环流化床的脱除效率。本文进行了3种气速下的试验研究。试验结果如图6。



注：反应器内温度为50℃；SO₂浓度为2507mg/m³；NO浓度为1098 mg/m³；烟气湿度为6%；烟气量为400m³/h；Ca/(S+N)=1.1；循环倍率为130。

图6 反应器内气速对脱除效率的影响

Fig. 6 Effect of gas velocity in reactor on the removal efficiencies

由图6可以看出，当反应器内气速由1.7m/s增加至2.27 m/s时，脱除效率几乎保持恒定，而当继续增加至2.84 m/s时，脱除效率呈下降趋势。这种现象可以认为，当气速在1.7m/s和2.27 m/s之间时，吸收剂具有较好的紊动性能和较长的停留时间，从而获得了较高并且稳定的脱除效率。但当气速增加至2.84 m/s时，尽管气流的紊动性的增强促进了反应器内的气、固接触，但有效接触时间的缩短导致了脱除效率下降。因此，气速选为1.8 m/s。

3.6 烟气循环流化床脱硫脱氮机理

烟气循环流化床具有良好的传热、传质性能、最大的滑移速度、固体粒子停留时间长等优点，同时在CFB内还存有两种特殊作用，其一在于大量的物料得以多次循环使用。床料的循环，不仅使吸收

剂反复在床中得到多次利用，同时床料在不断循环的过程中起着吸收剂的载体作用，扩大了气固相的有效接触面积，从而提高了吸收容量和吸收剂的利用率。

流化床内部气流的剧烈湍动和混合，必然造成吸收剂表面的不断磨损^[14]，这是流化床的另一个特殊作用。吸收剂在烟气净化过程中的磨损对脱硫脱氮能带来有益的影响。它能将覆盖在吸收剂表面的硫酸盐化产物剥离，使颗粒内部新鲜的、未反应的吸收剂与周围的SO₂、NO_x气体接触，从而增加了反应表面，特别是在水雾存在的情况下，吸收剂颗粒表面的磨损是保持较高新鲜反应表面的主要原因，显然磨损有益于提高吸收剂的利用率。干法脱硫工艺中吸收剂利用率低的一个主要原因是SO₂与石灰反应后的硫酸盐化产物CaSO₃或CaSO₄，二者均具有较大的分子体积，堵塞了未反应吸收剂的孔隙，阻止了SO₂向其内部扩散，减缓或停止脱除反应。而烟气循环流化床工艺克服了该方面的缺点，提高了吸收剂的利用率。有关SO₂和NO_x脱除的化学方面的机理已有研究结果^[6]

3.7 烟气循环流化床同时脱除SO₂、NO_x试验

由上述试验研究，可以确定烟气循环流化床运行的工艺条件为：反应器内温度为50℃；烟气湿度为6%；SO₂和NO_x的浓度均可为1000~3500 mg/m³；Ca/(S+N)=1.1；反应器内气速为1.8 m/s；循环倍率为130；烟气量为400m³/h。

在上述工艺参数下，进行了平行实验，结果如表1，从表1可以看出，经过5次平行试验，脱除效率的样本方差S²都较小，这说明数据的重现性好，精密度高；该烟气循环流化床技术稳定，为工业化应用提供了基础数据。

表1 烟气循环流化床同时脱除SO₂、NO_x试验结果(%)

Tab. 1 The testing results of simultaneous removing for SO₂、NO_x by CFB(%)

序号		1	2	3	4	5	平均脱除效率/%	样本方差 S ²
脱除效率/%	SO ₂	92.6	90.5	91.3	93.9	93.1	92.3	1.6
	NO _x	58.9	62.3	59.4	60.3	63.1	60.8	2.7

4 结论与展望

(1)在烟气循环流化床上进行了同时脱硫脱氮试验，试验发现热力学、化学、动力学等参数均影响脱除效率，其中烟气湿度、反应器内温度、气速为主要影响因素。

(2)通过试验得出，在最佳试验工况条件下的

脱硫脱氮效率分别为：92.3%、60.8%。

(3)循环流化床上的平行实验结果表明，烟气循环流化床同时脱硫脱氮技术稳定、可靠，工艺简单，对工业化应用有重要的指导意义。

(4)烟气循环流化床作为经济、高效的烟气净化技术，在世界范围受到广泛重视，大型的烟气循环流化床脱硫装置将在我国投入使用，但具有同时

脱硫脱氮功能的烟气循环流化床工艺还未见报道, 由于该工艺和传统联合脱硫脱氮相比具有占地面积小、投资和运行费用低等优点, 其应用前景在国内外将非常广阔。

致 谢

本研究项目受华北电力大学重大预研基金支持, 特此致谢。

参考文献

- [1] 赵毅, 李守信. 有害气体控制工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 214-216.
- [2] 姚雨, 赵团. 烟气脱硫脱硝技术的现状与发展[J]. 钢铁, 2003,38(1): 59-63.
Yao Yu,Zhao Tuan. Present situation and development of technique for desulfurization and denitrification of flue gas[J]. Iron Steel , 2003,38(1): 59-63.
- [3] 钟秦. 燃煤烟气脱硫脱硝技术及工程实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 325-339.
- [4] 李振中, 冯兆兴, 王阳, 等. 煤粉双级垂直浓淡燃烧降低 NO_x 排放及稳燃技术的研究[J]. 中国电机工程学报, 2003, 23(11): 184-188.
Li Zhenzhong, Feng Zhaoxing, Wang Yang *et al.* Study on a dual vertical dense/lean combustion of pulverized coal in order to decrease NO_x emission and stabilize combustion[J]. Proceedings of the CSEE, 2003, 23(11): 184-188.
- [5] 赵毅, 赵建海, 马双忱, 等. 高活性吸收剂去除二氧化硫的实验研究[J]. 华北电力大学学报, 2001, 90(1): 72-75.
ZhaoYi, Zhao Jianhai Ma Shuangchen *et al.* Experimental study on removing so₂ by highly active absorbent[J]. Journal of North China Electric Power University, 2001, 90(1): 72-75.
- [6] 赵毅, 马双忱, 李燕中, 等. 利用粉煤灰吸收剂对烟气脱硫脱氮的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2002, 22(3): 108-112.
ZhaoYi, Ma Shuangchen, Li Yanzhong *et al.* The experimental investigation of desulfurization and denitration from flue gas by absorbent based on fly ash[J]. Proceedings of the CSEE, 2002, 22(3): 108-112.
- [7] 赵毅, 马双忱, 黄建军, 等. 高活性吸收剂脱硫和脱氮试验及机理研究[J]. 中国电机工程学报, 2003, 23(10): 236-240.
ZhaoYi, Ma Shuangchen, Huang Jianjun *et al.* Experimental study on SO₂ and NO_x removal and mechanism by high reactive sorbent[J]. Proceedings of the CSEE, 2003, 23(10): 236-240.
- [8] Yi Zhao, Shuangchen Ma, Jianhai Zhao *et al.* Combined removal of SO₂ and NO_x from[C]. Proceedings of the 4th Asia-Pacific Conference on Com Flue Gas in the Duct Injection. Process bustion. 2003: 245-247.
- [9] 吴学礼, 陈孟. 粉煤灰火山灰反应动力学研究[J]. 建筑材料学报, 2002,5(2): 120-125.
Wu Xueli ,Chen Meng. Kinetic study on volcanic ash reaction of fly ash[J]. Journal of Building Material, 2002,5(2): 120-125.
- [10] Xiao W D, Wu Z Q. Removing and recycling SO₂[M]. Beijing: Chemical Industry Press , 2001,121-128.
- [11] Rabe A E, Harris J E. Vapor liquid equilibrium data for the binary system. sulfur dioxide and water[J]. J.of Chem.Eng.Data, 1963, 8: 133-136.
- [12] Ruhland F, Kind R, Weiss S. The kinetics of the absorption of sulfur dioxide in calcium hydroxide suspension[J]. Chem Eng Sci., 99, 46(4): 939-947.
- [13] Yoon H, Stouffer M R, Rosenhoover W A *et al.* Pilot process variable study of coolside desulfurization[J]. Environ. Prog., 1988,7(2): 101-111.
- [14] Stouffer M R, Yoon H F, Burker P. An investigation of the mechanisms of flue gas desulfurization by in-duct dry sorbent injection[J]. Ind. Eng.Chem.Res.,1989,28: 20-27.
- [15] Cook J L, Khang S J, Lee S K *et al.* Attrition and changes in particle size of lime sorbents in a circulating fluidized bed absorber[J]. Power Technology, 1996,89: 1-8.

收稿日期: 2004-09-01。

作者简介:

赵毅 (1955-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事大气污染控制方面的研究。