

生石灰消化特性及其对 SDA 法 烟气脱硫性能的研究

马跃强, 易红宏*, 唐晓龙, 杨仲禹, 赵顺征, 冯铁成, 杨茜, 崔晓旭, 杜璋赫
(北京科技大学能源与环境工程学院, 工业典型污染物资源化处理北京市重点实验室, 北京 100083)

摘要: SDA 法烧结烟气脱硫效率与石灰浆液的活性密切相关, 在 SDA 烟气净化下, 为了提高脱硫效率, 考察了搅拌强度、消化水初始温度、 $m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{CaO})$ 等消化条件对生石灰的消化活性和烧结烟气脱硫效率的影响。结果表明, 当搅拌转速为 250 r/min、消化水初始温度为 25℃、 $m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{CaO})=6:1$ 时, 烟气脱硫效率达到 92.5% 左右。

关键词: SDA; 吸收剂; 消化速率; 脱硫效率

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)03-0169-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.03.037

Hydration characteristics of quicklime and its performance in flue gas desulfurization by SDA method

MA Yue-qiang, YI Hong-hong*, TANG Xiao-long, YANG Zhong-yu, ZHAO Shun-zheng, FENG Tie-cheng, YANG Xi, CUI Xiao-xu, DU Cheng-cheng

(School of Energy and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The sintering flue gas desulfurization efficiency via spray drying absorption (SDA) method is closely related to the activity of lime slurry. In order to improve desulfurization efficiency by changing the hydration conditions of quicklime, the effects of agitation intensity, initial water temperature for hydration, value of $m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{CaO})$ on the hydration activity of quicklime and sintering flue gas desulfurization efficiency are investigated. Results show that the flue gas desulfurization efficiency can reach 92.5% when the agitation speed is $250 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, initial water temperature is 25℃ and $m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{CaO})=6:1$.

Key words: SDA; absorbent; hydration rate; desulfurization efficiency

烧结烟气来源于钢铁行业, 是钢铁行业 SO_2 排放的重要源头, 已成为我国继火力发电机组烟气脱硫之后 SO_2 排放控制的重点, 烧结烟气量大且波动大; SO_2 浓度低, 变化大; 烟气温度变化大, 一般在 80~200℃; 烟气含湿量大, 水分体积分数一般为 10%~13%; 氧气体积分数一般为 15%~18%; 二噁英排放量大且含有多种腐蚀性气体和重金属污染成分^[1-2]。

旋转喷雾干燥法 (SDA) 脱硫技术是丹麦 Niro 公司开发的一种喷雾干燥吸收脱硫工艺, 其脱硫过程是生石灰加水配置成含固率 20%~25% 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浆液, 通过雾化器雾化成 30~100 μm 的雾滴喷入吸收塔内, 塔内石灰浆雾滴瞬时吸收烟气中的 SO_2 ^[3]。旋转喷雾干燥 (SDA) 半干法烟气脱硫技术综合了湿法和干法的优点, 脱硫效率高、投资低、占地面积小, 对烟气流量、成分、温度的变化适应

快, 是烧结烟气脱硫的主要研究方向之一。随着 SDA 烟气脱硫技术在国内烧结机的应用, 旋转喷雾干燥烟气脱硫技术 (SDA) 已录入《钢铁行业污染防治最佳可行技术导则—烧结及球团工艺》, 作为烧结烟气脱硫推荐工艺之一。

但旋转喷雾干燥烟气脱硫工艺 (SDA—FGD) 一般采用利用率较低的石灰作为吸收剂, 从而造成工艺成本较高。因此, 提高脱硫剂的利用率是 SDA—FGD 烟气脱硫技术快速发展的关键所在^[4]。

石灰浆液的利用率直接影响脱硫效率, 而石灰浆液的利用率高低又与生成的石灰乳活性有关, 消化速率通过消化时间表示。在脱硫工艺中, 优化消化工艺, 找到最佳的消化条件并制备高活性的脱硫剂已经成为影响脱硫工程运行的重要因素^[5]。消化时间越短, 石灰的消化速率越快, 生成的石灰乳活性越高, 脱硫效率也随之提高。因此, 笔者通过研究

收稿日期: 2017-08-26

作者简介: 马跃强 (1990-), 男, 硕士生, 研究方向为大气污染控制, 13243183292@163.com; 易红宏 (1976-), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事环境催化材料、大气污染控制等研究, 通讯联系人, 010-62332747, yhhtxl163.com。

石灰浆液的消化特性及消化条件,得出最优的消化速率,进而得出最优的脱硫效率。

1 喷雾干燥烟气脱硫系统

1.1 实验装置

实验系统如图 1 所示,由石灰消化装置和脱硫评价装置 2 部分组成。石灰消化装置由消化反应器主体、电动搅拌装置、温度采集系统等组成;脱硫评价装置由烟气模拟系统、烟气加热系统、石灰浆液雾化系统、尾气吸收系统等组成。消化反应器主体由保温装置控温,石灰浆液的雾化器为靖江星辉公司生产的 XH-5 型雾化器,雾化盘直径为 50 mm,浆液的平均粒径在 80~120 μm 范围内。

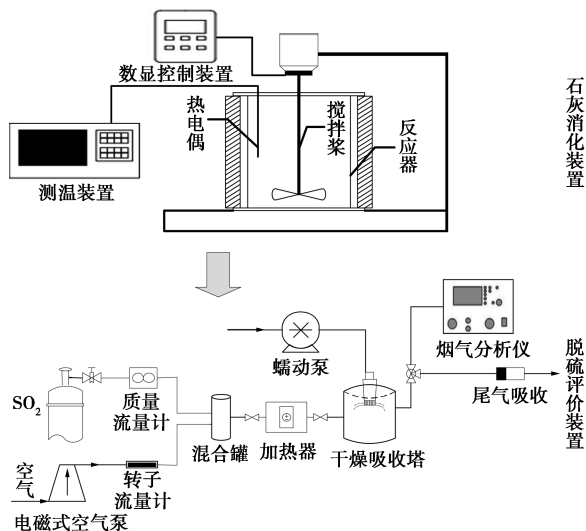


图 1 实验系统图

1.2 实验条件

石灰乳的活性不仅取决于消化条件,还取决于石灰的品质和消化水的特性。消化条件中,维持最佳的消化温度很重要^[6],在合适的温度下消石灰颗粒的平均粒径可以达到 1 μm 以下^[7],Ca(OH)₂ 颗粒越细,其比表面积和孔隙率越大^[8]。而消化温度与 $m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{CaO})$ 又密切相关,与许多其他的反应过程一样,消化也需要一定的时间才能进行完全。另外,充分地搅拌能够使石灰和消化水的混合加快,进而加快消化反应进行的速度及消化程度。试验范围内,搅拌时间越长对脱硫剂的结构性能越有利^[9],故采用全程搅拌。SDA—FGD 通常用生石灰作吸收剂,且对石灰的质量要求较高,生石灰中有效 CaO 质量分数要 ≥90%,石灰颗粒直径为 6~8 mm,石灰的杂质质量分数要低^[10]。另外,消化水的质量要好,否则水化不彻底^[11]。实验中所用生石灰为

AR 级别,西陇科学生产,CaO 质量分数 ≥98%,消化水为去离子水。

通过实验得到各影响因素对生石灰消化特性的影响规律。其中搅拌强度以搅拌桨的转速表示,综合考虑搅拌耗能与搅拌的充分性,选择的实验条件如下:

搅拌转速:100、200、300、400 r/min。

消化水温:25、35、45、55℃。

$m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{CaO})$:5:1、6:1、7:1、8:1。

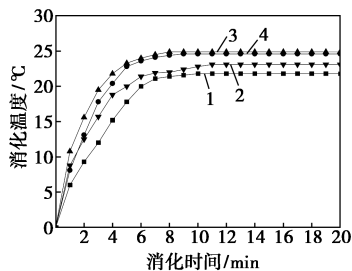
其他实验条件为: $n(\text{Ca})/n(\text{S})=1.5$,烟气入口温度 $T_{\text{in}}=150^\circ\text{C}$,烟气出口温度 $T_{\text{out}}=70^\circ\text{C}$,烟气流量 $Q=150\text{ L/min}$,入口 SO_2 质量分数 $500\ \mu\text{g/g}$ 。

2 实验结果与讨论

2.1 消化条件对生石灰消化特性的影响

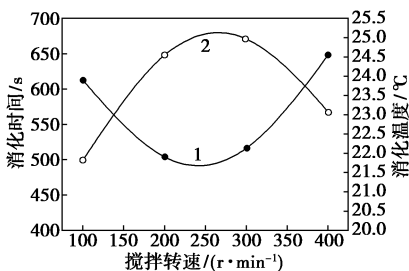
2.1.1 搅拌强度对生石灰消化特性的影响

生石灰消化时需进行搅拌,否则消化过程将会延缓,主要原因是其表面生成的膏状层妨碍水进入未消化的生石灰内层,影响消化的均匀性和延缓消化时间。搅拌使固液混合均匀,系统温度分布迅速均一,有利于消化反应随着搅拌强度的增大,固体表面的扩散液膜变薄,所以搅拌强度加大,必然在加大反应物扩散的同时,加速生石灰的消化过程。生石灰在不同搅拌转速下的消化性能和搅拌转速与消化时间的关系如图 2 所示。试验条件:消化水初始温度为 25°C , $m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{CaO})=6:1$ 。



1—100 r/min;2—200 r/min;3—300 r/min;4—400 r/min

(a) 搅拌强度对生石灰消化特性影响



1—消化时间;2—消化升温

(b) 搅拌强度和消化时间对生石灰消化特性影响

图 2 搅拌转速对生石灰消化特性影响

从图2(a)可以看出,当转速在100~300 r/min时,生石灰消化速率随着搅拌转速的增加而加快,当转速为300 r/min时消化速率最快且温升值达到24℃。当转速为400 r/min时,消化速率降低,总温升降低到23℃左右。这是由于搅拌强度加速了石灰消化,放出更多的热量,导致温升降低。Richie等^[12]研究表明,石灰消化过程主要由 Ca^{2+} 或 OH^- 从反应表面扩散到液相主体过程控制,因此随着搅拌速率的增大,固体表面的扩散液膜变薄,加快反应产物的扩散速率,因此,加快了石灰的消化过程。

从图2(b)可以看出,随着搅拌转速的变化,消化时间先降低后升高,总温升先升高后降低。消化时间和总温升对应的最小值和最大值分别是8 min和25℃,对应的临界转速为250 r/min。

2.1.2 消化水初始温度对生石灰消化特性的影响

石灰浆液的消化速率是通过温度表现的,消化水初始温度是影响消化的一个重要条件,研究表明,在消化过程中,随着消化水温的增加,消化得到吸收剂的活性较高。不同消化水初始温度下的石灰浆液的温升曲线如图3所示。试验条件:搅拌转速为250 r/min, $m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{CaO})=6:1$ 。

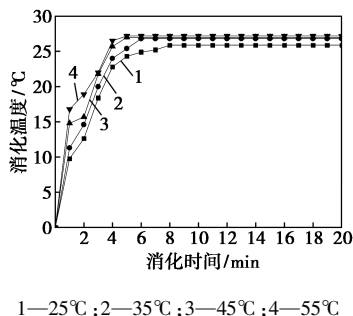


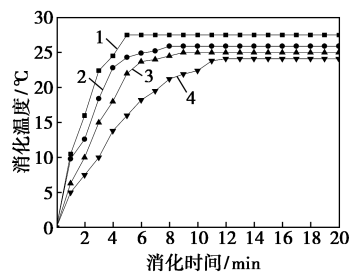
图3 消化水初始温度对生石灰消化特性的影响

从图3中可以看出,消化水温为25℃时,消化时间为8 min左右;当消化水温上升到55℃时,消化时间降低到4 min左右。这个结果显示消化水初始温度的升高加快了生石灰的消化速率,单位时间内生石灰消解生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 增多。在实验温度范围内,消化总温升变化不大,当温度在25~55℃时,消化水温度对石灰消化的影响不是太明显。综合实验条件及成本因素,在常温下消化也是可行的。

2.1.3 $m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{CaO})$ 对生石灰消化特性的影响

水与生石灰的质量比主要取决于石灰的反应性和纯度, $m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{CaO})$ 也是影响石灰消化的重要因素。在不同 $m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{CaO})$ 条件下,石灰浆

液的温升曲线如图4所示。试验条件:搅拌转速为250 r/min,消化水初始温度为25℃。



1—5:1;2—6:1;3—7:1;4—8:1

图4 $m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{CaO})$ 对生石灰消化特性的影响

从图4中可以看出,随着 $m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{CaO})$ 的减小,消化反应愈加剧烈,消化速率加快,消化时间缩短,消化总温升增大。当 $m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{CaO})=5$ 时,消化速率最大,消化时间最短,大约为4 min,且温升值为27℃。在实验温度范围内, $m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{CaO})=5$ 时,消化时间大约为4 min,消化温升为28℃。

2.2 消化参数对脱硫效率的影响

2.2.1 搅拌强度对脱硫效率的影响

在 $m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{CaO})=5:1$,消化水初始温度为25℃的条件下,石灰浆液在不同的搅拌转速下对 SO_2 的脱除效果如图5所示。

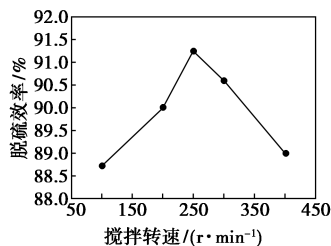


图5 搅拌强度对脱硫效率的影响

从图5中可以看出,随着搅拌强度的增加,脱硫效率随之增大,当转速大于250 r/min时,脱硫效率反而降低;当搅拌转速为250 r/min时,脱硫效率为91%。这是由于适度的搅拌强度不仅可以加快消化反应速率,还能保证消化温度均匀,所得消石灰的活性较好。当搅拌强度大于250 r/min时,搅拌转速破坏了晶体的形成或者使晶体产生变形,破坏颗粒内部的孔隙,使消石灰质量降低,脱硫效率随之降低。

2.2.2 消化水初始温度对脱硫效率的影响

在 $m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{CaO})=5:1$,搅拌转速为250 r/min的条件下,不同的消化水初始温度对 SO_2 的脱除效

果如图 6 所示。

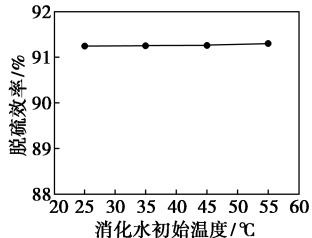


图 6 消化水初始温度对脱硫效率的影响

从图 6 中可以看出,随着温度的上升,脱硫效率基本维持在 91.5%。因此,在实验温度范围内,常温下进行脱硫是可行的。

2.2.3 $m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{CaO})$ 对脱硫效率的影响

在消化水初始温度为 25°C,搅拌转速为 250 r/min 的条件下,不同的 $m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{CaO})$ 对 SO_2 的脱除效果如图 7 所示。

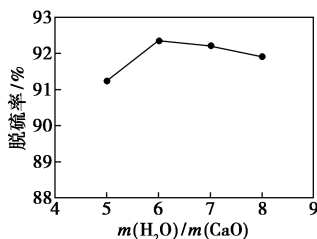


图 7 $m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{CaO})$ 对脱硫效率的影响

从图 7 中可以看出,随着 $m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{CaO})$ 比的增加,脱硫效率先增大后降低。这是因为石灰浆液浓度越高,生成的消石灰浆液呈黏糊状,流动性很差,使开始时在生石灰颗粒表面上消化形成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 部分脱水,发生凝聚作用,形成一层致密 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 薄膜,阻止生石灰进一步吸水,影响完全熟化,容易造成产物结块,使生成的颗粒变大且消化不完全,脱硫效率降低^[5]。当 $m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{CaO})$ 较小时,脱硫效率有所降低,这是因水量进一步的增加,消化产物中的残留水分增加,会发生结团现象,从而影响脱硫效果。所以, $m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{CaO}) = 6:1$ 时,脱硫效率达到了 92.5%。

3 结论

(1) 石灰浆液的消化速率都是通过温度来体现

的,因此,通过石灰浆液的总温升来研究石灰消化活性是可行的。试验范围内,采用全程搅拌对脱硫剂的结构性能有利。

(2) 脱硫剂的活性大小决定着脱硫效率的高低,活性好的石灰浆液的脱硫效率不一定最好,还需要考虑浆液的流动和传质等;脱硫效率的最佳消化条件与石灰浆液消化条件有一定差异。

(3) 在搅拌转速为 250 r/min,消化水初始温度为 25°C, $m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{CaO}) = 5:1$,石灰浆液的消化时间最短活性最优。

(4) 搅拌转速为 250 r/min,消化水初始温度为 250°C, $m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{CaO}) = 6:1$ 条件下,石灰浆液脱硫效率最优达到 92.5%。

参考文献

- [1] 张春霞,王海风,齐渊洪. 烧结烟气污染物脱除的进展[J]. 钢铁, 2010, 45(12): 1-11.
- [2] 刘永峰,韦传稳,张旭. 适合烧结烟气脱硫的 SDA 技术[J]. 中国钢铁业, 2008(5): 32-33.
- [3] 冯占立,张庆文,常治铁,等. 旋转喷雾干燥烟气脱硫技术在烧结机上的应用[J]. 中国冶金, 2011, 21(11): 13-18.
- [4] 李锦时,朱卫兵,周金哲,等. 喷雾干燥半干法烟气脱硫效率主要影响因素的实验研究[J]. 化工学报, 2014, 65(2): 724-730.
- [5] 梁宝瑞,宋存义,赵荣志,等. 基于密相半干法脱硫工艺的生石灰消化及改性[J]. 环境工程学报, 2013, 7(2): 673-678.
- [6] Maibodi M M, Pearson T E, Counce R M, et al. Simulation of spray dryer for removal of SO_2 [C]. Epa/epri Tenth Symposium on Flue Gas Desulfurization, 1986.
- [7] 席勒, L·w·贝伦丝 [西德] 著. 陆华, 武洞明译. 石灰 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1981: 180-257, 482-500.
- [8] Pujol R, Hamon M, Kandel X, et al. Biofilters: Flexible, reliable biological reactors [J]. Water Science & Technology, 1994, 29: 33-38.
- [9] Gerald H Newton, John Kramlich, Roy Payne. Modeling the SO_2 -slurry droplet reaction [J]. Aiche Journal, 1990, 36(12): 1865-1872.
- [10] 赵卷. 喷雾—喷动床半干法烟气脱硫实验研究 [D]. 天津: 河北工业大学, 2004.
- [11] 杜孟伊. 喷雾干燥脱硫塔内气液两相流动与传热传质动态特性 [D]. 重庆: 重庆大学, 2008.
- [12] Ritchie I M, Xu B A. The kinetics of lime slaking [J]. Hydrometallurgy, 1990, 23(2): 377-396. ■