

钙基脱硫剂掺加粉煤灰在 450℃~850℃下的脱硫研究

(北京电力高等专科学校) 庞亚军

(清华大学清洁煤燃烧国家重点实验室) 徐旭常

[摘要] 在沉降炉上进行了掺加粉煤灰提高生石灰烟气脱硫率的实验。实验表明:生石灰掺加粉煤灰可以提高烟气脱硫率和脱硫剂的钙利用率。这种作用与反应温度有关,反应温度为 550℃~700℃时,效果最好。同时也研究了粉煤灰与生石灰掺混方式对气体脱硫率和脱硫剂的钙利用率的影响。

关键词 沉降炉 生石灰 粉煤灰 脱硫

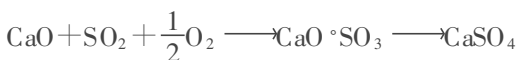
反应温度 混合方式

中图分类号 X511

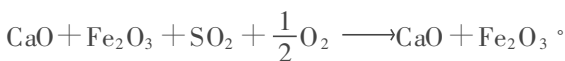
1 前言

为提高炉内喷钙脱硫技术的烟气脱硫率,国内外不少学者对各种脱硫剂进行了研究,也有人研究了粉煤灰对烟气脱硫的作用。有的学者认为粉煤灰有脱硫作用,但脱硫作用的大小主要取决于粉煤灰的碱度^[1]。R. T. Yang 等人在研究流化床脱硫时认为 Fe₂O₃ 对石灰的脱硫过程有很强的催化作用^[2],他们用热分析仪对静止撒放在石英船上的粉状脱硫剂进行了吸收含 SO₂ 的反应气的实验。此实验用的是化学纯 CaO 粉末涂上含铁溶液,烘干后得到了覆盖 Fe₂O₃ 的 CaO 粉末。在 Fe₂O₃ 和 CaO 的质量比值为 0.04 时,堆放的这种脱硫剂的钙利用率提高一倍。

R. T. Yang 等人认为,用纯 CaO 对反应气进行脱硫时,首先使 SO₂ 氧化成为 SO₃。SO₃ 与 CaO 结合再反应生成 CaSO₄。



有 FeO₃ 作催化剂时,反应过程为:



一般认为 CaO 与 SO₃ 的结合反应进行得很快,所以硫化过程主要受 SO₂ 氧化成 SO₃ 的过程所限制。R. T. Yang 认为,当 CaO 粉中混入 Fe₂O₃ 时,对

SO₂ 的氧化有催化作用,使 SO₂ 氧化为 SO₃ 的速度大大加快,从而使整个硫化反应速度提高。

R. T. Yang 还用天然的石灰石粉或石灰粉在硫酸铁 Fe₂(SO₄)₃、硫酸亚铁 FeSO₄ 或硝酸铁 Fe(NO₃)₃ 溶液中浸泡后干燥制成的覆盖了上述铁盐的石灰吸收剂粉末,放置在热分析仪的石英船上,用含 SO₂ 的反应气做脱硫实验,得到了相似的结论^[3,4]。

一般认为煤粉锅炉中, CaO 或 Ca(OH)₂ 粉末和含 Fe₂O₃ 的粉煤灰混合后,粉末状混合物在烟气中形成稀疏离散颗粒的气固两相流,大部分含钙的脱硫剂颗粒和含 Fe₂O₃ 的煤粉颗粒在气流中不互相覆盖,因而掺加的 Fe₂O₃ 可能不对脱硫反应起催化作用。这是和覆盖了 Fe₂O₃ 的石灰粉末,撒放在热分析仪中的石英船上和 SO₂ 的气体反应情况有所不同的。简单混合的颗粒在烟气中离散时进行脱硫反应是否会和 R. T. Yang 实验所得的结果不同,这需要进行相应的实验。

在接近于煤粉锅炉尾部受热面烟道中气固两相流流动状况和化学反应情况的沉降炉上进行的脱硫实验,证明了掺加粉煤灰可以提高硝石灰(主要成分 Ca(OH)₂)的烟气脱硫率,而且脱硫率的提高幅度与掺混比例有关^[5]。从理论上讲,硝石灰喷入炉中很快热解,这样可以认为炉内所进行的反应实际是 CaO 和 SO₂ 的反应,但这与直接喷入 CaO 毕竟不同。本文通过实验,研究生石灰(主要成分 CaO)掺混粉煤灰对气体脱硫率的影响及反应温度和粉煤灰与生石灰掺混方式对脱硫率和吸收剂钙利用率的影响。

2 实验装置简介

2.1 实验装置

实验装置为套管沉降炉,结构如图 1。根据不同的实验目的,脱硫吸收剂进入炉内的方式有两种:

收稿日期 1998-06-03 收修改稿 1998-10-06

本文联系人 庞亚军 男 1958年生 副教授 100044 北京电力高等专科学校

©1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

若吸收剂只是生石灰或生石灰和粉煤灰混合物, 则由一次气流携带吸收剂通过陶瓷扩充管减速后进入反应炉; 如果吸收剂是生石灰和粉煤灰, 并且入炉前不预先掺混, 则用两根一次气流管(两根一次气流管相距 5 mm) 分别送入陶瓷扩充管, 减速后进入炉内。二次气流从炉底进入内管与外管形成的环状空间, 被加热后从炉子上部与一次气流一起进入内炉管, 这样在沉降炉内组成了同轴的预热区和反应区。

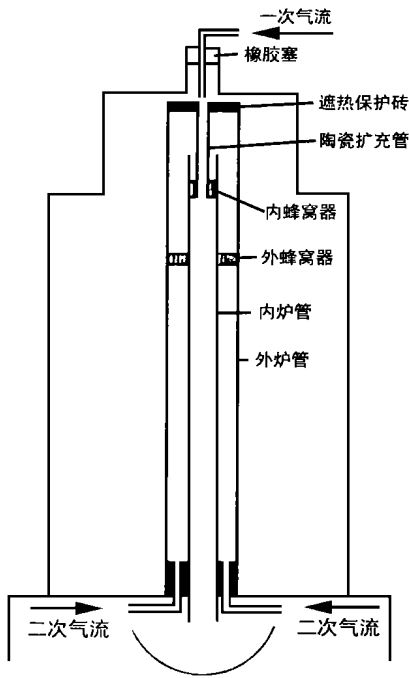


图 1 套管沉降炉

2.2 吸收剂

分别用生石灰或生石灰和含氧化铁的粉煤灰的混合物作脱硫的吸收剂。对于入炉前预混合的混灰, 混合质量比为 1 : 1。入炉后再行混合的混灰, 混合质量比例尽量控制在 1 : 1 左右。生石灰粒度小于 200 μm, 粉煤灰是从烧大同烟煤的锅炉除尘器

收集到的飞灰。生石灰和粉煤灰化学分析见表 1, 这是委托清华大学化学系实验化学实验室进行分析得到的。

表 1 生石灰和粉煤灰化学分析(重量%)

分析项目	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃
生石灰	3.96	0.28	75.04	15.78	0.44
粉煤灰	52.93	28.95	2.77	1.27	10.24

3 实验方法

反应气用 SO₂ 气体和压缩空气配制。脱硫反应前后气体 SO₂ 浓度均用日本 Shimabzu 公司生产的 SOA-306 型 SO₂ 分析仪检测。反应气体流量保持 84 cm³/s(标准状态), 分别用生石灰和生石灰与粉煤灰按 1 : 1 混合的混灰作脱硫剂, 在 450 °C, 550 °C, 650 °C, 750 °C, 850 °C 温度下进行脱硫反应。气体脱硫率按下式计算:

$$\eta_{SO_2} = \frac{C_{SO_2} - C'_{SO_2}}{C_{SO_2}} \times 100\% \quad [\%]$$

C_{SO₂}、C'_{SO₂} 分别为反应前后气体的 SO₂ 浓度。

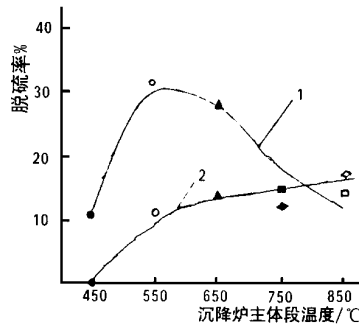
吸收剂的钙利用率用下式计算:

$$U = \frac{\eta_{SO_2}}{Ca/S} \quad [\%]$$

在同台沉降炉上, 对应于 550 °C, 650 °C 两个温度区段, 分别送入生石灰和粉煤灰进行气体脱硫实验, 以分析混合方式对脱硫效果的影响。气体脱硫率和钙利用率计算方法同上。

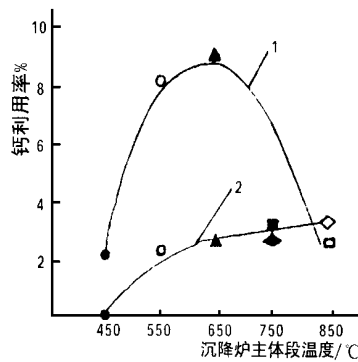
4 实验结果与讨论

在沉降炉中的反应时间约为 0.3 秒, 沉降炉实验结果如表 2、表 3 和图 2、图 3 所示。表 2 是用生石灰或生石灰与粉煤灰的混合物作脱硫剂的实验结果。生石灰与粉煤灰不预先混和分别送入沉降炉内的脱硫实验结果见表 3。



1—混灰的钙硫比=4.73 ○3.85 ▲3.1
■5.84 □5.25 2—生石灰的钙硫比
●1.74 ○4.75 ▲5.2 ◆4.65 ◇5.42

图 2 烟气脱硫率与反应温度的关系



1—混灰的钙硫比=4.73 ○3.85 ▲3.1
■5.84 □5.25 2—生石灰的钙硫比
●1.74 ○4.75 ▲5.2 ◆4.65 ◇5.42

图 3 脱硫剂钙利用率与反应温度的关系

实验结果表明, 用生石灰作吸收剂时, 反应温度直接影响气体脱硫率及脱硫剂的钙利用率。在 450 °C 时, 本实验反应时间很短(小于 0.3 秒)的条件下, 基本没有脱硫作用。只有高于 550 °C 时才有 10% ~ 15% 的脱硫率。且随温度的升高, 生石灰的脱硫率也随之升高。

表 2

脱硫剂	反应温度 ($^{\circ}\text{C}$)	气体初始 SO_2 浓度 (mg/m^3)	脱硫后气体 SO_2 浓度 (mg/m^3)	摩尔比 Ca/S	气体脱硫率 η_{SO_2} (%)	钙利用率 U (%)
生石灰	450	2000	1950	1.74	0	0
	550	2000	1775	4.75	11.25	2.37
	650	2000	1727	5.2	13.65	2.63
	750	2000	1750	4.65	12.5	2.69
	850	2000	1690	5.42	15.5	2.86
生石灰 与粉煤 灰混合 物 (1:1)	450	2000	1790	4.73	10.5	2.22
	550	2000	1362	3.85	31.9	8.29
	650	2000	1440	3.1	28.00	9.03
	750	2000	1713	5.84	14.35	2.46
	850	2000	1718	5.25	14.10	2.68

表 3

反应温度 ($^{\circ}\text{C}$)	混合比例 (生石灰比灰)	气体初始 SO_2 浓度 (mg/m^3)	脱硫后气体 SO_2 浓度 (mg/m^3)	摩尔比 Ca/S	气体脱硫 η_{SO_2} (%)	钙利用率 U (%)
550	1:1.18	2000	1531	3.47	23.46	6.76
650	1:1.07	2000	1508	3.06	24.6	8.04

掺加粉煤灰可以提高钙基脱硫剂的烟气脱硫率,其原因可能主要是粉煤灰中所含的 Fe_2O_3 对钙基脱硫剂的脱硫过程有很强的催化作用。硝石灰按 1:1 的混合比例掺加这种大同粉煤灰时,这种催化作用最强^[9]。对于生石灰掺加粉煤灰,在 1:1 混合比例下,在 $550^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ 温度范围,气体脱硫率较高,相应钙的利用率也较高。对应于只用生石灰作脱硫剂,在这个温度区段,钙的利用率可达 3 倍以上。而温度低于 550°C ,或高于 750°C ,吸收剂钙的利用率提高的幅度均下降。这说明掺混粉煤灰可以提高生石灰脱硫率和钙利用率,而其作用与温度有关。

5 结论

(1)生石灰掺加大同粉煤灰与硝石灰掺加大同粉煤灰都可提高烟气脱硫率和脱硫剂钙利用率。

(2)粉煤灰所含 Fe_2O_3 对脱硫过程的催化作用

与反应温度有关,在用生石灰和粉煤灰作脱硫剂时,最佳反应温度是 $550^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ 。

(3)在沉降炉主体段温度为 550°C 或 650°C ,将粉煤灰和生石灰分别送入炉中,同混合灰一样可提高烟气脱硫率和生石灰钙利用率,但作用有所降低。

参考文献

- 姚彤等. 火电厂燃煤锅炉二氧化硫排放系数研究. 西安热工研究所, 1983. 4.
- Yang R T and Shen M S. Fluidized-bed combustion of coal with lime additive; Catalytic sulfation of lime with iron compounds and coal ash. American Chemical Society, 1978, 12(8): 950.
- Desai M L and Yang R T. Catalytic fluidized-bed combustion. Enhancement of calcium oxide by iron oxide. Ind. Eng. Chem. Process Des., 1983, 22(1): 119~123.
- Yang R T and Shen M S. U. S. Patent 4, 191 115, 1980.
- 庞亚军等. 掺加粉煤灰提高含钙脱硫剂的烟气脱硫率的实验研究. 工程热物理论, 1992, 13(4) (复 编)

热经济学的辉煌发展= **Impressive Developments in Thermoconomics** [刊, 中] /Cheng Weiliang, Wang Jiakuan (North China Electrical Power University) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 1999, 14 (2). — 79~82

A new approach in energy-saving theory and technology, i. e., thermoconomics, is expounded in this paper. In narrating its origin, evolution, intended uses and applications, the authors give a brief description of its currently emerging variegated patterns. Thermoconomics can be viewed as a product, resulting from a combination of thermodynamic analysis and economic factors. In the light of the grim situation of environmental protection on a global scale the authors have made an in-depth study of the thermoconomics, discovering the existence of an impassable chasm. The latter finds its expression in the absence to date of a method for solving the biomass entropy. Without such a method for solving the biomass entropy it is virtually impossible to secure a solution for the biomass exergy, let alone a method for solving an ecosystem balance. The first half of this paper mainly describes the thermoconomics while the remaining half focuses on some tentative efforts for solving biomass exergy without resorting to a determination for the biomass entropy. **Key words:** thermoconomics, ecosystem, information roundup

煤中碱金属及其在燃烧中的行为= **Various Forms of Alkali Metal in Coal and Its Behavior During Coal Combustion** [刊, 中] /Zhang Jun, Han Chunli, Liu Kunlei, et al (Southeastern University) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 1999, 14 (2). — 83~85

A summarizing was conducted of the forms of alkali metal in coal, and its release and reaction during coal combustion studied. With the existing issues in current research being pinpointed the authors emphasize the necessity for their in-depth research in the future. **Key words:** coal, alkali metal, release, reaction

钙基脱硫剂掺加粉煤灰在 450 °C~850 °C 下的脱硫研究= **A Study on the Effect of Desulphurization of Calcium Sorbent by the Adding of Pulverized-coal Ash** [刊, 中] /Pang Yajun (Beijing Electrical Power College), Xu Xuchang (Qinghua University) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 1999, 14 (2). — 86~88

By mixing pulverized-coal ash with caustic lime in a drop-tube furnace tests were conducted for enhancing SO₂ removal rate. The test results show that the mixing of caustic lime with the pulverized-coal can result in an enhancement of the SO₂ removal rate and the calcium utilization rate of the calcium-based sorbent. This effect is dependent on the reaction temperature. An optimum effect can be achieved when the reaction temperature ranges from 550 °C to 700 °C. Also studied was the effect of the mixing mode of pulverized-coal ash with the caustic lime on the SO₂ removal rate and the calcium utilization rate of the calcium-based sorbent. **Key words:** drop-tube furnace, caustic lime, pulverized-coal ash, desulphurization, reaction temperature, mixing mode

垂直向上气液两向流中 T 形柱体两相斯托拉赫数的研究= **A Study of T-shaped Cylinder Gas-liquid Two-phase Strouhal Number in a Vertically Upward Gas-liquid Two-phase Flow** [刊, 中] /Li Yongguang (Shanghai Electrical Power Institute), Lin Zonghu (Xi'an Jiaotong University) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 1999, 14 (2). — 89~91

Tested and studied in this paper is the variation relationship of gas-liquid two-phase Strouhal number when a gas-liquid two-phase vortex street occurs for two types of T-shaped cylinder in a vertically upward gas-liquid flow. On the basis of a huge quantity of measured data obtained is a universal relation of the gas-liquid Strouhal number for the above-cited case. The study results indicate that the gas-liquid two-phase Strouhal number under the two-phase operating conditions is a variable. The magnitude of this variable depends on such factors as the incident flow void fraction, vortex street generating body shape, characteristic dimensions and the incident flow direction, etc. On the basis of the measured two-phase vortex street frequency and by the use of the above-mentioned relation the vortex street generating body may serve as an element for measuring the two-phase flow rate and components. **Key words:** gas-liquid mixture, Karman vortex, Strouhal Number, column

直接蓄冰系统蓄冷过程动态模型研究= **A Study of the cold storage Process Dynamic model for an Ice Direct**