

# PFBC 烟气中碱金属的脱除

(东南大学热能工程研究所) 汉春利 张 军 刘坤磊 徐益谦

**摘要:** 燃煤中碱金属的存在对 PFBC 中的烟机造成了腐蚀。本文介绍了碱金属的脱除机理及脱除方法,为碱金属脱除的进一步研究提供了基础。

**关键词:** 碱金属; 脱除; 添加剂

中图分类号: TK224.9:TQ03

文献标识码: A

## 1 引言

煤的增压流化床循环燃烧技术(PFBC),以特有的高效、低污染性能正日益受到人们的重视。而在 PFBC 发电技术中,烟机叶片的积灰和腐蚀一直是影响其发展的关键问题之一。研究表明,烟机叶片的积灰和腐蚀与碱金属有关<sup>[1]</sup>。为使烟机叶片腐蚀速度在允许范围内,烟机入口气态碱金属含量要求在 0.024 mg/kg 以下<sup>[2]</sup>,但作为炉头的增压流化床(PFBC)烟气中其含量在 0.1~10 mg/kg,远远高于其允许值。设法使碱金属的含量降低到烟机允许的范围,即实现碱金属的脱除已成为 PFBC 技术进一步发展所必需解决的课题。

## 2 碱金属的危害

钠和钾在煤中的存在形式是不完全相同的。一般认为<sup>[3~5]</sup>,钠主要以单独钠离子,有机物,硅铝酸盐和连接在粘土表面的非晶体形式存在。钾在煤中的存在形式一般认为有两种<sup>[6,7]</sup>,一是以硅铝酸盐的形式存在,二是以连接在粘土表面的非晶体形式存在。在流化床燃烧温度下(850℃~900℃),各种形式的钠和钾将在炉膛空间发生复杂的多相反应,最终的产物则主要为固、气态的碱金属化合物。固态的碱金属化合物部分将随炉膛灰渣排出,部分将随烟气排出,后者中的绝大部分将在除尘设备中得以清除。气态碱金属进入炉膛后部烟机,并在循环烟机叶片上凝结下来,与叶片金属发生腐蚀性反应,生成如 Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 等物质,对烟机造成损害<sup>[8,9]</sup>。

## 3 碱金属的脱除

### 3.1 碱金属的脱除机理

为防止碱金属腐蚀的发生,目前主要采用两种方法,一是在烟机叶片表面加防护涂层,二是对烟气作预处理,即进行碱金属的脱除。对于前者,迄今尚未找到一种高效能的防护涂层,而对于后者,许多学者也进行了研究,得出了一些重要成果,本文主要对后者作介绍。

碱金属脱除的主要方法,一是设法将气态碱金属通过化学反应生成其固态的形式,二是通过物理上的吸附作用将气态碱金属固定下来。这两种方法都取得了显著的脱除效果。通过催化剂使碱金属化合物带上电荷,在偏压电场的作用下使其运动到收集板上以实现碱金属的脱除也是一种值得考虑的方法,但其效果没有前两种方法明显。

### 3.2 添加剂在碱金属脱除中的作用

添加剂在碱金属的脱除上起着重要的作用,不同的添加剂在碱金属的脱除上产生的效果和发生作用的机理是不同的。Calvert S<sup>[10]</sup>等人研究了常压下十三种可能对碱金属脱除有效果的添加剂,得出对碱金属脱除效果明显的是硅藻土、活性矾土和高岭土。其中硅藻土对碱金属的脱除效果最好,可以达到 1.0 mg/g。添加剂对碱金属的吸收速率与设备和操作条件密切相关,碱金属的质量流率越大,吸收速率越高。随着时间的推移,吸收速率由大变小,逐步达到饱和的吸收能力。Calvert S 对硅藻土的吸收能力和吸收速率的解释是从化学角度进行的。他认为硅藻土之所以具有吸收能力,是因为其中的二氧化硅与炉膛中碱金属化合物发生了化学反应的缘故。其中一个主要反应是:



这个反应是可逆反应,反应开始时反应物浓度大于生成物浓度,正反应速率大于逆反应速率,因此反应向着生成物增加的方向进行,随着反应的进行,正逆

收稿日期: 1998-09-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59606008); 国家重点基础研究专项经费资助项目(G1999022206)

作者简介: 汉春利(1975—),男,山东日照人,东南大学热能工程研究所博士生,通讯处: 210096,南京市四牌楼 2 号 <http://www.cnki.net>

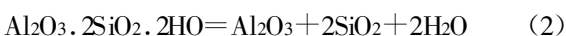
反应速率差异越来越小,直至相等,即达到了化学平衡。这实际表现为硅藻土的吸收速率随着时间的推移由大变小,当达到化学平衡时也就达到了硅藻土的饱和吸收能力。

Cooper J L<sup>[11]</sup> 等人研究了高岭土等硅铝酸盐作为添加剂在碱金属的脱除上所起的作用,并且着重分析了加入添加剂后灰的组成。表 1 是 Cooper J L 通过分析碱金属的释放形式及灰的组成给出的参与反应的炉膛中主要的气态和液态碱金属化合物及加入硅铝酸盐之后的主要固态生成物。

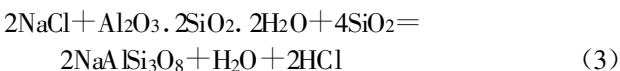
表 1 硅铝酸盐添加剂与碱金属化合物在 850 °C ~ 1000 °C 间反应的生成物

参与反应的主要碱金属化合物(气态或液态)	硅铝酸盐添加剂(固态)	主要的碱金属生成物(固态)	其它相关生成物
KOH/K <sub>2</sub> O		KA lSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	H <sub>2</sub> O(气态)
NaOH/Na <sub>2</sub> O		NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	O <sub>2</sub> (气态)
KCl		KA lSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	HCl(气态)
NaCl	xAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ySiO <sub>2</sub>	NaAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	SO <sub>x</sub> (气态)
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		KAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	SiO <sub>2</sub> (固态)
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		NaAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2SiO <sub>2</sub> (固态)
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			

从表 1 可以看出,将气态碱金属化合物转换为高熔点、稳定的固态硅铝酸盐形式以便通过除尘设备,将碱金属进行脱除是加入硅铝酸盐的主要目的。例如高岭土在流化床燃烧温度下将发生如下分解反应生成氧化铝及二氧化硅:



而炉膛中气态碱金属的主要成分氯化钠将通过与高岭土及二氧化硅反应生成高熔点的钠长石来实现碱金属的脱除



与 Calvert S 在常压下得出的结论不同,Sheldon H D Lee<sup>[12]</sup> 在 800 °C, 5 大气压下的活性矾土的吸收效果研究后指出活性矾土对气态碱金属的吸收率可以达到 98% ~ 99.9%。Sheldon H D Lee 也作了常压下的实验,并对炉膛中水蒸气多和少时的吸收效果进行了比较,指出气压越高、蒸汽温度越大,则活性矾土对氯化钠的吸收效果越好。Calvert S 比 Sheldon H D Lee 给出的活性矾土在常压下的吸收效果要差一些,很可能与具体的实验条件的差异有关,因为从 Sheldon H D Lee 本人所作的实验中也反映出了这一点<sup>[13]</sup>。Sheldon H D Lee 用 Celatom 硅藻土、Burgess 10 号高岭土及活性矾土在常压下做了两组气态氯化钠吸收实验。这三种物质的组成见表 2,两组实验的条件及对比结果见表 3。

表 2 Sheldon H D Lee 实验中添加剂的组成

添加剂	主要成分
Celatom 硅藻土	SiO <sub>2</sub> (92.0%) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5.0%)
Burgess 10 号高岭土	SiO <sub>2</sub> (44.8% ~ 45.3%) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (37.5% ~ 39.7%)
活性矾土	SiO <sub>2</sub> (10.0%) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (81.0%)

表 3 两组实验的条件及对比结果

实验条件	第一组			第二组		
	Celatom 硅藻土	Burgess 10 号高岭土	活性矾土	Celatom 硅藻土	Burgess 10 号高岭土	活性矾土
初始炉膛中氯化钠含量(mg)	180	180	180	100	100	100
通入气体	空气	空气	空气	干烟气	干烟气	干烟气
气体流量(cm <sup>3</sup> /s)	8	8	8	25	25	25
炉膛温度(K)	1143	1143	1143	1153	1153	1153
吸收效率(%)	74	78	92	96	85	98

可见即使是同一种添加剂,在不同的实验条件下,譬如湿度、气体流量及初始氯化钠浓度不同,也可以有很不同的吸收效果。

对活性矾土的吸收机理 Sheldon H D Lee<sup>[12]</sup> 等人也作了研究,活性矾土吸收碱金属的一大特点是具有可逆性,通过水洗能恢复绝大部分的活性,如吸收了氯化钠的活性矾土通过水洗可以恢复 90% 的活性,表明活性矾土对碱金属的脱除在很大程度上发挥的是物理上的吸收作用,而这是与活性矾土的多孔结构相适应的。并且水洗 5 分钟就能恢复可恢复总量的 90%,这是与最佳水洗用水量相联系的一个问题。而其仍有大约 10% 的活性不能恢复则表明活性矾土对碱金属的脱除有少部分是靠化学反应来实现的。因为活性矾土含有大约 10% 的二氧化硅。在首次水洗之后,活性矾土中的二氧化硅大部分已参加了反应,因此在以后的水洗中能够吸去的量与上次的吸收量之比将提高,事实上实验也证实了这一点<sup>[12]</sup>。

活性矾土在增压条件下有比常压下更好的吸收效果及其具有水洗再生性为其在增压流化床中的应用开辟了广阔的前景,不过就初次运行成本而言,活性矾土大约为硅藻土的 4 倍左右,而使用成本最低的则是硅铝酸盐。

### 3.3 与添加剂有关的几种脱除方法

#### 3.3.1 固定床脱除器

Sheldon H D Lee<sup>[12, 13]</sup> 是最先研究碱金属脱除的一位学者,他所设计的碱金属吸收设备使得可以对碱金属的脱除进行精确的实验研究(见图 1)。S H D Lee 用活性矾土作为添加剂来进行碱金属的脱除实验,得到了 99% 的脱除效率。美国 ANL 公司<sup>[14]</sup> 采用陶瓷吸收器作为碱金属脱除装置,采用活性矾土作为添加剂,在 10 大气压、在 850 °C ~ 900 °C 运行也获得了 99% 以上的脱除效率,如图 2。在 ANL 公司的脱除设备中,首先对烟气进行了多级除尘处理,使碱金属吸收器更专一的发挥作用,将炉膛烟气先进行粒子的脱除将首先使以固态及附着在固体粒子

上的液态碱金属得以脱除, 同时还将防止烟灰颗粒堵塞添加剂粒子的孔隙而影响添加剂对气态碱金属的脱除, 这对于主要靠物理吸附作用来对碱金属进行脱除的活性矾土来说是适宜的。用固定床设备对碱金属进行脱除因其高效率已成为目前最有效的脱除方法之一。

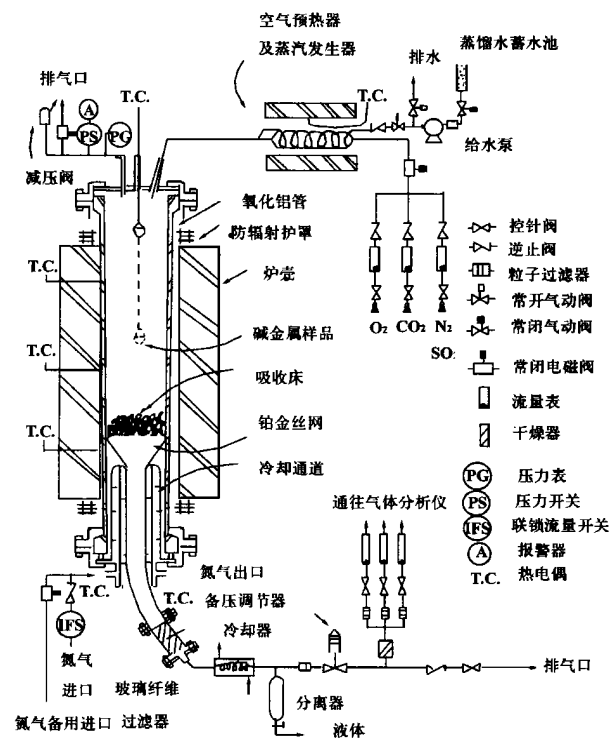


图 1 压力床的活性矾土吸收装置图

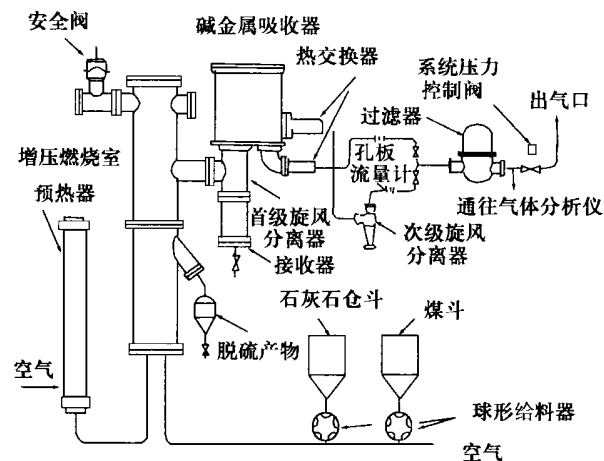


图 2 ANL 公司 PFBC 中的碱金属吸收器

### 3.3.2 干燥板脱除器

Calvert S<sup>[10]</sup> 等人设计了一种干燥板脱除器, 可以实现烟气中颗粒与气态碱金属的同时脱除。为脱除碱金属所加的添加剂是硅藻土。设备类似于旋风除尘器, 只是在里面有一个可以盛放添加剂的有孔平板, 烟气从设备下方进入, 烟灰粒子由于惯性冲

击、离心作用、布朗运动及热力等的综合作用而得以在脱除器中脱除。碱金属则与硅藻土反应生成固态化合物而随烟灰粒子脱除。该设备的脱除效率可以达到 98% 以上。这一设备的优点是实现了粒子和碱金属的同时脱除, 从而使得脱除设备得以简化, 但由于烟灰粒子与反应后的添加剂是同时离开脱除器的, 因而保证添加剂与碱金属有充分的接触时间是这一设备发挥高效率的关键。

### 3.3.3 添加剂的直接加入

Cooper J L<sup>[11]</sup> 把硅铝酸盐、煤粉及脱硫剂混合后再加入炉膛进行碱金属的炉膛内脱除实验。直接加入添加剂相对于前面介绍的设备脱除而言有着自身的一些特点。首先在添加剂的选取上将主要考虑以化学反应来对碱金属进行脱除, 因为炉膛中的物理吸收效果将低于单独的吸收床中的效果, 这是因为前面所谈飞灰粒子将使添加剂颗粒的孔隙堵塞, 二是炉膛内的高温也不利于物理吸收的进行。而廉价的硅铝酸盐将主要依靠化学反应对碱金属进行脱除, 并且其与气态或液态碱金属发生的反应从热力学上来看能够进行到相当彻底的程度, 平衡常数在  $10^{60}$  与  $10^{80}$  之间。其次在炉膛中添加剂颗粒可以与气相的碱金属更充分的接触, 接触时间相对一般固定床更长, 一般达 1~2 秒, 这将有利于反应的进行。另外炉膛中的反应基本上是在等温的条件下进行的, 这有利于对反应进行控制。最后, 向炉膛中直接加入添加剂而只保留炉膛后部的粒子脱除设备将使设备简化, 过程简洁。Cooper J L 用 Illinois 六号煤作实验在达到了 98% 脱硫效率的同时, 达到了 98% 的碱金属脱除效率。

### 3.3.4 添加剂烟对碱金属的脱除

据报道, Boericke R<sup>[15]</sup> 等人用氯化钛、氯化硅、氯化铝等金属氯化物生成了一种粒径在 100 A 左右的添加剂颗粒, 它能达到  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  的表面积, 当除尘之后的烟气经过盛有这些悬浮颗粒的容器时, 气态碱金属与这些添加剂烟尘充分接触, 通过物理上的吸收作用对碱金属进行有效的脱除。这种方法较之固定床吸收有更充分的接触面积和接触时间, 同时设备上也比固定床简单。因为氯化钛等添加剂发挥的主要是物理上的吸收作用, 所以它也可以再生利用, 从而降低运行成本。

### 3.4 电离法脱除碱金属

碱金属化合物在催化剂的作用下可以带上电荷, 在电场力的作用下到达吸收板, 从而实现碱金属的脱除, 这是通用公司提出的一种脱除方案<sup>[15]</sup>。碱金属虽然离子化趋势比较弱, 但在催化剂(如铂)的作用下却可以带上电荷。利用这一原理通用公司还制造了碱金属检测仪器。碱金属的种类不同电离法的脱除效果也不同。在碳酸钾、氢氧化钾、氢氧化钠、氯化钠的脱除实验中, 脱除效率在相同偏压和浓度时依次降低, 这就是说碱金属的离子化有选择性。对于同一种物质, 随着浓度的提高脱除效率略有下

降,随着偏压的提高,脱除效率呈线性提高。这表明,即使在足够高的偏压下也不能保证碱金属化合物全部离子化。事实上这种方法的脱除效率在 900 V 偏压下大约为 50%,这并不能满足 PFBC 烟机入口对碱金属浓度的要求,要想使这一方法真正可行,则必须要提高碱金属的电离化程度才行。

#### 4 结束语

对碱金属脱除的研究已随着 PFBC 技术的发展而变得日益重要。添加剂在碱金属的脱除中发挥了重要的作用,不同添加剂的作用是不尽相同的,不同的脱除方法所使用的添加剂及所依据的脱除原理也不尽相同,根据合理的经济技术比较,采用或开发高效的碱金属脱除设备是 PFBC 进一步发展的需要。

#### 参考文献

- [1] Spacil H S, Luthre K L. Volatilization/condensation of alkali salts in a pressurized fluidized bed coal combustor/gas turbine cycle. *J. Electrochem. Soc.*, 1982, 129(9): 2119~2126.
- [2] Peterson J R, Lucke V H. Commercial power plant design development for coal fired combined cycle. *Combustion*, 1979, 50(7): 29~36.
- [3] Benson S A, Holm P L. Comparison of inorganic constituents in three low-rank coals. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1985, 24(1): 145~149.
- [4] Howarth O W, Ratcliffe G S, Burchill P. Solid-State nuclear magnetic resonance Studies of sodium and aluminium in coal. *Fuel*, 1987, 66(1): 34~39.
- [5] Hodges N J, Richards D G. The fate of chlorine, sulphur, sodium, potassium, calcium and magnesium during the fluidized bed combustion

- of coal. *Fuel*, 1989 68(4): 440~445.
- [6] Spiro C L, Wong J, Lytle F W, Gregor R B, Maybitt D H, Lamson S H. Forms of potassium in coal and its combustion products. *Fuel*, 1986, 65(3): 327~336.
- [7] Osborn G A. Review of sulphur and chlorine retention in coal-fired boiler deposits. *Fuel*, 1992 71(2): 131~142.
- [8] Ahluwalia R, Im K, Chuang C F, Geyer H K. Evolution and deposition of ash particles in coal-fired gas turbines. Proc. of the First Annual Heat Engines Contractor's Meeting, Morgantown, WV, 1996, 5: 317~325.
- [9] Wenglaz R A. Deposition erosion and corrosion protection for coal-fired gas turbines. The Beijing International Gas Turbine Symposium and Exposition, Beijing China; 1985 9: 85-IGT-61.
- [10] Calvert S, Amladi P, Yung S. The a. p. t. dry plate scrubber for alkali vapor control. Proc. of the U. S. Department of Energy Contractor's Meeting, Morgantown, WV, 1981, 2: 405~420.
- [11] Cooper J L, Moresco L L. Alkali control in fluid bed combustion systems at CPC. Proc. of the U. S. Department of Energy Contractor's Meeting, Morgantown, WV, 1981, 2: 421~442.
- [12] Lee S H D, Johnson I. Removal of alkali vapors by a fixed granular-bed filter using activated bauxite as a filter medium. Proc. of the U. S. Department of Energy Contractor's Meeting, Morgantown, WV, 1981, 2: 385~404.
- [13] Lee S H D, Johnson I. Removal of gaseous alkali metal compounds from hot flue gas by particulate sorbents. *J. Eng. Power*, 1980, 102(4): 397~402.
- [14] Lee S H D, Myles K M. Alkali measurement in PFBC and its control by a granular bed of activated bauxite. Proc. of the 9th Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion, Mustonen, Jp. ASME, 1987, 793~801.
- [15] Boerick R, Luthra K, LeBlanc O, Zarchy A. Alkali control in PFB combustion systems. Proc. of the U. S. Department of Energy Contractor's Meeting, Morgantown, WV, 1981, 2: 457~470.

(渠 源 编辑)

(上接 68 页)

### 2.4 划锅筒基准线用三角架装置

#### 2.4.1 结构

确定锅筒基准线用三角架结构见图 4。

#### 2.4.2 原理

《工业锅炉通用工艺规则 水管锅炉锅筒划线》锅筒纵向中心线(纵向基准线)找正,第 3.5.1.1 条:“将锅筒放置在滚轮架上,转动锅筒,使其纵向基准线处于顶部,用水平仪在锅筒两端找正锅筒的水平位置……”,第 3.5.1.2 条:“在锅筒的一端搁置平桥尺,用水平仪找正……”。在滚轮架上的锅筒两端用水平仪找正是方便的;用平桥尺,靠水平仪找正也不方便。过去,有的厂家确定基准线的方法大多用目测,但目测法不精确。基准线确定的准确与否,不仅影响锅炉的制造质量而且还将影响锅炉的安装质量,以至在锅炉运行时产生不可预见的附加外载,所以,应重视基准线的确定。用下面的三角架确定基准线既准确又方便。

根据经验,首先用目测法找人孔圈最高点 A(如图 4),再用铅垂吊线法找到人孔圈最低点 B,连结 AB 并向上延伸到 C 点,C 点有可能是锅筒基准线上的一点(C 点是否是基准线上的点要用三角架复测),复测方法:将三角架 1 放在锅筒上,使三角架两

底脚 5 与锅筒靠牢无间隙,观察铅锤是否通过小孔中心,若通过则 C 点是锅筒基准线上的点,否则重新确定 C 点。同理,在锅筒的另一端可确定基准线上的另一点 C'(注意:测定 C'时的三角架的方向应与测 C 点时的方向相同,不能用反),连结 CC',则 CC'即为锅筒的最高基准线。再分别从 C、C'点沿锅筒左右外壁环向量  $1/2\pi D_w$ (其中  $D_w$  为锅筒外直径),若左右两侧  $1/2\pi D_w$  重合(若不重合,取平均值),再从 C、C'点沿锅筒左右外壁环向量  $1/4\pi D_w$  找到两水平基准线找 EE',FF',有了 CC',FF',DD',EE'四条基准线,即可进行划线。这四条线也是锅炉安装的基准线。

### 3 结论

上述几种设备及装置已在锅炉厂得到了应用,这些设备制造的零部件质量符合锅炉制造行业的技术要求,给制造厂带来了良好的社会效益和经济效益。因此,上述设备与装置具有一定的推广价值和参考价值。

(何静芳 编辑)

This paper describes several types of self-made, simple and applicable equipment items, such as tube bending machines, collector tube closing-up machines and boiler head edge cutters, etc. The use of these machines is conducive to lowering the fabrication cost of boilers, thus enhancing the competitive edge of boiler makers and their products in the world market. **Key words:** boiler manufacture, equipment, development and fabrication

改变补充水方式的节能效益解析 = **An Analysis of the Economic Benefits Derived from Energy-saving through a Change in a Make-up Water Supply Mode** [刊, 中]/Chen Guohui, Ling Wandao, Xing Qinan (Xi'an Jiaotong University), et al // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power, 2000, 15(1). — 69 ~ 70

This paper discusses the economic benefits enjoyed by small and medium-sized thermal power plants using extra-pure demineralized water. Specially noted are the dual economic benefits realized by cogeneration power plants through a change in a make-up water supply mode. In this case when the make-up water is fed into a condenser the exhaust steam waste heat can be utilized, resulting in a reduction of the cold source loss. Moreover, heat regeneration economy may be enhanced when the make-up water inlet is relocated from a deaerator to the condenser. **Key words:** thermal power plant, exhaust steam waste heat utilization, make-up water system, improvement, energy-saving

PFBC 烟气中碱金属的脱除 = **Removal of Alkali Metal in PFBC Flue Gases** [刊, 中]/Han Chunli, Zhang Jun, Liu Kunlei (Southeastern University), et al // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power, 2000, 15(1). — 71 ~ 74

The presence of alkali metal in coal may cause corrosion of a flue gas-fired turbine in a PFBC unit. The present paper expounds the alkali metal removal mechanism and method, providing a realistic basis for the further study of such a removal process. **Key words:** alkali metal, removal, additive

汽轮机抗燃油的运行管理和监督 = **Operation Management and Supervision of Turbine Fire-resistant Oil** [刊, 中]/Li Zhi (Test Research Institute of Guangdong Electrical Power Bureau), Wei Qiang (Chemical Division of Shenzhen Energy Source Group Company Power Generation Subsidiary), Pan Riming (Zhanjiang Power Generation Plant), et al // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power, 2000, 15(1). — 75 ~ 77, 79

The operation supervision of fire-resistant oil for a large-sized turbine electro-hydraulic control system pertains to a new and weak link in power plant management. The authors in a systematic summing-up of their work experiences have given a detailed account of the above-mentioned supervision. **Key words:** steam turbine, electro-hydraulic control system, fire-resistant oil, operation supervision, purification device

由屏过爆管看集箱隔板损坏及处理 = **Analysis of the Failure of a Collector Partition Plate from the Perspective of a Platen Superheater Tube Explosion and its Treatment** [刊, 中]/Zhao Weiqing (Jinling Petrochemical Co. Thermal Power Plant) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power, 2000, 15(1). — 78 ~ 79