

空气与 O₂+CO₂ 气氛下钙基脱硫剂固硫规律的实验研究

周英彪, 郑 瑛 张礼知 郑楚光

(华中科技大学 煤燃烧国家重点实验室, 湖北武汉 430074)

摘要: 对合山烟煤在空气及 O₂+CO₂ 气氛下燃烧时, SO₂ 的排放和 CaCO₃ 的固硫规律进行了实验研究。实验结果表明: 煤灰中的 CaO 有明显的自固硫作用; CO₂ 的存在对 CaCO₃ 的固硫过程有显著的促进作用; 在温度和钙与硫之比一定时, 需要优化 CO₂ 的含量。这些结果为 O₂+CO₂ 循环燃烧方式下污染物排放的综合治理奠定了基础。

关键词: CO₂; 钙基脱硫剂; 脱硫

中图分类号: TQ553 文献标识码: A

1 前言

SO₂ 以及酸雨污染给人类健康和自然生态环境造成了严重的威胁, 而排入大气中 80% 以上的 SO₂ 是燃煤锅炉在燃烧含有硫份的煤时形成的, 因此, 几十年来, 减少煤燃烧过程中 SO₂ 的排放量一直受到各国研究人员的重视, 不断研究出各种新的燃煤烟气脱硫技术。O₂+CO₂ 燃烧方式作为一种新型的燃烧方式^[1~2], 不仅能有效地减少煤燃烧过程中 CO₂ 的排放量, 而且还能够减少 NO_x 排放, 提高钙基脱硫剂的脱硫效率, 是一种能够对 CO₂、SO₂、NO_x 实现综合控制的新一代清洁煤燃烧技术, 具有广阔的前景。但是对此方式下 SO₂ 的排放以及钙基脱硫剂固硫规律的研究工作还很少。因此, 研究 O₂+CO₂ 燃烧方式下, 煤中硫份的析出以及钙基脱硫剂固硫的规律对该技术的应用具有重要的意义。本文作者利用卧式电加热炉较为详细地研究了一种含硫量较高的合山烟煤在空气以及 O₂+CO₂ 气氛下 SO₂ 析出和钙基脱硫剂的固硫规律, 讨论了温度、钙与硫之比对煤中硫份的析出以及钙基脱硫剂固硫的影响。

2 实验装置、条件及方法

实验在卧式管状电加热炉上进行, 先将电炉升

温至预定的温度, 保持恒温, 并通入各种气氛数分钟以代替石英管内的气氛, 然后将置于瓷舟中的煤样或混有 CaCO₃ 的煤样放入加热炉中, 用南京分析仪器厂生产的 MEASTER 尾气检测仪检测燃烧产生的 SO₂ 量, 每隔半分钟记录一次。实验的工况如表 1。

表 1 实验工况表

工况	温度 / °C	Ca/S	气氛	工况	温度 / °C	Ca/S	气氛
1	840	0	空气	7	840	1.5	CO ₂ %=79, O ₂ %=21
2	840	3	空气	8	840	1.5	空气
3	900	0	CO ₂ %=79, O ₂ %=21	9	960	1.5	空气
4	900	3	CO ₂ %=79, O ₂ %=21	10	960	3	空气
5	960	0	CO ₂ %=79, O ₂ %=21	11	960	0	空气
6	960	3	CO ₂ %=79, O ₂ %=21	12	960	1.5	CO ₂ %=79, O ₂ %=21

实验采用的煤样为合山烟煤, 所有工况的煤样量均为 1 g。根据钙与硫之比确定需要混合的 CaCO₃ 的量, 在放入石英管中前将煤样和 CaCO₃ 混合均匀。煤样的煤质分析数据如表 2。在 Thermo Jarrah Ash 公司的 ICP-AES 测得煤样的主要无机成份如表 3。

表 2 煤质分析结果

工业分析 / %				元素分析 / %				
水份	挥发份	灰份	固定碳	C ^f	H ^f	O ^f	N ^f	S ^f
3.02	15.03	51.41	30.53	33.45	1.97	4.72	0.64	4.79

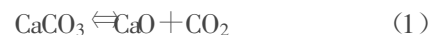
表 3 煤样的主要无机成份 (%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂
58.56	13.57	5.91	16.99	1.21	0.62	0.42	0.43

3 实验结果及分析

3.1 两种气氛下, CaCO₃ 脱硫的机理分析与比较

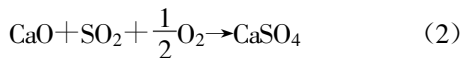
CaCO₃ 的固硫反应是一个非催化气—固反应, 其反应过程一般可表示为:



收稿日期: 2000-03-24; 修订日期: 2001-03-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50006002)

作者简介: 周英彪(1968-)男, 湖南人, 华中科技大学副教授。



在空气气氛下, CaCO_3 的平衡分解温度为 780°C , 当温度高于 780°C 达到 900°C 、 960°C 时, 正反应(煅烧反应)占绝对优势, 反应(1)在宏观上表现为不可逆反应, 此时 CaCO_3 将迅速分解生成具有很大的 CaO 多孔结构, 这样的多孔结构在与 SO_2 的反应过程中将促进 SO_2 在孔隙中的扩散, 提高气-固反应的反应面积。但遗憾的是, 由于生成产物 CaSO_4 的摩尔容积比反应物 CaO 的摩尔容积大, 因此将引起 CaO 内的孔隙堵塞, 导致 CaO 内的大量孔隙得不到充分的利用, 特别是当温度较高时, 反应速率很快, 更容易引起孔隙的堵塞; 另一方面, 所生成的大量 CaO 无法在短时间内消耗完, 未反应的 CaO 发生高温烧结, 也使得大量的内表面积得不到有效的利用。这是空气气氛下脱硫率较低的原因。

在 $\text{O}_2 + \text{CO}_2$ 气氛下, 高 CO_2 浓度使 CaCO_3 的平衡分解温度提高。当 CO_2 的浓度为 79% 时, 其平衡分解温度约为 900°C 。这样当温度为 900°C 、 960°C 时, 将只有小部分 CaCO_3 分解成 CaO , 并且将在较短的时间内达到平衡, 分解产生的 CaO 消耗掉后, CaCO_3 分解反应的平衡被打破, CaCO_3 将进一步分解产生新的高活性的 CaO , 新生成的 CaO 继续与 SO_2 反应。这样, 一方面可以防止空气气氛方式下 CaO 发生高温烧结; 另一方面, 生成的 CO_2 也可以保证 SO_2 分子扩散通道的畅通, 使 CaO 的内部孔隙得到充分的利用, 从而提高脱硫率, 进而提高钙基脱硫剂的利用率。

3.2 煤燃烧时, 煤灰中 CaO 的固硫作用

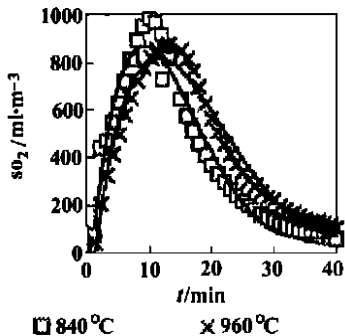


图 1(a) 空气气氛下, 温度对煤灰中 CaO 固硫作用的影响

量减少, 这是由于温度升高时, CaO 的固硫反应速率

由于合山烟煤煤灰中 CaO 的含量很高, 达到 16.99% , 因此, 煤燃烧时自固硫作用很明显。图 1(a) 所示为空气气氛下, 温度对煤灰中 CaO 固硫作用的影响。从图中可以发现: 在空气气氛下, 当温度从 840°C 升高到 960°C 时, 开始阶段的 SO_2 排放量减少, 这是由于温度升高时, CaO 的固硫反应速率

亦增加, 从而增强了煤灰中 CaO 的固硫作用; 随着时间的增加, 960°C 时 SO_2 的排放量比 840°C 时要大, 说明 CaO 发生烧结, 固硫效率下降。

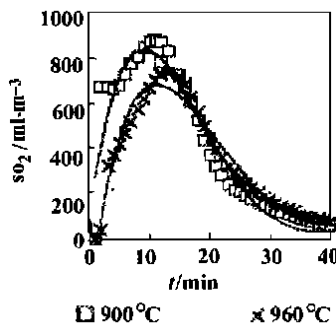


图 1(b) $\text{O}_2 + \text{CO}_2$ 气氛下, 温度对煤灰中 CaO 固硫作用的影响

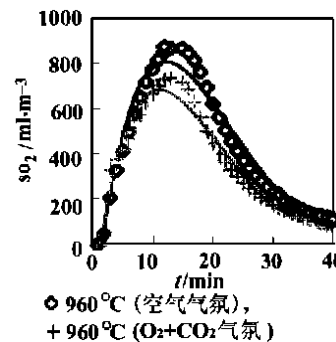


图 1(c) 气氛对煤灰中 CaO 固硫作用的影响

图 1(b) 为 $\text{O}_2 + \text{CO}_2$ 气氛下, 温度对煤灰中硫份析出的影响。从图中可以看到 $\text{O}_2 + \text{CO}_2$ 气氛下煤中硫份的析出规律与空气气氛下相同。图 1(c) 为 960°C 时, 空气以及 $\text{O}_2 + \text{CO}_2$ 气氛下, 煤燃烧时硫份的析出曲线。从图中可以看到: 在整个硫份的析出过程中, $\text{O}_2 + \text{CO}_2$ 气氛下 SO_2 的生成量均少于空气气氛下 SO_2 的生成量, 说明 $\text{O}_2 + \text{CO}_2$ 气氛可以明显地促进煤灰中 CaO 的固硫反应, 提高固硫效率。

3.3 两种气氛下, 钙与硫之比对 CaCO_3 固硫反应的影响

图 2 所示为 840°C 和 960°C 时, 空气以及 $\text{O}_2 + \text{CO}_2$ 气氛下, 不同 Ca 与 S 之比对 CaCO_3 固硫的影响。从图中可以看到: 无论空气气氛还是 $\text{O}_2 + \text{CO}_2$ 气氛, 当温度为 960°C , 钙与硫之比为 1.5 和 3 时, 均能得到较好的脱硫效果, 随着钙与硫之比增加, 排放的 SO_2 量略有减少, 但是并没有太大的差别。当温度为 840°C , 钙与硫之比为 3 时, CaCO_3 的固硫效果最好。比较图 2 (b) 和 2(c), 可以发现两种气氛下, 在 $\text{O}_2 + \text{CO}_2$ 气氛下, SO_2 的排放量略少一些, 其差别亦不明显。根据 3.1 的讨论, 在空气气氛下, CaCO_3 的平衡分解温度

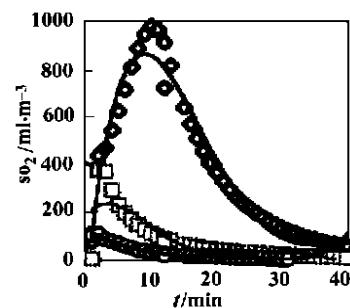


图 2(a) 840°C 、空气气氛下, 不同钙与硫之比对 CaCO_3 固硫的影响

3.1 的讨论, 在空气气氛下, CaCO_3 的平衡分解温度

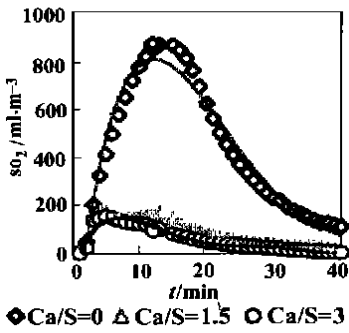


图 2(b) 960 °C、空气气氛下, 不同钙与硫之比对 CaCO₃ 固硫的影响

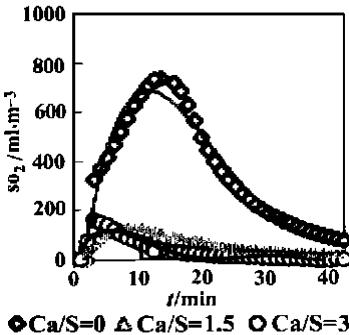


图 2(c) 960 °C、O₂+CO₂ 气氛下, 不同钙与硫之比对 CaCO₃ 固硫的影响

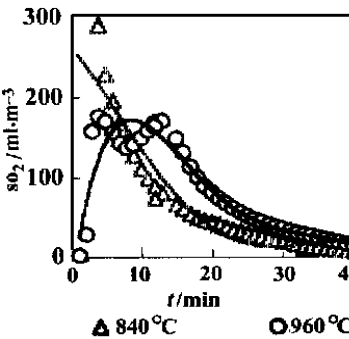


图 3(a) 空气气氛下, 钙与硫之比为 1.5, 不同温度对 CaCO₃ 固硫的影响

从图 3 中可以发现: (1) 空气气氛下, 当钙与硫之比为 1.5 时, 在 CaCO₃ 固硫的初始阶段, 温度为 960 °C 时的固硫效果要比 840 °C 时的固硫效果好, 但是随着时间的增加, 840 °C 时的固硫效果要比 960 °C 时的固硫效果好; 而当钙与硫之比为 3 时, 在 CaCO₃ 固硫

为 780 °C, 在 O₂+CO₂ 气氛下, 其平衡分解温度约为 900 °C, 可以知道, 当温度为 960 °C 时, 所加入的 CaCO₃ 在很短的时间内就分解为 CaO, 而 CaO 固硫反应的速率一定以及 CaO 在高温时发生烧结, 因此所分解的大量 CaO 在很短的时间内不能得到充分的利用。所以, 钙与硫之比为 1.5 和 3 以及两种气氛下, SO₂ 的排放量相差不大。而 840 °C, 钙与硫之比为 3 时, 固硫效果最好则是由于有足够的 CaO 参加反应, 同时 CaO 的烧结速率较慢。SO₂ 的排放量在 O₂+CO₂ 气氛下比空气气氛下略少一些, 则是由于 CO₂ 的存在减缓了 CaCO₃ 的分解以及 CaO 的烧结速率所致。

3.4 两种气氛下, 温度对 CaCO₃ 固硫反应的影响

空气以及 O₂+CO₂ 气氛下, 钙与硫之比为 1.5 和 3 时, 温度对 CaCO₃ 固硫的影响如图 3 所示。从

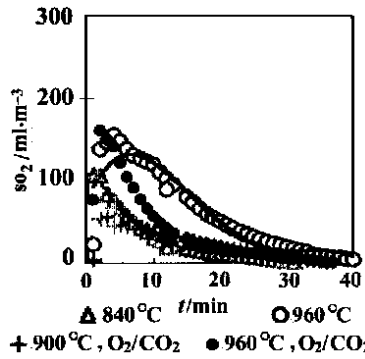


图 3(b) 空气及 O₂+CO₂ 气氛下, 钙与硫之比为 3, 不同温度对 CaCO₃ 固硫的影响

的整个阶段, 温度为 960 °C 时的固硫效果都没有 840 °C 时的固硫效果好; (2) O₂+CO₂ 气氛下, 当钙与硫之比为 3 时, 900 °C 时 CaCO₃ 的固硫效果比 960 °C 时 + 900 °C, O₂/CO₂ 的固硫效果更好一些; (3) 比较空气以及 O₂+CO₂ 气氛下, 当钙与硫之比为 3, 温度为 960 °C 时 CaCO₃ 的固硫效果, 可以发现 O₂+CO₂ 气氛更有利于 CaCO₃ 的固硫。这些实验结果也是由于反应和烧结两个过程共同起作用的结果, 可以由 3.1 中所分析的机理进行解释。

4 结论

(1) 对煤灰中 CaO 含量较高的合山烟煤, 其自固硫作用很明显, 并且 O₂+CO₂ 气氛比空气气氛更有利于煤灰中 CaO 的固硫作用;

(2) 升高温度可促进 CaO 与 SO₂ 的反应, 但是也使 CaCO₃ 的分解以及 CaO 的烧结速率加快。在 O₂+CO₂ 气氛下, CO₂ 的存在减缓了 CaCO₃ 的分解以及 CaO 的烧结速率, 因此提高温度有利于 CaCO₃ 的固硫, 但是温度与气氛中 CO₂ 的含量相关, 在实际的煤燃烧过程中, 燃烧温度是确定的, 因此, 要针对不同的燃烧工况, 来优化气氛中 CO₂ 的含量; 而在空气气氛下, 提高温度则对 CaCO₃ 的固硫不利;

(3) 在一定的温度以及 CO₂ 的含量的情况下, 也要对钙与硫之比进行优化。

参考文献:

[1] NAKAYAMA S. Pulverized coal combustion in O₂/CO₂ mixture on a power plant for CO₂ recovery[J]. *Energy Conversion and Management* 1992 33: 379.

[2] TAKANA S, KIGO T, NOGUCHI Y. Technical studies on O₂/CO₂ pulverized coal combustion[R]. Proc of the Int Symp on CO₂ Fixation & Efficient Utilization of Energy, Tokyo, Japan; 1992:95.

(孙显辉 编辑)

空气与 $O_2 + CO_2$ 气氛下钙基脱硫剂固硫规律的实验研究 = **Calcium-based Desulfuration Agent under the Gaseous Condition of Air and O_2/CO_2** [刊, 汉] / ZHOU Ying-biao, ZHENG Ying, ZHANG Li-zhi, et al (National Key Lab of Coal Combustion under the Central China University of Science & Technology, Wuhan, China, Post Code: 430074) // Journal of Engineering for Thermal Energy Power. — 2001, 16(4). — 409 ~ 411

An experimental investigation was conducted of the mechanism of SO_2 emissions and $CaCO_3$ desulfuration during the burning of Heshan bituminous coal under the gaseous condition of air and O_2/CO_2 . The results of the experimental investigation indicate: 1. CaO in coal ash plays a significant role in effecting desulfuration; 2. The presence of CO_2 can markedly contribute to the desulfuration process; 3. Under the condition of a constant ratio of temperature and Ca/S it is essential to optimize the content of CO_2 . These findings provide an underlying basis for the comprehensive treatment of pollutant emissions under the circulating combustion mode of O_2/CO_2 . **Key words:** CO_2 , calcium-based desulfuration agent, desulfuration

激光选区烧结(SIS)成型机的粉末预热过程的实验研究 = **An Experimental Study of the Powder Preheating Process for a SLS (Selective Laser Sintering) Forming Machine** [刊, 汉] / LI Xiang-sheng, SHI Yu-sheng, WANG Zong-jun, Huang Shu-huai (Rapid Forming Technology Center of Materials College under the Central University of Science & Technology, Wuhan, China, Post Code: 430074) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2001, 16(4). — 412 ~ 414

In the rapid forming technology of selective laser sintering (SLS) the transfer and absorption of heat energy represents a key process. The effective use and uniform distribution of heat energy constitute a major factor in ensuring the success of the SLS forming technology. The preheating of powder has been considered as one of the most important factors having a decisive influence on the forming process and forming precision. An analysis is given of the preheating process of a general preheating method in the working cavity of a forming machine. On the basis of experiments obtained was a mathematical model depicting the preheating process of a preheating temperature field. The model plays a crucial role in the design of a preheating device and the control of SLS forming process. **Key words:** selective laser sintering, thermal energy, preheating, mathematical model

汽轮机调节系统中摩擦与间隙的定位方法研究 = **A Study of the Method for Locating the Friction and Clearance in a Steam Turbine Governing System** [刊, 汉] / DAI Yi-ping, SONG Xiao-wei, DENG Ren-gang, et al (Thermal Energy Engineering Department, Xi'an Jiaotong University) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2001, 16(4). — 415 ~ 417

The presence of friction and clearance in a steam turbine governing system can cause a limiting ring oscillation of the system. The variation of the limiting ring frequency and amplitude may serve as the characteristics of fault diagnosis. The frequency spectrum features of the limiting ring in various links will change, depending on the damping characteristics of signal transfer in the system. In view of this, by using the method of frequency spectrum analysis, the authors have attained a locating diagnosis of the friction and clearance, based on the ratio of high-order amplitude spectrum and basic wave amplitude of measurable signals. The feasibility of the above-mentioned method has been verified by a simulation test. **Key words:** steam turbine, governing system locating diagnosis, frequency spectrum analysis

采用扩展温度振荡法测量超临界 CO_2 管内对流换热特性 = **The Measurement of Convection Heat Transfer Characteristics in a Supercritical Carbon-Dioxide Gas Tube by the Use of an Extended Temperature Oscillation Method** [刊, 汉] / ZHANG Hou-lei, XUAN Yi-min (Power Engineering Department, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing, China, Post Code: 210094), Wilfried Roetzel (University of the Federal Armed Forces at Hamburg, Germany, Post Code: 22043) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2001, 16(4). — 418 ~ 420

Presented is an extended temperature oscillation model for the measurement of in-tube convection heat-transfer factor during the variation of fluid temperature in a small duct. The recommended method can be employed to measure the local convection heat-transfer factor of flows in various kinds of smooth-surface duct. An actual measurement was conducted of the supercritical CO_2 convection heat-transfer factor in a round stainless steel tube of 2 mm inner diameter under typical pressure and temperature conditions. **Key words:** supercritical carbon dioxide, convection heat transfer, temperature os-