

添加剂调质下脱硫剂活性影响因素的实验研究

张 虎, 佟会玲, 董善宁, 陈昌和

(清华大学 热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 通过固定床实验, 考察了不同制备条件对添加剂调质钙基脱硫剂活性的影响。实验发现, 70 °C 水合温度下 Ca(OH)₂ 在水合液中的溶解度达到最佳值, 增加了水合产物中脱硫活性物质的生成量。在 NaOH 和 Na₂CO₃ 复合调质下, 产物层中的晶体缺陷较多, 促进了脱硫剂中的 Ca²⁺ 向产物层和气相的扩散, 使脱硫剂经过较短水合时间 (2.5 h) 即表现出最佳固硫效果, 自然风干方式制得的脱硫剂内部水分含量高, 孔结构分析发现其平均孔径较小, 孔隙表面能长时间维持较高温度, 使得其脱硫活性高于烘干和蒸汽重整法条件下的脱硫剂。

关 键 词: 脱硫; 添加剂; 制备; 固定床

中图分类号: X701.3 文献标识码: A

1 前 言

近年研究发现, 添加剂调质能够改善脱硫剂的微观结构, 减小固硫过程中气相在脱硫剂孔隙内的扩散阻力, 从而提高脱硫效率和脱硫剂的利用率^[1-2]。将几种添加剂一起加入到钙基脱硫剂中即复合调质, 比只用一种添加剂能更显著地提高脱硫效果^[3]。

除了添加剂本身的调质作用能影响脱硫剂的固硫效果, 脱硫剂的制备条件也会影响其固硫效果。Hiroaki Tsuchiai 等人研究发现, 在 Ca(OH)₂ 中添加飞灰和 CaSO₄ 能显著提高脱硫剂的钙利用率^[4]。脱硫剂活性随水合时间的增加而提高, 在 15 h 时达到最大值; 当烘干温度为 400 °C 时, 脱硫剂活性最好, 但在 250 °C 下吸附剂的比表面积值最大。Rochelli 等人认为制备条件和添加剂调质影响脱硫剂活性的方式在于其改变脱硫剂的比表面积和吸湿性^[5]。

一般认为, 添加剂及制备条件对脱硫剂物理形态的改变是提高固硫性能的主要原因。本文以 NaOH、Na₂CO₃ 作为添加剂对脱硫剂进行复合调质,

通过实验考察了制备条件对添加剂调质下钙基脱硫剂的活性影响, 分析了水合温度、水合时间、风干方式等条件影响调质效果的机理, 以寻求高效脱硫剂的最优制备工艺。

2 实验装置和实验方法

2.1 脱硫剂的制备

制备脱硫剂的原料为分析纯级氧化钙、电厂飞灰、膨润土以及添加剂。其中粉煤灰和氧化钙为基料, 质量比为 5 b。以 NaOH、Na₂CO₃ 为添加剂, 加入量为基料质量的 5%。在不同水合温度、水合时间及风干方式下制备了各种脱硫剂, 具体条件见表 1。

表 1 脱硫剂制备条件

脱硫剂	制备水浴温度 / °C	制备水浴时间 / h	风干方式
B1 号	50	2.0	105 °C 风干
B2 号	70	2.0	105 °C 风干
B3 号	90	2.0	105 °C 风干
B4 号	98	2.0	105 °C 风干
C1 号	80	2.5	105 °C 风干
C2 号	80	4.0	105 °C 风干
C3 号	80	8.0	105 °C 风干
C4 号	80	14.0	105 °C 风干
D1 号	80	3.0	自然风干
D2 号	80	3.0	105 °C 风干
D3 号	80	3.0	自然风干后蒸汽处理 5 h 后自然风干
D4 号	80	3.0	自然风干后蒸汽处理 5 h 后 105 °C 风干

2.2 实验装置

对不同制备条件下的脱硫剂, 在固定床反应器中进行脱硫实验。图 1 是脱硫实验装置的系统图。采用纯 N₂、纯 O₂ 和一定浓度的 SO₂ 标准气配制的合成气来模拟实际烟气。合成气的成份为 O₂ =

收稿日期: 2005-09-13; 修订日期: 2006-04-07

作者简介: 张 虎 (1979-) 男, 安徽亳州人, 清华大学博士研究生。

5.2%~5.8%, $SO_2 = 2\ 857 \sim 3\ 172\ mg/m^3$, 其余为 N_2 气。 N_2 和 O_2 从气瓶引出, 经两级水浴充分增湿之后, 再混入 SO_2 , 然后合成气进入反应器与担载在丝网上的脱硫剂进行反应。使用 GA-40 烟气分析仪测定反应器出口气体中 SO_2 的浓度。合成气的增湿系统和反应器内的温度都采用水浴方式控制。

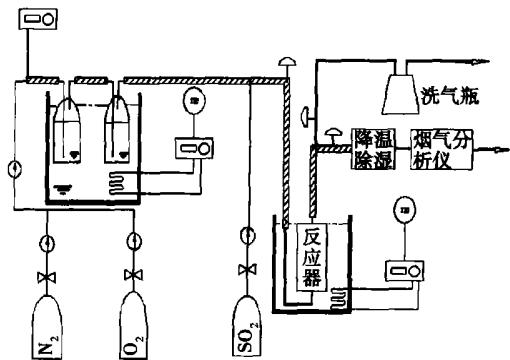


图 1 脱硫实验系统图

2.3 实验条件

脱硫实验条件如表 2 所示。为保证实验数据的可靠性, 每组实验前都要做一组空白实验, 并经常对实验仪器进行标定。通过记录反应器出口的 SO_2 浓度, 可以反推得出脱硫剂对 SO_2 的吸收效果。

表 2 脱硫反应实验条件

实验条件	数值
脱硫温度 / $^{\circ}C$	90
脱硫时间 /min	60~80
烟气相对湿度 /%	77
反应器入口 SO_2 浓度 / $mg \cdot m^{-3}$	3 172
脱硫剂质量 /g	5
脱硫剂当量平均粒径 /mm	6~7

3 结果与讨论

3.1 水合温度对脱硫剂固硫性能的影响

为了定量分析脱硫剂的固硫性能, 定义脱硫剂的钙利用率 η 为一定脱硫反应时间内脱硫剂吸收的 S 元素质量和脱硫剂中 Ca 元素质量的比值, 最大钙利用率 η_i 为脱硫剂吸收了烟气中全部二氧化硫时脱硫剂的钙利用率, 相对钙利用率 η_r 为脱硫剂的钙利用率 η 和 η_i 的比值。通过同样脱硫时间内各种脱硫剂的相对钙利用率, 可以比较各种脱硫剂对烟气中 SO_2 的吸收程度, 从而得出各种脱硫剂固硫性能的优劣。

在表 2 脱硫条件下, 对不同水合温度下制备的 B1 号、B2 号、B3 号和 B4 号 4 种脱硫剂进行脱硫实验, 脱硫反应器出口的 SO_2 浓度变化曲线见图 2。将图 2 中的曲线进行积分计算, 可以得出不同水合温度下脱硫剂的相对钙利用率, 结果见图 3。

由图 2 和图 3 可知, 低温水合得到的脱硫剂的固硫效果明显好于高温水合得到的脱硫剂, 且在 $70^{\circ}C$ 水合得到的脱硫剂效果最好, 这与文献 [6] 的结论一致, 原因为 $Ca(OH)_2$ 的溶解度随温度升高而减小, 水合液中 Ca^{2+} 浓度会减小, 造成最终与飞灰反应生成的具有脱硫活性的水合产物减少, 因此脱硫剂的固硫效果变差。而在 $70^{\circ}C$ 水合条件下得到的脱硫剂的固硫效果要好于 $50^{\circ}C$ 时脱硫剂, 说明脱硫剂制备可能存在一个最佳温度范围。

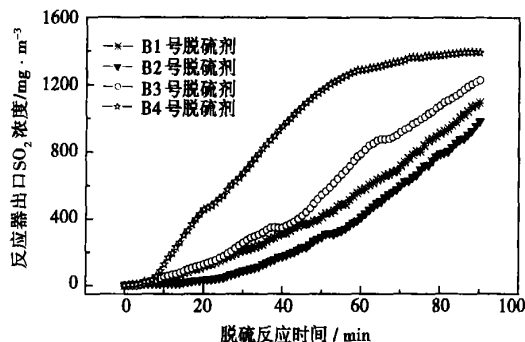


图 2 B1 号、B2 号、B3 号和 B4 号脱硫剂脱硫时反应器出口 SO_2 浓度变化

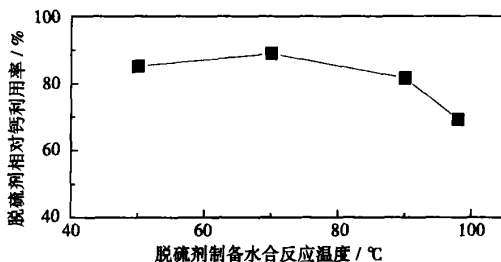


图 3 水合温度对脱硫剂固硫效果的影响

3.2 水合时间对脱硫剂固硫性能的影响

为考察水合反应时间对脱硫剂固硫效果的影响, 对不同水合时间制备的 C1 号、C2 号、C3 号和 C4 号 4 种脱硫剂进行脱硫实验, 脱硫反应器出口的 SO_2 浓度变化曲线见图 4。实验条件下, C1 号、C2 号、C3 号和 C4 号 4 种脱硫剂相对钙利用率见图 5, 表明了水合反应时间对脱硫剂固硫效果的影响。

由图 5 可知, 2.5 h 水合反应得到的脱硫剂相对钙利用率最高, 固硫效果最佳。8 h 水合反应得到的脱硫剂固硫效果最差, 但是水合时间继续延长至 14 h 得到的脱硫剂的相对钙利用率比 8 h 水合反应得到的脱硫剂的相对钙利用率要高, 固硫效果反而变好。

文献[7~8]报道, 对于未经添加剂调质的脱硫剂而言, 较长水合时间(12~18 h)得到的脱硫剂固硫效果较好。而本文中经添加剂调质后的脱硫剂在较短水合时间表现出较好的固硫效果, 这可能与添加剂 NaOH 和 Na₂CO₃ 的复合调质作用有关。基于 NaOH 和 Na₂CO₃ 的调质机理, 本文认为水合时间短造成脱硫剂中水合产物较少, 脱硫剂的固硫能力本应该较低; 由于水合液中 Na⁺ 浓度一定, 因而水合产物单位体积中 Na⁺ 含量多, 导致了单位体积的水合产物内晶体中的缺陷也多; 使得脱硫时单位体积的固硫产物层中的晶体缺陷也多, 从而更能促进未反应水合产物中的 Ca²⁺ 穿过固硫产物层向产物层与 SO₂ 气体界面扩散, 使得固硫反应能够深入到脱硫剂内部, 最终使得脱硫剂的固硫效果更好。

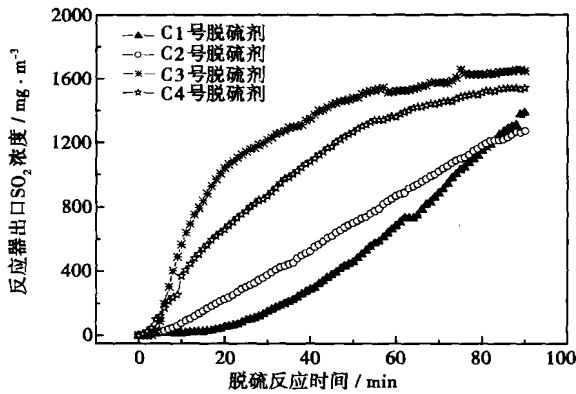


图 4 C1 号、C2 号、C3 号和 C4 号脱硫剂脱硫时反应器出口 SO₂ 浓度变化

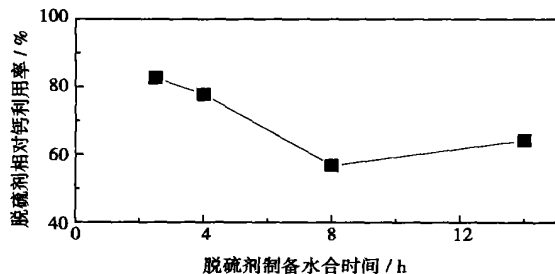


图 5 水合反应时间对脱硫剂固硫效果的影响

3.3 风干方式对脱硫剂固硫性能的影响

水合反应后, 需要风干才能获得所需脱硫剂, 不同风干方式会影响脱硫剂的水分含量和孔隙结构, 因此风干方式对脱硫剂的固硫性能影响很大。将不同风干方式下制备的 D1 号、D2 号、D3 号、D4 号 4 种脱硫剂进行脱硫实验。脱硫反应器出口的 SO₂ 浓度变化曲线如图 6 所示。图 7 表明了风干方式对脱硫剂固硫效果的影响。

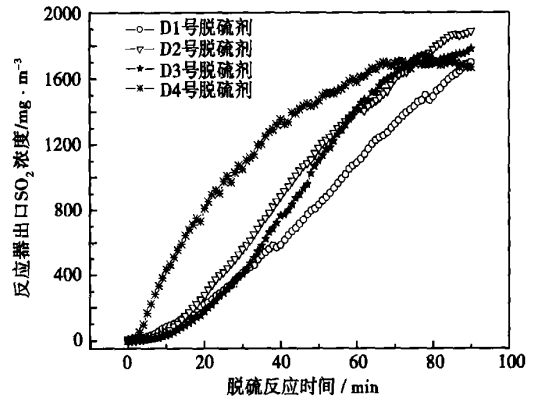


图 6 D1 号、D2 号、D3 号和 D4 号脱硫剂脱硫时反应器出口 SO₂ 浓度变化

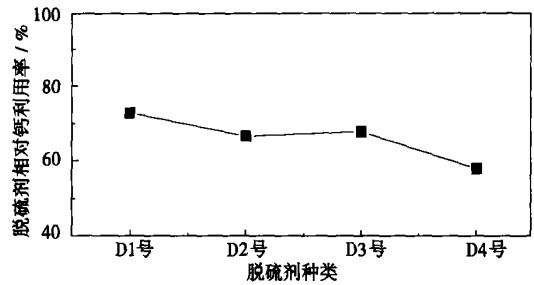


图 7 风干方式对脱硫剂固硫效果的影响

由图 7 可知, 在实验时间内 D1 号脱硫剂的固硫效果最好, D3 号脱硫剂的固硫效果略好于 D2 号脱硫剂, D4 号脱硫剂的固硫效果在 4 种脱硫剂中最差。实验研究发现脱硫剂的固硫效果差异与其孔隙结构相关^[9], 对 4 种脱硫剂的孔隙结构进行了测定, 实验结果见表 3。

表 3 4 种脱硫剂的孔结构参数

脱硫剂	平均孔径(4V·A ⁻¹)/mm	比孔容积 /mL·g ⁻¹	比表面积 /m ² ·g ⁻¹
D1 号	95.2	1.026 5	43.11
D2 号	130.9	0.871 1	26.608
D3 号	39.6	1.016 5	102.673
D4 号	60.4	0.907 2	60.104

由表 3 可知, 自然风干的 D1 号脱硫剂比表面积明显高于 105 °C 风干的 D2 号脱硫剂, 虽 D2 号的平均孔径比 D1 号大, 在脱硫反应初期其孔隙结构更利于 SO₂ 和烟气中的水蒸气扩散进入脱硫剂的内部; 但随脱硫反应的进行, D2 号脱硫剂中的水分会很快被蒸发, 孔隙的表面附近的湿度逐渐降低, 且固硫产物会逐渐覆盖未反应的脱硫剂表面, 这些都会导致脱硫剂活性降低。而 D1 号脱硫剂由于内部水分含量高, 平均孔径较小, 使得脱硫剂孔隙的表面附近能长时间维持较高湿度; 同时水蒸气不断向外扩散, 破坏了覆盖的固硫产物层, 暴露出新鲜脱硫剂, 使得 SO₂ 气体仍然能够较容易地扩散到脱硫剂内孔中, 这些因素使脱硫剂仍然具有较高的活性。表现在图 6 中为: 在脱硫开始的 14 min 内, D2 号脱硫剂的固硫效果好于 D1 号脱硫剂, 但在整个脱硫时间段内 D1 号脱硫剂表现出了更好的脱硫活性。

经蒸汽重整的 D3 号和 D4 号脱硫剂虽比表面积有了显著地增加, 但平均孔径减小, 内部孔隙结构变成以小孔为主, 使得在脱硫反应中, 更容易被脱硫产物堵塞孔隙, 从而降低了脱硫活性。因此, 蒸汽重整法不能使脱硫剂在保持较高含水量的同时也改善其孔隙分布。

4 结 论

考察了制备条件对添加剂调质钙基脱硫剂活性的影响, 实验发现, 在 70 °C 的水合温度下脱硫剂的固硫效果最好; NaOH 和 Na₂CO₃ 的复合调质可使脱

硫剂在较短水合时间内即表现出最佳的固硫效果; 自然风干方式制得的脱硫剂具有良好的孔隙结构, 脱硫活性高于烘干和蒸汽重整法条件下的脱硫剂。

参考文献:

- [1] PRASANNAN P C. A model for gas-solid reactions with structure changes in the presence of inert solid[J]. *Chem Eng Sci* 1985, **40**: 1251-1261.
- [2] PAOLO DAVINI, DEMICHELE GENNARO, BERTACCHI SISTO. An investigation of the influence of sodium chloride in the desulfurization properties of limestone[J]. *Fuel* 1992, **71**: 831-834.
- [3] JUAN ADANEZ. Study of modified calcium hydroxides for enhancing SO₂ removal during sorbent injection in pulverized coal boilers[J]. *Fuel* 1997, **76**(3): 257-265.
- [4] TSUCHIAI H, ISHIZUKA T, UENO T, *et al*. Highly active absorbent for SO₂ removal prepared from coal fly ash[J]. *Ind Eng Chem Res* 1995, **34**(4): 1404-1411.
- [5] KIND KURT K, ROCHELLI GARY T. Effects of salts on preparation and use of calcium silicates for flue gas desulfurization[J]. *Environ Sci Technol* 1994, **28**: 277-283.
- [6] PETERSON JOSEPH R, ROCHELLI GARY T. Aqueous reaction of fly ash and Ca(OH)₂ to produce calcium silicate absorbent for flue gas desulfurization[J]. *Environ Sci Technol* 1988 **22**: 1299-1304.
- [7] RENEDEO M J, FERNANDEZ J, GAREA A, *et al*. Microstructural changes in the desulfurization reaction at low temperature[J]. *Ind Eng Chem Res* 1999, **38**: 1384-1390.
- [8] 时黎明. 中温烟气脱硫及蒸汽活化机理研究[D]. 北京: 清华大学, 1999.
- [9] 张 虎, 佟会玲, 董善宁, 等. 使用添加剂调质钙基脱硫剂[J]. *化工学报*, 2006, **57**(2): 385-389.

(渠 源 编 辑)

(上接第 396 页)

原煤相比 HCN 和 NH₃ 的释放量要高, 而对应的焦氮含量要低。

(4) 综合考虑 HCN 和 NH₃ 的释放量以及燃料的着火、燃烧, 显然水煤浆燃烧要优于煤粉的单独燃烧和煤粉喷水蒸气燃烧。

参考文献:

- [1] JOHNSON JAN E. Formation and reduction of nitrogen oxides in fluidized-bed combustion[J]. *Fuel* 1994, **73**: 1398-1415.

- [2] LI LIAN TAN, LI CHUN ZHU. Formation of NO_x and SO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part I: Effects of reactor configuration on the determined yields of HCN and NH₃ during pyrolysis[J]. *Fuel* 2000, **79**(15): 1883-1889.
- [3] FENG ZHI HUA, CHANG LI PING, REN JU NAND, *et al*. Study of nitrogen distribution and functional forms during coal pyrolysis[J]. *Coal Conversion* 2000 **23**(3): 6-12.
- [4] YE JUN LING, BAO WEI REN, CHANG LI PING, *et al*. Measurement of HCN and NH₃ release by ion chromatography during coal pyrolysis[J]. *Journal of Tai Yuan University of Technology*, 2001, **32**(4): 352-354.

(渠 源 编 辑)

ature quickly increase and the amount being separated out far exceeds the amount released from the raw coal and coal-water slurry. The amount of NH_3 released from the raw coal will with an increase in temperature first increase and then decrease and a peak value will emerge at about $1\ 000\ ^\circ\text{C}$. If the temperature continues to go up, the amount of NH_3 will not increase, but on the contrary begin to decrease. The amount of NH_3 separated out from the coal-water slurry will increase with an increase in temperature. Although the change proceeds slowly, the NH_3 amount released is still larger than that released from the raw coal. In the vapor atmosphere, with a rise in temperature, the amount of NH_3 all along exhibits a tendency to increase and after the temperature reaches $1\ 000\ ^\circ\text{C}$, such an increase will go on still more rapidly with the amount released to be larger than that released from the raw coal and coal-water slurry. When the amount of HCN and NH_3 released as well as the ignition and combustion of fuel are taken into account in a comprehensive way, it can be clearly seen that the combustion of coal-water slurry is superior to that of pulverized coal alone and of pulverized-coal with steam injection. **Key words:** HCN, NH_3 , pyrolysis, coal-water slurry

添加剂调质下脱硫剂活性影响因素的实验研究 = An Experimental Study of Various Factors Affecting the Activity of Desulfuration Agents Modified by Additives [刊, 汉] / ZHANG Hu, TONG Hui-ling, DONG Shan-ning, et al (Education Ministry Key Laboratory on Thermal Sciences and Power Engineering under the TSinghua University, Beijing, China, Post Code: 100084) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2006, 21(4). — 397 ~ 400

Through fixed bed experiments, the effect of different preparation conditions on the activity of additive-modified calcium-based desulfuration agents was investigated. It was found during the tests that at a hydration temperature of $70\ ^\circ\text{C}$ the solubility of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the hydrate solution attains an optimum value, increasing the generated amount of desulfuration active substance in the hydrated product. Under the compound modification of NaOH and Na_2CO_3 , the crystal in the product layer contains relatively more defects, thus promoting the diffusion of Ca^{2+} in the desulfuration agent to the product layer and gas phase and enabling the desulfuration agent exhibit its optimal sulfur retention effectiveness in a relatively short hydration time (2.5 hours). The desulfuration agent made in the natural drying mode has a relatively high water content. Through an analysis of pore structures it was found that the average pore diameter is relatively small and the pore surfaces can maintain a relatively high humidity for a long time, making its desulfuration activity higher than that of desulfuration agents obtained under the condition of baking and steam reforming process. **Key words:** desulfuration, additive, preparation, fixed bed

CO_2 活化 CaCO_3 浆液对半干法烟气脱硫影响的实验研究 = An Experimental Study of the Effect of CO_2 -activated CaCO_3 Slurry on Flue Gas Desulfuration by Using a Semi-dry Method [刊, 汉] / ZHANG Li, WANG Jian-bao, LIU Yun-yi (Chemical Engineering School under the Shenyang Chemical Engineering College, Shenyang, China, Post Code: 110142) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2006, 21(4). — 401 ~ 404

CaCO_3 desulfuration agent slurry is activated by gas CO_2 to enhance the reaction activity of CaCO_3 with SO_2 , thus achieving a higher efficiency of the flue gas desulfuration process based on a fluidized semi-dry method. Through experiments in a fluidized reactor with a height of 1.1 m and an inner diameter of 12.5 cm, the effect of such factors as activation time, saturation proximity, calcium-sulfur ratio and desulfuration agent particle diameter etc. on desulfuration efficiency is investigated with coarse sand having a diameter of $275\ \mu\text{m}$ and motionless bed height of 98 mm to serve as the fluidized medium. The experimental results show that when calcium-sulfur ratio is 1.2, saturation proximity at $15\sim 18\ ^\circ\text{C}$ and desulfuration agent particle diameter $64\ \mu\text{m}$, the CaCO_3 desulfuration agent after being activated by CO_2 gas can attain a desulfuration efficiency of 92%, approaching that of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ under the same conditions. **Key words:** flue duct gas, flue gas desulfuration, fluidized bed, sulfur dioxide

火电机组先进控制与优化软件的设计与应用 = Design and Applications of Advanced-control and Optimization Software for Thermal Power Plants [刊, 汉] / YANG Bing, SUN De-min, GONG Dai-wei (Automation Department, China National University of Science and Technology, Hefei, China, Post Code: 230027), HAO Wei-dong (Shandong Electric Power Research Institute, Jinan, China, Post Code: 250002) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2006, 21(4). — 405 ~ 408

To improve the control effectiveness of thermal power plants in China and enhance their operational efficiency, the authors have developed a set of advanced-control and optimization software through the adoption of an object-oriented technology