

气固钙基脱硫反应的钙平衡分析方法

樊保国¹, 肖云汉¹, 田文栋¹, 祁海鹰²

(1. 中国科学院工程热物理研究所, 北京 100080; 2. 清华大学热能工程研究所, 北京 100084)

摘 要: 基于脱硫剂反应前后钙元素总量守恒的原理, 提出了一个分析钙基气固脱硫反应的新方法—钙平衡法。与纯粹从气相一侧分析脱硫过程相比, 钙平衡法不但可以确定脱硫系统的效率, 脱硫剂的利用率, 还可以确定产物的类型, 并指出不同位置脱硫产物的再利用价值的差异。对循环流化床中温钙基脱硫的具体工况物料分析结果表明, 脱硫产物以硫酸钙为主, 亚硫酸钙所占比例很小, 伴生一定量的碳酸钙, 脱硫剂的转化率与气相一侧测量值的换算转化率一致。

关 键 词: 钙平衡法; 钙基脱硫剂; CFB 中温脱硫

中图分类号: X511 文献标识码: A

符号说明

- Ca_q —脱硫剂中 Ca 元素的质量百分比/ %;
- Ca_h —脱硫产物中 Ca 元素的质量百分比(折算)/ %;
- r —粉煤灰所占质量分数;
- Ca_{OF} —粉煤灰中 CaO 含量/ %;
- Ca_{OL} —石灰中的 CaO 含量/ %;
- M_{upi} —脱硫产物形成引起的质量增加百分比/ %;
- Ca_{CaSO_4} —脱硫产物中硫酸钙中钙占总质量百分比/ %;
- Ca_{CaSO_3} —脱硫产物中亚硫酸钙中钙占总质量百分比/ %;
- Ca_{CaCO_3} —脱硫产物中碳酸钙中钙占总质量百分比/ %;
- $Ca_{Ca(OH)_2}$ —脱硫产物中氢氧化钙中钙占总质量百分比/ %;
- X_i —各处脱硫产物的质量份额/ %

下 标

- F—粉煤灰
- L—石灰
- h—反应后
- q—反应前

引 言

钙基脱硫剂在所有的脱硫剂中最廉价易得, 因此是脱硫反应中应用最广的脱硫剂。通常研究或分析一个脱硫过程, 大多是通过测量反应系统进出口的 SO_2 浓度来确定系统在对条件下的脱硫效率, 并以此衡量系统的性能。相对来说, 这种方法较为简单。但是, 脱硫反应中究竟生成了什么产物,

脱硫系统不同位置的反应产物有无差异, 乏脱硫剂可利用的潜力如何等问题, 通常研究较少。本文就以上问题, 对循环流化床烟气中温脱硫 (200 ~ 800 °C) 的产物, 采用钙平衡法, 进行了详细分析。

1 研究方法

所谓钙平衡是针对一个脱硫系统而言, 进入系统的脱硫剂经过了一系列的物理化学反应, 尽管钙的存在形态发生了变化, 各处的分布也有所改变, 但脱硫前后进入系统的钙总量是守恒的, 即:

$$Ca_q = Ca_h \quad (1)$$

本文脱硫剂采用生石灰和粉煤灰按一定比例经过一系列制备过程获得, 制备过程中 CaO 生成 $Ca(OH)_2$, 所以脱硫剂中的 Ca 元素的质量百分比 Ca_q (%), 可以表述为:

$$Ca_q = 40 \times (r \times Ca_{OF} + (1-r)Ca_{OL}) / (5600 + 18 \times (r \times Ca_{OF} + (1-r)Ca_{OL})) \times 100 \quad (2)$$

其中: r —生石灰和粉煤灰配比中粉煤灰所占质量份额; Ca_{OF} 和 Ca_{OL} —粉煤灰中和石灰中的 CaO 含量 (%). 因此无论脱硫剂制备过程发生了什么变化, 其总钙量总是恒定的。对脱硫产物中的 Ca 含量, 脱硫反应将一部分 SO_2 固化, 所以总固体质量存在一个增量, 同时会形成各种产物; 而各产物的含量需要经过一系列分析计算, 将脱硫后产物中的 Ca 含量折算到脱硫前基准, 则脱硫后 Ca 元素的含量 Ca_h (%) 表示为:

$$Ca_h = \sum X_i \times Ca_i \times 100 / (100 - M_{upi}) \quad (3)$$

其中: X_i —各处脱硫产物的质量份额; Ca_i —不同脱硫产物中的 Ca 元素质量百分比 (%); M_{upi} —脱硫产物形成引起的质量增加百分比 (%). 所以对脱硫产物而言, 为了获得其中的总钙量, 首先要知道脱硫产物是什么, 即了解各处物料中钙的存在形态。X 射

收稿日期: 2006-04-12; 修订日期: 2006-07-08

基金项目: 国家重点基础研究专项基金资助项目(G19990222)

作者简介: 樊保国(1962—)男, 山西洪洞人, 中国科学院工程热物理研究所博士后

线衍射仪可以在衍射现象与晶体结构之间建立定性关系,采用 BRUKER D8 Advance 多晶 X 射线衍射仪,对物质进行物相分析^[1-2]。对于非晶体物质,可用红外光谱法来分析化合物的结构,采用 Spectrum GX 傅立叶变换红外光谱仪对所制备的脱硫剂进行了分析^[3]。本文对各处的物料进行成份定量分析,采用 ZETZSCH-TGA 测量对应物质的分解温度的失重量,本文试验系统排料有 3 处(S₁、S₂、S₃),因此脱硫产物的采样点分别为循环流化床反应器布风板、循环流化床循环料腿和布袋分离器,如图 1 所示。

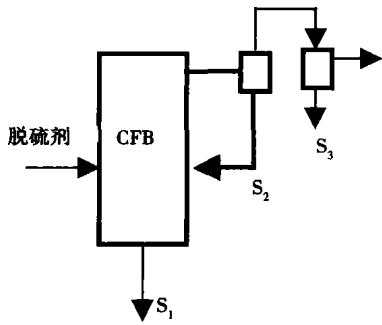


图 1 循环流化床中温脱硫物料采样点

2 结果与讨论

2.1 定性分析结果

首先分析脱硫产物。表 1 所示试验条件下的脱

表 1 试验条件

Ca/S	U/m ² s ⁻¹	T/°C	ρ _{bed} /kg·m ⁻³	C _{SO₂} /mg·m ⁻³
2.2	1.9	425	66.7	4290

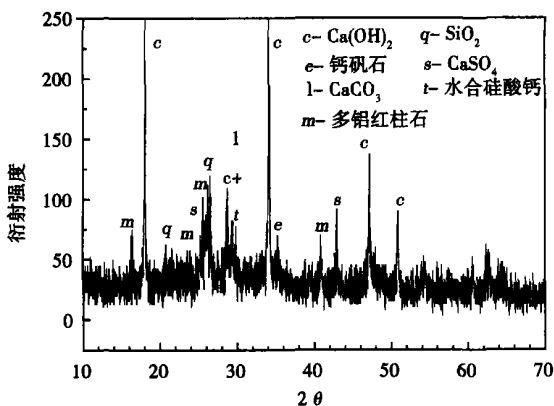


图 2 布袋物料 X 射线衍射图

硫产物分别采自循环流化床反应器布风板,循环流化床循环料腿和布袋分离器,图 2 和图 3 为其中布袋分离器样品的 XRD 和 FTIR 分析结果。

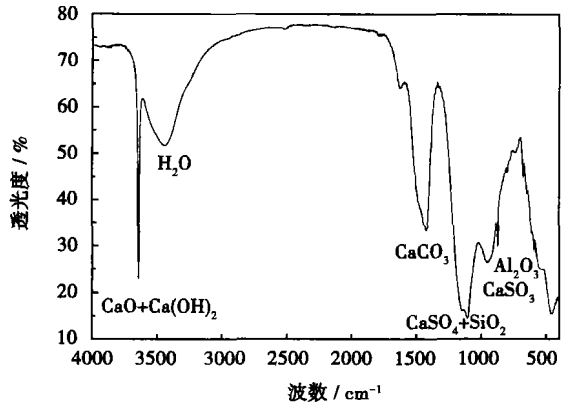


图 3 布袋物料的 FTIR 分析结果

由 XRD 结果可以看出,脱硫产物中含有 Ca(OH)₂, 少量钙矾石 (3CaO · Al₂O₃ · CaSO₄ · SiO₂ · 13H₂O), CaCO₃ 与水合硅酸钙 (CaO · SiO₂ · H₂O) 的衍射峰重合,在此无法区分,还有 CaSO₄, SiO₂ 等物质。因为 XRD 主要分析晶体物质, CaSO₃ 结晶性较差,同时如果物质的含量低于 5% 也难以测出。脱硫产物的 FTIR 结果中除了出现 CaSO₄ 峰,还发现了 XRD 无法识别的 CaSO₃ 峰和无法区别的 CaCO₃ 峰。可以认为脱硫产物中含钙的主要成份为: Ca(OH)₂、CaCO₃、CaSO₄ 和 CaSO₃。根据文献[4] 结果,布风板物料与循环料腿的成份几乎完全一致,故将其视为同一性质的物料,与布袋物料的分析结果相似,只是峰强度不同。于是脱硫产物分为两种,布袋物料与床内物料。

2.2 定量分析结果

脱硫产物的定量分析,目的是确定产物中性能稳定的 CaSO₄ 所占的比例以及 Ca(OH)₂ 残留量,从而判断反应的完全程度,同时根据脱硫过程生成的活性较低的 CaCO₃ 的多少来分析脱硫过程中 CO₂ 的消极影响。

本试验采用 TGA, 根据 CaSO₄、CaSO₃、Ca(OH)₂ 和 CaCO₃ 的分解温度下的失重量确定其物质含量。

不同的物质有不同的分解温度,但也会出现分解温度相互重合问题。试验中因为脱硫剂的石灰/粉煤的灰比例较小,所以脱硫产物中的主要成份是粉煤灰。根据定性分析结果,同时还存在没有反应的脱硫剂有效成份 Ca(OH)₂, 脱硫反应主要产物 Ca-

SO₄、CaSO₃ 以及脱硫反应中生成的 CaCO₃ 等成份。其对应的分解温度如表 2 所示。

表 2 脱硫产物中相关物质的分解温度

	CaSO ₄	CaCO ₃	CaSO ₃	Ca(OH) ₂
分解温度/℃	1 325	900	650	580

表 2 给出的只是物质在其气相分解产物浓度为 100% 的气氛中的对应值, 即常压下气相分解产物分压力为 0.1 MPa 时的值。当气相分解产物的分压力改变时, 分解温度都会降低。

在采用 TGA 对产物进行分解失重时充入氮保护气, 由于是动态气氛, 所以气氛中分解产物的分压比较低。因此各种物质的分解温度将会普遍降低, 本试验是在动态 N₂ 气氛下进行, 无法确定气氛中 H₂O、SO₂ 以及 CO₂ 的分压, 也就难以预先确定准确的分解温度, 但是不同物质的分解区间还是可以区分的, 结果如图 4 所示。

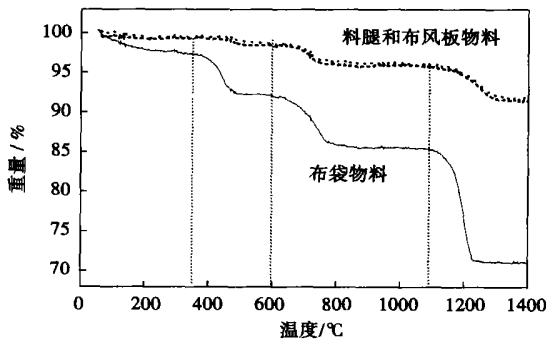
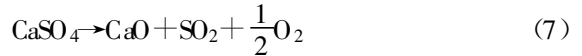


图 4 脱硫产物 TGA 失重结果

根据以上分析, 第一个分解温度起点大约为 360 °C, 是 Ca(OH)₂ 的分解温度, 显然低于表 2 给出的分解温度; 第二个起始分解温度为 600 °C, 是 CaSO₃ 的分解温度。由于分解过程较长, 难以区分 CaCO₃ 的分解起点, 所以在该阶段 CaSO₃ 与 CaCO₃ 分解区间重合; 最后一个分解温度大约在 1 100 °C, 对应 CaSO₄ 的分解温度。分解温度除了与分解气氛有关外, 其它物质的存在可能也会对物质的分解温度产生影响。脱硫产物的主要成份是粉煤灰, 而粉煤灰主要物质是 SiO₂ 和 Al₂O₃, 它们是相当稳定的。因此在这 3 个分解温度区间的失重量, 不包含其它物质。Garea 在类似的研究中发现 375 °C Ca(OH)₂ 开始分解, 600 °C CaCO₃ 开始分解^{5]}。图 4 的结果可以根据式(4)~式(7)的化学计量关系进行换算, 只

能得出 Ca(OH)₂ 与 CaSO₄ 的百分含量, 但是无法区分 CaSO₃ 和 CaCO₃。



为了得出 CaCO₃ 和 CaSO₃ 的含量, 又对脱硫产物进行了全硫分析。全硫分析采用 Hori Ba EMIA-820V 碳硫分析仪, 它是将一定重量的样品加助熔剂后在高频炉中高温加热燃烧, 使样品中的硫与氧气反应生成 SO₂ 气体。在载气的带动下经过气路处理系统进入 SO₂ 检测室, 利用 SO₂ 在 7 400 nm 处具有很强的特征吸收这一特性, 通过测量气体吸收光强分析 SO₂ 的含量, 从而得到样品中硫成份的百分含量。根据已知的 CaSO₄ 结果, 即可得出 CaSO₃ 的结果, 从而又可以得出 CaCO₃ 的含量, 计算结果如表 3 所示。

表 3 脱硫产物中含钙物质占物料的质量百分比(折算值)

	CaSO ₄	CaSO ₃	CaCO ₃	Ca(OH) ₂
床内物料	7.4	0.375	5.38	3.63
布袋物料	24.3	0.120	14.85	21.57

两种物料中 CaSO₄ 的比例远大于 CaSO₃, 即生成的脱硫产物 CaSO₄ 为主。

2.3 钙平衡分析结果

钙平衡即脱硫剂中的钙元素总量与脱硫产物中钙元素的总量相等。脱硫剂中的钙元素来自石灰和飞灰中的 CaO, 脱硫产物中的钙来自脱硫剂经反应后生成的 CaSO₄、CaSO₃; 未反应的 Ca(OH)₂ 以及脱硫剂与 CO₂ 所形成的 CaCO₃。所以脱硫过程形成的脱硫产物质量有一个增量 M_{up}, 可以根据不同的脱硫产物中 Ca 元素的含量, 按照 Ca(OH)₂ 的生成 CaSO₄、CaSO₃ 和 CaCO₃ 反应的计量关系可以推出:

$$M_{up} = (\text{CaCaSO}_4 \times 62 + \text{CaCaSO}_3 \times 46 + \text{CaCaCO}_3 \times 26) / 40 \quad (8)$$

由于脱硫剂与脱硫产物基准不同, 进行钙平衡计算时需要换算, 即式(3)中 Ca_i 为:

$$\text{Ca}_i = \text{CaCaSO}_4 + \text{CaCaSO}_3 + \text{CaCaCO}_3 + \text{CaCa(OH)}_2 \quad (9)$$

其中: Ca_i 为某一物料不同脱硫产物中的 Ca 元素占总质量百分比(%). 这样由式(3)和平衡式(1)可得出床内物料和布袋物料所占比例 X_i (-).

表 4 为表 1 所示试验工况下的钙平衡计算结

果。从结果可以发现, 床内物料和布袋物料都有较高的碳酸盐化, 布袋物料含有较多的有效成份。钙平衡计算结果表明, 总加入物料量的大约 30% 进入布袋, 约 70% 物料从床内排出。

表 4 钙平衡结果(数据为对应物质中钙元素质量占对应床料质量的百分比)

	CaSO ₄	CaSO ₃	CaCO ₃	Ca(OH) ₂	总钙产物 / %	质量份额 X _i (-)
脱硫剂	—	—	—	—	13.2	—
床内物料	2.19	0.125	2.15	1.96	6.4	0.71
布袋物料	7.14	0.04	5.94	11.66	24.78	0.29

按钙平衡的计算结果, 还可以得出钙的平均转化率, 根据烟气侧测定的脱硫效率和试验中的钙硫比也可以得出另一折算转化率(见表 5)。无论是从烟气侧得到的脱硫效率反推出的脱硫剂利用率, 还是从脱硫产物侧分析结果所得到的利用率, 两者相当吻合。由此说明烟气侧与床料侧的数据可以互相验证, 同时说明本试验的准确程度比较满意。

表 5 床料侧转化率与烟气侧折算转化率对比

	钙转化率 / %	平均钙转化率 / %	烟气	脱硫效率 / %	Ca/S	折算钙转化率 / %
床内物料	36.2	—	—	76.5	2.2	34.8
布袋物料	29.0	34.1	—	—	—	—

按以上的分析结果, 布袋物料的转化率比床内物料的转化率低 7.2 个百分点。一方面可以推断是由于脱硫过程中有效成份与粉煤灰过早脱离所致, 如果能改进脱硫剂的制备工艺, 形成有效成份与粉煤灰不易分离的脱硫剂, 则脱硫剂的利用率将会提高。另一方面说明布袋物料的停留时间不足对脱硫剂利用率的影响。如果采取改进脱硫剂制备工艺、布袋物料直接循环利用或通过活化后再利用使其转化率达到床内物料值, 则总转化率可提高 2.1%。按 Ca/S 为 2.2 计, 可为脱硫效率提高贡献 4.6%。钙平衡的结果还表明床内物料钙的碳酸盐化已达 30% 以上, 说明中温脱硫 CO₂ 的影响不可忽略。

3 结 论

(1) 钙平衡法可以通过脱硫产物的成份分析得出脱硫剂的转化率, 所以钙平衡法可以校核依据烟气侧脱硫效率的研究结果;

(2) 钙平衡法研究发现, 循环流化床中温脱硫布袋物料含有较高比例的未反应 Ca(OH)₂, 表明一部分脱硫剂的有效成份在脱硫过程中从脱硫剂表面脱落, 所以应当改进脱硫剂的制备工艺, 形成不易脱落的脱硫剂表面;

(3) 因为布袋物料还有较高的利用潜力, 所以布袋物料的活化循环利用是该工艺今后的研究方向;

(4) 钙平衡法发现脱硫产物有 CaCO₃ 生成, 所以表明试验温度下 CO₂ 存在负面影响。

参考文献:

[1] 李树棠. 晶体 X 射线衍射学基础[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990.

[2] 杨于兴, 漆 璠. X 射线衍射分析[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1989.

[3] 钟海庆. 红外光谱法入门[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984.

[4] 樊保国. 第四个窗口—中温干法烟气脱硫研究[D]. 北京: 清华大学, 2002.

[5] GAREA A, ORTIZ M I, VIGURI J R, et al. Desulfurization yield of hydroxide/fly-ash mixtures: thermogravimetric determination[J]. Thermochimica Acta, 1996, 286: 173-185.

(渠 源 编 辑)

书 讯

现代制造技术

本书共分 8 章, 包括绪论、基础理论与方法、现代制造支持技术、制造信息化技术、制造自动化技术、现代生产管理技术、现代制造生产模式和现代制造技术应用。

读者对象: 机械制造及自动化专业本科生、研究生, 工程技术人员。

2006 年 12 月出版

is the impact of network initial parameters on its performance. **Key words:** neural network, minimum resource allocation network, modeling, thermodynamic process

基于元体能量平衡法的垂直 U 型埋管换热特性的研究 = A Study of Heat Exchange Characteristics of Vertical U-shaped Embedded Tubes Based on an Element Energy Balance Method [刊, 汉] / YANG Wei-bo, SHI Ming-heng (Department of Power Engineering, Southeast University, Nanjing, China, Post Code: 210096) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2007, 22 (1). — 96 ~ 100

Based on a method of element energy balance, established was a heat exchange model for vertical U-shaped embedded tubes. The model has taken account of the liquid temperature change along their flow path. The thermal interference problem between two tube feet has been reflected through the introduction of a thermal interference angle and an equivalent heat-transfer spacing, making the model more in compliance with the actual heat transfer conditions. Based on the model, a numerical simulation was conducted of the heat exchange characteristics of the U-shaped embedded tubes. The simulation results show that an increase in the heat conduction coefficient of soil and backfill substance, spacing between the tube feet and in-tube fluid flow rate and a decrease in the thermal interference angle of the tube feet and inlet fluid temperature under heat supply conditions can all lead to a better heat exchange effectiveness of the embedded tubes. Among the above factors, the heat conduction coefficient of the soil exercises a most conspicuous influence but that of the backfill substance shall not be increased unrestrictedly. Its magnitude has to take into account the influence of the increased thermal interference between the tube feet and its correlation with the tube feet spacing. In the meantime, concerning an increase in the flow rate, a restriction in flow resistance increase must be taken into consideration. A variable flow rate design method can be used for relevant adjustment and optimization. In addition, to give full play to the efficacy of geothermal source heat pumps (GSHP), one should during actual design pay attention to mutual matching of the characteristics of three factors; i. e. embedded tubes, heat pumps and loads. **Key words:** vertical U-shaped embedded tube, element energy balance, heat exchange characteristics, geothermal source heat pump (GSHP), numerical simulation

气固钙基脱硫反应的钙平衡分析方法 = An Analytic Method Featuring Calcium Balance during a Gas-solid Calcium-based Desulfuration Reaction [刊, 汉] / FAN Bao-guo, XIAO Yun-han, TIAN Wen-dong (Engineering Thermophysics Research Institute under the Chinese Academy of Sciences, Beijing, China, Post Code: 100080), QI Hai-ying (Thermal Energy Engineering Research Institute under the Tsinghua University, Beijing, China, Post Code: 100084) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2007, 22 (1). — 101 ~ 104

Based on the total mass conservation principle of calcium element in a desulfuration agent before and after a reaction, the authors have proposed a novel method for analyzing a calcium-based gas-solid desulfuration reaction-calcium balance method. Compared with the method for analyzing the desulfuration process purely from the gas-phase side, the calcium balance method can determine not only the efficiency of the desulfuration system and the utilization rate of the desulfuration agent but also the type of products. Moreover, the difference in the recycling value of the desulfuration products at different locations can also be identified. The results of an analysis of bed materials under specific operating conditions for the calcium-based medium-temperature desulfuration process on a circulating fluidized bed (CFB) show that the desulfuration products mainly consist of calcium sulfate, and calcium sulfite accounts for a very small proportion with a concurrent generation of a certain amount of calcium carbonate. The transformation rate of the desulfuration agent is consistent with the conversion-based transformation rate of values measured at the gas-phase side. **Key words:** calcium balance method, calcium-based desulfuration agent, CFB medium-temperature desulfuration